

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	957	Verenigingsnieuws	970
Jubileumbijdrage.		Mededelingen van het Secretariaat. — 111e Algemene Vergadering. — Examens voor Analyst. — Secties.	
Prof. Dr. A. E. van Arkel, Vijftig jaren anorganische scheikunde.		Mededelingen van verwante Verenigingen.	972
Boekbesprekingen.	969	Mededelingen van verschillende aard.	972
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	970	Vraag en Aanbod.	972
Personalia.	970	Aangeboden betrekkingen.	972
		Agenda van vergaderingen.	972

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Vijftig jaren anorganische scheikunde

door A. E. van Arkel

546 „190-195”

Bij het overzien van de ontwikkeling der anorganische scheikunde in de laatste 50 jaar valt vooral op, dat terwijl er weinig essentieel nieuws is wat betreft werkwijzen tot bereiding en zuivering der producten, en terwijl ook het aantal nieuwe verbindingen niet bijzonder groot is, er een grote ommekeer heeft plaats gevonden in ons inzicht in deze materie. Door een groot aantal nieuwe fysische methodes van onderzoek is ons begrip van de structuur en de eigenschappen der stoffen zeer sterk uitgebreid. Deze ontwikkeling is in sterke mate de systematiek der anorganische chemie ten goede gekomen; grote aantallen verbindingen bleken in een paar structuurgroepen samen te vallen, terwijl ook duidelijker werd waarom bepaalde verbindingen bij bepaalde combinaties niet gevormd worden.

Om ons helder voor ogen te stellen welke ontwikkeling de anorganische chemie in de laatste vijftig jaar doorgemaakt heeft, zouden wij ons een gesprek met een der vooraanstaande chemici uit het begin van dat tijdvak kunnen voorstellen; laten wij denken aan een gesprek met *Alfred Werner* (1866—1919). Wij zijn in 1903, nog ruim 10 jaar voor de atoomtheorie van *Bohr*, ongeveer 10 jaar voor *von Laue's* grote ontdekking van de interferentie van röntgenstralen in kristallen; alles wat op deze onderwerpen betrekking heeft zal in ons onderhoud niet ter sprake komen. Het is niet waarschijnlijk dat de eerste aanwijzingen van het bestaan van energiequanta het scheikundig denken beginnen te beïnvloeden; misschien dat vagelijk al het idee begint post te vatten dat electronen mogelijk iets met de chemische binding te maken kunnen hebben, maar de tijd, waarin deze beschouwingen vruchtbare resultaten zullen kunnen afwerpen ligt nog zeer ver in het verschiet. *Werner's* bezoeker uit de toekomst zal zich wel moeten onthouden te spreken over iets dat met de „moderne” natuurkunde te maken heeft; de bespreking zal immers gaan over de anorganische scheikunde, en niet over natuurkunde, en

het zou misschien wat onbeleefd zijn op te merken dat de naaste toekomst van de anorganische chemie niet denkbaar is zonder die moderne natuurkunde als fundament.

Als *Werner* vraagt hoe het staat met de chemie der complexen, ontspint zich een geanimeerde discussie: in de platina ammoniakaten liggen inderdaad zes „liganden” precies in de octaëdrische rangschikking, zoals *Werner* die zich voorstelt¹⁾; er zijn nog wat meer voorbeelden van isomeren in deze groep bekend geworden, maar *Werner* is wat verwonderd te vernemen dat isomerie in de anorganische chemie een even zeldzaam verschijnsel is als electrolytische dissociatie in de organische. Er moeten toch twee soorten van cyaniden bestaan; de moleculen van de ene vorm moeten het metaalatoom gebonden hebben aan het koolstofatoom, de andere aan het stikstofatoom. De moeilijkheden beginnen als de bezoeker opmerkt dat er geen moleculen van metaalcyaniden bestaan, en dat dus de vraag naar de structuur dier moleculen geen zin heeft. Als dan *Werner* vraagt hoe het mogelijk is de eenvoudige stoichiometrische wetten te begrijpen als er geen moleculen zijn, en de bezoeker

opmerkt dat vele verbindingen, zoals oxyden, nitriden en carbiden géén stoechiometrische samenstelling hebben, beginnen beide partijen zich te realiseren dat zelfs in de fundamentele voorstellingen der scheikunde in vijftig jaren zulke radicale wijzigingen zijn opgetreden, dat een wederzijds begrip schier onmogelijk is.

Het gesprek gaat in andere richting, en komt op de indeling in „kristalloïden” en „colloïden”. Laten we hopen dat de bezoeker zoveel tact heeft, dat hij niet vertelt dat de deeltjes in metaalsolen kleine kristalletjes, en met water verdunde eiwitten ware moleculaire oplossingen zijn.

Vlei U niet met de gedachte dat wij het toch zo ver gebracht hebben, bezoeker. Wat zal over vijftig jaar iemand, die U bezoekt, over Uw begrip en inzicht denken?

Het periodieke systeem.

Ik herinner mij nog zeer goed, hoe een van mijn leermeesters in de scheikunde op het college met zekere voldoening het gezegde van *Bunsen* aanhaalde, dat — uit het geheugen geciteerd — het even zinvol was te trachten de beursberichten in een systeem te rangschikken als de elementen. Het doet ons nu vreemd aan dat het nog omstreeks 1914 iedereen vrijstond al dan niet in het periodieke systeem te geloven. Een critische geest kon toen voldoende aangrijpingspunten vinden om het hele stelsel te ondermijnen. Waren er niet de ernstige afwijkingen in de volgorde der atoomgewichten (A—K, Te—J), en was niet de groep der zeldzame aarden een samenraapsel, dat zonder enige redelijke grond op de plaats van één element geplaatst werd? Het zou nog enige jaren duren voor *Moseley*²⁾ de metingen van de golflengten der röntgen-emissie-spectra verrichtte, die ondubbelzinnig uitwezen, dat *van den Broek*³⁾ het bij het rechte eind had, toen hij zijn hypothese opstelde, dat niet het atoomgewicht, maar het atoomnummer de plaats van het element in het systeem bepaalde, en de nog open plaatsen in *Moseley's* reeks konden worden opgevuld. De eerste door de ontdekking van het hafnium door *Koster* en *Hevesy* (1923)⁴⁾ een tweede iets later door de ontdekking van het rhenium door *Noddack, Tacke* en *Berg* (1925)⁵⁾ De verdere completering van de reeks moest wachten tot de atoomsplitsing op grote schaal toegepast kon worden: eerst in 1945 volgde de publicatie van de ontdekking van alle elementen waarvoor nog plaatsen open waren, en van een tweede „roimmelgroep“, de actiniden, die na radium een soortgelijke plaats innemen als de zeldzame aarden na barium; de „lanthaniden“-groep, tezamen met de nieuwe „actiniden“-groep, is daarmede geworden tot een hoeksteen van het gebouw.

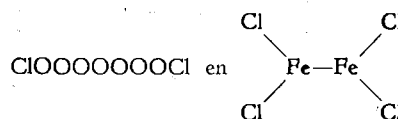
Het atoommodel van Rutherford-Bohr.

Mendelejew, de profeet van het periodieke systeem der elementen, onttroonde het dogma van de individualiteit der elementen; als de elementen naar bepaalde eigenschappen in een geordend systeem zijn onder te brengen, moet een zekere onderlinge verwantschap worden aangenomen, die welhaast zeker wijst op „bloedverwantschap”, zo niet op gemeenschappelijke afstamming. De familietrekken zijn in iedere groep van het systeem terug te vinden, en wanneer in één groep een lid ontbreekt, is het mogelijk de eigenschappen van dit lid door interpolatie, of door

extrapolatie te voorspellen. Het is bekend, hoe voortreffelijk de voorspelde eigenschappen van eka-silicium in overeenstemming bleken met het later ontdekte germanium⁶⁾. Toch zouden dergelijke voorspellingen een vrij rudimentair karakter behouden, zolang niet bekend was wat de fundamentele familietrekken in de groep waren. Men bedenke wel: omstreeks 1900 is van een groot aantal organische verbindingen precies bekend hoe de atomen in de moleculen ten opzichte van elkaar gerangschikt zijn, welke bindingen er tussen de atomen in het molecuul bestaan, terwijl men over de aard van deze bindingen niets wist, en van de atomen alleen bij benadering kon aangeven hoe zwaar, en nog vager hoe groot ze zijn. Als bij toverslag komt dan plotseling een helder inzicht in het wezen der atomen, als *Rutherford* aantoonde dat ieder atoom een zeer kleine, compacte, positief geladen kern bevat, en *Bohr*, daarop voortbouwend, zijn microcosmisch atoommodel ontwerpt, waardoor het mogelijk wordt exact de golflengte van de spectraallijnen te berekenen. Daarmede blijkt dan tevens de weg gebaad te zijn naar dieper inzicht in het wezen der chemische binding.

Theorie van Kossel.

Alle pogingen om voor de anorganische scheikunde een algemene structuurtheorie op te stellen, naar het voorbeeld der organische chemie, waren op niets uitgelopen. De fictie van een constante valentie, die men trachtte in stand te houden met monsterformules als



bleek onhoudbaar: het bijna volkomen ontbreken van isomerieën maakte het bepalen van structuren, zoals die van benzeen, door het uittellen van het aantal mogelijke isomeren, onmogelijk. Onbeantwoord bleef verder de vraag, waarom anorganische isomeren zo zeldzaam zijn. *Werner's* coordinatie-theorie, die uitging van het idee dat aan een bepaald atoom een (gewoonlijk constant) aantal andere atomen of groepen gebonden konden worden, was een eerste stap in de goede richting: alhoewel deze theorie zeker enige blijvende waarde heeft, is later gebleken, dat zij in iets gewijzigde vorm alleen opgaat voor een betrekkelijk kleine groep van complexen.

Niet de oudste, maar wellicht de voor de anorganische scheikunde vruchtbaarste theorie werd ontwikkeld door *Kossel* (1916). *Kossel*⁷⁾ grijpt in zekere zin terug op een oude theorie van *Berzelius*, volgens welke elke chemische binding een electrostatisch verschijnsel is: de aantrekking tussen de atomen wordt zowel volgens *Berzelius* als volgens *Kossel* veroorzaakt door de elektrische ladingen, die de atomen dragen. Terwijl echter *Berzelius* aanneemt dat op het atoom gelijktijdig positieve en negatieve ladingen aanwezig zijn, zodat bijvoorbeeld zwavel zich zowel met een negatief element als fluor, als met een positief als kalium verbinden kan, neemt *Kossel* aan dat de atomen positieve of negatieve ionen vormen. Zwavel kan al naar de omstandigheden als positief of negatief ion optreden, en zich daardoor zowel met negatieve als met positieve elementen verbinden.

