



ELKE EKSEMPLAAR MAG ONDER
GEEN OMSTANDIGHEDE UIT DIE
BIBLIOTEEK VERWYDER WORD NIE

UOVS-SASOL-BIBLIOTEEK 0109942



11109875560122000019

DIE KRISTALSTRUKTUUR VAN
1,2-BIS (2-METIELPIRIDINIUM) ETAANTETRASIANONIKKELLAAT (II)
EN
DIE KINETIKA VAN DIE BEREIDING VAN
VERWANTE KWATERNÈRE AMMONIUMSOUTE

Verhandeling voorgelê ter vervulling
van die vereistes
vir die graad

MAGISTER SCIENTIAE

in die

DEPARTEMENT CHEMIE,
FAKULTEIT NATUURWETENSKAPPE

aan die

UNIVERSITEIT VAN DIE ORANJE-VRYSTAAT
BLOEMFONTEIN

deur

GABRIËL FREDERIK STEFANUS WESSELS

Studieleier: J. G. Leipoldt

Desember 1969.

HIERDIE EKSEMPLAAR MAG ONDER
GEEN OMSTANDIGHED E UT T DIE
BIBLIOTEEK VERWYDER WORD NIE

Universiteit van die Oranje-Vrystaat
BLOEMFONTEIN

- 3-4-1970 *Wes*

KLAS N: *506.6205*

No. _____

109942

BIBLIOTEEK

AAN MY OUIERS

INHOUDSOPGAWE.

	<u>Bladsy</u>
INLEIDING.	1
<u>HOOFSTUK I.</u>	
1.1 Bindingseienskappe van die sianiedgroep.....	3
1.2 Die aard van die nikkelsianiedioon.....	9
1.3 Komplekse sianiedverbindinge van nikkelsianied.....	12
1.4 Die koördinasiegetal 4	16
<u>HOOFSTUK II.</u>	
2.1 Die Fourierfunksie.....	19
2.2 Die Pattersonfunksie.....	22
<u>HOOFSTUK III.</u>	
3.1 Die bereiding en analise van 1,2-bis(2-metiel- piridinium)etaantetrasianonikkellaat(II).....	25
3.2 Bepaling van die selafmetings en die ruimte- groep.....	26
3.3 Intensiteitsopnames.....	26
3.4 Bepaling van die struktuur.....	28
3.5 Beskrywing.....	38
3.6 Bespreking.....	40
<u>HOOFSTUK IV.</u>	
4.1 Inleiding.....	50
4.2 Uitbreiding van die teorie van Frost en Schwemer vir twee opeenvolgende kompeterende tweede orde reaksies.....	53
4.3 Verandering van die konsentrasie van mono-gekwa- terneerde sout met die tyd.....	62
4.4 Eksperimenteel.....	63

Bladsy

4.5 Resultate.....	67
4.6 Bespreking.....	76

BIBLIOGRAFIE.

--oOo--

INLEIDING.

Verskeie pogings is al aangewend om die bindingsgeaardheid van die sianiedgroep in komplekse sianiedverbindings te bepaal met behulp van spektrofotometriese metodes. Alhoewel die verskeie metodes al dikwels teenstrydige resultate gelewer het, het dit getoon dat die metaal-koolstof binding vir sommige komplekse sianiede in 'n mindere of meerdere mate 'n dubbelbindingskarakter het. As gevolg van 'n tekort aan akkurate interatoomafstande, kon hierdie π -bindingskarakter egter nog nie bevestig word nie. Die bindingsgeaardheid van die sianiedgroep bepaal tot 'n groot mate die aard van die ladingsverspreiding oor so 'n komplekse ioon, terwyl die ruimtelike rangskikking van die ione ten opsigte van mekaar weer afhanglik is van die ladingsverspreiding oor die ioon. Dit is dus duidelik dat die bindingsafstande tesame met die rangskikking van die ione ten opsigte van mekaar van belang is by die bepaling van die bindingsgeaardheid van die komplekse sianiedione.

Die divalente kwaternêre ammoniumsoute van nikkelsianied leen hulle uitstekend vir die bestudering van die rangskikking van die katione ten opsigte van die anione, aangesien die twee positiewe ladings van die kation van mekaar geskei is oor 'n betreklike groot afstand, maar nie onafhanklik van mekaar is soos in die geval van monovalente ione nie. Dit is dus duidelik dat die afstand tussen die positiewe ladings en sekere steriese effekte, soos afskerming van die positief gelaaide stikstofatoom, tot 'n groot mate die rangskikking van die ione ten opsigte van mekaar sal bepaal. Alhoewel 'n groot

aantal van hierdie tipe divalente kwaternêre ammoniumsoute al berei is, is die kinetika van hul vorming egter nog nie ondersoek nie. Die strukture van die komplekse sianiede N,N' -dimetiel-4,4'-dipiridiniumtetrasianonikkellaat(II) ($C_{16}H_{14}N_6Ni$) en 1,2-bis(N-metiel-4-piridinium)etileentetrasianonikkellaat(II) ($C_{18}H_{16}N_6Ni$) is onlangs volledig opgeklaar met behulp van X-strale. Om aan te sluit by hierdie tipe komplekse, behels hierdie verhandeling die struktuuropklaring van 'n soortgelyke tipe nikkelsianiedkompleks 1,2-bis(2-metielpiridinium)etaantetrasianonikkellaat(II) ($C_{18}H_{24}N_6Ni$) met behulp van X-strale, en die ondersoek van die reaksiekinetika van verwante kwaternêre ammoniumsoute. Die verbindings $C_{18}H_{24}N_6Ni$, $C_{16}H_{14}N_6Ni$ en $C_{18}H_{16}N_6Ni$ is verwant aan mekaar deurdat elkeen 'n divalente organiese kation besit. Die afstande tussen die positiewe ladings op die verskillende katione verskil egter betreklik baie en is onderskeidelik ongeveer 4, 7 en 9 Å.

HCOFSTUK I.

1.1 BINDINGSEIENSKAPPE VAN DIE SIANIEDGROEP.

Die sianiedgroep het die sterkste σ -bindende eienskappe van die drie isoelektroniese groepe, naamlik CN^- , CO en NO^+ . Dit is in ooreenstemming met die feit dat die sianiedgroep die sterkste basis van hierdie drie groepe is. Die neiging van die CN^- groep om 'n sterker σ -binding te vorm as die CO en NO^+ groepe, word miskien die beste weerspieël in die feit dat die sianiedsoute van die alkali- en alkali-aardmetale algemeen bekend is, terwyl die ooreenstemmende nitrosiele en karboniele 'n lae chemiese stabiliteit besit, met onsekere samestellings en onbekende strukture. Die sianiedkomplekse van oorgangsmetale met oksidasietoestande +2 en +3 is dan ook algemeen bekend, terwyl die analoë verbindings van karboniele en nitrosiele min voorkom, behalwe waar geskikte σ -bindende ligande ook deelneem.

Ligande met sterk σ -bindende eienskappe stabiliseer normaalweg nie komplekse waar die metaalatom in 'n lae oksidasietoestand verkeer nie, tensy die ligande geredelik van die metaal d_{π} -elektrone kan ontvang. Aangesien die sianiedgroep die vermoë het om metale in die lae oksidasietoestand te stabiliseer, is dit 'n chemiese getuigenis dat die metaal-koolstofbinding 'n mate van π -bindingskarakter besit. Hierdie $d_{\pi}-p_{\pi}$ binding word verkry by die meeste oorgangsmetaal-sianiedkomplekse waar die metaal in 'n lae oksidasietoestand verkeer. So is dit byvoorbeeld opmerklik dat die infrarooi absorpsiefrekwensie van die koolstof-stikstofvibrasie afneem as die ok-

sidasiestoestand van die sentrale metaalatoom verlaag word. Dit dui daarop dat die bindingsgetal van die C-N binding verlaag word, dit wil sê die π -bindingskarakter van die metaal-koolstofbinding neem toe. Die ligand-metaal σ -binding veroorsaak dat die donor-atoom meer elektropositief raak en derhalwe meer ontvanklik is vir terug-donasie van die metaal se d_{π} -elektrone, op voorwaarde dat die ligand orbitale beskikbaar is. Die terug-donasie van d_{π} -elektrone het tot gevolg dat die negatiewe lading op die metaalatoom verminder. Die aard van die metaal-koolstof en koolstof-stikstof bindings kan bestudeer word met behulp van die ooreenstemmende bindingskragkonstantes, naamlik k_{M-C} en k_{C-N} . Hierdie konstantes is egter onakkuraat waar inligting aangaande die hoeveelheid en sterkte van die ligand-metaal σ -binding ontbreek, en waar belangrike wisselwerkings buite rekening gelaat is; byvoorbeeld die waarde van k_{M-C} vir die $Cr(CN)_6^{3-}$ ioon is bereken vanaf die verkeerde waarde van die Cr-C vibrasiefrekwensie.¹ Nogtans is dit duidelik dat d^{10} -komplekse laer k_{M-C} en hoër k_{C-N} waardes het as komplekse met minder d-elektrone. Hierdie verskynsel is moontlik toe te skryf aan die geringe π -bindingskarakter wat vir d^{10} -komplekse verkry word.² In die eenvoudige sianiede word h hoër k_{C-N} waarde verkry as in die sianiedkomplekse, wat h aanduiding mag wees van h mate van metaal-ligand π -binding. Die metaal-koolstof σ -binding neig om die k_{C-N} waarde te verhoog deur negatiewe lading vanaf die koolstofatoom te trek na die metaalatoom, terwyl die $d_{\pi}-p_{\pi}$ binding die k_{C-N} waarde verminder.

Die vermoë van die CN^- ioon om komplekse met die oorgangs

metale in h lae oksidasietoestand te stabiliseer, word byvoorbeeld getoon in die gesubstitueerde kompleks $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ waar nikkell in die oksidasietoestand (0) verkeer. Hierdie komplekse is egter in die algemeen baie minder stabiel as die ooreenstemmende karboniel- en nitrosielkomplekse, aangesien die CO en NO^+ groepe sterker π -binding vorm met metale. Hierdie neiging kan toegeskryf word aan die feit dat die CO en NO^+ groepe laer buitenste ladings dra en dus beter π -akseptors is as die CN^- groep.

Die CN^- groep besit nie in die algemeen die vermoë om metale in h hoë oksidasietoestand te stabiliseer nie. Die enigste uitsondering is die agt-gekoördineerde komplekse van W(V), W(IV), Mo(V), Mo(IV), Re(V) en Re(IV) waar die metale in die d^1 of d^2 elektroniese toestand verkeer. Die stabiliteit van hierdie komplekse kan egter eerder toegeskryf word aan die spesiale stereochemiese rangskikking van die ligande om die metaalatome. In hierdie sianiede is die ander teenwoordige ligande goeie σ -bindende groepe. Die stabiliteit van die komplekse ione $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ en $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ kan byvoorbeeld nie toegeskryf word aan π -bindingsvorming nie, aangesien die 4 d elektrone te min is. Hierdie komplekse besit moontlik agt σ -bindings met h mate van ioniese karakter. Behalwe vir die aantal ongesubstitueerde sianiedkomplekse wat bekend is, is ook h aantal gesubstitueerde sianiedkomplekse met die metaal in h hoë oksidasietoestand bekend.

Die CN^- groep kan op vier wyses gebonde wees, naamlik:

- (a) geen kovalente verbinding — ioniese sianiede;
- (b) kovalent verbind aan die koolstofatoom — normale sianiede;

- (c) kovalent verbind aan die stikstofatoom — isosianiede en
- (d) kovalent verbind aan die koolstof-, sowel as aan die stikstofatoom — brugsianiede.

Die C-N bindingsafstand varieer effens vir die vier klasse. ³ Uit die meer akkurate kristalstrukture is 'n waarde van ongeveer 1.16 Å gevind vir die C-N afstand vir ioniese sianiedverbindinge. Geen gasfase waarde is bekend nie, aangesien die loon nie in die gasfase bestaan nie. Volgens die bepaling van die C-N bindingsafstand van 'n aantal molekule (bv. HCN en ClCN) in die gasfase, is die gemiddelde waarde vir hierdie binding ongeveer 1.158 ± 0.002 Å in die normale sianiede. Dit is gevind dat die isosianiede 'n effens langer C-N bindingsafstand het (1.166 Å), maar slegs 'n enkele bepaling van hierdie afstand is bekend. By die brugsianiede is 'n heelwat korter C-N bindingsafstand van 1.13 Å verkry, terwyl by die brugsianiede van oorgangsmetaalverbindinge geen verkorting in die C-N afstand waargeneem is nie.

Die sianiedgroep kan in molekulêre orbitaalsimbole beskryf word as $KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p)^2(\pi 2p)^4$. Die koolstof- en stikstofatome is dus aanmekaar gebind deur een σ - en twee π -bindings. Dit kan dus beskou word dat die σ alleen-paar elektrone van die koolstof- en stikstofatome in die sp -verbaseringstoestand is en geprojekteer is langs die C-N as. Een of altwee van hierdie elektronepare kan oorvleuel met geskikte metaalorbitale om 'n normale σ -binding te gee. Hiervolgens sou verwag word dat die groepe $R-C\equiv N$, $R-N\equiv C$ en $R-C=N-R$ almal liniêr sal wees. Enige noemenswaardige afwyking van die li-

niêre rangskikking dui op 'n ongewone effek. By die kovalente sianiede in die gas en kristalfase word byvoorbeeld klein afwykings van $0-5^\circ$ vanaf die liniêre geometrie waargeneem, wat moontlik toegeskryf kan word aan intermolekulêre afstoting. Hirshfeld⁴ bespreek 'n aantal voorbeelde (nie noodwendig van CN-groepe nie) waar afwyking vanaf die liniêre geometrie verkry word, en hy beweer dat die afwyking moontlik impliseer dat naasliggende σ -bindings nie liniêre bindings vorm nie, dit wil sê hierdie bindings is gebuig op soortgelyke wyse as in siklopropaan. Alhoewel hierdie moontlike redes aangevoer word om die afwyking van 'n liniêre rangskikking te verklaar, is te min inligting beskikbaar om tot 'n definitiewe gevolgtrekking te kom.

Die sianiede van die elemente in die eerste drie groepe van die periodieke tabel, tesame met ammoniumsianied en sy organiese derivate, kan geklassifiseer word as ioniese sianiede. Dit is egter nie moontlik om 'n skerp verdelingslyn te trek tussen ionies en kovalente binding in kristalle nie, derhalwe is dit miskien gerieflik om sianiede te klassifiseer as kovalent. Wanneer daar een of twee katione as naaste bure is, en as ionies wanneer daar vier of meer katione as naaste bure is. Tot dusver is nog geen eksperimentele resultate beskikbaar om voor te stel dat die C-N bindingsafstand verskil in die ioniese en kovalente sianiede nie. Die ioniese sianiede kan verdeel word in drie klasse, na aanleiding van die mate van vrye rotasie van die CN-groep.

(1) Morris het die kristalradius van 'n vry-roterende sferiese sianiedgroep bepaal as 1.92 \AA .⁵ By kamertemperatuur

kom dit voor asof NaCN, KCN en RbCN die NaCl-struktuur het, en CsCN en TlCN die CsCl-struktuur. Die alternatiewe verklarings wat voorgestel is, was algehele vrye rotasie óf willekeurige oriëntasie langs enige van die [111]-asse. Die resultate wat verkry is, was baie onseker; Lely, Wilson en Bijvoet ⁶ het verklaar dat die CN-groep in NaCN nagenoeg isotropies roteer en dat die Na verplaas is langs die [100]-as. Siegel ⁷ kon nie onderskei tussen sferiese rotasie en verplasing langs die [111]-as nie. Alhoewel Elliot en Hastings ⁸ voorkeur gegee het aan 'n sferiese model, en Sequeira ⁹ hul resultaat in twyfel getrek het, kon hyself nie tussen die alternatiewe besluit nie. Mathieu ¹⁰ was ook onbeslis met gegevens verkry vanaf Raman-spektroskopie. Die beste getuienis word verskaf deur Messer en Ziegler ¹¹ vanaf hul warmtekapasiteitresultate wat verkry is vir NaCN en KCN. Hulle het verklaar dat vrye rotasie nie kan plaasvind nie, aangesien die warmtekapasiteit as gevolg van rotasie groter was as die gas-konstant R, wat impliseer dat die rotasie of vibrasie begrens is.

(2) Die grootte van 'n liniêr-roterende CN-groep is nagenoeg 'n ellipsoïed met 'n polêre radius 2.15 \AA en 'n ekwatoriale radius 1.78 \AA . ¹² Sianiedgroepe van hierdie tipe word waargeneem by die strukture van NaCN, KCN, RbCN en CsCN by temperature laer as kamertemperatuur. Die CN-groepe is nagenoeg parallel aan mekaar geleë, en is gerangskik langs die [100]-, [110]- of [111]-rigtings.

(3) Weens 'n tekort aan inligting, is die vorm van 'n CN-groep met 'n geheel en al vaste rangskikking nie bekend nie. 'n Voor-

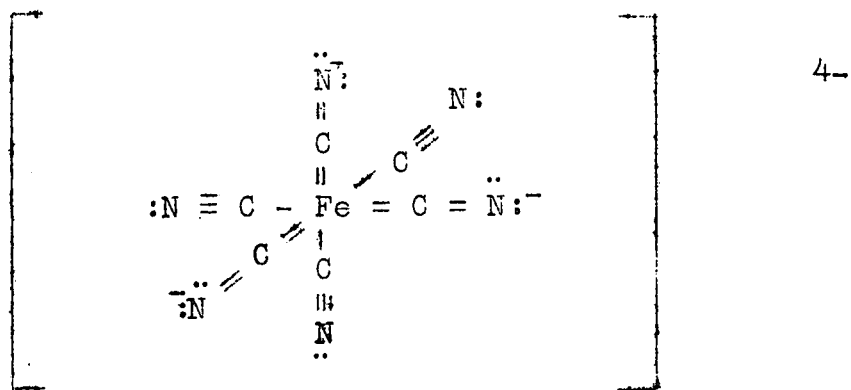
beeld van hierdie tipe sianiede is die ioniese verbinding LiCN .¹³ Die Li-atoom is tetrahedries omring deur een koolstofatoom en drie stikstofatome. Hierdie tetrahedriese rangskikking wyk af van die normale tetrahedriese rangskikking, en is meer stabiel. Die Li-C sowel as een van die Li-N bindings is nagenoeg normale kovalente bindings. Hierdie Li-N binding toon 'n relatief klein afwyking vanaf 'n liniêre geometrie. Die ander twee Li-N bindings is meer ionies van karakter. Volgens die tweedimensionele Fourierfunksie is die grootste ladingsdigtheid op die N-atoom geleë. Dit is in ooreenstemming met die feit dat die N-atoom die mees elektronegatiwiteit atoom is. Die C-N bindingsafstand is bepaal as 1.14 \AA .

1.2 DIE AARD VAN DIE NIKKELSIANIEDIOON.

Die elektroneutraliteitsteorie bepaal dat die struktuur van 'n stabiele kompleks sodanig is dat elke atoom slegs 'n klein elektriese lading besit wat na nul streef, dit wil sê, die lading variëer in die gebied +1 tot -1. Die karakter van die metaal-koolstof binding kan afgelei word deur hierdie teorie toe te pas op die oorgangsmetaal-sianiedkomplekse soos byvoorbeeld $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$. Die metaalatom kan nie deur suiwer σ -bindings gebonde wees aan die ses sianiedgroepe nie, aangesien daar dan 'n lading van -4 op die metaalatom sal wees, terwyl metale soos Fe en Ni neig om 'n positiewe lading aan te neem. Aangesien die CN-groep elektronegatief is, moet die metaal-koolstof binding 'n mate van ioniese karakter besit. Hierdie elektronese karakter kan 'n gedeelte van die negatiewe lading van die metaalatom verwyder, maar dit is te betwyfel of dit alleen genoeg is om die negatiewe lading heeltemal te verwyder, aan-

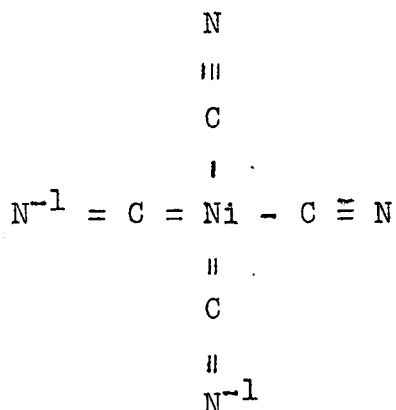
gesien die verskil in elektronegatiwiteit tussen die metaal- en koolstofatome op h ioniese karakter van slegs ongeveer 10% tot 20% dui. As die CN-groep beskou word as h elektroneakseptor in die kompleks, kan die bindings resoneer tussen die volgende moontlikhede: (a) $M(CN)^-$; (b) $\bar{M}:C::N:$ en (c) $M::C::\ddot{N}:^-$. (a) Is die voorstelling vir h elektrostatiese lading, (b) vir h σ -binding en (c) vir h π -binding met die gebruik van nog h 3d-orbitaal en sy paar elektrone. (a) en (c) Plaas h negatiewe lading op die CN-groep, terwyl (b) die groep neutraal laat. Deur resonans van hierdie drie voorstellings kan die metaalatom elektries neutraal verkry word met die lading verdeel tussen die sianiedgroepe. Die mate van π -bindingskarakter kan gevind word vanaf die metaal-koolstof bindingsafstand.

Pauling ¹⁴ het die struktuur van $Fe(CN)_6^{4-}$ as volg voorgestel deur aan te neem dat die metaal-koolstof binding h 50% π -bindingskarakter besit:



Hiervolgens gebruik die Fe-atoom al sy beskikbare d-elektrone vir die vorming van π -binding. Deur h gelyke resonans tussen die ekwivalente strukture, verkry elke stikstofatoom h lading van $-\frac{1}{2}$ en die Fe-atoom h effektiewe lading van -1. Die ioniese karakter kan verder bydra om die negatiewe lading

na die stikstofatoom oor te dra om sodoende die effektiewe lading op die Fe-atoom neutraal of selfs positief te maak. Die struktuur van $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ kan op dieselfde wyse voorgestel word deur gebruik te maak van gedeeltelike π -binding en ioniese karakter. Die $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -ioon kan as volg voorgestel word deur 'n dubbelbindingskarakter van 50% aan te neem:



Deur 'n gelyke resonans tussen die ekwivalente strukture word 'n effektiewe lading van $-\frac{1}{2}$ op elke stikstofatoom verkry, terwyl die Ni-atoom elektries neutraal is. So 'n voorstelling sal in ooreenstemming met die prinsiep van elektroneutraliteit wees. Vanaf die verskil in elektronegatiwiteit tussen die Ni en koolstofatome is dit egter duidelik dat die ioniese karakter nie verontagsaam kan word nie.

Aangesien daar tot dusver nog betreklik min akkurate gegewens omtrent die lengtes van die metaal-koolstof en koolstof-stikstof bindings is, is geen poging nog aangewend om die aard van die bindings in terme van die bindingslengtes te bepaal nie. Dit is egter duidelik dat die bindingslengtes tesame met die rangskikking van die katione ten opsigte van die komplekse sianiedione belangrike informasie kan verskaf omtrent

die aard van die metaal-ligand binding.

1.3 KOMPLEKSE SIANIEDVERBINDINGS VAN NIKKEL.

$\text{Ni}(\text{CN})_2$ is die enigste bekende eenvoudige sianiedverbinding van nikkell. Volgens Chadwick en Sharpe ¹⁵ is dit egter moontlik dat die sianiedverbinding NiCN gevorm word as sure reageer met 'n wateroplossing van die sianiedkompleks $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$. Daar is egter nie genoegsaam analitiese gegewens bekend om die vorming van hierdie sianiedverbinding te bewys nie, aangesien $\text{Ni}(\text{I})$ -sianied in lug oksideer na $\text{Ni}(\text{II})$ -sianied. Nikkel(II)-sianied word verkry deur die reaksie van nikkell(II)-soute met sianiedione in 'n waterige oplossing, of deur die reaksie van nikkellione met $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -ione. Hume en Kolthoff ¹⁶ het die struktuur van $\text{Ni}(\text{II})$ -sianiede voorgestel as $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ as gevolg van die teenwoordigheid van twee tipes nikkellatome in die sianiedpresipitaat, wat vasgestel is met behulp van die spoorder metode. ¹⁷ Hierdie formule is egter in werklikheid van toepassing op die hidraat $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Die molêre paramagnetiese susseptibiliteit van gehidrateerde $\text{Ni}(\text{CN})_2$ is slegs ongeveer die helfte van die waarde van ioniese nikkellverbindings. ¹⁴ Dit dui ook daarop dat die helfte van die nikkellatome voorkom as planêre $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -ione (d.w.s. diamagneties) en die ander helfte as tetrahedriese $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ -ione of oktahedriese $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -ione. 'n Hele aantal klatrate van die vorm $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3\text{X}$, waar $\text{X} =$ water, benseen, anilien ens., is bekend. ^{18,19,20} Die struktuur van die benseenverbinding is ondersoek met behulp van X-strale en spektroskopiese metodes. Weereens is gevind dat daar twee tipes Ni -atome teenwoordig is. Een van

die Ni-atome is gebonde aan vier koolstofatome terwyl die ander Ni-atoom omring is deur vier stikstofatome (van sianied-groepe) en twee NH_3 -groepe om h effens verwronge oktahedriese rangskikking te verkry. Die twee tipes Ni-atome kom alternatief voor, en die openings in die struktuur word gebruik om die benseenmolekule te huisves. Daar bestaan redelik aanneembare argumente dat die watermolekule of benseenmolekule vasgevang is, eerder as om kovalent verbind te wees aan die nikkell. ²¹ Soortgelyke klatrate is verkry van die metaal-ammiensianonikkellate $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CN})_4]$ en $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{CN})_4]$.²² Beide die ammiene ²³ en ammienshidrate ^{24,25} van nikkelsianied is bekend.

Komplekse sianiede van nikkell is bekend waar die metaal in die 0, +1 en +2 oksidasietoestande is. Die kompleks $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (waar Ni in die nulvalente toestand is) word verkry deur die reduksie van $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ met kaliummetaal in vloeibare ammoniak. ²⁶ Alhoewel geen struktuur-ondersoek uitgevoer is nie, word algemeen aanvaar dat die $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ -ioon h tetrahedriese konfigurasie het. Ander bekende komplekse waar nikkell in die oksidasietoestand (0) verkeer, is die geel sout $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{CO})_2]$ ²⁷ en die nitrosielkompleks $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]$. ^{28,29}

Die kompleks $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ (waar nikkell in die +1 oksidasietoestand verkeer) word gevorm deur die reduksie van $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ deur kaliumamalgaam in h waterige oplossing. ³⁰ Die struktuur van hierdie verbinding is egter nog nie bekend nie. X-Straal gegewens het daarop gedui dat $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ h brugstruktuur het, ³¹ terwyl onlangse infrarooi gegewens daar-

op dui dat die $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ -ioon planêr is met n nikkel-nikkel binding. ²⁸ Ander bekende komplekse sianiedverbindings van Ni(I) is $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6(\text{CO})_2]$ en n verbinding wat volgens infrarooi gegewens geformuleer is as $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6\text{C}_2\text{H}_2]$. Die kompleks $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6(\text{CO})_2]$ het n onbekende struktuur, en dit word verkry deur die reaksie van koolstofmonoksied met $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ in vloeibare ammoniak. ²⁷ Die kompleks $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6\text{C}_2\text{H}_2]$ word verkry deur die reaksie van asetileen met $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$. ³² n Verdere nikkel(I)-kompleks waarvan die bestaan bekend is, is die ioon $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-}$. Die konfigurasie van hierdie ioon is egter onbekend. Dit kan egter tetrahedries of planêr wees, alhoewel die planêre vorm aanvaar word aangesien die nikkel in die d^9 elektroniese toestand is. ^{33,2}

In die +2 oksidasietoestand is die komplekse sianiedione $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ en $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ die mees bekende ione. Dit word gevorm deur die eenvoudige sianied met algemene formule $\text{M}(\text{CN})_2$ in n oplossing van sianiedione op te los. Die ione is diamagneties en planêr terwyl hul ooreenstemmende soute gewoonlik isomorf is. ^{34,35} Hierdie komplekse van Ni(II), Pt(II) en Pd(II) met algemene formule $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ is die mees stabiele sianiedkomplekse wat bekend is, soos byvoorbeeld die komplekse $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Ni}$ en $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Ni}$ waarvan die strukture onlangs opgeklar is. ^{34,35} Alhoewel geen vaste stowwe geïsoleer is nie, het Samael in 1943 vanaf spektrofotometriese gegewens voorgestel dat die ioon $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ gevorm word deur die reaksie van $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ en KCN in n waterige oplossing. ³⁶ Steun vir die bestaan van die ioon $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ is gevind in die bepaling van die vormingskonstantes van $[\text{Ni}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ en

$[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ in oplossings van $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ in 'n oormaat van sianiedione. ³⁷ Getuienis is ook verkry vir die bestaan van die kompleks $[\text{Ni}(\text{CN})_5\text{Cl}]^{4-}$. In 'n meer onlangse studie van die sisteem $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} - \text{CN}^- - \text{H}_2\text{O}$ is geen bewyse gevind vir die vorming van $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ nie, en is verklaar dat die gevormde ionsoort in werklikheid $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ is. ^{38,39} Bewyse kon ook nie gevind word vir die bestaan van die $[\text{Ni}(\text{CN})_5\text{F}]^{4-}$ -ioon in 'n oplossing van $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ en KF nie, maar jodied en tiosianaat vorm wel komplekse van die tipe $[\text{Ni}(\text{CN})_4\text{X}]^{3-}$. 'n Verdere bekende komplekse sianiedioon van Ni(II) is die $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ -ioon. Die kaliumsout is by 'n lae temperatuur geïsoleer en is betreklik onstabiel. ⁴⁰ Die sout $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)] [\text{Ni}(\text{CN})_5]$ is egter meer stabiel. ⁴¹ Hierdie verbinding se struktuur is onlangs bepaal met behulp van X-straaldiffraksie. ⁴² Die struktuur bestaan uit twee onafhanklike $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ -ione in die vaste toestand. Die een ioon het 'n vierkantig-piramidale konfigurasie en die ander een 'n vervormde trigonale bipyramidale konfigurasie. Hierdie is die enigste bekende voorbeeld waar daar twee verskillende vyf-gekoördineerde rangskikkings in die vaste toestand bestaan vir dieselfde komplekse metaalioon.

Die kristalstruktuur van twee nikkelsianiedkomplekse, naamlik $\text{CaNi}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{BaNi}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, is onlangs bepaal. ^{43,44} Die gemiddelde Ni-C bindingsafstand is 1.86 Å en die gemiddelde C-N afstand 1.148 Å vir die geval van $\text{CaNi}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die Ca^{2+} -ione is agtvoudig gekoördineer deur ses suurstowwe van die watermolekule en twee stikstofatome van die tetrasianonikkellaat(II)-ione. Die Ba^{2+} -ione in die geval van $\text{BaNi}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

is tienvoudig gekoördineer deur ses suurstofatome en vier stikstofatome. Die gemiddelde Ni-C bindingsafstand is 1.86 Å en die gemiddelde C-N afstand is 1.15 Å, of as gekorrigeer word vir termiese vibrasie, 1.16 Å. Die Ca²⁺-ioon het dus twee stikstofatome as naaste bure, teenoor die vier stikstofatome van die Ba²⁺-ioon. Dit kan toegeskryf word aan die verskil in die koördinasievermoë van die Ca²⁺- en Ba²⁺-ione. Uit die strukture van Na₂Ni(CN)₄·3H₂O, BaNi(CN)₄·4H₂O en CaNi(CN)₄·5H₂O blyk dit dat al vier stikstof-katfoon afstande (vir die vier sianiedgroepe van dieselfde anioon) naastenby dieselfde is. Die katfoon kom in geen geval ook naby die Ni-atoom nie. Dit toon dus dat 'n betreklik-eweredige verspreiding van die lading oor al vier stikstofatome (van dieselfde anioon) verkry word, wat in ooreenstemming met die prinsiep van elektroneutraliteit is.

1.4 DIE KOÖRDINASIEGETAL 4.

Die valensbindingteorie ⁴⁵ stel twee moontlike konfigurasies voor vir die vier-gekoördineerde verbindings, naamlik tetrahedries en vierkantig-planêr. In die tetrahedriese rangskikking gebruik die atoom die sp³-kombinasies of die sd³-verbasteringsorbitale. Die 3d-orbitale wat betrek word by verbastering is d_{xy}, d_{yz} en d_{zx}. Vierkantig-planêre verbastering word verkry deur die kombinasie van d_{x²-y²}, s, p_x en p_y atoomorbitale, en die resultante hibriede se asse is geleë in die xy-vlak.

Die tetrahedriese (sp³) konfigurasie word gevind by komplekse van divalente berillium, sink, kadmium en kwik, en trivalente boor, aluminium en gallium. Hierdie elemente het

geen d-elektrone met genoegsaam energie beskikbaar nie. As daar egter beskikbare d-elektrone is, kan vier-gekoördineerde komplekse óf tetrahedries óf vierkantig-planêr wees. Dit is onmoontlik om volgens die valensbindingsteorie te voorspel watter konfigurasie, vir 'n gegewe metaalioon en ligande, die laagste energie sal besit.

Die molekulêre orbitaalteorie ⁴⁵ maak gebruik van dieselfde orbitale as die valensbindingsteorie, maar kombineer hulle met ligandorbitale om molekuulorbitale te gee. Die orbitaalsimmetrieë is sodanig dat die $d_{x^2-y^2}$ en s-orbitale van die metaal kan kombineer met elektrone van al vier die ligande, maar die p_x en p_y -orbitale kan alleenlik oorvleuel met ligande geleë langs die x- en y-asse onderskeidelik.

Volgens die ligandveldteorie ⁴⁵ is daar twee faktore wat die konfigurasie (tetrahedries of vierkantig-planêr) van 'n oorgangsmetaalioon bepaal, naamlik die kristalveldstabilisasie-energie en die afstotende kragte tussen ligande. Laasgenoemde word weer bepaal deur die grootte en elektronegatiwiteit van die ligand. Dit is duidelik dat die afstotingskragte die laagste sal wees vir 'n tetrahedriese rangskikking. As alleenlik die kristalveldstabilisasie-energie in aanmerking geneem word, behoort alle komplekse waar die metaal in die d^8 -elektroniese toestand is, 'n vierkantig-planêre konfigurasie aan te neem. Hierdie vierkantig-planêre rangskikking word waargeneem by die anione van die sianiedkomplekse van Ni(II), Pt(II) en Pd(II). Alhoewel die ioon $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ vierkantig-planêr is, is die $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ -ioon tetrahedries. Die verklaring hiervoor is dat die Cl-ligande elektronegatief en groot

is, en mekaar derhalwe afstoot. Die ligandveldteorie laat die $d_{x^2-y^2}$ -orbitaal leeg, en volgens die valensbindingteorie is dit hierdie orbitaal wat meng met die s, p_x en p_y orbitale om dsp^2 -hibriede te gee wat elektrone ontvang vanaf die vier ligande. Volgens die ligandveldteorie kan die vierkantig-planêre konfigurasie aanleiding gee tot beide diamagnetiese en paramagnetiese verbindings, afhange van die sterkte van die ligandveld; met 'n sterk veld word spin-paring en diamagnetisme verkry, terwyl met 'n swak veld 'n maksimum aantal onafgepaarde elektrone en paramagnetisme verkry word.

HOOFSTUK II.

2.1 DIE FOURIERFUNKSIE.

By die struktuurondersoek van 'n kristallyne verbinding is dit van belang om die posisies van die atome in die eenheidsel te verkry vanaf die gemete intensiteite. Die doel van die ondersoek is dus om die verspreiding van die elektronedigtheid te bepaal vanaf eksperimentele struktuurfaktore.

Die elektronedigtheid $\rho(x, y, z)$ in die volume-element $dx dy dz$ van 'n kristal kan bereken word met behulp van 'n Fourierreeks-uitdrukking waarin die koëffisiënte die F_{hkl} 's is. Gestel die digtheid van die verstrooiingsmateriaal by enige punt x, y, z in die kristal word voorgestel deur $\rho(x, y, z)$. Die hoeveelheid verstrooiingsmateriaal in die volume-element $dx dy dz$ word gegee deur $\rho(x, y, z) \frac{V}{abc}$, waar V die volume van die eenheidsel is, terwyl a, b en c die kristalasse met enige inklinasiehoek voorstel. Die aantal elektrone in die eenheidsel is dus eweredig aan die hoeveelheid verstrooiingsmateriaal in die eenheidsel, en elke volume-element verstrooiingsmateriaal dra by tot die resultante amplitude vir die hele eenheidsel. Die faseverandering vanaf enige oorsprong na die punt x, y, z vir die algemene vlak (hkl) word gegee deur $2\pi(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c})$. As die totale aantal atome in die eenheidsel voorgestel word deur n , is die struktuurfaktor of amplitude-vergelyking:

$$F(hkl) = \sum_0^n f_j e^{2\pi i(\frac{hx_j}{a} + \frac{ky_j}{b} + \frac{lz_j}{c})} \dots\dots\dots (1)$$

waar f_j die verstrooiingsvermoë en x_j, y_j, z_j die posisie van die j -de atoom is. Vergelyking (1) kan in die integraalvorm

geskryf word as:

$$F(hkl) = \frac{V}{abc} \int_0^a \int_0^b \int_0^c \rho(x, y, z) e^{2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right)} dx dy dz \dots\dots\dots (2)$$

Die elektronedigtheid-funksie $\rho(x, y, z)$ van 'n kristal is 'n driedimensionele periodiese funksie, en kan as 'n Fourierreeks geskryf word:

$$\rho(x, y, z) = \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} A(h'k'l') \exp 2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \dots\dots\dots (3)$$

waar A die koëffisiënt van die Fourierreeks is. As vergelyking (3) in vergelyking (2) gestel word, word die volgende verkry:

$$F(hkl) = \frac{V}{abc} \int_0^a \int_0^b \int_0^c \sum_{h'=-\infty}^{+\infty} \sum_{k'=-\infty}^{+\infty} \sum_{l'=-\infty}^{+\infty} A(h'k'l') \exp 2\pi i \left(\frac{h'x}{a} + \frac{k'y}{b} + \frac{l'z}{c} \right) \exp 2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) dx dy dz \dots\dots\dots (4)$$

Die waarde van vergelyking (4) is nul behalwe wanneer $h' = -h$, $k' = -k$ en $l' = -l$, en in hierdie geval is $F(hkl) = VA(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, sodat die Fourierkoëffisiënte $A(h'k'l')$ vervang kan word deur die struktuurfaktor $F(hkl)$ gedeel deur die eenheidselvolume. Die vergelyking vir die elektronedigtheid (vgl. 3) verander dus na:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)| \exp[-2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right)] \dots\dots\dots (5)$$

Die uitdrukking $e^{-2\pi i \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right)}$ is 'n algemene vorm vir 'n eenvoudige harmoniese golfbeweging in drie dimensies, en dit bevat beide cosinus- en sinus-vorms waarvan die som 'n resul-

tante golf voorstel wat in n ander fase as enigeen van die twee konstituente golwe verkeer. Die resultante golf kan dus uitgedruk word as n cosinus-vorm met n faseverskil vanaf die oorsprong, en is volledig slegs as die fase ook aangegee word. Die uitdrukking vir die elektronedigtheid kan dus geskryf word as

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) \cos 2\pi \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) - \alpha(hkl) \dots (6)$$

waar $\alpha(hkl)$ die fasekonstante is wat geassosiëerd is met die amplitude $|F(hkl)|$, en waar elke struktuurfaktor sy eie fasekonstante het. Die α -term is

$$\alpha_{hkl} = \tan^{-1} \left[\frac{f \sin 2\pi \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right)}{f \cos 2\pi \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right)} \right]$$

As die kristal sentrosimmetries is, kan α_{hkl} slegs die waardes 0° en 180° aanneem, sodat vergelyking (6) vereenvoudig na:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \pm |F(hkl)| \cos 2\pi \left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c} \right) \dots (7)$$

Volgens hierdie uitdrukking is dit teoreties moontlik om die struktuur van die kristal te bepaal as die struktuurfaktor en die seldimensies bekend is. Die Fouriersommaries gee die atoomposisies as maksima in die elektronedigtheid-funksie $\rho(x, y, z)$ met piekhoogtes eweredig aan die aantal elektrone van elke atoom. Die vierkante van die gemete intensiteite gee die Fourierkoëffisiënte op n relatiewe skaal, sodat die gemete intensiteit verwant is aan die struktuurfaktor $F(hkl)$.

volgens: $I(hkl) = |F(hkl)|^2$.