Merkwaardig is, dat Kossel's theorie hetzelfde lot beschoren leek als die van *Berzelius*, nl. onhoudbaar

tè blijken bij confrontatie met de organische chemie. De binding tussen de koolstofatomen in een symmetrisch molecuul $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ kan onmogelijk veroorzaakt worden door tegengestelde ladingen op de beide koolstofatomen; ook moleculen H_2 , Cl_2 en O_2 kunnen geen structuren H^+H^- , Cl^+Cl^- of $\text{O}^{2+}\text{O}^{2-}$ hebben; de weinige voorstanders van dergelijke structuren zullen wel ongelijk moeten hebben erkennen toen bleek dat voor de genoemde verbindingen een dipoolmoment nul gevonden werd.

Theorie van Lewis.

Op het eerste gezicht lijkt de theorie van Lewis⁸⁾ diametraal tegengesteld aan die van Kossel. Lewis zocht een verklaring van de chemische binding in H_2 , Cl_2 en CH_4 in een koppeling van electronen van beide atomen tot paren (1916). Deze geniale gedachte is meer een profetische visie, dan een physische theorie: eerst veel later is het met behulp van de quantum mechanica mogelijk geworden aan te tonen hoe deze koppeling te begrijpen is, en met behulp van het verkregen model althans in eenvoudige gevallen de bindingsenergie te berekenen.

Zowel bij Kossel als bij Lewis zijn het de buitenste electronen in het atoom, de valentie-electronen, die de binding tot stand brengen. Kossel laat electronen van één atoom op het andere overgaan; de aldus gevormde ionen trekken elkaar aan en vormen aldus de verbinding. Een atoom kan ten hoogste zoveel electronen afstaan als het meer bevat dan het in het periodiek systeem aan het element voorafgaande edelgas, en slechts zoveel electronen opnemen tot het gevormde negatieve ion evenveel electronen heeft als het eerstvolgende edelgas; het is duidelijk dat chloor negatief eenwaardig is, dat koolstof vierwaardig is, en de formule van de verbinding is dus C^+Cl_4^- . Volgens Lewis heeft koolstof vier electronen disponibel voor paarvorming, het kan dus vier chlooratomen binden, en ook nu wordt de formule voor het chloride CCl_4 aan het schema van Lewis wordt een zekere beperking opgelegd, in die zin, dat in het bijzonder die structuren stabiel zijn, waarbij voor ieder atoom in de verbinding het totaal der niet bindende electronen en dat der gemeenschappelijke paren juist 8 is (octettheorie).

Geen van beide theorieën is algemeen bevredigend; Kossel's theorie faalt ten enenmale voor organische verbindingen: Lewis' theorie verklaart uitstekend de organische verbindingen, en een klein deel der anorganische, maar is zeer weinig vruchtbaar bij toepassing op alle verbindingen, die in de oudere terminologie als „zouten” of „electrolyten” werden aangeduid.

Formeel is er tussen de extreme beschrijvingen van het H_2 -molecuul in beide voorstellingen alleen dit verschil, dat de twee bindende electronen in het ene model tot beide atomen behoren, en in het tweede zich bevinden op het negatieve ion, en dat



dus het zuivere „covalente” model B van Lewis in het „electrostatistische” model A overgaat als men het electronenpaar van het centrum van het molecuul naar een der atomen laat overgaan. Bij gedeeltelijke verplaatsing van het electronenpaar ontstaat een model, dat tussen beide extremen in ligt: in de taal

der golfmechanica spreekt men dan van een „hybride”, tengevolge van superpositie van toestanden A en B. Zodoende wordt een synthese van beide theorieën bereikt; strikt genomen is iedere verbinding een „hybride”, een superpositie van covalente (Lewis) en ionische (electrostatistische, Kossel) toestanden.

Sommige verbindingen zullen een uitgesproken covalent karakter hebben, andere kunnen nagenoeg volledig ionisch (ook wel „heteropolair”) zijn. Jammer genoeg is het in de practijk zeer moeilijk uit te maken, voor welk gedeelte in een hybride molecuul covalente en ionische toestanden bij de binding een rol spelen. Op zijn hoogst kan men zeggen, dat bij groot verschil in ionisatiespanning en electronen-affiniteit der samenstellende atomen de binding overwegend ionisch zal zijn; een ionenbinding kan alleen gevormd worden tussen ongelijksoortige atomen. Zijn beide ionisatiespanningen hoog, dan zal de covalente toestand belangrijk worden; covalente bindingen kunnen ook gevormd worden door gelijke atomen. Als derde mogelijkheid is er dan nog een lage ionisatiespanning van beide ionen, die kan leiden tot een derde vorm van binding, de metallische. Aangezien immers een metaal vrije electronen bevat, moeten alle atomen electronen hebben afgestaan. Ook de metallische binding wordt in de golfmechanische voorstelling anders geïnterpreteerd, zonder daarbij het idee van vrije electronen, afkomstig van alle soorten atomen in de verbinding, geheel los te laten.

Verskil tussen organische en anorganische scheikunde.

De organische chemie houdt zich hoofdzakelijk bezig met verbindingen van het element koolstof enerzijds, en waterstof, zuurstof, stikstof, de halogenen en zwavel anderzijds. Alle bindingen zijn hier in hoge mate covalent; daardoor staat volkomen vast hoeveel bindingen gevormd kunnen worden, en is het mogelijk precies aan te geven hoeveel, en welke atomen aan een bepaald koolstofatoom gebonden zijn.

De bindingsenergie in een covalente verbinding verandert zeer sterk met de afstand tussen de gebonden atomen; men zou de binding hard en bros kunnen noemen. Er is een zeer grote kracht nodig om de atomen van elkaar te verwijderen, maar overschrijdt de afstand een bepaalde grens, dan is de samenhang ook volkomen verbroken. Reacties waarbij covalente bindingen verbroken moeten worden zijn daardoor vaak zeer traag, zo traag, dat één binding in een groep verbroken kan worden zonder dat andere bindingen daarbij aangetast worden. Zodoende zijn in een molecuul plaatselijke substituties mogelijk, waardoor allerlei isomeren opgebouwd kunnen worden.

Geheel anders is het beeld voor typische ionenverbindingen. In de eerste plaats belet niets een natriumion om ondanks zijn éénwaardigheid in direct contact te zijn met een aantal chloorionen. Een dwingende eis, die aan een ionenverbinding gesteld moet worden, is, dat de totale som van alle ionenladingen nul is; hoe de ionen gerangschikt zullen zijn wordt bepaald door de electrostatistische potentiaal van het geheel, en nooit zal deze electrostatistische potentiaal een minimum zijn wanneer de ionen Na^+ en Cl^- zich slechts tot paren verenigen, of ionen Ba^{2+} en Cl^- geïsoleerde moleculen BaCl_2 vormen. In de stabiele toestand is ieder ion omgeven door een aantal tegengesteld geladen ionen; in dit aggregaat zijn geïsoleerde

moleculen, zoals die in de organische verbindingen optreden niet meer te onderscheiden.

De bindingsenergie in een ionenverbinding kan aanmerkelijk groter zijn dan in een covalente, maar aangezien de energie der binding slechts omgekeerd evenredig aan de eerste macht van de afstand afneemt, is slechts een relatief geringe kracht nodig om de evenwichtsafstand te vergroten. Daardoor kunnen in een groep A^+B^- andere negatieve ionen C^- gemakkelijk in de buurt van A^+ komen, waardoor reacties tussen ionenverbindingen gewoonlijk zeer snel verlopen; ionenverbindingen hebben in tegenstelling tot covalente verbindingen een lage activeringsenergie. Tengevolge van deze lage activeringsenergie zullen optische isomeren van een ionenverbinding zeer snel racemiseren: in een mengsel van een chloride ACl_4 en een bromide ABr_4 , zal een snelle uitwisseling plaats hebben, waarbij een mengsel van alle intermediaire moleculen ABr_3Cl , ABr_2Cl_2 , $ABrCl_3$, etc. gevormd zal worden. Indien de bindingen in een organisch molecuul $Cl_2C(CH_3)_2$ even sterk ionisch waren als die in bijvoorbeeld $ThCl_4$ en $ThBr_4$, zou de verbinding $Cl_2C(CH_3)_2$ evenmin bereid kunnen worden als $ThCl_2Br_2$. Beiden zouden een evenwichtsmengsel vormen, voor het thorium bestaande uit alle moleculen $ThCl_{4-n}Br_n$, en voor de tweede verbinding uit allerhande combinaties van Cl, C en H atomen. Op grond van deze overwegingen heeft men leren inzien, dat het geen zin heeft te zoeken naar isomeren bij sterk heteropolaire verbindingen en dat bij een bepaalde temperatuur het resultaat van een reactie tussen ionenverbindingen geheel bepaald wordt door het thermodynamische evenwicht, en niet door de voorbehandeling. Wanneer men wil weten of bij een bepaalde temperatuur de verbinding Na_2PO_3F bestaat, is het voldoende de componenten NaF en $NaPO_3$ samen te smelten. Ontstaat de verbinding niet, dan zal het een hopeloze opgaaf blijken de verbinding via een reeks substitutie-reacties te bereiden.

De chemie der ionenverbindingen kent geen geringe opbrengsten. Zelfs verbindingen als $TiCl_4$ geven snelle reacties, en dus zullen $TiCl_4$ en PCl_3 , gemengd in de juiste verhouding of wel geen verbinding geven, of het gehele mengsel zal in de verbinding overgaan. De auteur, die vermeldde dat bij deze reacties „een kleine hoeveelheid van de verbinding ontstaat” had op grond daarvan alleen al kunnen voorspellen dat, zoals later onderzoek bevestigde, deze verbinding in het geheel niet bestaat.

De grote zuivering.

Het ionische karakter van een zeer groot gedeelte der anorganische verbindingen veroorzaakt hoge kookpunten en geringe oplosbaarheid. Van de meeste oxyden, nitriden en carbiden, om maar enige groepen te noemen, is dus een zuivering door destilleren of door kristalliseren uit oplossing onmogelijk, en bestaan er geen methodes om uit te maken of men met een verbinding of met een mengsel te doen heeft. De anorganische literatuur van voor 1920 krioelt van verbindingen, die alleen in de verbeelding van de auteurs bestaan. Hoe kan men zonder röntgenanalyse uitmaken of het neerslag, dat gevormd wordt als $AuCl_3$ met H_2Se behandeld wordt een mengsel van goud en selenium, dan wel een goudselenide is? Er zijn honderden van dergelijke gevallen te noemen, waar alle methodes der klassieke scheikunde,

het onderzoek van het phasendiagram inclusief, volkomen falen. Hier grijpt nu als reddende engel de röntgenanalyse in. Alleen met behulp van deze methode heeft men definitief kunnen aantonen dat de lagere oxydatieproducten van een aantal metalen met samenstellingen als Cd_2O , Pb_2O , Ni_4O etc. geen verbindingen zijn, maar mengsels van het metaal en het hogere oxyde. Zo is dan als een van de belangrijke vorderingen der anorganische chemie te beschouwen de grondige schoonmaak, die zij in eigen huis gehouden heeft. De waarde van dit negatieve resultaat kan niet licht te hoog aangeslagen worden.

Honderd jaar geleden nog was iedere nieuwe verbinding een interessante aanwinst voor de toen nog niet zeer grote collectie. Wanneer een poging, ondernomen om een verbinding van elementen in een zeer bepaalde combinatie te maken, mislukte, kon alleen van falen gesproken worden; de uitdrukking „negatief resultaat” leek een contradictio in terminis, in een tijd, toen men nog in het geheel niet in staat was te overzien, waarom een bepaalde verbinding wel, en een andere niet bestaanbaar is. Waar wij nu zo langzamerhand gekomen zijn in een stadium, waarin het wel mogelijk wordt op grond van algemene ervaringen te voorspellen of een verbinding al dan niet kan bestaan, en verder of het al of niet bestaan van een verbinding als argument kan gelden voor of tegen een bepaalde theorie, is het aantonen van het niet bestaan van bijvoorbeeld chroommonofluoride even belangrijk geworden als het maken van het, nog onbekende, hexafluoride.

Allotropie en colloïdale toestand.

Met een groot aantal subverbindingen als Ni_4O , $CdCl$, Ag_2Cl verdwenen na röntgenonderzoek ook een groot aantal allotrope toestanden voorgoed van het toneel.

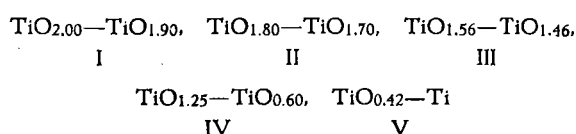
Omstreeks 1900 vindt men in de literatuur vele waarnemingen van allotrope modificaties, in het bijzonder van elementen. Daarbij zijn er een aantal, zoals bijvoorbeeld die van tin en ijzer⁹⁾, waarbij goed reproduceerbare fasenovergangen gevonden worden, maar andere, die een zeer vaag karakter behouden; later is gebleken, dat men hier niet met allotropie te doen had, maar met zgn. rekristallisatieprocessen, die optreden bij verwarming van metalen, die daarvoor een mechanische deformatie bij lagere temperaturen hadden ondergaan.

Een ander deel van de onderstelde allotrope modificaties werd opgevat als een amorphe of colloïde vorm van metalen: de opvatting, dat metalen behalve in een gekristalliseerde, in de regel ook zouden kunnen voorkomen in een amorphe en/of een colloïde vorm, is omstreeks 1900 algemeen verbreid. Röntgenonderzoek van de desbetreffende systemen leerde, dat op een klein aantal uitzonderingen na, alle amorphe en colloïde vormen van metalen hetzelfde kristalrooster hebben als het „normale”; het verschil in vorm wordt alleen veroorzaakt door een fijnere verdeelingsgraad. Amorphe metalen heeft men alleen aangetroffen in de zeer dunne laagjes, die gevormd worden bij het opdammen van metalen op sterk gekoelde oppervlakken. Bij de niet-metalen hebben bij zwavel, selenium, fosfor en antimoon, amorphe toestanden de toets der critiek kunnen weerstaan; in rode fosfor bijvoorbeeld zijn de gekristalliseerde gebiedjes zo klein dat zij nauwelijks als zodanig bij het onderzoek gevonden

worden. Daarentegen is bij alle kool-, roet- en graphietsoorten een min of meer duidelijke kristallijne structuur waargenomen ¹⁰⁾.

Verbindingen met variabele samenstelling.

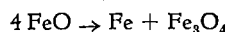
De titel van deze sectie moet de scheikundigen van omstreeks 1900 wel als een barbaarse ketterij in de oren geklonken hebben; in de klassieke scheikunde immers heeft een verbinding per definitie een constante samenstelling. Het röntgenonderzoek van binaire systemen, bestaande uit de metalen enerzijds en niet-metallische elementen, zoals waterstof, zuurstof, stikstof etc. anderzijds, heeft onomstotelijk aangetoond dat wanneer meer verhoudingen in het systeem optreden deze zeer vaak niet een constante samenstelling hebben. Wanneer bijvoorbeeld titaan-oxyde partieel gereduceerd wordt, ontstaan achtereenvolgens vijf verschillende fasen, die zich uitstrekken over de concentratiegebieden ¹¹⁾, die hieronder zijn aangegeven.



De verbindingen, die voordien waren beschreven, hebben een samenstelling die ligt in één van deze éénfasen gebieden. Met de eerste fase correspondeert TiO_2 , dat naar hogere zuurstofconcentratie een scherp begrensde samenstelling heeft. $\text{Ti}_4\text{O}_7 = \text{TiO}_{1.75}$ valt in het midden der tweede fase, Ti_2O_3 in de derde, TiO in de vierde.

De fase III heeft een kristalstructuur die kenmerkend is voor een verbinding van het type A_2O_3 , doch deze structuur blijft bestaan over het gehele existentiegebied van de fase. Nu kan men de oudere voorstelling volgens welke een verbinding een constante samenstelling heeft redden, door de fasen met variabele samenstellingen te beschrijven als mengkristallen van het oxyde Ti_2O_3 met een hoger oxyde enerzijds en een lager oxyde anderzijds, waarbij dan echter het „mengkristal” wel geheel anders gedefinieerd moet worden dan in 1900 algemeen aanvaard werd.

Interessant zijn gevallen, waarbij de samenstelling van de fase nooit die van de stoichiometrische verbinding is, zoals bijvoorbeeld ferro-oxyde dat bij gewone temperatuur niet bestaanbaar is, doordat het disproportionneert volgens de vergelijking



maar boven 570°C in het fasendiagram verschijnt met een samenstelling $\text{FeO}_{1.07}$, die zich bij hogere temperatuur over een steeds groter wordend gebied uitbreidt, maar daarbij nooit de ideale waarde $\text{FeO}_{1.00}$ bereikt.

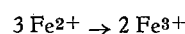
De $\text{FeO}_{1.07}$ fase heeft een kristalstructuur, die bij honderden verbindingen van het type AB is waargenomen. De verbinding FeO is echter alleen stabiel, als door gedeeltelijke menging met het hogere oxyde Fe_2O_3 de entropie van het systeem voldoende toeneemt om de te hoge energie van het systeem te compenseren. In de bovengenoemde fasen met variabele samenstelling in het systeem $\text{Ti}-\text{O}_2$ is eveneens de entropievermeerdering de stabiliserende factor. Zouden wij dus de evenwichtstoestand bij lage

temperatuur kunnen bestuderen, dan zou ongetwijfeld worden waargenomen dat het existentiegebied van de fasen met afnemende temperatuur steeds verder inkrimpt, waarbij dan tenslotte de samenstelling van de variabele fase zou naderen tot de ideale stoichiometrische, indien niet de gehele fase, als in het geval van FeO , van het toneel zou verdwijnen.

De oude definitie van een verbinding van de tot nu toe besproken systemen kan gehandhaafd worden indien wij toevoegen „in thermodynamisch evenwicht bij het absolute nulpunt”. Dit neemt niet weg dat wij de verbindingen alleen kennen in de samenstelling waarin zij zijn wanneer zij bereid worden. Aangezien een oxyde alleen bij relatief hoge temperatuur bereid kan worden, en de evenwichtsinstelling bij lage temperatuur niet (beter: onmerkbaar langzaam) plaats vindt, kennen wij een zeer groot deel van de oxyden alleen in de toestand waarin zij niet een constante samenstelling hebben.

De variabele samenstelling van FeO wordt veroorzaakt, doordat in het rooster van FeO een gedeelte der ferro-ionen vervangen wordt door ferri-ionen. Tengevolge van deze substitutie stijgt de totale lading der positieve ionen; het positieve ladingsoverschot kan nu op verschillende manieren gecompenseerd worden. Een daarvan is, dat tegelijk met iedere twee Fe^{3+} -ionen een zuurstofion wordt ingevoerd. Dit is echter alleen mogelijk als in het rooster van nature voldoende holten over zijn, die deze zuurstofionen kunnen opnemen. Dit proces treedt op bij de oxydatie van cerioxyde Ce_2O_3 tot ceri-oxyde CeO_2 ¹²⁾.

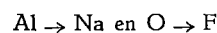
In het FeO -rooster zijn er geen open plaatsen: de enige overblijvende mogelijkheid is dan, dat bij iedere vervanging van Fe^{2+} door Fe^{3+} een Fe^{2+} -ion verwijderd wordt. Het substitutieschema wordt nu



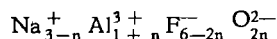
en voor iedere twee Fe^{3+} -ionen die in het rooster worden opgenomen, moet er een niet bezette Fe^{2+} -positie ontstaan.

Zoals reeds eerder gezegd is, men kan de vorming van de fase met variabele samenstelling opvatten als een mengkristalvorming, maar dit is dan iets geheel anders dan wat men in 1900 onder een mengkristal verstond, te weten een kristal, waarin een deel der moleculen door gelijksoortige was vervangen.

De substitutie in een kristalrooster, met vorming van open plaatsen of opvulling van holten is uitermate verbreid, en neemt soms de meest bizarre vormen aan. Om in te zien, dat bijvoorbeeld Al_2O_3 en Na_3AlF_6 mengkristallen kunnen vormen, schrijven we eerst Al_2O_3 als Al_3AlO_6 ¹³⁾: aangezien de straal van een Al^{3+} -ion niet zeer verschillend is van een Na^+ -ion, en O^{2-} en F^- ongeveer gelijke ionenstralen hebben, zal de vervanging



niet al te grote storingen in het rooster veroorzaken, mits er voor gezorgd wordt dat de totale lading nul blijft. Dit is het geval indien bij iedere vervanging van Na^+ door Al^{3+} tegelijkertijd twee F^- -ionen door twee zuurstofionen vervangen worden; het mengkristal krijgt dus de formule



Voor al bij mineralen treden vaak zulke gecompliceerde substituties op, dat de formule van het oorspronkelijke product niet meer te herkennen is.

Men heeft voor de verbindingen met variabele samenstelling de naam „bertholliden” voorgesteld, ter onderscheiding van die met constante samenstelling, de „daltoniden”.