2.2 DIE PATTERSONFUNKSIE.

Patterson gebruik die vierkante van die struktuurfaktore as Fourierkoëffisiënte aangesien F_{hkl}^2 'n faselese waarde is. Die Pattersonfunksie word gedefiniëer vanaf vergelyking (7) as:

$$P(uvw) = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) V dx dy dz \dots\dots\dots (8)$$

Dit wil sê die Pattersonfunksie neem die produk van die elektronedigthede by punte (x, y, z) en $(x+u, y+v, z+w)$ en integreer dit oor die hele eenheidsel. Die uitdrukking $(x+u, y+v, z+w)$ gee die verspreiding by die punt (x, y, z) as 'n funksie van die parameters u, v, w sodanig dat dit verplaas is vanaf (x, y, z) deur 'n afstand met komponente (u, v, w) . As die twee digtheidfunksies uitgebrei word as 'n Fourierreeks en integrasie uitgevoer word, reduceer die Pattersonfunksie na:

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi \left(\frac{hu}{a} + \frac{kv}{b} + \frac{lw}{c} \right) \dots\dots\dots (9)$$

Vir elke paar atome in die eenheidsel met koördinate x, y, z en x', y', z' sal 'n maksimum in die Patterson-vektorkaart verkry word by $u = x-x', v = y-y', w = z-z'$, wat die punt van die vektor vanaf x, y, z na x', y', z' voorstel. Die elektronedigtheid-funksie toon N -pieke vir 'n totaal van N atome in die eenheidsel, terwyl die Patterson-vektorkaart 'n totaal van N^2 pieke het waarvan $N(N-1)/2$ waarneembaar is ter-

wyl die ander oorsprong by die N-voudige oorsprongpiek. Die Fourierkoëffisiënte van die Pattersonfunksie het almal riele waardes en besit altyd 'n senter van simmetrie, sodat die simmetrie van die Pattersonfunksie altyd gelyk of hoër is as dié van die elektronedigtheid-funksie.

Dit is gewoonlik nie moontlik om die posisies van al die atome in die eenheidsel te verkry vanaf die Patterson-vektor-kaart nie, maar meestal kan een of meer atome verkry word. Hierdie atoomkoördinate kan dan gebruik word om die fases vir die Fourierfunksie te bereken. Deur herhaling van dié proses kan die struktuur volledig opgeklar word. Die teenwoordigheid van 'n swaar atoom in die kristal vereenvoudig die struktuurbevestiging aansienlik, aangesien hierdie atome Harker- en nie-Harkerpieke gee wat duidelik onderskeibaar is. Die piek-hoogtes van die vektorkaart is afhanklik van die produk $Z_j Z_k$ van die atoomgetalle Z_j en Z_k , en hierdie produk is direk eweredig aan die aantal elektrone van die atome j en k . Die keuse van 'n geskikte swaar atoom vir 'n spesifieke verbinding berus daarop dat die atoom relatief swaarder sal wees as die ander atome in die eenheidsel, maar terselfdertyd mag die atoom nie soveel swaarder wees dat dit die ligter atome te veel domineer en sodoende die interatoomafstande onbetroubaar maak nie. Die keuse van die swaar atoom kan miskien gerieflik uitgevoer word volgens die formule $\frac{Z^2 \text{ swaar}}{Z^2} \sim 1$, waar Z die atoomgetal van elke atoom in die eenheidsel voorstel. Harkerpieke word verkry op die Pattersonvektorkaart, tussen twee simmetrie-verwante atome. Só byvoorbeeld word die atoom by posisie x, y, z deur 'n n -glyvlak (by $x = 1/4$) geplaas by

$\frac{1}{2}-x$, $\frac{1}{2}+y$, $\frac{1}{2}+z$ om h Harkerpiek te gee by $\frac{1}{2}-2x$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$.

---oOo---

HOOFSTUK III.

3.1 BEREIDING EN ANALISE VAN 1,2-BIS(2-METIELPIRIDINIUM)-
ETAANTETRASIANONIKKELLAAT(II).

h Alkoholiese oplossing wat ekwivalente hoeveelhede 2-pikolien en 1,2-dibromoetaan bevat, is vir 5 ure onder terugvloei verhit, (twee molekule 2-pikolien reageer met een molekule 1,2-dibromoetaan). By afkoeling het die dibromoverbinding uitgekristalliseer. Die sout is afgefiltreer, gewas met eter, en gedroog onder vakuum. Gekonsentreerde oplossings wat ekwivalente hoeveelhede van die di-gekwateneerde ammoniumsout en $K_2Ni(CN)_4$ bevat, is bymekaar gevoeg. h Liggeel kristallyne produk is verkry. Aangesien die sout geneig is om tweelingkristalle te vorm, is h redelik verdunde oplossing toegelaat om baie stadig uit te kristalliseer. Sodoende is goed gevormde enkelkristalle met lengtes van ongeveer twee sentimeter verkry. Aangesien die kristalle geneig is om kristalwater te verloor wanneer hulle aan die atmosfeer blootgestel word, is die kristalle met h lagie olie bedek. (Sodoende is daarin geslaag om die kristalle vir langer as h maand te bewaar).

Die verbinding is geanaliseer deur Dr. F. Pascher van Wes-Duitsland. ⁴⁶ Slegs h koolstof-, waterstof-, stikstofanalise is gedoen. Die resultate is as volg:

<u>Teoretiese %</u>	<u>Eksperimentele %</u>
C : 57.34	57.03
H : 4.81	4.81
N : 22.30	22.18

Die analise is uitgevoer na ontwatering en die persenta-

Die gewigsverlies is 12.39%. Die teoretiese persentasie water vir drie molekule is 12.52%.

3.2 BEPALING VAN DIE SELDIMENSIES EN DIE RUIMTEGROEP.

Die eenheidselafmetings en die ruimtegroep is bepaal vanaf ossilasie- en Weissenbergfotos met die a-as die rotasie-as en deur die gebruik van Co (K_{α})-straling. Die kamera is gestandaardiseer met NaCl, $a = 5.63 \text{ \AA}$. Tabel 1 toon die kristalgegevens wat verkry is. Die standaardfout wat vir die afmetings aangegee word, verteenwoordig die variasies in die verskillende metings.

TABEL 1.

M (teoreties)	= 431.14
a	= $7.02 \pm 0.01 \text{ \AA}$
b	= $19.31 \pm 0.02 \text{ \AA}$
c	= $15.53 \pm 0.02 \text{ \AA}$
v	= 2106 \AA^3
d (eksperimenteel)	= 1.35
d (teoreties)	= 1.36
Z	= 4

Volgens die sistematiese afwesighede okl vir $k+l = 2n$ en hol vir $h+l = 2n$, is die ruimtegroep óf Pnmm (sentrosimmetries) óf Pnn2 (nie-sentrosimmetries). Die ruimtegroep Pnmm is bevestig uit die struktuurbevestiging nadat beide Pnmm en Pnn2 ondersoek is.

3.3 INTENSITEITSOPNAMES.

Die nie-integrerende intensiteitgegevens is verkry vanaf 'n kristal met die afmetings $0.23 \times 0.23 \times 0.75 \text{ mm.}^3$ wat van 'n

groot kristal afgesny is, met die a-as die rotasie-as. Aangesien die kristal geneig is om kristalwater te verloor as dit aan die atmosfeer blootgestel is, is die kristal verseël in 'n Lindemannbuisie gevul met olie. Die intensiteite is bereken vir laaglyne 0 tot 5 langs die a-as met behulp van Cu (K_{α})-straling deur die gebruik van 'n Stoe Weissenbergkamera. „Ilford Industrial G" X-straalfilms is gebruik. Die opnames vir elke laaglyn is gedoen deur vyf films agtermekaar in die kamera te plaas en elke laaglyn vir 48 uur te bestraal. Met behulp van hierdie metode is dit moontlik om 'n stel ongekorregerde intensiteite te verkry waarvan die intensiteite oor 'n baie wyer gebied variëer as wanneer slegs een film gebruik word. 'n Totaal van 1612 intensiteite is verkry waarvan ongeveer 20% swakker was as die agtergrond. Aan laasgenoemde intensiteite is 'n waarde van $1/3$ van die minimumwaarde toegeken. Die interfilmfaktor is bepaal as ongeveer 3.

Die intensiteite is bepaal deur die visuele vergelyking van die kolle op die films met die kolle op 'n gekalibreerde skaal, en die waardes het gewissel van 1 tot ongeveer 2800. Die skaal is gemaak met behulp van dieselfde kristal as wat gebruik is vir die intensiteitsopnames, sodat die kolle op die skaal en die intensiteitsfoto's min of meer dieselfde vorm en grootte gehad het. Die intensiteite van die kolle op die skaal het gewissel van 1 tot 40. Die bepaalde intensiteite is gekorrigeer deur die skaal-, Lorentz-, polarisasie-, kolvorm- en α_1 - α_2 splytingskorreksiefaktore aan te bring met behulp van die program Correct. Die voordeel van hierdie program is dat elke korreksiefaktor in die vorm van 'n subroetiëne

geskryf is, sodat die korreksies wat aangebring moet word, geselekteer kan word. Geen korreksie is aangebring vir absorpsie nie, aangesien die kristal heelwat kleiner was as die optimum grootte. Die liniêre absorpsiekoëffisiënt is bereken volgens Buerger⁴⁷ as $\mu = 15.2 \text{ cm}^{-1}$. Ooreenkomstig is $\mu_R = 0.1714$.

3.4 BEPALING VAN DIE STRUKTUUR.

Die Patterson- en Fourierfunksies is bereken met behulp van die sentrosimmetriese Fourierprogram CENTROSY van Gantzel en Hope.⁴⁸ Die funksie $P(u, v, w)$ van hierdie struktuur het die ruimtengroep $Fmmm$, sodat dit slegs nodig was om dit te bereken vir die gebied $0 \leq u \leq \frac{1}{2}$, $0 \leq v \leq \frac{1}{2}$, $0 \leq w \leq \frac{1}{2}$. Aangesien daar slegs vier molekule per eenheidsel is, (4 NiCN_4^{2-} -ione en 4 katione) volg dat vir die ruimtengroep $Pnmm$ die senters van beide die anioon en die kation op (a) twee 2-voudige posisies met puntsimmetrie $2/m$, óf (b) n 4-voudige posisie met puntsimmetrie 2 óf m geplaas kon word. Indien nikkel in n 2-voudige posisie lê, moet die Pattersonvektorkaart n Ni-Ni Harkerpiek toon by $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Geen sodanige piek is egter verkry nie. Indien die Ni-atoom in die 4-voudige posisies $4e$ of $4f$, met puntsimmetrie 2 geleë is, moet Harkerpieke by $0, 0, 2z$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+2z$ verkry word. Aangesien die Pattersonvektorkaart egter nie hierdie pieke toon nie, kan nikkel nie op n 2-voudige as geleë wees nie. By beskouing van die $4g$ -posisie, met puntsimmetrie m , behoort Ni-Ni Harkerpieke verkry te word by (i) $\frac{1}{2}-2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (ii) $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-2y, \frac{1}{2}$ en (iii) $2x, 2y, 0$. In ooreenstemming met hierdie vektor-

posisies word Ni-Ni Earkerpieke in die Pattersonvektorkaart verkry by (a) 19.3, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ (b) $\frac{1}{2}$, 13.4, $\frac{1}{2}$ en (c) 5.7, 11.6, 0. Uit (i) en (a) is x en uit (ii) en (b) is y opgelos as $x = 2.85$ en $y = 5.8$.

Twee van die sianiedgroepe van die $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -ioon toon vektore weerskante en loodreg op die spieëlvlak, sodat hierdie sianiedgroepe in die algemene posisie lê. As die planêre rangskikking van die anioon aangeneem word, moet die ander twee sianiedgroepe op die spieëlvlak geleë wees. Volgens die Pattersonfunksie is daar egter twee moontlike posisies waarin laasgenoemde twee sianiedgroepe geplaas kan word, byvoorbeeld N_3 kan by (a) -7, 26, 0 of (b) -7, 12.0, 0 geleë wees. As N_3 in die posisie (a) geplaas word, is die N_3 - N_3 afstand tussen twee verskillende anioongroepe kleiner as 2 Å. Aangesien die Van der Waalsradius vir N 1.5 Å is, is dit redelik om te verwag dat die kleinste toelaatbare N-N afstand ongeveer 3 Å sal wees. Hieruit volg dat N_3 in posisie (b) geleë sal wees, sodat daar vir die orige sianiedgroep net een moontlike posisie bestaan.

Alhoewel dit moontlik was om al die atoomkoördinate van die kation te verkry vanaf die Pattersonvektorkaart, is die kation nie geplaas vir die berekening van die fases vir die Fourierfunksie nie, aangesien daar twee moontlikhede van plaasing bestaan het. Die posisies van die suurstofatome kon nie sonder onsekerheid uit die Pattersonfunksie verkry word nie, sodat ook die suurstofatome nie geplaas is vir die Fourierberekening nie.

Vervolgens is die koördinate van die Ni-atoom en die vier

sianiedgroepe (v/d $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -anioon) wat verkry is uit die Pattersonfunksie, gebruik om 'n driedimensionele Fourierfunksie te bereken. Vanaf die Fourierfunksie kon die posisies van die orige C-, N- en O-atome maklik verkry word. Die waarde van $R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum F_o}$ was op hierdie stadium $R = 0.450$.

Die koördinate wat verkry is uit die Fourierfunksie is vir 2 siklusse verfyn met behulp van die volle matriks kleinste kwadrate verfyningsprogram ORFLS van Busing en Levy.⁴⁹ In die eerste siklus is slegs die skaalfaktore gevariëer, terwyl in die tweede siklus die skaalfaktore en die posisionele en temperatuurparameters gevariëer is. Die oorspronklike isotropiese temperatuurfaktor was $B = 3.0 \text{ \AA}^2$. Die waarde van R was in hierdie stadium 0.172.

Aangesien die F_o - en F_c -waardes van 'n hele aantal refleksies grootliks verskil het, is 11 van die sterkste refleksies wat nie akkuraat opgemeet kon word nie, weggelaat, en 'n aantal verbeter alvorens die koördinate vir 'n verdere drie siklusse verfyn is. Vir hierdie drie siklusse is die skaalfaktore en die posisionele en temperatuurparameters gevariëer. Die waarde van R was in hierdie stadium 0.153.

Weens die betreklik hoë R-waarde wat verkry is vir die ruimtgroep Fnm , is die moontlikheid van die ruimtgroep $Pnn2$ ondersoek. Die struktuur is vir vier siklusse (volgens die nie-sentrosimmetriese ruimtgroep $Pnn2$) verfyn deur die atoomkoördinate, soos verkry vanaf die Fourierfunksie, te gebruik. Die skaalfaktore en temperatuurfaktore wat gebruik is, is verkry uit die laaste sentrosimmetriese verfyning. In die eerste drie siklusse is slegs die skaalfaktore en die posisionele

parameters gevariëer. Die waardes van R was vir hierdie drie siklusse onderskeidelik 0.164, 0.157 en 0.152. Vir die vierde siklus is die posisionele parameters en die skaalfaktore gevariëer, sowel as die temperatuurparameters. Die waarde van R was in dié stadium 0.151. Die z-koordinaat van die Ni-atoom is deurgaans nie gevariëer nie.

Die effense daling in die R-waardes van die sentrosimmetriese na die nie-sentrosimmetriese struktuur kan eerder toegeskryf word aan die groter aantal veranderlikes as aan die moontlikheid dat die struktuur nie-sentrosimmetries is. Hiervolgens is die sentrosimmetriese ruimtegroep Pnnm dan as korrek aanvaar. Vervolgens is die parameters soos verkry vanaf die laaste sentrosimmetriese verfyning, gebruik om die struktuur vir twee siklusse anisotropies (volgens die sentrosimmetriese ruimtegroep Pnnm) te verfyn. (Die isotropiese temperatuurfaktore is omgeskakel na anisotropiese temperatuurfaktore.) Volgens Lingafelter en Donahue⁵⁰ het volle anisotropiese verfyning nie betekenis as die laaglyne nie eksperimenteel geskaal is nie, maar op grond van die algemene verbetering van die struktuur was dit nogtans geregverdig (vergelyk tabelle 3.1 en 3.2). Die finale R-waarde was $R = 0.133$. Die waardes van F_o en F_c word in tabel 2 aangegee, die finale atoomkoördinate in tabel 3.1 en die anisotropiese temperatuurparameters in tabel 4.

TABEL 2: Waargenome en berekende strukturfaktore
vir $C_{18}H_{18}N_6Ni \cdot 3H_2O$.