Het is niet zeker dat alle bertholliden bij lage temperatuur in daltoniden overgaan. In systemen van twee metalen komen vaak fasen voor met een vrij smal existentiegebied, maar niet met een samenstelling, die door een verhouding van gehele getallen kan worden voorgesteld. In de zgn. *Hume-Rothery* verbindingen wordt de samenstelling bepaald door een bepaalde verhouding tussen het totale aantal valentie-electronen en het totale aantal atomen in de verbinding, die dicht bij een gehele getallenverhouding ligt, bijvoorbeeld 2:3, 4:7, of 13:21, maar die mogelijkteits niet precies deze waarde heeft, en deze ook in het evenwicht bij lage temperatuur niet bereikt.

Bertholliden komen voor in systemen, waarin de binding of wel ionisch of wel metallisch is. Het is begrijpelijk, dat in covalente systemen de substitutie van een atoom met andere valentie een veel grotere storing veroorzaakt, doordat onverzadigde bindingen ontstaan, dan in ionen- of metaal-kristallen, waar het effect van een plaatselijk ladingsoverschot gecompenseerd kan worden door de elektrische velden van ionen in de naaste omgeving.

Het optreden van open plaatsen in bertholliden veroorzaakt in vele gevallen het optreden van geleidingsvermogen, dat zowel door electronen, die van ion tot ion overspringen, veroorzaakt kan worden, als door ionen, die van holte tot holte reizen. De systemen gedragen zich dan als halfgeleiders, die technisch van zeer groot belang zijn, en om die reden uitvoerig zijn onderzocht.

Structuurchemie.

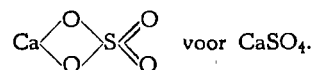
Hoezeer het gehele aspect der anorganische chemie veranderd is door de ontdekking van de bertholliden, deze verandering wordt toch nog in de schaduw gesteld door die welke het gevolg is van de nieuwe ontwikkeling van de structuurchemie.

De voorstellingen omtrent de bouw van de vaste stof waren bij de aanvang van deze eeuw nog uitermate vaag, om niet te zeggen volkomen afwezig. Aangezien men duidelijke aanwijzingen had voor het bestaan van moleculen in de gasfase en in oplossingen, dacht men zich ook de vaste stof en de vloeistof uit moleculen opgebouwd, tenzij deze laatste een goede electrolytische geleider was, in welk geval men ionen voor de bouwstenen aanzag. Aangezien nu de röntgenanalyse de enige methode is waarmee men de bouw van de vaste stof kan bestuderen, kon de structuurtheorie zich niet ontwikkelen dan nadat de grondslagen voor de kristalanalyse gelegd waren (*von Laue, Bragg, Debye, Scherrer, Hull*).

Het meest verrassende resultaat was wel, dat met uitzondering van covalente verbindingen, die ook in de gastoestand of in oplossing goed gedefinieerde moleculen vormen, zoals de overgrote meerderheid van de organische moleculen zwavel (S_8) en phosphor (P_4), en van een aantal ionenverbindingen waarin het centrale ion van de omgeving is afgesloten door een aantal grote negatieve ionen (zoals bijv. $TiCl_4$ of WCl_6), moleculen niet de bouwstenen van de vaste stof vormen. Verder toonde dit onderzoek de onhoudbaarheid van de oudere structuurtheorie aan.

In vele handboeken vindt men zelfs nu nog „struc-

tuurformules” van anorganische verbindingen zoals bijvoorbeeld

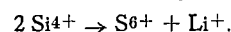


Deze structuurformules werden geconstrueerd met behulp van een aantal „constante valenties”; calcium zou tweewaardig zijn, en is dus aan twee zuurstof gebonden, zwavel zeswaardig, en dus met twee enkele en twee dubbele bindingen aan zuurstof gebonden. In werkelijkheid bestaan dergelijke moleculen niet. In de vaste toestand is ieder zwavelatoom omgeven door zoveel zuurstofionen als met het oog op de afmetingen der ionen mogelijk is, dat is vier. Tussen de zo gevormde tetraëdrische groepen SO_4 (waarin de bindingen $S-O$ misschien grotendeels covalent zijn) bevinden zich de Ca^{2+} -ionen, die ook weer zodanige posities innemen, dat ieder Ca^{2+} -ion omgeven is door zoveel zuurstofionen als met de stralen van beide ionen verenigbaar is, dat is acht. Er blijft dus van de structuurformule niets over: bindingen $S-O$ zijn alle gelijkwaardig; ieder Ca^{2+} -ion is gebonden aan acht zuurstofionen; en ieder zuurstofion is in contact met meer dan één calciumion. Ook *Werner's* coördinatieleer in zijn meer algemene vorm kan niet stand houden. Voor verbindingen van het type der aluinen $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ verlangt *Werner's* theorie een opbouw in verschillende sferen, bijvoorbeeld zo dat om het aluminiumatoom sulfaatgroepen en eventueel watermoleculen in de eerste sfeer gerangschikt zijn, terwijl de kaliumatomen daar buiten liggen in een tweede sfeer. Van een dergelijke bouw is vaak niets te bespeuren: zo ontbreken bijvoorbeeld in de structuur van $KLiSO_4$ zelfs de SO_4 -groepen¹⁴⁾.

De structuur van deze verbinding kan men begrijpen door uit te gaan van een aggregaat van positieve en negatieve ionen, dat veel overeenkomst heeft met de aggregaten die gevonden worden in de verschillende modificaties van SiO_2 . Ieder Si -ion is daarin omgeven door vier zuurstofionen, ieder zuurstofion behoort tot twee van dergelijke SiO_4 -groepen, die daardoor tot een driedimensionaal netwerk verbonden zijn.

In een dergelijk SiO_2 -netwerk kunnen nu de Si -ionen vervangen worden door andere, die ongeveer dezelfde grootte en tezamen dezelfde lading hebben. Vervangt men in SiO_2 telkens twee Si^{4+} -ionen, door het paar $Al^{3+} + P^{5+}$, dan blijft de structuur ongewijzigd en er ontstaat $AlPO_4$. Vervangt men twee siliciumionen door het paar $Be^{2+} + S^{6+}$ dan ontstaat $BeSO_4$ ¹⁵⁾.

Nu kan men ook de vervanging uitvoeren



maar dan moet nog een ander A^{+} -ion extra worden ingevoerd. Dit ion kan nu worden ondergebracht in grote holten, die in iedere SiO_2 -modificatie overblijven tussen de SiO_4 -groepen. In deze holten past alleen goed een groot ion als het K^{+} -ion; nemen we dit als derde, dan ontstaat het $K[LiSiO_4]$.

Voor de structuren der silicaten demonstren duidelijk hoezeer de voorstellingen van omstreeks 1900 van de werkelijkheid afweken. De moderne structuurleer is in wezen veel eenvoudiger dan de oude. Het blijkt nl. dat voor de overgrote meerderheid der verbindingen die opgebouwd zijn uit oxyden, fluoriden of chloriden van de metalische elementen, de structuur direct bepaald wordt door lading, grootte

en polariseerbaarheid der ionen. In de groep der platina-metalen, en in verbindingen, die zwavel, phosphor of koolstof e.a. bevatten, wordt de toestand meer gecompliceerd, omdat in deze verbindingen covalente bindingen hun invloed sterker doen gelden.

Nieuwe methodes van onderzoek.

In het voorgaande is aangetoond, hoe voornamelijk met behulp van de röntgenanalyse de structuur der vaste stof kan worden bepaald en hoe tengevolge van het verkregen resultaat het inzicht in de anorganische scheikunde zich radicaal gewijzigd heeft.

Naast de röntgenanalyse heeft ook de electronendiffractie en in de allerlaatste tijd de neutronendiffractie zeer belangrijke resultaten opgeleverd. Met behulp van de electronendiffractie is het mogelijk de structuur van gasmoleculen te bepalen; de neutronendiffractie kan belangrijke gegevens verstrekken over de plaats van waterstofatomen of -ionen in het rooster, die met behulp van de röntgenanalyse niet, of zeer moeilijk, te bereiken zijn. Tenslotte diene als modern hulpmiddel nog genoemd te worden het magnetisch onderzoek, dat belangrijke gegevens kan verstrekken over de aard van de binding in anorganische verbindingen.

Er moge in dit verband nog alleen aan herinnerd worden, dat het onderzoek van de magnetische eigenschappen van chemische verbindingen de weg gewezen heeft tot de bereiding van geheel nieuwe ferro-magnetische materialen, waaronder ook niet-metallische.

Quantitatieve uitbouw der anorganische scheikunde.

Terwijl het inzicht in de bouw der anorganische verbindingen, en in hun fysische en chemische eigenschappen zich in de laatste halve eeuw radicaal gewijzigd heeft, is er niet een zeer belangrijke uitbreiding van het arsenaal. Er zijn vele honderden verbindingen nieuw gemaakt, en zoals we gezien hebben, vele tientallen zijn van het toneel verdwenen, maar geheel nieuwe types van verbindingen zijn niet ontdekt. Wel zijn in enkele gevallen alleenstaande types tot grote groepen aangegroeid.

Zeer belangrijk zijn vooral de syntheses van vele nieuwe fluoriden, van hydriden en nitriden, van de carbonylen en hun verwanten, en van de verbindingen, die enigszins paradoxaal zouden kunnen worden aangeduid als verbindingen zonder binding; tenslotte moge ook nog vermeld worden een groep van complexen, gevormd door de chloriden PCl_5 , SCl_4 , SeCl_4 en TeCl_4 .

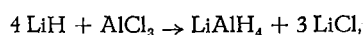
Hydriden ¹⁶⁾.

Op grond van de overeenkomst in bouw van de zuren en hun alkalizouten heeft men lange tijd gedacht, dat waterstof een metallisch element zou zijn. Ook na dat waterstof in vaste toestand verkregen was leefde het idee voort dat waterstof zich althans gedroeg als een uitgesproken electropositief element. Daar echter in het periodieke systeem waterstof staat voor helium, juist als fluoor voor neon en chloor voor argon, zou eigenlijk de eerste gedachte geweest moeten zijn dat waterstof een halogeen is. Met de metalen uit de eerste groepen van het periodieke systeem reageert waterstof inderdaad als een halogeen,

zij het als een halogeen dat verbindingen met een zeer lage vormingswarmte tot stand brengt, tengevolge van de hoge dissociatie-energie van het waterstofmolecuul en de lage electronenaffiniteit. Lithiumhydride bleek de kristalstructuur van NaCl te bezitten: in gesmolten toestand geeft de verbinding waterstof aan de anode, de verbinding bevat dus negatieve waterstofionen.

De regels voor de vormingswarmte der hydriden als functie van de plaats in het periodieke systeem, zijn kwalitatief dezelfde als voor de fluoriden: doordat alle vormingswarmten echter klein zijn zijn de stabiele hydriden beperkt tot een klein gebied in de eerste groepen van het periodieke systeem.

De analogie met de fluoriden bleef nog onvolledig zolang geen echte hydridecomplexen bekend waren. Dit hiaat werd aangevuld door de ontdekking dat LiH met AlCl_3 reageert onder vorming van het complex LiAlH_4 .



een verbinding die volkomen analoog is aan LiBF_4 of LiAlF_4 , en die sindsdien een belangrijke toepassing gevonden heeft als hydreringsmiddel in de organische chemie.

De hydriden van borium zijn niet analoog aan de fluoriden. Deze verbindingen vormen als het ware een klasse op zich zelf, die nog vele onopgeloste problemen op theoretisch en experimenteel gebied open laat. Als vele andere elementen kan waterstof, in reactie met meer negatieve elementen ook positieve ionen vormen. Merkwaardig is, dat de hydriden der platinametalen reeds positieve waterstofionen bevatten, zoals door meting van het transport onder invloed van een aangelegde potentiaal kon worden aangetoond. Het feit dat juist de verbindingen van waterstof met de halogenen uitgesproken positieve ionenvormers zijn heeft de aandacht van het soms negatieve karakter van waterstof afgeleid.

Nitriden.

Het was in het begin dezer eeuw niet duidelijk dat nitriden en oxyden van de metalen zeer verwante verbindingen zijn, hoofdzakelijk omdat zo weinig nitriden goed bekend waren.

Systematisch onderzoek van de nitriden, waarbij de synthese onder hoge druk een belangrijke rol gespeeld heeft, toonde aan dat de kristalstructuren van nitriden en oxyden met dezelfde empirische samenstelling A_nB_p zeer na aan elkaar verwant waren: als merkwaardig voorbeeld moge hier genoemd worden dat Ge_3N_4 dezelfde structuur heeft als phenaciet Be_2SiO_4 ¹⁷⁾ Juist als bij de hydriden ontbrak er nog iets aan de volkomen analogie doordat er geen nitride complexen bekend waren. Door de bereiding van verbindingen als LiMgN en Li_3AlN_2 ¹⁸⁾ is deze leemte aangevuld; de analogie tussen beide groepen gaat inderdaad zo ver als bij de verschillen, die er tussen de elementen zuurstof en stikstof zijn, dus o.a. de verschillende waarde van de ionen, mogelijk is. Het was bekend dat vele metalen vaste oplossingen met hun nitriden vormen: ook bij de oxyden is dit verschijnsel waargenomen. Titaan, zirconium, hafnium en vanadium, en misschien ook beryllium vormen vaste oplossingen met hun oxyden. De titaanoxyde fase $\text{Ti}-\text{TiO}_{0.42}$ werd in dit artikel reeds eerder vermeld.

Fluoriden.

Nadat Moissan in 1886 een methode gevonden had om fluoor als element af te scheiden, zijn het vooral Ruff en zijn medewerkers geweest, die de fluoorchemie verder ontwikkeld hebben. Terwijl fluoriden, die gemaakt kunnen worden met behulp van methodes, waarbij niet van het fluoor als element gebruik gemaakt wordt, grotendeels behoren tot de klasse van de moeilijk vluchtige ionenverbindingen, CaF_2 , FeF_3 , waarin het positieve ion een betrekkelijk lage valentie heeft, zijn fluoriden van polyvalente metalen alleen toegankelijk wanneer het fluoor als element beschikbaar is. De hogere fluoriden zijn in het algemeen gasen of gemakkelijk vluchtige verbindingen¹⁹⁾. Van het verschil tussen beide groepen geeft de theorie der ionenbinding een bevredigende verklaring.

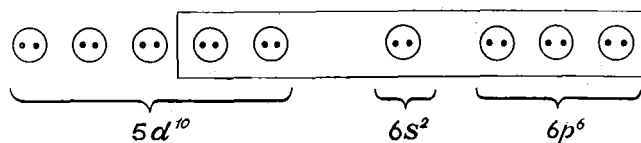
Carbonylen en hun verwanten²⁰⁾.

In 1890 ontdekten Mond, Langer en Quincke²¹⁾, dat bij het leiden van CO over nikkelpoeder een vluchtige verbinding gevormd wordt met de samenstelling $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Deze ontdekking werd iets later gevolgd door die van de drie ijzercarbonylen: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, een vluchtige verbinding met kookpunt 103°C , en $\text{Fe}(\text{CO})_4$ en $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, die veel minder vluchtig zijn. Al eerder waren bekend geworden een aantal verbindingen die zowel CO als chloor bevatten, o.a. $\text{PtCl}_2(\text{CO})_2$. De formules van de carbonylen tonen duidelijk, dat ijzer en nikkel hier niet gebruik maken van hun normale valenties, en tot voor kort bleef de structuur van deze verbindingen een raadsel, hoewel Schutzenberger reeds had opgemerkt, dat er enig verband zou bestaan tussen de verbindingen, die CO bevatten, sommige ammoniakaten en enkele verbindingen van PCl_3 , bijvoorbeeld $\text{PtCl}_2(\text{PCl}_3)_2$. Hoe juist Schutzenberger's intuïtie in deze was zal spoedig blijken.

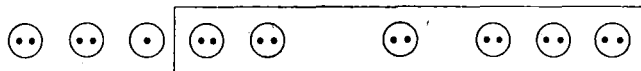
Werner's theorie¹⁾, dat in de ammoniakaten van platina, zoals bijv. $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$, $\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}\}\text{Cl}_3$ etc. steeds zes atomen of groepen aan het platina gebonden zijn, is door Pauling in een nieuwe vorm gegoten; de metalen van de ijzer-platina groep zouden bepaalde stabiele elektronenconfiguraties vormen, te vergelijken met de octetstructuren, die door de elementen aan het einde der perioden gevormd worden.

Als koolstof zich met chloor verenigt tot het tetrachloride worden met behulp van de vier p-electronen van het chloor en één s- en drie p-electronen van de koolstof vier equivalente bindingen door elektronenparen gevormd. In de taal der quantenmechanica wordt dit zo uitgedrukt dat door hybridisatie van één s- en drie p-bindingen vier sp^3 -bindingen gevormd worden. Op een dergelijke wijze worden in de groep der platinametalen zes stabiele bindingen gevormd door hybridisatie van vier d-electronen, twee s-electronen en zes p-electronen, in totaal 12, voldoende voor zes paren. Aangenomen mag worden dat chloorionen ieder één electron bijdragen, terwijl NH_3 -moleculen met hun „vrij” elektronenpaar twee elektronen aanbrengen. Zo zijn er dus in de groep $\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\}\text{Cl}_4$ in totaal beschikbaar 10 valentie-electronen van platina en 12 van de ammoniak, dus 22. Daarvan worden er 12 gebruikt voor de d^2sp^3 -hybridisatie: 6 worden gebruikt om de overblijvende d-banen op te vullen, en 4 blijven over voor de vier chloor-

atomen, die ionen worden. Het schema van de binding in $\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\}$ wordt dus



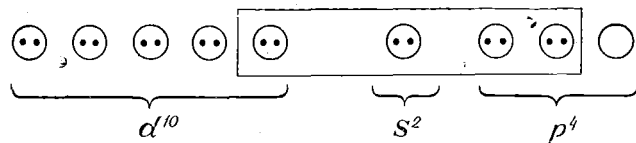
Niet altijd is de groep geheel gevuld. Het overeenkomstige iridiumion $\{\text{Ir}(\text{NH}_3)_6\}$ zou een structuur kunnen hebben



Het iridiumatoom zou dan één ongepaard electron hebben en dus paramagnetisch zijn. Het schijnt echter dat in vele gevallen de structuur met geheel gevulde d-groepen het meest stabiel is: achttien elektronen dragen dan in totaal aan het tot stand komen der bindingen bij; wij zullen dit een achttien elektronenbinding noemen.

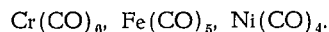
Behalve een d^2sp^3 -hybridisatie neemt Pauling²³⁾ een dsp^2 -hybridisatie aan. De theorie leert dat de vier bindingen die hierdoor gevormd worden in een vlak liggen; daarmede wordt dus een quantenmechanische verklaring gegeven van Werner's grote ontdekking, dat in verbindingen van het type $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ de vier liganden in een plat vlak liggen.

Zijn ook, wat vaak het geval is, de d-banen volledig bezet, dan dragen 16 elektronen in totaal bij aan de binding; we spreken in dat geval van een zestien elektronenbinding, met het bezettingsschema:

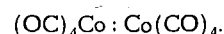


De vlakke structuur van de groep PtCl_4^{2-} , die een 16 elektronenconfiguratie heeft in K_2PtCl_4 , werd reeds in 1922 door Dickenson bewezen, door de bepaling van de kristalstructuur²⁴⁾; in PtCl_4^{2-} stammen tien elektronen van het Pt-atoom, vier van het chloor en twee van de kaliumatomen.

Aannemende dat koolmonoxyde : C :: O juist als : NH_3 twee elektronen levert, blijkt bij het tellen van het aantal elektronen dat alle carbonylen een 18-electronenstructuur hebben: dit is zonder meer duidelijk voor



De cobaltverbinding $\text{Co}(\text{CO})_4$ heeft 17 elektronen: deze verbinding blijkt echter dimeer te zijn: neemt men aan dat een covalente binding gevormd wordt door de twee gepaarde elektronen van het cobalt-atoom, dan doen opnieuw 18 elektronen aan de binding mee, aldus:

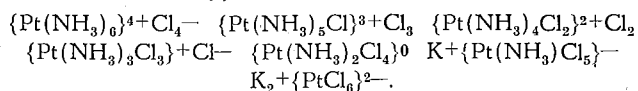


Op vele andere manieren kan $\text{Co}(\text{CO})_4$ in het bezit komen van de 18 elektronen: a) door een chloor of een waterstofatoom op te nemen, en over te gaan in $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ of $\text{Co}(\text{CO})_4\text{Cl}$, b) door een CO te vervangen door NO, dat drie elektronen aanbrengt, als

in de verbinding $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$, c) door combinatie met een metaalatom dat één electron kan afstaan en een complex $\text{K}^+\{\text{Co}(\text{CO})_4\}^-$ vormt.

Ook van de metalen Mn, Re, Fe, Ni en de platina-metalen zijn een groot aantal CO-houdende verbindingen bereid, die althans voor het grootste deel een 18-electronenconfiguratie hebben. Merkwaardig is, dat zover uit de voorbeelden blijkt, lang niet altijd zes bindingen gevormd worden, die volgens de theorie van *Pauling* gericht zouden moeten zijn naar de hoekpunten van een regelmatig octaeder, die het metaal-atom in het centrum heeft.