H = 0				H = 1				H = 2							
k	l	P ₀	P _c	k	l	P ₀	P _c	k	l	P ₀	P _c	k	l	P ₀	P _c
0	0	44.2	-35.9	13	7	95.7	-90.8	3	6	54.6	-45.7	9	17	3.9	-1.7
0	2	154.0	-173.8	13	9	54.5	-48.3	3	7	39.6	-32.0	9	18	10.1	-13.1
0	4	122.9	-129.9	13	11	38.8	-33.7	3	8	35.5	-32.4	10	1	98.5	-63.4
0	6	11.7	-10.3	13	13	25.9	-24.3	3	9	31.0	-25.6	10	2	35.3	-29.6
0	8	108.2	-102.8	14	2	37.8	-32.9	3	10	57.2	-51.8	10	3	23.5	-15.5
0	10	29.7	-29.3	14	4	42.2	-32.1	3	11	38.7	-34.9	10	4	21.3	-18.6
0	12	51.1	-47.2	14	6	42.5	-35.7	3	12	49.4	-50.7	10	5	35.1	-32.7
0	14	28.7	-29.3	14	8	33.2	-26.5	3	13	5.2	-1.9	10	6	16.5	-14.8
0	16	29.7	-19.3	14	10	43.0	-36.9	3	14	5.4	-0.1	10	7	49.5	-42.7
0	18	96.0	-102.8	14	12	10.4	-8.3	3	15	16.3	-15.5	10	8	12.8	-11.8
10	0	109.1	-100.8	15	1	5.6	-5.2	3	16	22.2	-22.7	10	9	30.7	-25.3
10	2	81.5	-85.8	15	3	17.3	-16.9	3	17	16.5	-15.3	10	10	21.7	-18.5
12	0	60.3	-59.0	15	5	32.6	-28.0	3	18	17.4	-19.0	10	11	34.3	-36.0
14	0	42.8	-36.3	15	7	54.8	-48.5	4	1	79.7	-96.0	10	12	11.4	-13.8
16	0	18.5	-12.0	15	9	25.2	-20.8	4	2	19.6	-17.3	10	13	5.4	-1.0
18	0	6.1	-6.6	16	2	26.9	-23.6	4	3	40.3	-30.2	10	14	5.3	-1.0
20	0	68.7	-64.5	16	4	20.7	-17.5	4	4	23.1	-19.5	10	15	26.6	-22.5
22	0	132.2	-147.7	16	6	35.4	-32.6	4	5	72.4	-79.8	10	16	12.9	-11.6
0	1	22.5	-22.5	16	8	22.8	-19.2	4	6	10.7	-10.6	11	1	12.4	-14.2
1	1	81.1	-85.1	17	1	43.1	-35.6	4	7	7.2	-7.2	11	2	37.3	-34.2
1	1	52.9	-48.7	17	3	6.1	-7.2	4	8	62.9	-63.7	11	3	15.5	-13.8
1	1	90.8	-90.8	17	5	28.3	-20.8	4	9	4.4	-1.6	11	4	4.1	-3.4
1	1	28.4	-25.6	17	7	20.1	-18.4	4	10	44.8	-43.7	11	5	12.9	-11.5
1	1	29.5	-26.9	17	9	27.6	-21.7	4	12	5.0	-6.0	11	6	4.5	-5.1
1	1	15.6	-19.4	18	2	22.7	-20.4	4	13	9.1	-10.8	11	7	34.3	-30.3
1	1	2.0	-7.4	18	4	6.2	-5.4	4	14	5.4	-6.7	11	8	30.4	-30.3
2	2	3.3	-1.3	18	6	22.7	-17.3	4	15	35.1	-34.3	11	9	18.6	-14.4
2	2	41.2	-29.5	18	8	10.3	-10.7	4	16	5.2	-6.6	11	10	5.2	-0.2
2	2	14.4	-9.5	19	1	6.2	-1.2	4	17	21.5	-21.2	11	11	18.6	-15.7
2	2	5.6	-3.3	19	3	10.7	-1.2	5	1	39.6	-38.8	11	12	5.4	-1.5
2	2	64.7	-62.9	19	5	15.1	-9.1	5	2	9.6	-20.7	11	13	5.4	-2.7
2	2	6.1	-3.0	19	7	5.8	-2.4	5	3	15.1	-9.7	11	14	5.1	-2.2
3	3	48.2	-59.6	19	9	5.2	-1.4	5	4	43.9	-49.6	11	15	15.0	-13.6
3	3	50.1	-42.5	19	11	16.4	-14.4	5	5	29.1	-24.2	11	16	4.0	-5.1
3	3	65.6	-50.5	20	2	6.1	-5.3	5	6	62.9	-63.6	11	17	6.8	-8.8
3	3	83.1	-88.1	20	4	5.9	-0.7	5	7	10.8	-11.4	12	1	55.0	-52.3
3	3	9.9	-8.2	20	6	5.6	-7.6	5	8	36.8	-34.7	12	2	15.4	-10.1
3	3	11.5	-10.8	21	1	31.5	-31.3	5	9	10.4	-10.4	12	3	22.2	-20.2
3	3	13.5	-9.9	21	3	24.7	-21.2	5	10	47.4	-49.8	12	4	4.4	-4.4
3	3	27.4	-19.5	21	5	17.2	-15.0	5	11	4.8	-1.1	12	5	78.5	-79.7
4	4	67.2	-67.2	21	7	27.4	-27.8	5	12	21.5	-21.7	12	6	4.7	-1.6
4	4	64.7	-62.9	21	9	17.9	-19.8	5	13	5.3	-5.8	12	7	10.3	-8.5
4	4	12.4	-9.0	21	11	23.2	-23.2	5	14	20.9	-18.3	12	8	6.2	-2.7
4	4	5.7	-0.5	22	2	25.5	-24.1	5	15	26.2	-24.4	12	9	58.4	-54.7
4	4	27.2	-26.9	22	4	23.7	-23.7	5	16	25.0	-23.4	12	10	18.8	-15.0
4	4	16.5	-16.5	22	6	31.7	-32.0	6	1	31.7	-32.0	12	11	11.1	-11.1
4	4	34.2	-32.2	22	8	59.0	-62.3	6	2	49.8	-47.7	12	12	17.0	-14.6
5	5	34.2	-35.1	22	10	4.9	-4.7	6	3	17.4	-17.4	12	13	4.9	-5.5
5	5	26.7	-26.7	23	1	33.8	-33.8	6	4	26.2	-24.3	12	14	5.4	-4.7
5	5	46.7	-39.6	23	3	22.5	-18.8	6	5	10.4	-10.4	12	15	16.8	-15.0
5	5	46.7	-35.6	23	5	70.8	-60.8	6	6	15.5	-13.8	13	1	31.1	-24.9
5	5	11.4	-9.0	23	7	30.8	-27.9	6	7	15.5	-13.8	13	2	38.6	-37.6
5	5	24.7	-21.5	23	9	33.9	-25.4	6	8	30.8	-25.4	13	3	9.6	-6.3
5	5	10.7	-11.3	24	2	32.2	-29.4	6	9	27.9	-25.9	13	4	64.8	-64.1
5	5	21.1	-20.0	24	4	38.6	-39.3	6	10	17.8	-17.8	13	5	28.6	-24.8
6	6	23.3	-16.0	24	6	17.5	-18.9	6	11	37.0	-34.2	13	6	33.4	-33.4
6	6	12.7	-14.9	24	8	28.5	-29.8	6	12	17.8	-15.6	13	7	19.6	-14.6
6	6	14.2	-12.3	24	10	10.0	-7.5	6	13	9.4	-2.8	13	8	22.1	-20.1
6	6	16.1	-14.5	24	12	17.0	-18.1	6	14	9.4	-12.3	13	9	18.4	-15.0
6	6	12.4	-12.3	24	14	33.7	-34.7	6	15	8.7	-8.4	13	10	52.0	-50.6
6	6	15.7	-14.5	24	16	46.8	-46.8	6	16	20.4	-21.0	13	11	19.0	-18.0
7	7	63.4	-57.6	24	18	10.6	-10.6	6	17	8.4	-8.4	13	12	18.4	-15.0
7	7	17.3	-13.3	24	20	25.8	-25.8	6	18	7.7	-7.7	13	13	11.1	-11.1
7	7	9.8	-4.9	24	22	32.2	-32.2	6	19	16.7	-14.4	13	14	18.7	-20.3
7	7	13.3	-13.3	24	24	30.4	-30.4	6	20	10.6	-8.4	13	15	4.0	-2.2
7	7	10.6	-14.2	24	26	54.3	-52.6	6	21	3.6	-3.6	13	16	18.7	-20.3
7	7	10.7	-9.0	25	1	35.4	-35.4	6	22	20.4	-18.3	13	17	4.7	-2.0
7	7	36.7	-36.0	25	3	30.4	-30.4	6	23	10.6	-4.6	13	18	26.8	-26.8
7	7	7.5	-63.4	25	5	9.9	-6.4	6	24	53.8	-53.8	13	19	14.6	-14.6
7	7	17.3	-13.3	25	7	25.8	-23.4	6	25	16.7	-14.4	13	20	4.0	-2.2
7	7	11.1	-4.9	25	9	25.7	-22.3	6	26	17.4	-14.4	13	21	5.1	-2.2
7	7	13.3	-10.6	25	11	54.3	-52.6	6	27	8.4	-8.4	13	22	18.7	-20.3
7	7	13.3	-10.6	25	13	30.4	-30.4	6	28	30.4	-28.6	13	23	28.2	-26.8
7	7	10.7	-10.7	25	15	35.9	-31.1	6	29	10.6	-4.6	13	24	4.7	-2.0
7	7	36.7	-36.0	25	17	38.6	-39.3	6	30	21.8	-19.4	13	25	16.9	-14.6
7	7	9.8	-4.9	25	19	17.5	-18.9	6	31	41.8	-38.1	13	26	17.0	-17.0
7	7	10.7	-10.7	25	21	35.9	-33.2	6	32	5.0	-7.2	13	27	5.1	-5.0
7	7	10.7	-10.7	25	23	45.6	-45.6	6	33	12.8	-8.8	13	28	5.1	-5.0
7	7	10.7	-10.7	25	25	40.0	-38.4	6	34	5.0	-10.3	13	29	14.6	-14.6
7	7	10.7	-10.7	25	27	11.8	-4.8	6	35	6.5	-0.3	13	30	18.7	-18.7
7	7	10.7	-10.7	25	29	19.2	-6.7	6	36	10.3	-14.4	13	31	6.6	-9.8
7	7	10.7	-10.7	25	31	27.0	-22.3	6	37	11.3	-14.4	13	32	31.0	-26.8
7	7	10.7	-10.7	25	33	8.0	-1.6	6	38	14.1	-14.1	13	33	5.1	-5.0
7	7	10.7	-10.7	25	35	99.2	-103.1	6	39	84.2	-97.0	13	34	4.2	-4.2
7	7	10.7	-10.7	25	37	12.6	-6.2	6	40	3.2	-1.6	13	35	19.8	-19.0
7	7	10.7	-10.7	25	39	50.0	-48.2	6	41	9.8	-13.7	13	36	23.2	-23.2
7	7	10.7	-10.7	25	41	3.9	-6.9	6	42	11.1	-12.4	13	37	5.0	-4.3
7	7	10.7	-10.7	25	43	39.6	-37.3	6	43	27.3	-24.9	13	38	10.6	-13.8
7	7	10.7	-10.7	25	45	13.8	-11.8	6	44	4.7	-5.6	13	39	3.8	-3.8
7	7	10.7	-10.7	25	47	54.4	-56.1	6	45	70.3	-72.5	13	40	25.4	-25.4
7	7	10.7	-10.7	25	49	11.0	-7.4	6	46	4.3	-2.0	13	41	5.3	-2.0
7	7	10.7	-10.7	25	51	5.3	-6.6	6	47	42.9	-42.0	13	42	5.3	-5.3
7	7	10.7	-10.7	25	53	5.4	-5.9	6	48	4.9	-6.7	13	43	5.4	-7.1
7	7	10.7	-10.7	25	55	41.1	-36.1	6	49	31.9	-27.7	13	44	21.9	-21.9
7	7	10.7	-10.7	25	57	8.4	-6.0	6	50	5.3	-3.2	13	45	9.9	-9.9
7	7	10.7	-10.7	25	59	7.6									

k	l	P _o	P _c	k	l	P _o	P _c	k	l	P _o	P _c	k	l	P _o	P _c	k	l	P _o	P _c	k	l	P _o	P _c	
10	12	6.7	-7.1	19	7	4.8	3.2	4	6	40.7	-36.2	11	12	4.5	-0.1	5	0	65.3	59.4	7	13	5.3	2.7	
10	13	21.1	-18.1	19	8	17.4	-18.1	4	7	3.4	-8.5	11	13	4.2	-4.2	5	1	5.0	0.9	7	14	23.0	-25.9	
10	14	12.8	6.3	19	9	4.2	6.5	4	8	17.6	-14.9	11	14	3.8	6.1	5	2	102.0	104.8	7	15	3.5	-4.1	
10	15	17.1	-18.2	19	10	9.1	-11.1	4	9	33.6	-25.7	11	15	20.4	-22.9	8	0	3.4	1.9	7	16	13.5	25.8	
10	16	11.0	12.5	19	11	11.0	13.4	4	10	4.1	2.3	12	1	19.2	-19.5	9	0	14.5	-10.9	8	1	45.0	40.4	
10	17	9.6	-12.7	20	1	8.9	-12.5	4	11	29.0	-31.7	12	2	32.1	-32.7	10	0	32.1	30.2	8	2	4.2	-5.1	
11	1	4.1	1.0	20	2	5.1	0.7	4	12	7.8	-8.1	12	3	4.0	-2.4	11	0	58.0	-60.1	8	3	25.2	-21.9	
11	2	15.3	-15.6	20	3	5.0	-4.1	4	13	5.6	7.4	12	4	15.9	-16.2	12	0	23.9	-23.5	8	4	4.5	-6.3	
11	3	4.3	2.3	20	4	4.9	46.5	4	14	4.3	-7.8	12	5	35.6	30.8	13	0	4.3	0.2	8	5	51.9	46.1	
11	4	44.9	-43.6	20	5	13.0	-11.7	4	15	17.5	-19.4	12	6	18.3	-16.4	14	0	4.4	-3.5	8	6	4.9	7.1	
11	5	18.4	15.4	20	6	4.6	-1.9	4	16	11.7	-0.8	12	7	15.3	13.5	15	0	39.9	38.6	8	7	16.0	13.4	
11	6	33.6	-30.5	20	7	4.3	-2.3	5	1	51.7	40.8	12	8	4.5	0.1	16	0	4.5	2.9	8	8	5.2	-10.1	
11	7	18.0	-14.4	20	8	4.0	1.2	5	2	3.1	-1.3	12	9	25.0	-22.9	17	0	4.5	1.4	8	9	31.5	31.1	
11	8	30.4	-28.1	20	9	12.4	-11.5	5	3	16.0	-10.8	12	10	17.7	-19.3	18	0	4.2	-2.2	8	10	4.5	3.5	
11	9	14.3	11.2	21	1	8.1	-11.7	5	4	2.8	-5.0	12	11	4.5	-8.7	19	0	23.5	-23.7	8	11	17.5	15.7	
11	10	38.4	-38.0	21	2	4.6	2.5	5	5	41.4	-37.8	12	12	14.9	-16.6	1	1	35.5	27.7	8	12	4.5	-2.0	
11	11	5.5	-7.2	21	3	7.9	-9.2	5	6	10.4	-22.9	12	13	4.0	-3.1	1	2	2.2	-2.1	8	13	14.7	16.2	
11	12	5.5	-6.3	21	4	4.4	1.5	5	7	10.4	-12.1	12	14	3.5	-6.1	1	3	10.4	-4.6	8	14	3.9	-1.2	
11	13	6.5	-0.4	21	5	4.2	-0.4	5	8	14.4	-11.1	12	15	3.0	-5.2	1	4	5.2	-6.8	8	15	10.9	12.3	
11	14	19.0	-18.7	21	6	4.2	-0.3	5	9	39.4	-35.5	12	16	7.9	-11.7	2	0	45.0	-41.7	9	0	13.9	11.8	
11	15	4.4	-1.2	21	7	15.8	-14.4	5	10	21.7	-18.8	13	1	9.0	-9.5	1	1	36.1	38.4	9	1	17.8	-14.7	
12	1	13.6	-14.2	22	1	5.1	-6.8	5	11	4.4	4.5	13	2	4.1	-3.9	1	8	59.3	-37.3	9	2	4.6	4.2	
12	2	44.9	-42.8	22	2	14.2	-12.8	5	12	4.5	-2.9	13	3	4.2	-4.7	1	9	4.0	-1.4	9	3	16.3	-15.3	
12	3	10.9	-13.2	22	3	4.0	3.0	5	13	12.5	-11.1	13	4	20.9	-20.1	1	10	31.1	-28.9	9	4	15.7	10.7	
12	4	11.1	7.9	22	4	3.8	-2.9	5	14	4.6	-6.2	13	5	26.1	26.1	1	11	5.4	7.9	9	5	15.1	-12.9	
12	5	13.9	-11.9	22	5	3.6	-3.2	5	15	16.5	-15.2	13	6	5.6	-5.4	1	12	5.5	4.5	10	1	44.1	-44.3	
12	6	43.6	-42.5	22	6	12.9	-11.6	6	16	6.6	-42.3	13	7	38.2	-39.2	1	13	4.5	0.5	10	2	3.8	6.8	
12	7	31.8	-30.2	22	7	12.4	12.6	6	17	3.2	-6.2	13	8	4.6	-4.1	1	14	24.1	-26.8	10	3	6.8	-7.1	
12	8	6.2	-6.5	22	8	8.6	-11.8	6	18	6.2	-68.0	13	9	17.7	16.8	1	15	9.9	12.8	10	4	4.0	-3.9	
12	9	27.1	-32.6					6	19	13.9	-10.2	13	10	13.7	-17.2	1	16	6.1	-11.0	10	5	16.7	-17.5	
12	10	33.4	-32.2					6	20	74.9	76.5	14	1	4.3	-7.2	2	2	72.9	64.7	10	6	12.7	12.3	
12	11	18.9	-18.9					6	21	32.1	30.2	14	2	4.3	-4.7	2	3	15.3	-16.4	10	7	30.4	-39.9	
12	12	5.2	0.4					6	22	46.8	-46.2	14	3	4.4	-4.5	2	4	9.7	10.4	10	8	17.2	14.9	
12	13	15.3	-15.5	0	0	42.2	36.6	6	23	36.9	37.9	14	4	4.5	-2.7	2	5	48.9	-46.3	10	9	23.4	-19.6	
12	14	16.1	-15.8	0	0	17.5	-16.5	6	24	4.0	6.0	14	5	4.5	-2.1	2	6	24.3	18.5	11	1	4.0	-1.3	
12	15	10.0	-11.1	0	0	22.4	27.1	6	25	55.1	55.1	14	6	7.9	-12.3	2	7	31.4	-26.8	11	2	4.0	-0.5	
12	16	10.0	-10.7	0	0	25.4	21.2	6	26	11	4.4	-6.5	14	7	4.6	-16.6	2	8	37.7	-37.8	11	3	4.1	-3.3
12	17	5.3	-58.7	0	0	4.5	0.1	6	27	32.4	35.8	14	8	4.6	-2.6	2	9	11.4	-4.7	11	4	14.4	-15.4	
12	18	2.2	2.4	0	0	12.6	10.6	6	28	4.6	4.6	14	9	4.4	-4.5	2	10	33.3	3.3	12	1	37.9	-37.7	
12	19	20.2	-19.5	0	0	15.0	5.4	6	29	14	7.8	12.3	15	1	13.2	-13.4	3	1	18.7	-18.4	11	6	23.4	-20.2
12	20	20.6	-16.8	2	0	62.2	-52.8	6	30	15	4.2	-2.4	15	2	4.5	5.6	2	2	23.4	-25.1	11	7	4.4	-2.8
12	21	7.5	-9.7	4	0	32.2	-27.7	6	31	20.2	-25.6	15	3	4.5	-15.8	2	3	20.0	-21.1	11	8	18.3	-16.0	
12	22	19.8	17.9	5	0	53.5	-53.2	6	32	17	3.8	-8.1	15	4	4.5	5.4	2	4	13.0	-13.6	11	9	4.5	0.5
12	23	56.6	-58.6	6	0	59.2	-59.9	7	1	69.7	75.6	15	5	3.4	36.9	2	5	13.0	-13.6	11	10	26.0	-26.2	
12	24	13.8	8.3	7	0	24.7	-23.6	7	2	11.3	7.2	15	6	4.6	-1.7	2	6	9.7	12.2	12	1	37.9	-37.9	
12	25	24.9	-24.2	8	0	3.7	10.0	7	3	18.1	-18.2	15	7	4.6	-5.3	3	1	2.8	-3.9	12	2	4.2	-6.8	
12	26	6.7	-6.2	9	0	10.5	-12.9	7	4	23.2	21.3	15	8	4.6	-3.1	3	2	3.0	-5.5	12	3	12.7	11.3	
12	27	11.6	-14.1	10	0	25.5	-29.2	7	5	40.0	39.6	15	9	30.6	34.3	3	3	25.7	-28.3	12	4	4.3	-6.0	
12	28	5.2	-7.0	11	0	16.3	-13.9	7	6	3.5	-3.1	15	10	4.2	-2.2	3	4	4.4	-22.4	12	5	35.6	-33.2	
12	29	10.3	-10.9	12	0	12.6	10.6	7	7	8.4	7.2	15	11	11.7	15.4	3	5	24.9	-28.5	12	6	4.4	-2.0	
12	30	14.4	-14.3	13	0	4.1	-8.9	7	8	8.6	11.4	16	1	4.5	4.8	3	6	44.8	-46.0	12	7	4.5	-7.5	
13	1	17.0	-17.4	14	0	31.5	-34.2	7	9	45.4	43.8	16	2	4.5	3.4	3	7	3.6	-3.7	12	8	27.2	-26.7	
13	2	12.1	-10.7	15	0	9.4	-12.8	7	10	13.0	15.0	16	3	5.6	16.0	3	8	47.7	-48.7	13	1	7.9	-8.0	
13	3	21.2	18.0	16	0	39.3	44.7	7	11	29.0	-29.2	16	4	23.8	25.7	3	9	4.1	-0.8	13	2	13.0	-13.6	
13	4	5.1	-0.8	17	0	17.7	-19.6	7	12	4.6	-3.0	16	5	19.4	20.6	3	10	39.3	-38.5	13	3	4.4	-0.9	
13	5	14.4	-14.3	18	0	23.7	-23.6	7	13	5.6	7.2	16	6	13.7	15.4	3	11	10.7	-10.7	13	4	7.7	-7.7	
13	6	20.4	-15.3	19	0	17.6	-18.4	7	14	44.4	5.1	16	7	4.5	-8.0	3	12	4.5	-2.8	13	5	15.4	-15.4	
13	7	33.5	-32.5	20	0	27.8	-31.7	7	15	24.3	27.6	16	8	15.2	13.5	3	13	4.5	-4.1	13	6	15.6	-14.9	
13	8	5.4	-8.3	21	0	19.7	-20.7	7	16	3.5	2.5	16	9	4.2	-9.6	3	14	27.1	-30.5	13	7	21.5	-20.3	
13	9	5.5	-2.5	1	1	27.4	-17.2	8	1	31.3	26.9	16	10	20.3	22.1	3	15	4.0	-0.6	14	1	32.6	30.0	
13	10	16.9	-16.6	1	2	49.3	43.3	8	2	5.4	-5.8	16	11	7.0	-11.7	3	16	14.0	-16.4	14	2	4.5	-5.3	
13	11	19.4	-16.7	1	3	7.0	-11.3	8	3	3.2	-7.3	16	12	10.0	-12.8	3	17	17.6	-17.6	14	3	24.5	-22.9	
13	12	3.1	3.5	1	4	21.2	-20.0	8	4	14.2	12.0	17	1	4.6	-5.9	4	1	3.2	-3.3	14	4	5.5	-5.0	
13	13	28.2	-24.8	1	5	21.8	-27.7	8	5	3.5	7.0	17	2	4.6	-5.9	4	2	3.2	-3.3	14	5	4.5	-1.8	
13	14	28.5	20.8	1	6	31.8	-33.0	8	6	16.8	12.4	17	3	7.9	13.4	4	3	3.7	-0.7	14	6	4.5	-6.8	
13	15	6.4	-5.5	1	7	3.2	0.7	8	7	23.2														

TABEL 3.1.

Atoomparameters soos verkry vanaf die laaste isotropiese verfyning. Die standaardafwykings vir die laaste twee syfers na die desimale punt word in hakies aangegee.

	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)
Ni	0.0603(03)	0.1160(01)	0.0	2.76(05)
C ₁	0.0560(15)	0.1153(05)	0.1188(06)	2.44(17)
N ₁	0.0458(13)	0.1115(04)	0.1924(06)	3.56(18)
C ₂	0.2011(19)	0.0341(06)	0.0	2.07(22)
C ₃	-0.0601(20)	0.2007(06)	0.0	2.34(24)
N ₂	0.2818(17)	-0.0179(05)	0.0	2.67(21)
N ₃	-0.1256(19)	0.2567(06)	0.0	3.22(24)
C ₄	0.5989(14)	0.0190(04)	0.2209(06)	2.29(17)
C ₅	0.5444(15)	0.1235(05)	0.1406(06)	2.94(19)
C ₆	0.5146(16)	0.1939(05)	0.1328(07)	3.15(20)
C ₇	0.4967(16)	0.2334(05)	0.2031(06)	3.12(20)
C ₈	0.5099(16)	0.2035(05)	0.2836(06)	3.05(20)
C ₉	0.5411(15)	0.1330(04)	0.2921(06)	2.65(18)
C ₁₀	0.5648(19)	0.0987(06)	0.3758(09)	4.78(28)
N ₄	0.5606(11)	0.0941(03)	0.2187(04)	2.09(14)
O ₁	0.5813(12)	0.4368(04)	0.1395(06)	5.00(19)
O ₂	0.5601(17)	0.3489(06)	0.0	4.62(26)

TABEL 3.2.

Finale atoomparameters wat verkry is nadat die struktuur anisotropies verfyn is. Die standaardafwykings vir die laaste twee syfers word in hakies aangegee.

	x/a	y/b	z/c
Ni	0.0601(02)	0.1160(01)	0.0
C ₁	0.0551(13)	0.1154(04)	0.1187(05)
N ₁	0.0451(12)	0.1115(03)	0.1928(05)
C ₂	0.2026(17)	0.0338(05)	0.0
C ₃	-0.0608(17)	0.2014(05)	0.0
N ₂	0.2806(14)	-0.0181(04)	0.0
N ₃	-0.1260(16)	0.2565(05)	0.0
C ₄	0.6001(11)	0.0191(04)	0.2206(06)
C ₅	0.5439(14)	0.1239(04)	0.1409(06)
C ₆	0.5146(13)	0.1932(05)	0.1334(06)
C ₇	0.4963(13)	0.2338(04)	0.2033(06)
C ₈	0.5093(13)	0.2032(05)	0.2841(06)
C ₉	0.5399(12)	0.1328(04)	0.2923(06)
C ₁₀	0.5627(19)	0.0993(06)	0.3763(06)
N ₄	0.5595(09)	0.0943(03)	0.2189(04)
O ₁	0.5816(12)	0.4367(04)	0.1398(05)
O ₂	0.5592(15)	0.3498(05)	0.0

TABEL 4.

Anisotropiese temperatuur-parameters. (Die standaardafwykings vir die laaste twee syfers word in hakies aangegee).

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
N1	0.0142(05)	0.0020(00)	0.0026(01)	0.0006(01)	-	-
C ₁	0.0148(25)	0.0013(02)	0.0027(04)	0.0008(05)	-0.0002(07)	-0.0002(02)
N ₁	0.0265(24)	0.0020(02)	0.0028(04)	0.0008(05)	0.0000(07)	-0.0005(02)
C ₂	0.0118(33)	0.0018(03)	0.0013(04)	-0.0020(07)	-	-
C ₃	0.0126(33)	0.0016(03)	0.0027(05)	-0.0014(07)	-	-
N ₂	0.0074(26)	0.0016(03)	0.0038(05)	0.0013(06)	-	-
N ₃	0.0178(30)	0.0016(03)	0.0042(05)	0.0015(07)	-	-
C ₄	0.0042(19)	0.0014(02)	0.0040(04)	-0.0002(05)	0.0010(07)	-0.0003(02)
C ₅	0.0179(27)	0.0018(02)	0.0030(04)	-0.0002(06)	0.0020(08)	0.0004(02)
C ₆	0.0085(23)	0.0023(03)	0.0048(04)	-0.0000(05)	0.0034(08)	0.0002(03)
C ₇	0.0077(23)	0.0019(02)	0.0052(05)	-0.0002(05)	0.0005(08)	-0.0004(03)
C ₈	0.0100(23)	0.0022(02)	0.0046(04)	-0.0005(05)	0.0020(08)	-0.0015(03)
C ₉	0.0110(23)	0.0018(02)	0.0030(04)	0.0006(05)	0.0004(07)	-0.0009(02)
C ₁₀	0.0475(41)	0.0034(04)	0.0019(04)	0.0017(09)	-0.0022(10)	-0.0006(03)
N ₄	0.0090(17)	0.0013(02)	0.0025(03)	-0.0000(03)	0.0013(05)	-0.0006(02)
O ₁	0.0342(24)	0.0037(03)	0.0037(04)	0.0026(06)	-0.0005(07)	0.0002(03)
O ₂	0.0270(31)	0.0030(03)	0.0045(05)	0.0021(07)	-	-

3.5 BESPREKING.

Die interatoomafstande en -hoeke in die verskillende ione word in tabelle 5 en 6 en in fig. 1 en fig. 2 aangegee. Die gemiddelde bindingsafstande ($C-C = 1.37 \text{ \AA}$ en $C-N = 1.36 \text{ \AA}$) en die bindingshoeke in die heksagonale ringe van die 1,2-bis-(2-metielpiridinium)etaan-ioon stem goed ooreen aan die afstande en hoeke wat verkry is by die dipiridinium-ioon en die 1,2-bis(N-metiel-4-piridinium)etileen-ioon.^{34,35} Die bindingsafstand tussen die koolstofatome van die etaangroep, $C(4)-C(4') = 1.59 \text{ \AA}$, van die kation is heelwat langer as die normale C-C enkelbindingsafstand van 1.54 \AA .

By die berekening van die beste vlak deur die atome van die ring word geen noemenswaardige afwykings waargeneem nie [tabel 8(ii)], sodat die ring nagenoeg planêr is soos in die geval van benseen. Aangesien die senter van die kation op 'n tweevoudige as geleë is, volg dit dat die vlakke deur die twee ringe van die kation nagenoeg parallel aan mekaar is. Die metielgroepe in die α -posisies van die ringe is cis gerangskik tot mekaar, en lê nagenoeg in die vlak van die ringe. Die afstand tussen die langsliggende metielgroepe is $3.94 \pm 0.02 \text{ \AA}$ wat ongeveer dieselfde is as die waarde wat die Van der Waals-radius toelaat, naamlik 4 \AA .

Die $Ni(CN)_4^{2-}$ -ioon is op 'n spieëlvlak geleë op sodanige wyse dat die Ni-atoom en twee sianiedgroepe op die spieëlvlak geleë is, terwyl die orige twee sianiedgroepe weerskante en loodreg op die spieëlvlak geleë is. Die Ni-C bindingsafstand (gemiddeld 1.86 \AA) van die anioon stem goed ooreen aan die Ni-C afstand wat verkry is by die verbindings dipiridinium-

nikkelsianied en 1,2-bis(N-metiël-4-piridinium)etileentetra-sianonikkellaat(II), terwyl die C-N bindingsafstand (gemiddeld 1.15 \AA) dieselfde is as wat vir hierdie verbindings verkry is. ^{34,35} Die sianiedgroepe van die $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -ioon is geleë by die hoeke van 'n vierkant as gevolg van die dsp^2 -verbastering wat plaasvind. Binne eksperimentele fout is gevind dat die hoeke $\text{N}_1\text{-Ni-N}_2$ (89.6°) en $\text{N}_1\text{-Ni-N}_3$ (90.6°) regte hoeke is. Die Ni-C-N bindings is 'n reguitlyn (hoeke 180°), maar die $\text{N}_1\text{-Ni-N}_1'$ (174.5°) en $\text{N}_2\text{-Ni-N}_3$ (174.5°) hoeke toon betekenisvolle afwykings vanaf 'n liniêre geometrie. Tabel 8(i) toon die berekening van die beste vlak deur die atome van die $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -ioon, en dit is duidelik dat geen betekenisvolle afwykings verkry word nie.

Die N-N afstand in die katioon is 3.74 \AA , en dit is ook nagenoeg die afstand tussen die positiewe ladings van die divalente katioon. By die bepaling van die struktuur van die piridinium-ioon in oplossing met behulp van magnetiese resonansspektroskopie, is vasgestel dat die positiewe lading op die katioon nie gekonsentreer is op die N-atoom in die ring nie, maar versprei is oor die hele ring met die grootste lading op die stikstofatoom. ⁵¹ Dieselfde resultaat word verwag vir die dipiridinium-ioon in die vaste toestand. Die gegewens wat verkry is vir die 1,2-bis(2-metiëlpiridinium)-etaan-ioon dui op geen teenstelling nie, aangesien die stikstofatoom van die $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -ioon neig na 'n posisie in die ring, en wel sodanig dat dit die naaste aan die stikstofatoom in die ring geleë is.

Die struktuur bestaan uit afwisselende lae van anione en

katione in die a-rigting. Die N-N afstande (katioon-anioon) tussen die lae is afwisselend $3.65 \pm 0.01 \text{ \AA}$ en $3.45 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Die naaste N-N afstand tussen twee langsliggende $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -ione is $4 \pm 0.01 \text{ \AA}$, wat aansienlik groter is as die waarde wat die Van der Waalsradius vereis, naamlik 3 \AA . Die struktuur bestaan uit twee soorte betreklik-groot kanale in die a-rigting, waarvan die een kanaal omring is deur watermolekule, en die ander deur die sianiedgroepe en die katione, sien figuur 3. Alhoewel die struktuur gekenmerk word deur 'n kort Ni-Ni afstand van $4.56 \pm 0.002 \text{ \AA}$, is dit groter as die Ni-Ni afstand in $\text{CaNi}(\text{CN})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{BaNi}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3.6 BESPREKING.

Die verbindings 1,2-bis(2-metielpiridinium)etaantetrasianonikkellaat(II) ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Ni}$), N,N'-dimetiel-4,4'-dipiridiniumtetrasianonikkellaat(II) ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Ni}$) en 1,2-bis(N-metiel-4-piridinium)etileentetrasianonikkellaat(II) ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Ni}$) is verwant aan mekaar deurdat elkeen 'n divalente organiese katioon besit. ^{34,35} Die afstande tussen die positiewe ladings op die verskillende katione verskil egter betreklik baie en is onderskeidelik 3.74 \AA , 7.05 \AA en 9.27 \AA . Dit is duidelik dat die afstand tussen die positiewe ladings op die katioon tesame met sekere steriese effekte, soos afskerming van die positief gelaaiete stikstofatoom, tot 'n groot mate die rangskikking van die katione ten opsigte van die anione bepaal.

In die verbinding $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Ni}$ het die twee stikstofatome van dieselfde katioon elk 'n stikstofatoom van twee verskillende $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -ione as naaste bure, sodat 'n kettingstruktuur

wat saamgestel is deur opeenvolgende katione en anione, verkry word. In die verbinding $C_{16}H_{14}N_6Ni$ het die twee stikstofatome van dieselfde kation twee teenoorgestelde stikstofatome van dieselfde $Ni(CN)_4^{2-}$ -ioon as naaste bure. Die $Ni(CN)_4^{2-}$ -ioon lê reg onder die kation met twee sianiedgroepe in 'n reguitlyn nagenoeg parallel aan die kation. Op hierdie wyse word 'n laagstruktuur verkry deur opeenvolgende lae katione en anione. In die geval van die verbinding $C_{18}H_{24}N_6Ni$ het die twee stikstofatome van dieselfde kation elk 'n stikstofatoom van twee verskillende $Ni(CN)_4^{2-}$ -ione (wat op dieselfde spieëlvlak geleë is, met 'n Ni-Ni afstand van $4.56 \pm 0.002 \text{ \AA}$) as naaste bure. Dit is die stikstofatome wat loodreg op die spieëlvlak geleë is, wat die naaste bure van die stikstofatome van die kation is. Die stikstofatome van die sianiedgroepe wat op die spieëlvlak geleë is, is ver van die kation verwyder. Aangesien die twee Ni-atome op dieselfde spieëlvlak geleë is, word hierdie rangskikking deur die spieëlvlak herhaal, sodat 'n ringstruktuur voltooi word wat bestaan uit twee katione en twee anione. Hierdie rangskikking kan duidelik in fig. 3 gesien word.

Die eksperimentele waarde wat verkry is vir die Ni-C bindingsafstand (1.86 \AA) is heelwat korter as die bindingsafstand wat verwag word vir 'n Ni-C enkelbinding (1.99 \AA). Volgens die elektroneutraliteitsbeginsel van Pauling¹⁴ sal die ladingsverspreiding oor die komplekse ioon sodanig wees dat die lading op elke atoom streef na nul, en die grootste ladingsdigtheid sal geleë wees op die mees elektronegatiewe en elektropositiewe atome. Die verskil in elektronegatiwiteit tus-

sen die gebonde nikkell- en koolstofatome is 0.7, wat ooreenstem aan 'n ioniese karakter van 12%. Die afstand van die σ -binding wat gekorrigeer is vir 'n 12% ioniese karakter, is bereken as 1.94 \AA met behulp van die vergelyking $D_{(A-B)} = R_A + R_B - C(x_A - x_B)$. Hierdie afstand is egter nog 0.09 \AA langer as die eksperimentele waarde van 1.86 \AA . Dit dui op 'n 25% dubbelbindingskarakter volgens die vergelyking van enkelbinding- driebubbelbindingsresonans van Pauling.¹⁴ Dit is moontlik om die ladingsverspreiding oor die anioon te verkry vanaf die aard van die Ni-C binding. Die σ -binding veroorsaak 'n ladingsoordrag van -4 na die Ni-atoom (sien paragraaf 1.2 bl. 9) wat 'n formele lading +2 (in die ioon $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$) besit om nikkell 'n lading -2 te gee. Die 25% π -bindingskarakter veroorsaak 'n ladingsoordrag van +1 na die Ni-atoom, sodat 'n lading van -1 op die Ni-atoom verkry word as slegs die π -bindingskarakter in aanmerking geneem word. Die 12% ioniese karakter veroorsaak egter 'n verdere ladingsoordrag van +0.6 na die Ni-atoom, sodat die Ni-atoom dus 'n effektiewe lading van -0.4 verkry. Aangesien die totale lading vir die ioon -2 is, word 'n lading van -1.6 verdeel tussen die vier stikstofatome. Vir gelyke resonans het elke stikstofatoom dus 'n lading van -0.4. Hierdie ladingsverspreiding (soos bereken vanaf die interatoomafstande) is in 'n redelike goeie ooreenstemming met die elektroneutraliteitsbeginsel. Soos in die geval van 1,2-bis(N-metiel-4-piridinium)etileentetrasianonikkellaat(II), is gevind dat die vier stikstofatome van dieselfde $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -ioon nie naastenby ewe ver van katione geleë is nie. Dit dui dus daarop dat 'n gelyke verdeling van

die lading oor die vier stikstofatome nie verkry word nie, maar dat die grootste ladingsdigtheid op die stikstofatome wat die naaste aan die katioon is, geleë is.

Vanaf fig. 3 is dit duidelik dat die struktuur deur sterk ioniese kragte in die a-rigting aanmekaar gehou word, terwyl dit deur slegs waterstofbinding in die b en c rigtings gebind word. Dit verklaar dan ook die neiging van die kristalle om baie vinnig in die a-rigting te groei met die vorming van lang naaldagtige kristalle. (Die afmetings van die kristal waarvan die intensiteitsfotos geneem is, was $25 \times 0.25 \times 0.25$ mm.³) Die watermolekule vorm 'n heksagonale ring. Elke suurstofatoom van die ring word omring deur twee suurstofatome en een stikstofatoom van 'n sianiedgroep. Hierdie heksagonale ring van watermolekule lyk op die oog af soortgelyk aan die heksagonale ringstruktuur wat by ys verkry word.⁵² By die struktuur van ys word oop kanale in die c-rigting verkry. Soortgelyke kanale word gevind in die a-rigting in die struktuur van 1,2-bis(2-metielpiridinium)etaantetrasianonikkellaat(II), ($C_{18}H_{24}N_6Ni$). Die heksagonale ringe verskil egter aangesien elke suurstofatoom in ys tetrahedries omring is, terwyl in die verbinding $C_{18}H_{24}N_6Ni$ elke suurstofatoom van die ring deur slegs drie ander atome omring is. 'n Verdere verskil wat voorkom is dat twee verskillende soorte O-O-O hoeke verkry word (in $C_{18}H_{24}N_6Ni$) naamlik $O_1-O_1'-O_2' = 121^\circ$ en $O_1'-O_2'-O_1'' = 104^\circ$, terwyl al die O-O-O hoeke in ys ongeveer $109^\circ 30'$ is.⁵³ Die waterstofbindings in die struktuur van $C_{18}H_{24}N_6Ni$ kan beskou word as redelike sterk bindings. Die bindingsafstande is: O-O = 2.7 \AA en 2.749 \AA en O-N =

2.859 Å en 2.774 Å, teenoor die O-O bindingsafstand van
2.75 ± 0.01 Å in ys. 53

TABEL 5.

Interatoomafstande en hul standaardafwykings in Å.

(5.1) In die Ni(CN)₄²⁻-ioon:

Ni - Ni	4.559 ± 0.002 Å
Ni - C(1)	1.843 ± 0.009
Ni - C(2)	1.876 ± 0.012
Ni - C(3)	1.855 ± 0.006
Ni - N(1)	2.997 ± 0.009
Ni - N(2)	3.018 ± 0.010
Ni - N(3)	3.011 ± 0.005
C(1) - N(1)	1.153 ± 0.012
C(2) - N(2)	1.141 ± 0.016
C(3) - N(3)	1.158 ± 0.007
N(2') - N(2'')	4.002 ± 0.014

(5.2) In die 1,2-bis(2-metielpiridinium)etaan-ioon:

C(4) - C(4')	1.587 ± 0.016 Å
C(4) - N(4)	1.481 ± 0.010
N(4) - C(5)	1.343 ± 0.012
C(5) - C(6)	1.359 ± 0.013
C(6) - C(7)	1.345 ± 0.013
C(7) - C(8)	1.389 ± 0.013
C(8) - C(9)	1.383 ± 0.012
C(9) - C(10)	1.463 ± 0.016
C(9) - N(4)	1.368 ± 0.011
C(10) - C(10')	3.938 ± 0.019

N(4) - N(4')	3.736 ± 0.013
C(7) - C(7')	9.029 ± 0.013
N(4) - C(7)	2.740 ± 0.011

(5.3) Kation-anion afstande:

N(1'') - N(4')	3.650 ± 0.011 Å
N(1'') - N(4'')	3.448 ± 0.011
N(1''') - N(4''')	3.448 ± 0.011
N(1''') - N(4 ^{IV})	3.650 ± 0.011

(5.4) Afstande wat op moontlike waterstofbinding dui:

O(1) - O(1')	2.700 ± 0.012 Å
O(1') - O(2')	2.749 ± 0.014
O(2') - N(3')	2.859 ± 0.012
O(1') - N(1'')	2.774 ± 0.012

TABEL 6.