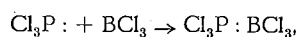
Ammoniakaten hebben eveneens vaak een 18-electronenbinding; aannemende dat $:\text{NH}_3$ twee electronen aanbrengt behoort de gehele beroemde reeks van *Werner* tot dit type



Een vrij electronenpaar is ook aanwezig in het cyaan-ion CN^- , dat iso-electrisch is met het molecuul CO. Bij het tellen der electronen moet men per CN-groep één electron tellen. De meest bekende complexe cyaniden hebben een 18-electronenbinding, bijvoorbeeld $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ en $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$. Wel komen ook andere types voor, zoals $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ met 17 en $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$ met 19-electronen. Het kalium-ferri-cyanide-ion heeft een sterke neiging nog een electron op te nemen; het werkt dus sterk oxyderend, daarbij overgaande in $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; daarentegen werkt $\{\text{Co}(\text{CN})_6\}^{4-}$ sterk reducerend onder vorming van $\{\text{Co}(\text{CN})_6\}^{3-}$. Kalium-ferro-cyanide heeft een vrij ongewone structuur; slechts zelden treft men stabiele complexen aan, die een vierwaardig negatief-ion bevatten met vier eenwaardige positieve ionen. Het mag wel als een bewijs van de bijzondere stabiliteit der 18-electronenbinding worden aangenomen, dat dergelijke structuren bij de cyaniden niet zeldzaam zijn; er is een mangaanverbinding $\text{K}_5\text{Mn}(\text{CN})_6$ en in $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$ ²⁵ treedt opnieuw iets ongewoons op, nl. een omringing van een centraal atoom door 8 groepen.

Een cyanide met 16-electronenconfiguratie is het $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$; dit vormt op een geheel onverwachte wijze een 18-electronenbinding door zich met twee kaliumatomen (opgelost in vloeibare ammoniak) te combineren tot de verbinding $\text{K}_4\text{Ni}(\text{CN})_4$. Bezien wij deze verbinding van het standpunt der oude valentie-theorie dan moet nikkel in deze verbinding nulwaardig zijn; in $\text{K}_5\text{Mn}(\text{CN})_6$ hebben we trouwens reeds een verbinding ontmoet, waarin het mangaanatom eveneens een uiterst ongewone valentie vertoonde. In deze groep spelen de normale valenties geen rol meer: hun structuur wordt bepaald door het aantal electronen dat in totaal aan de binding deelneemt. Daarbij is een groep K^+CN^- volkomen equivalent met een CO-molecuul. Zo wordt dan $\text{K}_4\text{Ni}(\text{CN})_4$, als $\text{Ni}(\text{CNK})_4$ volkomen analoog aan $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ²⁶.

Er is nog een stabiel molecuul, dat beschikt over een vrij electronenpaar, dat blijkens de ervaring kan dienen ter completering van niet complete electronen-structuren: PCl_3 vormt met boriumtrichloride, dat zelf een niet volledig octet heeft een verbinding $\text{PCl}_3 \cdot \text{BCl}_3$. Het reactieschema is klaarblijkelijk



waardoor het boriumatom een volledige octet-structuur krijgt. Het ligt daarna voor de hand de

verbindingen van PCl_3 met chloriden van de platina-metalen op dezelfde wijze te formuleren. Zo wordt dan $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PCl}_3)_2$ het volkomen analoog van het chloorcarbonyl $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CO})_2$.

Zeër nieuw is de synthese van een verbinding van PCl_3 die analoog is aan een chloor-vrij carbonyl. Wanneer $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gekookt wordt met een overmaat PCl_3 , ontwikkelt CO en ontstaat een verbinding $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$. Ook de overeenkomstige broomverbinding, de fluoorverbinding $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, en een gemengd ijzer-carbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3)_2$ heeft men kunnen bereiden²⁷.

Verbindingen zonder binding. Kooiverbindingen²⁸).

De theorieën der covalente en electrostatische binding hebben één punt gemeen: stabiele bindingen ontstaan, doordat bepaalde incomplete electronen-configuraties tot meer stabiele gecompleteerd worden. Derhalve zullen de edelgassen met hun stabiele electronenconfiguraties geen stabiele verbindingen met andere elementen kunnen vormen. Nu lossen de edelgassen in water op onder warmte-ontwikkeling, en uit deze oplossingen kunnen zich hydraten van deze elementen, als bijvoorbeeld $\text{Kr}(\text{H}_2\text{O})_6$ afscheiden. Deze hydraten, die reeds in 1896 door *Villard*²⁹ gevonden zijn, vertonen een treffende overeenkomst met een grote reeks van soortgelijke verbindingen, die gevormd worden door overigens vrij indifferente moleculen, of moleculen die althans niet geacht kunnen worden verbindingen met water aan te gaan, zoals bijvoorbeeld PH_3 , CH_4 , Cl_2 , Br_2 en SO_2 . Om de structuren van deze verbindingen te kunnen begrijpen, herinneren wij aan de structuur van het KLiSO_4 ; dit was immers een (LiSO_4) -structuur van het SiO_2 -type met K^+ -ionen in de holten tussen de LiO_4^- en SO_4 -tetraeders.

Nu heeft ijs, OH_2 , dezelfde structuur als SiO_2 in de hexagonale tridymietmodificatie. Bij het smelten van ijs gaat deze structuur niet geheel verloren, en ook vloeibaar water heeft dergelijke holten, waarin de moleculen CH_4 , PH_3 of atomen Kr of Xe kunnen worden ondergebracht. De edelgashydraten blijken nu eveneens een ijsachtige structuur te hebben, d.w.z. een aggregaat van OH_2 -tetraeders te vormen, met grote holten waarin de moleculen zijn ondergebracht. Eigenlijke chemische bindingen met watermoleculen worden niet gevormd; zij worden in het ijsrooster gebonden door van der Waals-krachten, vermoedelijk versterkt door polarisatie door het elektrische veld van de omringende watermoleculen. Men heeft voor dergelijke verbindingen de naam „clathrate compounds” „kooiverbindingen” voorgesteld. Edelgas-atomen kunnen ook gekooïd worden in het rooster van sommige organische verbindingen, bijvoorbeeld xenon in phenol, in de verbinding $\text{Xe} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ³⁰).

Er bestaat nog een tweede groep van verbindingen zonder binding. Er zijn een groot aantal verbindingen, waarvan het rooster is opgebouwd uit tamelijk los samenhangende platen; op de zeer verschillende oorzaken, waaraan dit verschijnsel is toe te schrijven, bijvoorbeeld bij graphiet, cadmiumiodide, mica en vetkristallen, zal hier niet worden ingegaan; het is voldoende te weten, dat de samenhang tussen deze lagen zeer gemakkelijk verbroken wordt, en dat zodoende moleculen en atomen van zeer uiteenlopende aard gelegenheid krijgen tussen de platen in te dringen en deze met een dunne laag te bedekken. Zo

reageert bijvoorbeeld graphiet met broom, alkali-metalen, zwavelzuur, phosphorzuur, salpeterzuur en ferrichloride. In de verbinding C_8Cs wordt tussen iedere twee lagen koolstof een laag Cs-atomen aangelegd. Deze atomen zijn aan het oppervlak, dat vrijgekomen is door de lagen te scheiden, gebonden op een wijze, die sterk herinnert aan de wijze waarop geadsorbeerde moleculen gebonden zijn aan het oppervlak van het adsorbens; men zou de vorming van de graphiet-verbindingen C_8Cs ³¹⁾, $C_{16}Br_2$ ³²⁾ kunnen beschrijven als een absorptie aan inwendige kristalvlakken. Er bestaan vermoedelijk nog andere verbindingen van dit type. Caesium-oxyde heeft eveneens een plaatrooster; tussen deze platen, waarbij in de richting loodrecht op de platen twee lagen van Cs^+ -ionen afwisselen met een enkele laag zuurstof-ionen, kunnen nu Cs-atomen zich indringen tussen aangrenzende lagen van Cs^+ -ionen. Zo ontstaat een reeks van merkwaardige suboxyden, met formules Cs_nO , met o.a. $n = 16, 10, 7, 5$ en 4 en enkele tussenliggende waarden³³⁾. Vermoedelijk ontstaan uit TaS_2 , door een enigszins vergelijkbare indringing van zwavelmoleculen persulfiden als bijv. TaS_3 .

De graphietverbindingen zijn voor het merendeel pas kortgeleden ontdekt; men had geen vermoeden dat het reeds lang bekende „graphietzuur” een vertegenwoordiger van deze klasse was.

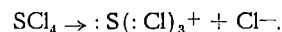
De chloro...onium verbindingen.

Reeds in 1852 werd door Casselman³⁵⁾ een verbinding van twee chloriden bereid, $SnCl_4 \cdot PCl_5$, die vooral daarin merkwaardig is, dat beide componenten chloriden zijn, afgeleid van een polyvalent element. De theorie van de electrostatistische binding verlangt dat twee halogeniden een stabiel complex zullen vormen wanneer er een groot verschil is in lading en straal der ionen. Volgens het normale schema zou men moeten verwachten dat PCl_5 met $CsCl$ een veel stabielere verbinding zou geven dan met $SnCl_4$. Zwaveltetrachloride heeft met phosphorpentachloride de eigenschap gemeen om met allerlei chloriden van polyvalente verbindingen complexen te vormen, maar niet met alkalichloriden; een voorbeeld van een reeds lang bekende verbinding van dit type is $SnCl_4 \cdot VCl_4$, een verbinding, die interessant is wegens het feit, dat beide samenstellende chloriden uitermate instabiel zijn; het $SnCl_4$ is zelfs bij gewone temperatuur onbestaanbaar.

Reeds Werner had het ongewone gedrag van PCl_5 duidelijk gezien; volgens hem zou de formule van de verbinding $PCl_5 \cdot AlCl_3$ geschreven moeten worden als $PCl_4 \cdot AlCl_4$. Latere onderzoekers hebben zich niet met deze voorstelling kunnen verenigen. Wanneer aan een chloorovergang gedacht zou moeten worden, beschouwde men een formule van het type $AlCl_2 \cdot PCl_6$ meer waarschijnlijk. Tot deze conclusie zou men zeker niet gekomen zijn, indien men voldoende de betekenis had ingezien van het resultaat van de structuuranalyse van PBr_5 ; deze stof bevat nl. geen moleculen PBr_5 , maar groepen PBr_4 en Br , die ongetwijfeld als ionen moeten worden opgevat. Daarmede wordt de structuur dus $PBr_4^+ Br^-$; de structuur van PCl_5 is iets gecompliceerder, maar ook deze bevat ongetwijfeld groepen PCl_4^+ .