Interatoomhoeke en hul standaardafwykings.

(6.1) In die Ni(CN)₄²⁻-ioon:

N(1') - Ni - N(1)	174.50 ± 0.27°
N(1) - Ni - N(2)	89.60 ± 0.29°
N(1) - Ni - N(3)	90.63 ± 0.19°
N(2) - Ni - N(3)	174.50 ± 0.22°
Ni - C(1) - N(1)	180.00 ± 0.84°
Ni - C(2) - N(2)	180.00 ± 1.11°
Ni - C(3) - N(3)	176.80 ± 0.49°

(6.2) In die 1,2-bis(2-metielpiridinium)etaan-loon:

C(4) - N(4) - C(5)	116.68 ± 0.68°
C(4) - N(4) - C(9)	122.47 ± 0.74°
C(5) - N(4) - C(9)	120.82 ± 0.72°
N(4) - C(5) - C(6)	120.62 ± 0.85°
C(5) - C(6) - C(7)	121.47 ± 0.87°
C(6) - C(7) - C(8)	118.37 ± 0.84°
C(7) - C(8) - C(9)	120.80 ± 0.82°
C(8) - C(9) - C(10)	122.28 ± 0.70°
N(4) - C(9) - C(8)	118.18 ± 0.76°
N(4) - C(9) - C(10)	119.52 ± 0.84°
N(4) - C(4) - C(4')	106.57 ± 0.60°

TABEL 7.

Sisteen van nommering:

N(1'')	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
N(1''')	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$
N(2')	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}$
N(2'')	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}$
N(3')	$x, \bar{y}, 0$
N(4')	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
N(4'')	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$
N(4''')	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$
N(4 ^{IV})	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$
O(1')	\bar{x}, \bar{y}, z
O(2')	$\bar{x}, \bar{y}, 0$

TABEL 8.

Vergelyking van die beste vlak deur (i) die $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ -ioon en
(ii) die 1,2-bis(2-metielpiridinium)etaan-ioon.

$$Ax + By + Cz + D = 0$$

(i) $A = 0.8748, \quad B = 0.4791, \quad C = 0.0720, \quad D = 1.5298.$

Afwykinge vanaf die beste vlak in Å.

N1	-0.0877	C(1)	0.0093
C(2)	0.0278	C(3)	-0.0397
N(1)	-0.0054	N(2)	0.0269
N(3)	0.0687		

(ii) $A = 0.9872, \quad B = 0.1598, \quad C = 0.0014, \quad D = 4.1646.$

Afwykinge vanaf die beste vlak in Å.

C(4)	0.0594	C(5)	-0.0083	C(6)	0.0022
C(7)	0.0022	C(8)	-0.0007	C(9)	-0.0053
C(10)	0.0512	N(4)	0.0099		

FIG. 1: Interatoomafstande en interatoomhoeke in die
1,2-bis(2-metielpiridinium)etaan-ioon.

FIG. 2: Interatoomafstande en interatoomhoeke in die
 $Ni(CN)_4^{2-}$ -ioon.

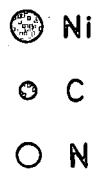
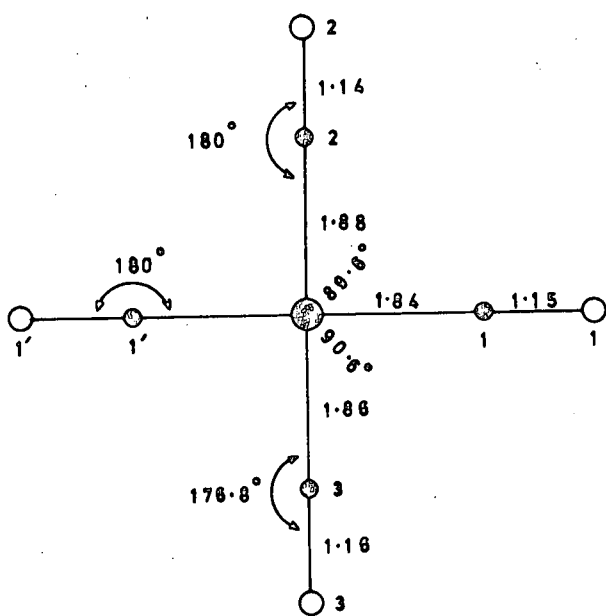
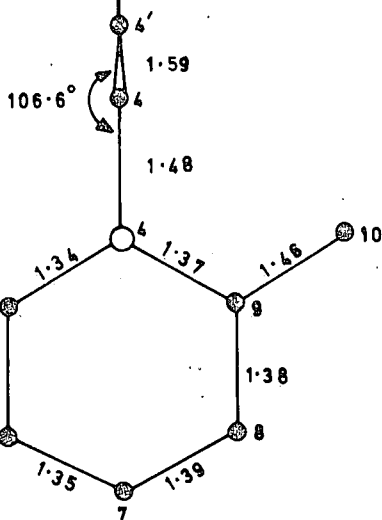
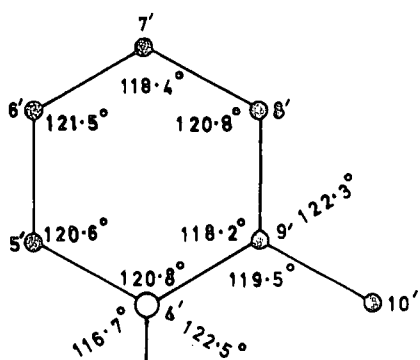
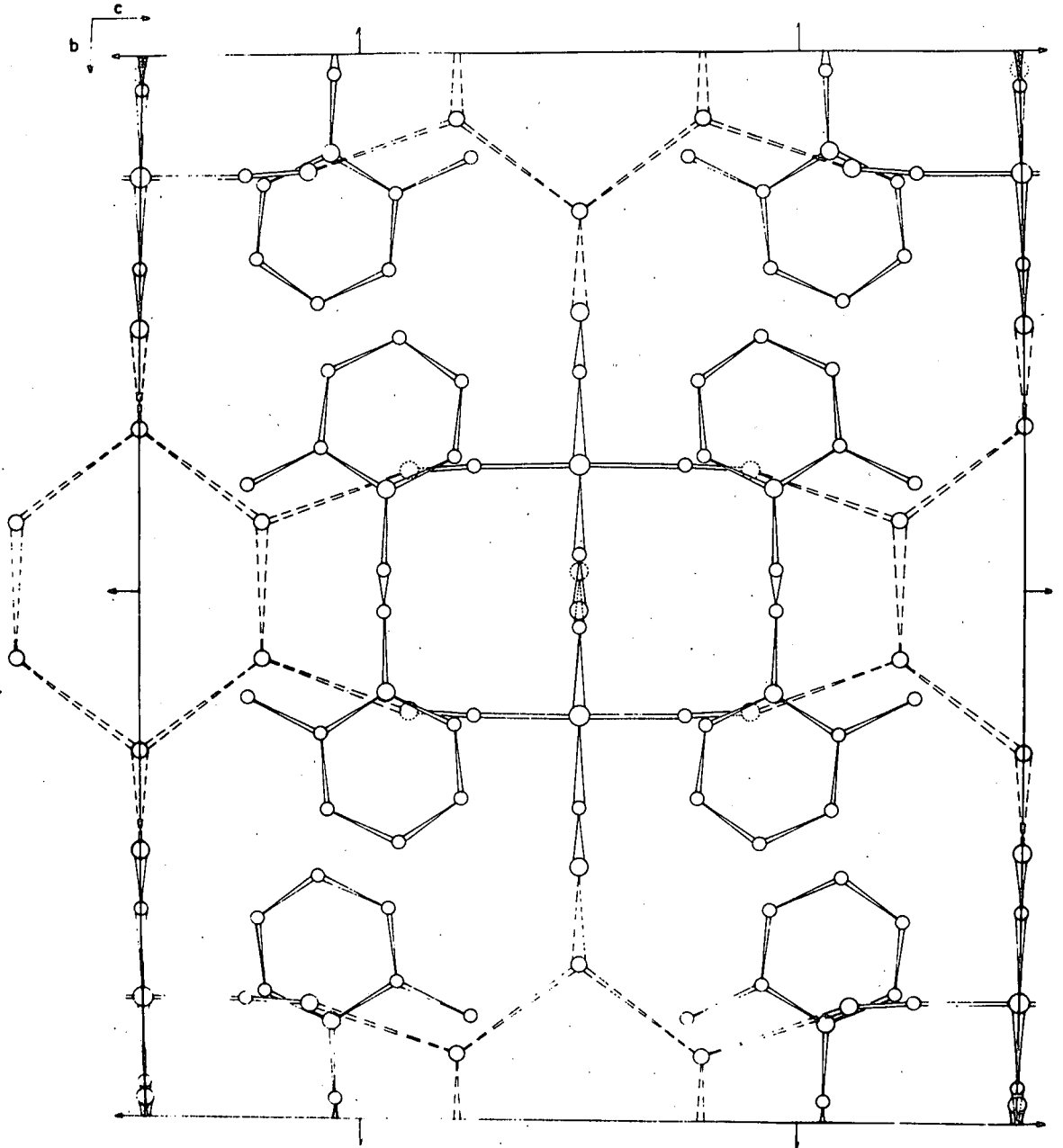


FIG. 3: Die struktuur soos gesien in die rigting van die a-as.



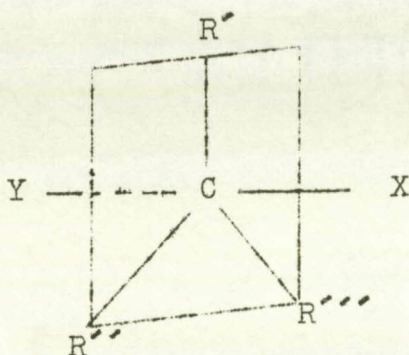
HOOFSTUK IV.

4.1 INLEIDING.

Die reaksie van 'n nukleofiliese reagens Y met 'n koolstof-halogeenuverbinding RX is oorspronklik deur Hughes verklaar met behulp van induksie.⁵⁴ Volgens die induksieteorie is die koolstof-halogeenuverbinding van byvoorbeeld die alkielhalide grootliks kovalent van karakter, maar die bindings-elektrone is sterker onder die invloed van die halogeenuatoom. Die halogeenu-koolstof binding vorm dus 'n dipool met 'n relatief-klein positiewe lading $\delta+$ op die koolstofatoom. Tydens die splyting van die tipe $R \overset{|}{\text{---}}X$ binding skenk die nukleofiliese groep Y twee onafgepaarde elektrone aan die elektries ontbrekende R om 'n binding te vorm. 'n Voorwaarde vir hierdie reaksie om plaas te vind, is dus dat Y twee onafgepaarde elektrone beskikbaar moet hê vir skenking. Die reaksie is bimolekulêr aangesien een binding gebreek word, terwyl 'n ander terselfdertyd gevorm word. (meganisme S_N2).

Later het Hughes en Ingold⁵⁵ verklaar dat behalwe die induksie-effek, ook 'n steriese effek in aanmerking geneem moet word tydens bimolekulêre reaksies. Steriese hindering kan die reaksie vertraag. Hierdie steriese hindering kom voor deurdat die ongebonde atome tydens die reaksie te naby aan mekaar kom, en sodoende 'n groot nie-bindings energie gee, wat in grootte vergelykbaar is aan die bindingsenergieë. Die reaksietempo word dus ook bepaal deur die aard en die rigting wat die reaksie aanneem. Die mees aanvaarbare konfigurasie vir die oorgangstoestand tydens 'n bimolekulêre nukleofiliese substitusiereaksie is sodanig dat die kerne van

die substitusie-atoom, die koolstofatoom en die verplaasde atoom nagenoeg in 'n reguitlyn lê. Die kerne van die drie ander atome wat kovalent verbind is aan die C_{α} -atoom, lê nagenoeg in 'n vlak. Hierdie vlak wat deur drie atome gevorm word, gaan deur die C_{α} -atoom en is loodreg op die reguitlyn wat deur die substitusie-, koolstof- en verplaasde atoom gevorm word. Hiervolgens nader die substitusie-atoom die molekule vanaf die teenoorgestelde kant as aan dié waaraan die verplaasde atoom of radikaal X geleë is, en nagenoeg in 'n reguitlyn met X se rigting (sien fig. 4).



FIGUUR 4.

Die meganisme wat deur Palmer⁵⁶ toegeken is aan die vorming van kwaternêre soute deur die reaksie van piridienverbindinge met alkiel-, asiel- en sulfonielhaliede, stem ooreen aan die induksieteorie van Hughes en Ingold, terwyl 'n steriese effek ook in aanmerking geneem word. Die feit dat steriese hindering van belang is, word duidelik waargeneem. Daar is byvoorbeeld gevind dat die 2,6-digesubstitueerde piridien stadiger reageer as ander gesubstitueerde piridien, terwyl die 2,6-ditersiêre butielpiridien gladnie reageer met

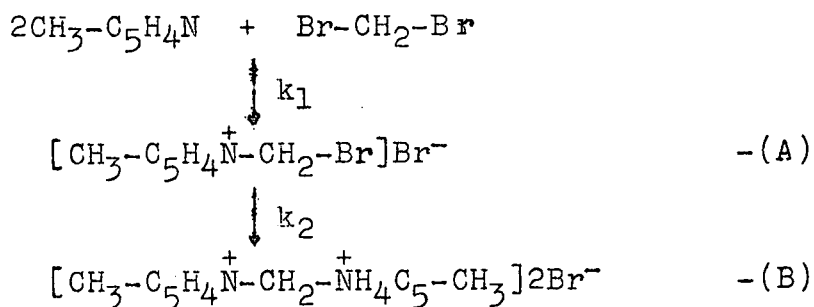


metieljodied nie.

h Hele reeks kwaternêre ammoniumsoute kan gesintetiseer word deur die reaksie van h tersiêre stikstofverbinding met h simmetriese alifatiese dibromoverbinding. Hierdie soute besit almal h divalente organiese kation waar die positiewe ladings van mekaar geskei is. Die afstand tussen die positiewe ladings op die kation word bepaal deur die kettinglengte van die dibromoverbinding. Dit is bekend dat hierdie divalente organiese katione stabiele verbindings vorm met h aantal komplekse sianiede, soos byvoorbeeld $K_2Ni(CN)_4$.

Die kinetika van die vorming van h divalente organiese kwaternêre ammoniumsout is tot dusver nog nie ondersoek nie. Die Menshutkinreaksie tussen h tersiêre stikstofverbinding en alifatiese monobromiede en monojodiede is egter reeds ondersoek. ^{57,58,59} Hierdie reaksies is almal tweede orde, eerste orde met betrekking tot beide die tersiêre stikstofverbinding en die alifatiese halogeenverbinding.

Die kinetika van die reaksie tussen 4-pikolien en dibrommetaan is ondersoek in h etileenglikolmedium. Hierdie reaksie kan as volg voorgestel word:



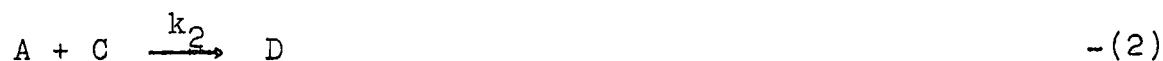
Die twee broomatome van die dibrommetaanverbinding is ekwivalent, en enige een kan met een molekule van die tersiêre stikstofverbinding reageer met reaksiesnelheidskonstante k_1 ,

om die mono-gekwateneerde sout (A) te vorm. Die mono-gekwateneerde sout reageer verder met h molekule van die basis om die di-gekwateneerde sout (B) te vorm, met h reaksiesnelheidskonstante k_2 . Die reaksie is dus opeenvolgend van aard. Aangesien die basis met die dibromoverbinding en met die mono-gekwateneerde sout tegelyktydig kan reageer, is die reaksie ook kompetierend van aard.

h Voorbeeld van só h kompeterende opeenvolgende tweede orde reaksie is die versepingsreaksie van h simmetriese di-ester wat reeds ondersoek is deur Frost en Schwemer. 60,61 Volgens die teorie wat hulle ontwikkel het vir gevalle waar $k_1 > 2k_2$, is dit moontlik om beide die reaksiesnelheidskonstantes k_1 en k_2 te bepaal deur die analise van slegs een van die twee uitgangstowwe. Die reaksie van 4-pikolien met dibrommetaan val in die gebied waar $k_1 < 2k_2$, sodat dit nodig was om Frost en Schwemer se teorie ook vir hierdie gebied te ontwikkel.

4.2 UITBREIDING VAN DIE TEORIE VAN FROST EN SCHWEMER VIR TWEE OPEENVOLGENDE KOMPETERENDE TWEDE ORDE REAKSIES.

Die verloop van twee opeenvolgende kompeterende tweede orde reaksies kan voorgestel word as:



waaruit volg dat:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A][B] - k_2[A][C] \quad \text{---(3)}$$

waar:

[A] = konsentrasie van die tersiêre stikstofverbinding;

[B] = konsentrasie van die dibromoverbinding;

[C] = konsentrasie van die mono-gekwaternerde sout.

As die uitgangskonsentrasies sodanig gekies word dat $A_0 = 2B_0$, dit wil sê ekwivalente hoeveelhede, volg uit vergelykings (1) en (2) dat

$$[C] = [A] - 2[B] \quad -(4)$$

As vergelyking (4) ingestel word in vergelyking (3), word verkry dat:

$$\frac{d[A]}{dt} = (2k_2 - k_1)[A][B] - k_2[A]^2 \quad -(5)$$

Frost en Schwemer het die volgende dimensielose parameters ingevoer om die wiskundige berekening te vereenvoudig:

$$\alpha = \frac{[A]}{[A_0]} \quad -(6)$$

$$\beta = \frac{[B]}{[B_0]} \quad -(7)$$

$$\tau = B_0 k_1 t \quad -(8)$$

$$K = \frac{k_2}{k_1} \quad -(9)$$

Deur $d\alpha/d\beta$ op te los en te integreer, word die volgende verkry:

$$\alpha = \frac{1-2K}{2(1-K)} \beta + \frac{1}{2(1-K)} \beta^K \quad -(10)$$

As α in die vergelyking vir $d\beta/d\tau$ ingestel word, word die volgende vergelyking na integrasie verkry:

$$\tau = \frac{1-K}{1-2K} \int_{\beta}^1 \frac{d\beta}{\beta^2 [1 + (1/1-2K)\beta^{K-1}]} \quad -(11)$$

Beide die reaksiesnelheidskonstantes k_1 en k_2 kan ver-

kry word as die verandering van konsentrasie met tyd van een van die uitgangstowwe A of B bekend is. As A se konsentrasie bepaal kan word, kan k_1 en k_2 verkry word uit vergelykings (8), (9), (10) en (11). As B se konsentrasie bepaal kan word, kan k_1 en k_2 verkry word uit vergelykings (8), (9) en (11).

Frost en Schwemer het vergelyking (11) opgelos vir waardes van $K < \frac{1}{2}$. Vir die reaksie van 4-pikolien met dibrommetaan is gevind dat $\frac{1}{2} < K < 1$, sodat dit nodig was om vergelyking (11) vir hierdie gebied op te los. Dit is as volg gedoen:

$$\text{stel } x = \left(\frac{n}{2m-n}\right)^{\frac{1/n-m}{\beta} - 1/n} \quad \text{---(12)}$$

waar $m/n = K > \frac{1}{2}$.