Dat PCl_5 en PBr_5 gemakkelijk overgaan in gedeeltelijk ionische moleculen is begrijpelijk, als men bedenkt dat door de afsplitsing van een Cl^- -ion,

PCl_5 overgaat in een ion met een volkomen octetstructuur $P(:Cl)_4^+$. Zou dit de reden van het bijzondere gedrag zijn, dan is te verwachten dat ook $SnCl_4$, en misschien ook $SeCl_4$ en $TeCl_4$ dezelfde reactie zullen geven, bijvoorbeeld



Een molecuul $PCl_4 + Cl^-$, tetrachlorophosphoniumchloride, zal met andere chloriden reageren als een chloride met zeer groot positief ion, dus bijvoorbeeld als $\{N(CH_3)_4\}^+ Cl^-$, $\{P(CH_3)_4\}^+ Cl^-$, en $SnCl_3 + Cl^-$ zal reageren als $\{S(CH_3)_3\}^+ Cl^-$. Inderdaad is kort geleden aangetoond, dat alle vier genoemde chloriden met chloriden van polyvalente verbindingen reageren als bijvoorbeeld $N(CH_3)_4Cl$ maar ook als $CsCl$. Er is een volledige analogie tussen Cs_2SnCl_6 en $2 PCl_5 \cdot SnCl_4$ of $(PCl_4)_2SnCl_6$ anderzijds³⁶⁾. De chloordonorwerking neemt van $SnCl_4$ naar $TeCl_4$ af; en $SeCl_4$ en $TeCl_4$ vertonen ook reeds de neiging om chloorionen op te nemen, zodat bijvoorbeeld met $CsCl$ complexen Cs_2SeCl_6 en Cs_2TeCl_6 gevormd worden.

Zeër merkwaardig is, dat de sterkste donor, PCl_5 , zo gemakkelijk chloorionen overdraagt, dat zelfs BCl_3 , dat met $CsCl$ niet reageert, een complex vormt $PCl_4^+ BCl_4^-$. Het ion BCl_4^- komt trouwens nog in andere complexen voor, nl. in $NO^+ BCl_4^-$. Ook $NOCl$ is een zeer sterke donor: hier is de oorzaak niet te zoeken in een normale octetstructuur, maar in het feit dat NO^+ isoëlectrisch is met N_2 en dus de zeer stabiele configuratie van dit molecuul krijgt.

Omstreeks 1900 waren de chloriden van ammonia en de organische zuren de enige bekende verbindingen met een positief complex-ion. Daarbij hebben zich in de loop der jaren gevoegd PCl_4^+ , PBr_4^+ , $SnCl_3^+$, $SeCl_3^+$, $TeCl_3^+$, BrF_2^+ , NO^+ , NO_2^+ en een reeks positieve ionen, die ook waterstof bevatten; van deze is misschien het hydroniumion wel het belangrijkste.

Oplossingen en solvaten.

Aangezien voor de toepassing der röntgendiffractie het onderzoek der vaste stof nagenoeg onmogelijk was, was de belangstelling voor de vaste toestand zo gering geworden, dat de gehele anorganische chemie dreigde te onttaarden in een chemie van oplossingen, en wel in het bijzonder van oplossingen in het „indifferent” oplosmiddel water. Het is typerend, dat men heden, nu de belangstelling voor de anorganische scheikunde, met name in Amerika, weer sterk is toegenomen, ten dele in verband met de nieuwe problemen die samenhangen met de atoomsplijting, spreekt van „dry chemistry”, waarmede men dan bedoelt de chemie van de anorganische verbindingen zelf, niet in oplossing.

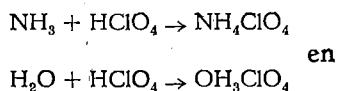
De chemie der waterige oplossingen vertoont in de laatste vijftig jaren geen radicale verandering, hoewel er een aanmerkelijke verandering is opgetreden in de interpretatie der feiten. Het verschijnsel der hydratatie der ionen is reeds lang bekend, het was echter niet duidelijk dat deze hydratatie een *conditio sine qua non* voor de vorming van oplossingen was, daar alleen deze hydratatie-energie ten naaste bij de zeer grote energie, nodig voor de dissociatie in ionen, kan compenseren.

Via de hydratatie werd de aandacht gevestigd op de hydraten, die in zekere zin als een voorstadium van het oplosproces kunnen worden beschouwd. Evenmin

als de hydratatie in oplossing, heeft de hydraatvorming in vaste toestand de scheikundigen van omstreeks 1900 erg kunnen boeien. „Kristalliseert met kristalwater” is gewoonlijk het enige, wat van een stof die uit een oplossing kristalliseert, vermeld wordt. Men heeft toen niet kunnen beseffen dat het water in hydraten niet altijd als min of meer toevallig bestanddeel los gebonden aanwezig is; in enkele gevallen vormt het met waterstof-ionen een hydronium-ion, H_3O^+ , dat als eerste hydratatietoestand van het waterstof-ion altijd aanwezig is wanneer van waterstof-ionen in een waterige oplossing gesproken wordt.

Door middel van de röntgenanalyse heeft men het bestaan van het hydronium kunnen aantonen in twee verbindingen, $(\text{H}_3\text{O})\text{ClO}_4$ ³⁷⁾ en $(\text{H}_3\text{O})\text{BF}_3\text{OH}$, maar met het nieuwe hulpmiddel der magnetische protonenresonantie heeft men verder voor een hele reeks „zuurhydraten”, als $(\text{H}_3\text{O})\text{NO}_3$, $(\text{H}_3\text{O})\text{BF}_4$, $(\text{H}_3\text{O})\text{SeCl}_6$, $(\text{H}_3\text{O})_2\text{PtCl}_6$, etc. kunnen bewijzen, dat zij hydroniumzouten zijn.

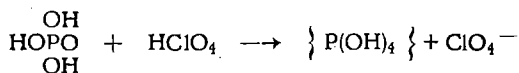
De hydroniumzouten zijn volkomen analoog aan de ammoniumzouten, o.a. hebben zij vaak dezelfde kristalstructuren; water kan van zuren, mits ze voldoende sterk zijn, waterstofionen overnemen op dezelfde wijze als NH_3 ; de reacties:



zijn volkomen analoog.

Ten opzichte van waterstof gedragen zich de verbindingen H_2O en NH_3 dus diametraal verschillend van de zuren, die immers gedefinieerd worden als stoffen die waterstofionen kunnen afstaan. Aangezien de base diametraal tegengesteld is aan een zuur, heeft men de definitie van het begrip base veranderd. In de nieuwe definitie is een base een stof, die protonen kan opnemen. NH_3 blijkt een sterkere base te zijn dan H_2O , aangezien NH_3 waterstofatomen nog kan overnemen van zwakke zuren, waaraan water geen protonen meer kan onttrekken, en die dus geen hydroniumzouten kunnen vormen.

De nieuwe definitie van een base is niet meer aan oplossingen in water gebonden, maar zuren en basen zijn nog steeds relatieve begrippen. Een stof, die gewoonlijk een zuur is, kan onder invloed van een sterk zuur waterstofionen opnemen. Zo gedraagt HF , gewoonlijk een zuur, zich als een base wanneer het met salpeterzuur het fluoronitrum-nitrat $(\text{HFH})^+\text{NO}_3^-$ vormt, en wordt fosforzuur een base wanneer het met perchloorzuur het tetrahydroxyphosphonium perchloraat³⁸⁾ vormt volgens de reactie



Positieve ionen gevormd door aanlegging van waterstofionen aan moleculen spelen een belangrijke rol in vele reacties in de organische chemie.

Niet-waterige oplossingen.

Een zeer uitgebreid onderzoek van niet-waterige oplossingen werd verricht door *Walden* en zijn school; het „Leitmotif” bij dit onderzoek is de electrolytische dissociatie in niet-waterige oplossingen. Hoewel in dit onderzoek water onttroond wordt als het enige

goede dissociërende oplosmiddel, blijven er slechts een gering aantal concurrenten; slechts in weinig oplosmiddelen treedt de dissociatie zo op de voorgrond als juist bij water. Bij de electrolytische dissociatie is het voornaamste probleem te verklaren, waardoor de dissociatie, die zeer grote energieveranderingen meebrengt, mogelijk is. Men kan hierbij enerzijds uitgaan van de diëlectrische constante van het oplosmiddel, of wel trachten de solvatatie-energie, die de dissociatie-energie grotendeels compenseert te berekenen of te meten. In wezen komen beide methodes op hetzelfde neer; in het geval van water veroorzaakt de dipool van het watermolecuul zowel de hoge diëlectrische constante als ook de solvatatie- (hydratatie)-energie³⁹⁾.

Zeer uitvoerig zijn oplossingen in vloeibare ammoniak onderzocht. NH_3 is een sterkere base dan water: protonenaanlegging leidt tot NH_4^+ , een zwakker zuur dan OH^{3+} . Het geringe geleidingsvermogen in vloeibare ammoniak moet veroorzaakt zijn door ionen NH_4^+ en NH_2^- , beide misschien nog gebonden aan ammoniakmoleculen. Het ion NH_2^- , overeenkomende met OH^- in waterige oplossingen is een uiterst sterke base.

Neerslagreacties verlopen in vloeibaar NH_3 als in water, de oplosbaarheden der verbindingen zijn echter geheel anders dan in waterige oplossing, omdat de solvatatie-energie der ionen in water (hydraten) zeer verschillend is van die in ammonia (ammoniakaten); soms is de hydratatie-energie groter, bijvoorbeeld van LiCl , in andere gevallen kleiner, bijvoorbeeld van AgCl , dat goed oplost in NH_3 , niet in water.

Dit verschil kan gedeeltelijk begrepen worden door alleen met verschillen in polariseerbaarheid en dipoolmoment van water en ammoniak rekening te houden bij verbindingen van de platina metalen, nikkel, koper en zilver, waar de metalen stabiele covalente bindingen met het metaal aangaan, treedt een dieper verschil tussen ammoniakaten en hydraten naar voren, daar ammoniak, zoals eerder werd opgemerkt, met de metalen der overgangsgroepen, covalente verbindingen aangaat. Ammoniak heeft de bijzondere eigenschap alkalimetalen te kunnen oplossen; de oplossingen zijn goede geleiders, zodat wel aangenomen moet worden dat ze zowel gesolvateerde positieve ionen als gesolvateerde electronen, $(\text{NH}_3)_n^-$ bevatten⁴⁰⁾. Met behulp van deze oplossingen zijn reeds vroeger een groot aantal, overigens moeilijk toegankelijke verbindingen gemaakt, zo bijvoorbeeld de alkali-oxyden en peroxyden.