Aan die begin van die reaksie is $B = B_0$, sodat $\beta = 1$ volgens vergelyking (7). As hierdie waarde van β in vergelyking (12) gestel word, word die volgende verkry:

$$x_0 = \left(\frac{n}{2m-n}\right)^{1/n-m} \quad \text{---(13)}$$

Vergelyking (12) kan ook geskryf word in die vorm:

$$\beta^{\frac{1/n}{\beta} - 1/n-m} = \frac{1}{x} \left(\frac{1}{2K-1}\right)^{1/n-m} \quad \text{waar } K = \frac{m}{n}$$

$$\therefore \beta = \left(\frac{1}{x}\right)^n \left(\frac{1}{2K-1}\right)^{1/1-K} \quad \text{---(14)}$$

$$\therefore d\beta = -\left(\frac{1}{x}\right)^{n+1} \left(\frac{1}{2K-1}\right)^{1/1-K} dx \quad \text{---(15)}$$

As vergelykings (14) en (15) in vergelyking (11) gestel word,

word die volgende oplossing vir τ verkry.

$$\tau = \frac{1-K}{1-2K} \int_x^{x_0} \frac{-\left(\frac{1}{x}\right)^{n+1} \left(\frac{1}{2K-1}\right)^{1/1-K} dx}{\left(\frac{1}{x}\right)^{2n} \left(\frac{1}{2K-1}\right)^{2/1-K} \left[1 + \frac{\left(\frac{1}{x}\right)^{n(K-1)} \left(\frac{1}{2K-1}\right)^{K-1/1-K}}{1-2K} \right]}$$

$$= -\frac{1-K}{1-2K} \int_x^{x_0} \frac{dx}{\left(\frac{1}{x}\right)^{n-1} \left(\frac{1}{2K-1}\right)^{1/1-K} \left[1 + \frac{\left(\frac{1}{x}\right)^{n(K-1)} (2K-1)}{1-2K} \right]}$$

$$= -\frac{1-K}{1-2K} \int_x^{x_0} \frac{x^{n-1} dx}{\left(\frac{1}{2K-1}\right)^{1/1-K} \left[1 - \left(\frac{1}{x}\right)^{n(K-1)} \right]}$$

$$= \frac{1-K}{1-2K} \int_x^{x_0} \frac{x \frac{1}{\left(\frac{1}{2K-1}\right)^{1/1-K}} \frac{x^{n-1}}{n(K-1)} dx}{\left(\frac{1}{x}\right)^{-1}}$$

$$= \frac{1-K}{1-2K} (2K-1)^{1/1-K} \int_x^{x_0} \frac{x^{n-1} dx}{\left(\frac{1}{x}\right)^{n(m/n-1)} - 1}$$

$$= -(1-K)(2K-1)^{-1+1/1-K} \int_x^{x_0} \frac{x^{n-1}}{\left(\frac{1}{x}\right)^{m-n}-1} dx$$

$$= -(1-K)(2K-1)^{K/1-K} \int_x^{x_0} \frac{x^{n-1}}{\left(\frac{1}{x}\right)^{m-n}-1} dx$$

$$= (1-K)(2K-1)^{K/1-K} \int_{x_0}^x \frac{x^{n-1}}{x^{n-m}-1} dx$$

$$= \left(1 - \frac{m}{n}\right) \left(\frac{2m}{n} - 1\right)^{\frac{m/n}{n-m/n}} \int_{x_0}^x \frac{x^{n-1}}{x^{n-m}-1} dx$$

$$= \frac{1}{n}(n-m) \left[\frac{1}{n}(2m-n)\right]^{m/n-m} \int_{x_0}^x \frac{x^{n-1}}{x^{n-m}-1} dx$$

-(16)

τ kan as volg uit vergelyking (16) verkry word vir verskillende waardes van K en α:

n Waarde is aan α toegeken in vergelyking (10), en n reeks waardes is vir β verkry deur K agtereenvolgens gelyk te stel aan $3/5$, $2/3$, $4/5$, $7/8$ en $1/2$. Aangesien n komplekse vergelyking verkry word in terme van β , was dit nodig om β grafies op te los. Op hierdie wyse is β verkry vir waardes van $\alpha = 0.8$, 0.7 , 0.6 , 0.5 en 0.4 wat ooreenstem aan 20%, 30%, 40%, 50% en 60% omsetting. Vanaf die bekende waardes van β en die ooreenstemmende waardes van K is x en x_0 bereken met behulp van vergelykings (12) en (13). Vervolgens is τ bereken uit vergelyking (16) vir die verskillende waardes van K. Die waarde van die integraal in vergelyking (16) vir die verskillende waardes van K is as volg:

$$K = m/n = 3/5:$$

$$\int_{x_0}^x \frac{x^{n-1} dx}{x^{n-m-1}} = \int_{x_0}^x \frac{x^4 dx}{x^2-1} = \left[\frac{1}{3}x^3 + x + \frac{1}{2} \log_e \frac{x-1}{x+1} \right]_{x_0}^x$$

$$K = m/n = 2/3:$$

$$\int_{x_0}^x \frac{x^2 dx}{x-1} = \left[\frac{1}{2}x^2 + x + \log_e (x-1) \right]_{x_0}^x$$

$$K = m/n = 4/5:$$

$$\int_{x_0}^x \frac{x^4}{x-1} dx = \left[\frac{1}{4}x^4 + \frac{1}{3}x^3 + \frac{1}{2}x^2 + x + \log_e (x-1) \right]_{x_0}^x$$

$$K = m/n = 7/8:$$

$$\int_{x_0}^x \frac{x^7}{x-1} dx = \left[\frac{1}{7}x^7 + \frac{1}{6}x^6 + \frac{1}{5}x^5 + \frac{1}{4}x^4 + \frac{1}{3}x^3 + \frac{1}{2}x^2 + x + \log_e(x-1) \right]_{x_0}^x$$

$K = m/n = 1/2$ is 'n spesiale geval waar vergelyking (16) vereenvoudig na:

$$\tau = \frac{1}{\alpha} - 1 \quad \text{waar } \alpha^2 = \beta$$

Die bekende waardes van τ [uit vergelyking (16)] is grafies opgedra teen die verskillende waardes van $1/K$ vir elk van die vyf waardes van α , dit wil sê, vir elkeen van die persentasie-omsettings 20%, 30%, 40%, 50% en 60% is daar 'n grafiek van τ teen $1/K$ opgestel (5 grafieke in totaal). Vanaf hierdie grafieke kan τ vir enige waarde van K tussen $\frac{1}{2}$ en 1 afgelees word. Met K en τ albei bekend, kan k_1 en k_2 verkry word uit vergelykings (8) en (9).

Die waarde van K kan gevind word deur $1/K$ grafies op te stel teen verhoudings van τ vir verskillende persentasies omsetting naamlik:

$$\tau_{60\%} / \tau_{20\%}; \quad \tau_{60\%} / \tau_{30\%}; \quad \tau_{60\%} / \tau_{40\%}; \quad \tau_{60\%} / \tau_{50\%};$$

$$\tau_{50\%} / \tau_{20\%}; \quad \tau_{50\%} / \tau_{30\%}; \quad \tau_{50\%} / \tau_{40\%}; \quad \tau_{40\%} / \tau_{20\%};$$

$$\tau_{40\%} / \tau_{30\%}; \quad \tau_{30\%} / \tau_{20\%}.$$

In totaal word dus 10 grafieke verkry vanwaar 10 waardes van $1/K$ afgelees kan word. 'n Goeie gemiddelde $1/K$ waarde kan dus verkry word.

Tabel 9 gee die berekende waardes van τ as 'n funksie van

α vir verskillende waardes van K. Tabel 10 gee die tydverhouding-waardes vir verskillende waardes van K.

TABEL 9.

τ as 'n funksie van K en α .

K	1/K	$\alpha=0.8$ 20%	$\alpha=0.7$ 30%	$\alpha=0.6$ 40%	$\alpha=0.5$ 50%	$\alpha=0.4$ 60%
1/2	2.000	0.250	0.428	0.667	1.000	1.500
3/5	1.667	0.244	0.414	0.639	0.945	1.400
2/3	1.500	0.241	0.406	0.622	0.915	1.347
4/5	1.250	0.235	0.394	0.596	0.867	1.264
7/8	1.143	0.232	0.386	0.582	0.846	1.227

TABEL 10.

Tydverhoudings as n funksie van $1/K_0$.

$1/K$	t_{60}/t_{20}	t_{60}/t_{30}	t_{60}/t_{40}	t_{60}/t_{50}	t_{50}/t_{20}	t_{50}/t_{30}	t_{50}/t_{40}	t_{40}/t_{20}	t_{40}/t_{30}	t_{30}/t_{20}
2.000	6.00	3.500	2.250	1.500	4.000	2.333	1.500	2.667	1.556	1.714
1.667	5.73	3.380	2.190	1.481	3.874	2.278	1.481	2.610	1.538	1.698
1.500	5.59	3.312	2.166	1.471	3.797	2.249	1.472	2.580	1.528	1.688
1.250	5.37	3.210	2.122	1.456	3.689	2.202	1.456	2.531	1.511	1.671
1.143	5.28	3.175	2.110	1.450	3.657	2.186	1.452	2.502	1.507	1.663

4.3 VERANDERING VAN DIE KONSENTRASIE VAN DIE MONO-GEKWATERNEERDE SOUT MET DIE TYD.

h Vergelyking kan afgelei word waarvolgens die maksimum konsentrasie mono-gekwateneerde sout C geïsoleer kan word. Op h tydstep $t = 0$ is $[C] = 0$, en by $t = \infty$ is $[C]$ ook weer gelyk aan nul. Die maksimum konsentrasie van C word dus verkry iewers tussen $t = 0$ en $t = \infty$. Volgens vergelyking (4) word die konsentrasie van die mono-gekwateneerde sout gegee deur:

$$[C] = [A] - 2[B]$$

As vergelykings (6) en (7) in vergelyking (4) ingestel word volg dat:

$$\begin{aligned} [C] &= [A_0] \alpha - 2[B_0] \beta \\ &= 2[B_0] (\alpha - \beta) \end{aligned} \quad -(17)$$

Volgens vergelyking (10) kan β opgelos word vir verskillende waardes van α , en uit vergelyking (17) kan $[C]$ dan bepaal word. Die persentasie-omsetting waar die mono-gekwateneerde sout h maksimum konsentrasie bereik, kan verkry word uit h grafiese opstelling van $[C]$ teen α . Die $[C]$ is bereken vir h aantal spesiale gevalle:

Vir $K = 0 \quad \therefore k_1 \gg k_2$

Volgens die vereenvoudigde vergelyking (10) is

$$\alpha = \frac{\beta + 1}{2} \quad \therefore \beta = 2\alpha - 1.$$

As hierdie waarde van β ingestel word in vergelyking (17), word verkry dat:

$$[C] = 2[B_0](1 - \alpha) \quad -(18)$$

Volgens vergelyking (18) is $[C]$ h maksimum waar α h minimum waarde het, naamlik op die tydstep $t = \infty$ met $\alpha = \frac{1}{2}$.

$$\text{Vir } K = \frac{1}{2} \therefore k_1 = 2k_2$$

Uit vergelyking (10) volg dat:

$$\alpha^2 = \beta$$

As die waarde van β in vergelyking (17) gestel word volg dat:

$$[C] = 2[B_0](\alpha - \alpha^2) \quad \text{---(19)}$$

Die waarde van $[C]$ is 'n maksimum by $\alpha = \frac{1}{2}$, dit wil sê by 50%-omsetting. Die maksimum konsentrasie van C word gegee deur $[C] = \frac{1}{2}[B_0]$

$$\text{Vir } K = \infty \therefore k_2 \gg k_1$$

Uit vergelyking (10) volg dat:

$$\alpha = \beta,$$

sodat uit vergelyking (17) volg dat

$$[C] = 2[B_0](\alpha - \alpha) \quad \text{---(20)}$$

Hiervolgens vind die tweede stap van die kwaterneringsreaksie sê vinnig plaas dat $[C]$ altyd nul is.

Die $[C]$ se maksimum waarde is dus duidelik afhanklik van K . Die eksperimenteel bepaalde waardes van K vir die reaksie van 4-pikolien met dibrommetaan is slegs effens groter as $n/2$, sodat die maksimum waarde van $[C]$ by ongeveer 50% omsetting is terwyl $[C]$ ongeveer gelyk is aan $\frac{1}{2}[B_0]$.

4.4 EKSPERIMENTEEL.

Aangesien dit nie bekend is of die reaksie van 4-pikolien met dibrommetaan verloop tot by die di-gekwaternerde sout nie, is die sout berei, geïsoleer en 'n broomanalise uitgevoer.

'n Alkoholiese oplossing wat ekwivalente hoeveelhede 4-pikolien en dibrommetaan bevat het, is vir 4 ure onder terugvloei verhit. (Twee molekule 4-pikolien reageer met een mo-

lekuul dibrommetaan). By afkoeling is 'n kristallyne sout verkry. Die kristalle is afgefiltreer, gewas met eter, en gedroog by 50°C .

Die persentasie broom van die sout is bepaal met behulp van die titrasie-metode van Volhardt.⁶² 'n Broominhoud van 41.3% is verkry, wat binne eksperimentele fout in ooreenstemming is met die 44.38% teoretiese broominhoud van die di-gekwaternerde sout. (Slegs 'n enkele bepaling is uitgevoer). Die eksperimentele resultaat van 41.3% broominhoud is heelwat hoër as die 29.93% teoretiese broominhoud van die mono-gekwaternerde sout. Volgens hierdie resultaat is dit dus duidelik dat die reaksie volledig verloop tot by die di-gekwaternerde sout.

BEPALING VAN DIE REAKSIESNELHEIDSKONSTANTES k_1 EN k_2 .

50 ml. 1M 4-Pikolien- en 50 ml. 0.5 M dibrommetaanoplossings in etileenglikol, is goed gemeng. (A.R. reagentiese gebruik). Monsters van presies 5 ml. elk van die mengsel is verseël in Pyrex glasbuis van dieselfde lengte en dikte, en tegelyktydig geplaas in 'n oliege vulde termostaat by konstante temperatuur. Op gesette tye is 'n buis uitgehaal, afgekoel vir $1\frac{1}{2}$ minuut in yswater en oopgebreek. Die inhoud is gevoeg by 'n oplossing van 25 ml. 0.1 N AgNO_3 , 5 ml. 6N HNO_3 , en 1 ml. koue versadigde ferriammoniumsulfaatoplossing. Hierdie oplossing is getitreer met 'n standaard KSCN-oplossing. (Titrasie-metode van Volhardt.⁶²) Die omslagpunt is van 'n kleurlose vloeistoflaag na ligbruin.

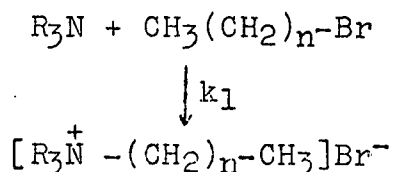
Volgens die metode van Volhardt⁶² kan die konsentrasie broomione bepaal word op gesette tye, sodat hieruit die kon-

sentrasie van die ongereageerde basis bereken kan word op dieselfde tye. Uit die eksperimentele resultate wat op hierdie wyse verkry is, is 'n gladde kurwe op groot skaal opgestel van die konsentrasie van die basis teen die tyd. Vanaf die grafiese voorstelling is die reaksietye afgelees vir 20%-, 30%-, 40%-, 50%- en 60%-omsetting. 'n Tydperk van $2\frac{1}{2}$ minute is toegelaat vir warmte-opname deur die glasbuis. Verdere korreksies wat aangebring is, was nie groter as 11 minute nie, dit wil sê ongeveer 0.3% korreksie. Die tydverhoudings is nou bepaal vir alle kombinasies van persentasie-omsetting, en $1/K$ is verkry uit die grafieke wat opgestel is uit tabel 10. Die gemiddelde waarde van $1/K$ is gebruik om die waarde van τ te bepaal, vir elke persentasie-omsetting vanaf die grafieke wat opgestel is uit tabel 9. Vanaf die τ waardes is k_1 en k_2 bereken met behulp van die vergelykings (8) en (9).

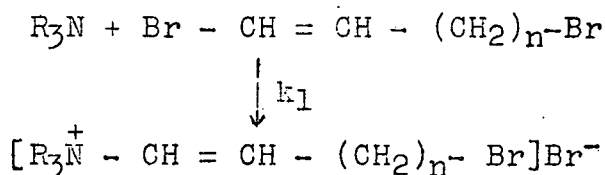
Aan die begin van die reaksie, dit wil sê in die omgewing van $t = 0$, is daar nog min mono-gekwaternerde sout C gevorm, en is dit dus hoofsaaklik die eerste reaksie wat verantwoordelik is vir die vermindering in die konsentrasie van die basis. Gevolglik is dit moontlik om k_1 ook vanaf die aanvangshelling van die grafiek van die konsentrasie van die basis teen die tyd te verkry. Die waarde van k_1 wat so verkry is, stem benaderd ooreen aan die k_1 -waarde wat met behulp van die teorie van Frost en Schwemer bepaal is (k_1 is grafies verkry deur die resiprook van die konsentrasie basis grafies op te stel teen tyd, sodat $k_1 = 2x$ die helling van die reguitlyn).

In teenstelling met die monobroomverbinding kom by die dibroomverbinding 'n faktor twee ter sprake by die bepaling van die konstante k_1 vanaf die helling van die reguitlyn. Hierdie faktor twee kan in 'n kinetiese argument as volg bewys word:

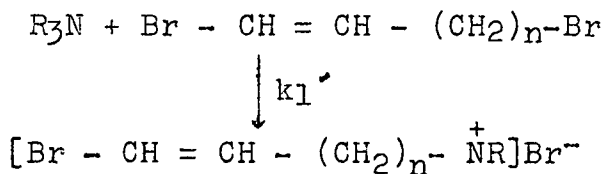
Beskou 'n monobroomverbinding wat reageer met reaksiesnelheidskonstant k_1 :



Gestel nou k_1 en k_1' is die reaksiesnelheidskonstantes vir die mono-kwaternering van 'n asimmetriese dibromoverbinding; dit wil sê, die twee broomatome is nie ekwivalent nie:



en



Die snelheid waarmee bromiedione gevorm word, is dus:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1[R_3N][Br - CH = CH - (CH_2)_n- Br] \\ &+ k_1'[R_3N][Br - CH = CH - (CH_2)_n- Br] \end{aligned}$$

As die broomverbinding egter simmetries is, soos byvoorbeeld $Br - (CH_2)_n- Br$, dan is $k_1 = k_1'$.

$$\therefore \frac{dx}{dt} = 2k_1[R_3N][Br - (CH_2)_n- Br]$$

4.5 RESULTATE.

Vir elke temperatuur word drie tabelle aangegee: (i) die verandering van die konsentrasie van A met tyd; (ii) die berekening van $1/K$ en (iii) die berekening van k_1 . Die eenhede vir al die tweede orde reaksiesnelheidskonstantes is in liter mol⁻¹ min⁻¹. Die [A] word aangegee in gram ekwivalente liter⁻¹.

(a) Reaksie uitgevoer by 118°C:

(i) Tyd(min.)	[A]	%Omsetting	Tyd(min.)
0	0.2500	20	43.8
20	0.2275	30	72.7
40	0.2069	40	109.8
60	0.1890	50	161.0
80	0.1711	60	235.0
100	0.1575		
120	0.1454		
145	0.1329		
165	0.1250		
200	0.1134		
225	0.1052		
250	0.0966		
275	0.0908		
300	0.0867		

<u>(ii) %Verhouding</u>	<u>Tyd Verhouding</u>	<u>1/K</u>
60/20	5.365	1.25
60/30	3.232	1.30
60/40	2.140	1.35
60/50	1.460	1.34
50/20	3.676	1.22
50/30	2.215	1.29
50/40	1.466	1.39
40/20	2.507	1.17
40/30	1.511	1.25
30/20	1.666	1.20

Gemiddelde $1/K = 1.30$

<u>(iii) %Reaksie</u>	<u>τ</u>	<u>$k_1 \times 10^{-2}$</u>
20	0.2366	4.321
30	0.3968	4.367
40	0.6001	4.372
50	0.8770	4.358
60	1.2800	4.357

Gemiddelde $k_1 = 4.355 \times 10^{-2}$

$k_2 = 3.350 \times 10^{-2}$

Vanaf aanvangshelling:

$k_1 = 4.434 \times 10^{-2}$

(b) Reaksie uitgevoer by 125°C:

(i) Tyd (min.)	[A]	%Omsetting	Tyd (min.)
0	0.2500		
12	0.2272	20	25.7
24	0.2061	30	43.4
39	0.1837	40	65.9
54	0.1651	50	96.6
69	0.1487	60	141.3
84	0.1364		
104	0.1215		
119	0.1125		
134	0.1047		
149	0.0976		
164	0.0908		

(ii) %Verhouding	Tydverhouding	1/K
60/20	5.498	1.40
60/30	3.256	1.36
60/40	2.141	1.35
60/50	1.462	1.37
50/20	3.759	1.41
50/30	2.226	1.35
50/40	1.464	1.36
40/20	2.564	1.43
40/30	1.521	1.39
30/20	1.689	1.55

Gemiddelde 1/K = 1.36

(iii) %Reaksie	τ	$k_1 \times 10^{-2}$
20	0.2381	7.413
30	0.4002	7.377
40	0.6070	7.358
50	0.8890	7.370
60	1.3000	7.355

Gemiddelde $k_1 = 7.374 \times 10^{-2}$

$k_2 = 5.423 \times 10^{-2}$

Vanaf aanvangshelling:

$k_1 = 7.48 \times 10^{-2}$

(c) Reaksie uitgevoer by 130°C:

(i) Tyd (min.)	[A]	%Omsetting	Tyd (min.)
0	0.2500		
12	0.2217	20	18.70
24	0.1945	30	31.35
42	0.1618	40	47.80
54	0.1449	50	70.00
69	0.1286	60	102.50
84	0.1150		
99	0.1041		
114	0.0943		
129	0.0861		
144	0.0787		
159	0.0720		

<u>%Verhouding</u>	<u>Tydverhouding</u>	<u>1/K</u>
60/20	5.481	1.39
60/30	3.270	1.40
60/40	2.144	1.38
60/50	1.464	1.41
50/20	3.744	1.38
50/30	2.233	1.40
50/40	1.464	1.36
40/20	2.557	1.40
40/30	1.525	1.45
30/20	1.677	1.36

Gemiddelde $1/K = 1.40$

<u>%Reaksie</u>	<u>τ</u>	<u>$k_1 \times 10^{-1}$</u>
20	0.2390	1.023
30	0.4025	1.027
40	0.6114	1.023
50	0.8965	1.024
60	1.3140	1.026

Gemiddelde $k_1 = 1.0246 \times 10^{-1}$

$$k_2 = 7.321 \times 10^{-2}$$

Vanaf aanvangshelling:

$$k_1 = 1.065 \times 10^{-1}$$

Die verband tussen log k en $\frac{1}{T}$.