In de laatste decennia heeft men zich van deze metaaloplossingen bediend voor het onderzoek van polyverbindingen, seleniden, telluriden, stibiden enz. waarvan de structuur nog niet is opgehelderd, en voor de bereiding van merkwaardige cyaniden van het type dat onder het hoofd „carbonylen en hun verwanten” ($\text{K}_4\text{Ni}(\text{CN})_4$) beschreven is.

Vloeibare fluoorwaterstof is ongetwijfeld een goed oplosmiddel voor stoffen, die gemakkelijk in ionen uiteenvallen; het aantal stoffen dat in fluoorwaterstof onderzocht kan worden is aanmerkelijk beperkt, doordat vloeibaar HF , chloriden, bromiden, sulfiden enz. omzet in fluoriden. Een uitvoerig onderzoek is verricht aan oplossingen in SO_2 ; aangezien de oplossingen in dit geval geen waterstofionen bevatten, kunnen de processen, die zich in deze oplossingen afspelen niet meer beschreven worden in de termen

van zuren en basen, tenzij men het begrip „zuur” nog verder uitbreidt, zoals door *Lewis* is gedaan. Men vraagt zich dan echter wel af, of een dergelijke generalisering niet te ver gaat, of het niet beter is de processen, die door *Lewis* onder het zuur $\rightleftharpoons$ base schema gevangen worden, met een andere term te beschrijven, en de naam zuren en basen te reserveren voor de waterstofverbindingen.

Nieuwe werkwijzen in de anorganische scheikunde.

Met alle vooruitgang der technische mogelijkheden, voornamelijk door het gebruik van nieuwe materialen die voor de bouw van chemische apparaten ter beschikking gekomen zijn, is er in de werkwijzen tot bereiding en zuivering van chemische producten na 1900 zeer weinig essentieel nieuws; de hoofdbewerkingen zijn, als voorheen, kristalliseren, destilleren, sublimeren, uitschudden, electrolyseren, verhitten in een gasstroom en thermische ontleding. Men heeft al heel lang stoffen bereid, door ontleden van een gas aan de wand van een verhitte buis; voor de bereiding van enkele metalen Ti, Zr, Hf, Th en V heeft men met succes een variatie van deze methode toegepast, door inplaats van de hete buiswand een in de buis uitgespannen verhitte draad te gebruiken, waardoor men verontreiniging door contact met de wand van het vat geheel vermijdt⁴¹⁾.

De chromatographie speelt in de anorganische chemie een uiterst ondergeschikte rol, alleen het gebruik van ionenuitwisselaars zou misschien als geheel nieuw te beschouwen zijn. In de technische scheikunde zou de „flotation” genoemd mogen worden, hoewel er verschil van mening kan zijn of dit nog wel een chemisch proces genoemd mag worden. Nog onduidelijker is dit voor de atoomsplitsing; wie voor het eerst een splitsingsoven van nabij ziet, waarin een proces verloopt, dat men als een soort fermentatie zou kunnen beschouwen, heeft niet de indruk in een chemisch laboratorium te zijn; zelfs als men met bewondering toeziet, hoe alle bekende chemische bewerkingen van de splitsingsproducten op ingenieuze wijze op afstand en soms met onzichtbare hoeveelheden, worden uitgevoerd, moet men toch erkennen dat hierbij essentieel nieuwe werkwijzen eigenlijk niet te pas komen.

Zo blijft dan misschien als enige, zoal niet nieuwe, dan toch sinds 1900 geperfectioneerde methode over, het werken in een zeer hoog vacuum, dat in de plaats gekomen is van het werken in het „inerte” gas, dat gewoonlijk blijkt niet zo heel inert te zijn. In dit hoge vacuum komen sommige nieuwe materialen tot hun recht. Reeds zijn kroesjes van tantaal en wolfram, als concurrenten van het graphiet, in de handel; tot zeer hoge temperaturen kunnen deze worden gebruikt, echter alleen voor de zeer weinige stoffen waarmee ze niet reageren. Kroezen en andere apparaten gemaakt van compacte, gesmolten oxyden, als MgO , Al_2O_3 en ZrO_2 , behoren niet meer tot de onmogelijkheden, daar deze oxyden in het groot gesmolten worden in elektrische boogovens, die bestaan uit het te smelten materiaal zelve, dat van buiten gekoeld wordt; ook borium, boriumcarbide en andere zeer hoog smeltende carbiden en nitriden kunnen tot een compacte massa van de gewenste vorm verwerkt worden, maar ook hier weer zijn er maar weinig stoffen, die niet met deze materialen reageren.

Nog hoor ik van een van mijn leermeesters, na een referaat van een onderzoek, waarbij geen reageer-

buizen, kolven en erlenmeyers te pas gekomen waren, vragen of dat nu nog wel chemie is. Misschien is een groot deel van de scheikunde deze naam niet meer waard, nu in ieder goed ingericht laboratorium de fysische instrumenten vaak een heel wat meer opvallende plaats innemen dan de chemische. Fysische methodes hebben zich overal ingedrongen; een anorganisch laboratorium dat zichzelf enigszins respecteert kan het al evenmin doen zonder röntgeninstallatie als een bioloog zijn microscoop kan missen; de analyse is zo ver gegaan, dat er apparaten gebouwd zijn, waarin men maar een kleine hoeveelheid van een alliage hoeft te doen, om na enkele minuten een volledige analysetabel op de telmachine te zien verschijnen.

Toch is er nog geen gevaar dat het „vak”, het handwerk, ten dode is opgeschreven: het routine-werk en het onderzoek van de eigenschappen moge een sterk fysische inslag gekregen hebben, of zelfs geheel zijn gemechaniseerd, bij de bereiding en de analyse van nieuwe verbindingen is het oude handwerk nog even gezond als 50 jaar geleden.

Waarlijk imposant is sinds de oprichting der Nederlandse Chemische Vereniging de vooruitgang van de technische mogelijkheden, en niet minder de daardoor verkregen feitenkennis. Wij geloven ook zo veel meer te begrijpen van 50 jaar geleden; laat ons hopen dat in de volgende halve eeuw zal blijken, dat wij werkelijk aan dieper inzicht gewonnen hebben.

- 1) *Werner, A.*, Neuere Anschauungen auf den Gebiete der Anorganischen Chemie Braunschweig. Dritte Auflage 1913.
- 2) *Moseley, H. G. J.*, Phil. Mag. [6], 26, 1024 (1913), en [6], 27, 703 (1914).
- 3) *Broek, A. van den*, Physik. Z. 14, 32 (1913).
- 4) *O.a. Coster, D.*, Chem. Weekblad 20, 122 (1923).
- 5) *Noddack, W., Tacke, J.*, Naturwissenschaften 13, 567 (1925).
- 6) *Winkler, C.*, Ber. 19, 210 (1886).
- 7) *Kossel, W.*, Ann. Physik 49, 229 (1916).
- 8) *Lewis, G. N.*, J. Am. Chem. Soc. 38, 762 (1916).
- 9) Zie voor overzicht *Oberholzer, P.*, Das technische Eisen. Zweite Aufl. Berlin 1925, p. 9.
- 10) *Warren, B. E.*, J. Chem. Phys. 2, 551 (1934).
- 11) *Ehrlich, P.*, Z. Elektrochem. 45, 362 (1939); Z. anorg. Chem. 247, 53 (1941).
- 12) *Zintl, E., Croatto, U.*, Z. anorg. Chem. 242, 79 (1939).
- 13) *Zintl, E., Morawietz, W.*, Z. anorg. Chem. 240, 145 (1939).
- 14) *Bradley, A. J.*, Phil. Mag. 49, 1225 (1925).
- 15) *Stenfort Kroese, H. A.*, private communication, Leiden.
- 16) *Hurch, D. T.*, An introduction to the chemistry of hydrides, New York and London, 1952.
- 17) *Bragg, W., Zachariasen, W. H.*, Z. Krist. 72, 518 (1930).
- 18) *Juza, R., Hund, F.*, Z. anorg. Chem. 257, 1, 13 (1948).
- 19) *Simons, J. H.*, Fluorine Chemistry, Vol. I, New York, 1950.
- 20) *Hieber, W.*, Die Chemie 55, 7 (1942); Fiat Rev. German. Sci. 1939—1946. Inorg. Chem. Pt II, 1948, 108.
- 21) *Mond, L., Langer, C., Quincke, F.*, Chem. News 62, 97 (1890); J. Chem. Soc. 57, 749 (1890).
- 22) *Schützenberger, P.*, Ann. chim. phys. [4], 21, 351 (1870); *Schützenberger, P., Fontaine, C.*, Bull. soc. chim. France [2], 18, 154 (1872).
- 23) *Pauling, L.*, The nature of the chemical bond, second edition 1945.
- 24) *Dickinson, R. G.*, J. Am. Chem. Soc. 44, 2404 (1922).
- 25) *Hoard, J. L., Nordsieck, H. H.*, J. Am. Chem. Soc. 61, 2853 (1939).
- 26) *Deasy, C. L.*, J. Am. Chem. Soc. 67, 152 (1945).
- 27) *Irvine Jr., J. W., Wilkinson, G.*, Science 113, 742 (1951).
- 28) *Powell, H. M.*, J. Chem. Soc. 1948, 61.
- 29) *Villard, P.*, Compt. rend. 123, 377 (1896).
- 30) *Nikitin, B. A.*, Compt. Rend. Acad. Sci. U.R.S.S. 29, 571 (1940).

- ³¹⁾ *Schleede, A., Wellmann, M.*, Z. physik. Chem. **318**, 1 (1932).
- ³²⁾ *Rüdorff, W.*, Z. anorg. Chem. **245**, 383 (1941).
- ³³⁾ *Rengade, E.*, Bull. soc. chim. France [4], **5**, 994 (1909).
- ³⁴⁾ *Biltz, W., Köchner, A.*, Z. anorg. Chem. **238**, 81 (1938).
- ³⁵⁾ *Casselmann, W. T.*, Ann. **83**, 257 (1852).
- ³⁶⁾ Zie o.a. *Groeneveld, W. L.*, Proefschrift, Leiden, 1953.
- ³⁷⁾ *Finbak, C.*, Avhandl. Norske Videnskaps-Akad. Oslo I. Mat. Naturv. Kl. **1944**, no. 6, 27 pp.
- ³⁸⁾ *Arlman, E. J.*, Rec. trav. chim. **56**, 919 (1937).
- ³⁹⁾ Zie o.a. *Banks, W. H.*, Trans. Faraday Soc. **33**, 215 (1937).
- ⁴⁰⁾ *Frenkel, Y. J.*, J. Phys. (U.S.S.R.) **5**, 31 (1941).
- ⁴¹⁾ *Arkel, A. E. van*, Metallwirtschaft **13**, 405 (1934).