Die aktiveringsenergie E^* is vir albei die opeenvolgende reaksies met onderskeie reaksiesnelheidskonstantes k_1 en k_2 bepaal. Volgens die vergelyking van Arrhenius is

$$k = A e^{-E^*/RT}$$
$$\therefore \log k = \log A - E^*/2.303 RT \quad -(21)$$

Figuur 5 toon die grafiese voorstellings van (I) $\log k_2$ teen $\frac{1}{T}$ en (II) $\log k_1$ teen $\frac{1}{T}$. Die aktiveringsenergieë E_1^* en E_2^* is verkry uit die verband

$$E^* = \text{helling van die reguitlyn} \times 2.303 R$$

Hiervolgens is:

$$E_1^* = 21.31 \times 10^3 \quad \text{kal graad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$
$$E_2^* = 18.86 \times 10^3 \quad \text{kal graad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Uit vergelyking (21) is:

$$\log A_1 = 10.5591$$
$$\log A_2 = 9.0779$$

Die verband tussen $\log k_1/k_2$ en $\frac{1}{T}$.

Volgens die vergelyking van Arrhenius is

$$k = A e^{-E^*/RT}$$

Vir die reaksiesnelheidskonstantes k_1 en k_2 geld dus dat:

$$k_1 = A_1 e^{-E^*/RT}$$

en

$$k_2 = A_2 e^{-E^*/RT}$$

$$\therefore \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} e^{-E_1^* + E_2^*/RT}$$

$$\therefore \log \frac{k_1}{k} = \log \frac{A_1}{A_2} - \frac{E_1^* - E_2^*}{2.303 RT} \quad -(22)$$

Volgens vergelyking (22) is die $\log k_1/k_2$ 'n reguitlynfunksie van $\frac{1}{T}$ met 'n helling = $E_1^* - E_2^*/2.303 R$. Verder volg ook uit vergelyking (22) dat $1/K$ konstant sal bly as $E_1^* = E_2^*$. As $E_1^* > E_2^*$ sal die waarde van $1/K$ toeneem met temperatuurverhoging. As $E_1^* < E_2^*$ sal $1/K$ se waarde afneem met verhoging van die temperatuur. Figuur 6 toon die grafiese voorstelling van $\log 1/K$ teen $\frac{1}{T}$. Die waarde van $1/K$ neem toe met temperatuurverhoging, sodat dit duidelik is dat $E_1^* > E_2^*$.

Vanaf die helling van die grafiek (fig. 6) is bereken dat:

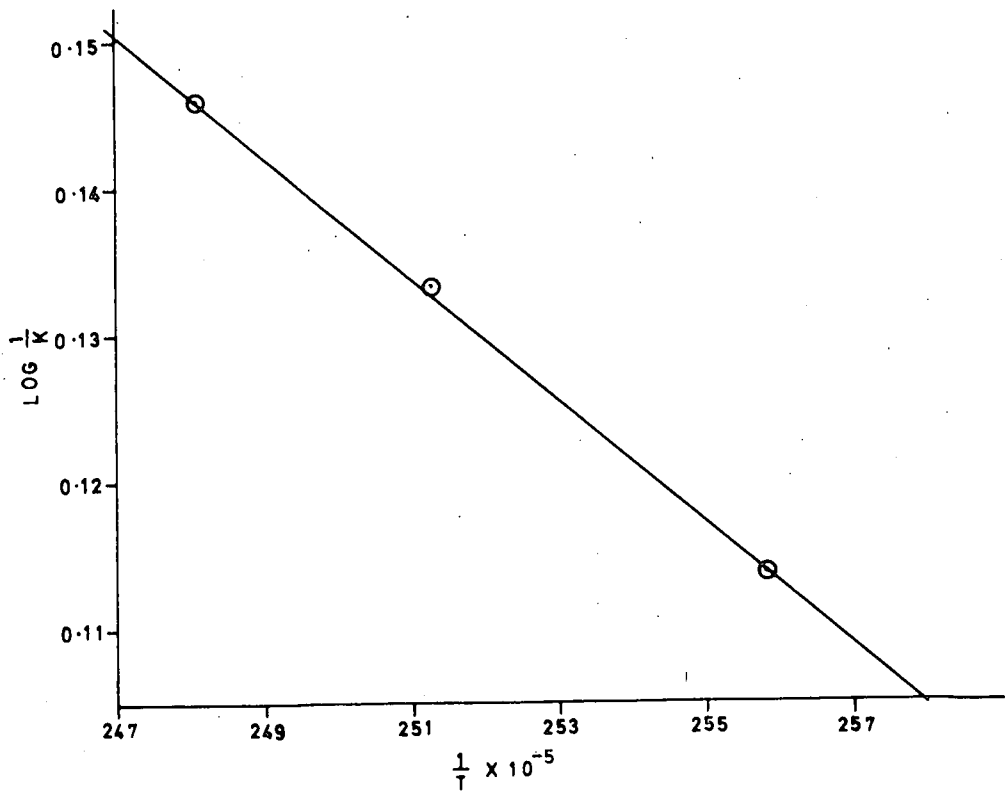
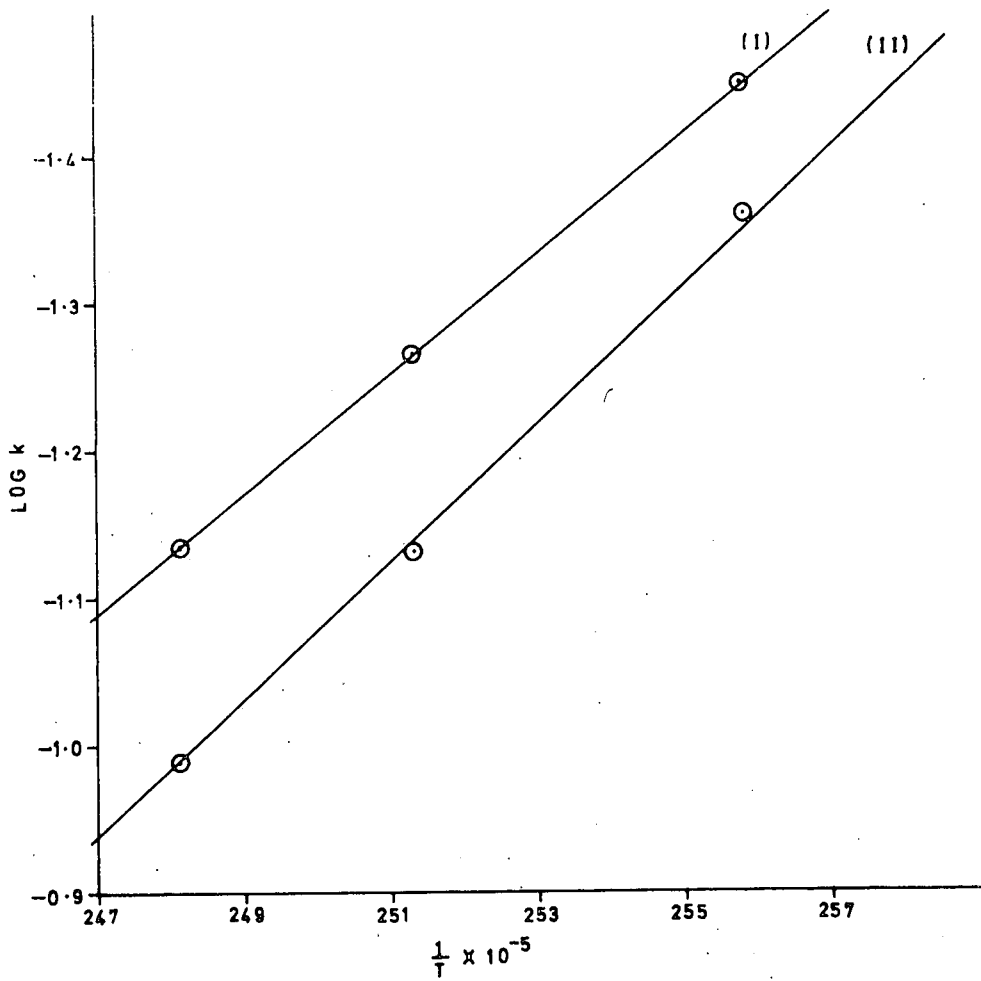
$$E_1^* - E_2^* = 1.91 \times 10^3 \quad \text{kal graad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Hierdie waarde stem nagenoeg ooreen aan die waarde wat verkry word vanaf die resultate van fig. 5, naamlik:

$$E_1^* - E_2^* = 2.45 \times 10^3 \quad \text{kal graad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

FIG.5: Grafiese voorstelling van (I) $\log k_2$ vs. $1/T$
en (II) $\log k_1$ vs. $1/T$.

FIG.6: Grafiese voorstelling van $\log 1/K$ vs. $1/T$.



DIE ENTROPIE VAN AKTIVERING.

Die entropie van aktivering ΔS^* en die statistiese fout is bereken met behulp van die vergelykings (23) en (24):

$$k = \left(\frac{eKT}{h}\right)e^{\frac{\Delta S^*}{R} - \frac{E_a}{RT}}$$

$$\therefore \Delta S^* = R \ln k + \frac{E_a}{T} - R \ln \left(\frac{eKT}{h}\right) \quad -(23)$$

waar:

k = reaksiesnelheidskonstante

R = gaskonstante

E_a = aktiveringsenergie in kal. graad⁻¹ mol⁻¹

T = absolute temperatuur

K = Boltzmannkonstante

h = Planckkonstante

e = elektronlading

$$\text{en } \Delta S^*_{\text{fout}} = \pm \frac{R}{T_2 - T_1} \sqrt{\left(\frac{T_2 r_2}{k_2}\right)^2 + \left(\frac{T_1 r_1}{k_1}\right)^2} \quad -(24)$$

waar $\frac{r_2}{k_2}$ = fout in die reaksiesnelheidskonstante by temperatuur T_2 en $\frac{r_1}{k_1}$ = fout in die reaksiesnelheidskonstante by temperatuur T_1 .

Die entropie ΔS_1^* vir die eerste en ΔS_2^* vir die tweede reaksie met die fout word in tabel 11 en 12 gegee. Die waarde van ΔS^* is in standaard entropie-eenhede.

TABEL 11.

Temperatuur	130°C	125°C	118°C
ΔS_1^*	-20.94	-20.87	-20.54
Gem. $\Delta S_1^* =$	-20.78 ± 1.62		

TABEL 12.

Temperatuur	130°C	125°C	118°C
ΔS_2^*	-27.69	-27.63	-27.34
Gem. ΔS_2^* =	-27.55 \pm 2.58		

4.6 BESPREKING.

Eksperimentele gegewens het getoon dat by die vorming van kwaternêre soute van monohaliede van die tipe $H-(CH_2)_n-X$ die reaksiesnelheid vinnig afneem van $n = 1$ tot $n = 2$, en stadiger tot by $n = 3$. Vir waardes van $n > 3$ bly die reaksiesnelheid nagenoeg konstant. ⁶³ Hier word dus 'n afname in reaksiesnelheid met 'n toename in kettinglengte verkry. Hierdie afname word toegeskryf aan die reaktiwiteit van die C_α -atoom weens die uitwerking van induksie. Alhoewel Hughes en Ingold oorspronklik die afname in reaksiesnelheid van a na c (a) metieljodied (b) etieljodied en (c) isopropieljodied met 4-pikolien toegeskryf het aan induksie, het hulle later ook 'n steriese effek in aanmerking geneem. ^{64,57,55} Evans het hierdie afname net aan steriese effek en die aard van die oplosmiddel toegeskryf. ⁶⁵

As slegs die induksie-effek in aanmerking geneem word by die reaksies van 4-pikolien met (i) dibrommetaan, (ii) 1,2-dibromoetaan en (iii) 1,4-dibromobutaan, sal 'n afname in die reaksiesnelheidskonstantes verwag word namate die kettinglengte toeneem van (i) na (iii). Die reaksiesnelheidskonstantes vir die vorming van die mono-gekwaternerde sout is bereken by 130°C met behulp van Arrhenius se vergelyking:

(i) $k_1 = 10.3 \times 10^{-2}$

(ii) $k_1 = 53.9 \times 10^{-2}$

(iii) $k_1 = 494.8 \times 10^{-2}$

Hierdie resultate dui op 'n vinnige toename van reaksiesnelheid met toename in kettinglengte, wat teenstrydig is met die verwagte afname. Dit is dus duidelik dat behalwe die induksie-effek, steriese effek ook 'n belangrike rol speel. Die effek van steriese hindernis sal groot wees by dibrommetaan, aangesien die twee broomatome naby mekaar geleë is, en gevolglik is hierdie broomatome in die pad van die inkomende reagerende groep. By die 1,2-dibromoetaan is hierdie effek kleiner maar nog waarneembaar, terwyl by die 1,4-dibromobutaan die steriese hindernis nagenoeg afwesig kan wees. Uit die baie vinnige toename in reaksiesnelheid met toename in kettinglengte is dit duidelik dat die steriese effek die induksie-effek heeltemal oorheers om die bepalende faktor van die reaksiesnelheid te wees.

B I B L I O G R A F I E.

1. L.H. Jones: *Inorg. Chem.*, 2, 777 (1963)
2. Nyholm: *Proc. Chem. Soc.*, 280 (1961); Westward en Owen: *J.*, 1055 (1959); Chantry en Plane: *J. Chem. Phys.*, 35, 1027 (1961).
3. D. Britton: *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol.1, (redakteurs J.D. Dunitz en J.A. Ibers), John Wiley and Sons, New York, London, Sydney., (1967).
4. F.L. Hirshfeld: *Israel J. Chem.*, 2, 87 (1964).
5. D.F.C. Morris: *Acta Cryst.*, 14, 547 (1961).
6. J.A. Lely: Dissertation, Utrecht (1942) aangehaal in *Struct. Rep.*, A.J.C. Wilson en J.M. Bijvoet, ed., 2, 137 (1942-44).
7. L.A. Siegel: *J. Chem. Phys.*, 17, 1146 (1949).
8. N. Elliot en J. Hastings: *Acta Cryst.*, 14, 1018 (1961).
9. A. Sequeira: *Acta Cryst.*, 18, 291 (1965).
10. J.P. Mathieu: *Compt. Rend.*, 238, 74 (1954).
11. C.E. Messer en W.T. Ziegler: *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 2703 (1941).
12. J.M. Bijvoet en J.A. Lely: *Rec. Trav. Chim.*, 59, 908 (1940).
13. J.A. Lely en J.M. Bijvoet: *Rec. Trav. Chim.*, 61, 244 (1942).
14. L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, Third Edition, Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).
15. B.M. Chadwick en A.G. Sharpe: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 8, 144 (1966).
16. D.N. Hume en I.M. Kolthoff: *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4423 (1950).
17. F.A. Long: *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 537 (1951).
18. O. Bostrup, aangehaal deur C.K. Jorgensen: *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, 197, Macmillan (Pergamon), New York (1962).
19. J.H. Rayner en H.M. Powell: *J. Chem. Soc.*, 319 (1952).
20. J.H. Rayner: *Acta Cryst.*, 13, 1028 (1960).

21. M.A. Porai-koshits: J. Struct. Chem. (USSR) (Engelse vertaling) 1, 116 (1960).
22. R. Baur en G. Schwarzenbech: Helv. Chim. Acta, 43, 842 (1960).
23. E.E. Aynsley en W.A. Campbell: J. Chem. Soc., 4137 (1957).
24. E.E. Aynsley, W.A. Campbell en R.E. Dodd: Proc. Chem. Soc., 210 (1957).
25. J.H. Rayner en H.M. Powell: J. Chem. Soc., 3412 (1958).
26. J.W. Eastes en W.M. Burgess: J. Am. Chem. Soc., 64, 1187 (1942).
27. R. Nast en H. Roos: Z. Anorg. Allgem. Chem., 272, 242 (1953).
28. W.P. Griffith en G. Wilkinson: J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 295 (1958).
29. W. Hieber, R. Nast en E. Proeschel: Z. Anorg. Allgem. Chem., 256, 145 (1948).
30. I. Bellucci en R.M. Corelli: Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat. [5] 22, Part II, 485 (1913).
31. W. Pfab en R. Nast: Z. Krist., III, 259 (1959).
32. W.P. Griffith en G. Wilkinson: J. Chem. Soc., 1629 (1959).
33. R. Nast en T. von Krakkay: Z. Naturforsch., 9b, 798 (1954).
34. S.S. Basson, L.D.C. Bok en J.G. Leipoldt: Acta Cryst., B25, 579 (1969).
35. J.G. Leipoldt, S.S. Basson en L.D.C. Bok: (in die pers) Acta Cryst.
36. A. Samuel: J. Chim. Phys., 40, 207 (1943).
37. McCullough, Penneman en Jones: J. Inorg. Nuclear Chem., 13, 286 (1960); Penneman en Jones: Uittreksels van papiere gelees tydens die 141 ste ACS byeenkoms, American Chemical Society, Washington (1962).
38. R.L. McCullough, L.H. Jones en R.A. Penneman: J. Inorg. Nucl. Chem., 13, 286 (1960).
39. R.A. Penneman, R. Bain, G. Gilbert, L.H. Jones, R.S. Nyholm en G.K.N. Reddy: J. Chem. Soc., 2266 (1963).
40. W.C. Anderson en R.H. Harris: Inorg. Nucl. Chem. Letters 315 (1966).

41. K.N. Raymond en F. Basolo: *ibid.*, 5, 949 (1966).
42. K.N. Raymond, P.W.R. Corfield en J.A. Ibers: *Inorg. Chem.*, 7, 1362 (1968).
43. E.M. Holt en K.J. Watson: *Acta Chemica Scandinavica*, 23, No. 1, 14 (1969).
44. F.K. Larsen, R.G. Hazell en S.E. Rasmussen: *Acta Chem. Scand.*, 23, No. 1, 61 (1969).
45. E. Cartwell en G.W.A. Fowles: *Valency and Molecular Structure*, Second Edition, 220, London Butterworths (1961).
46. Dr. Franz Pascher, Mikroanalytisches Laboratorium, Buschstrasse 54, Bonn, W. Germany.
47. M.J. Buerger: *X-Ray Crystallography*, 181, John Wiley and Sons, Inc., New York (1942).
48. H. Hope en F.K. Gantzel: Dept. Chem., Univ. of Calif., Los Angeles 24, Calif.
49. W.R. Busing, K.O. Martin en H.A. Levy: ORFLS, A Fortran Crystallographic Least-Squares Program, USAEC Report ORNL-TM-305 (1962).
50. E.C. Lingafelter en J. Donahue: *Acta Cryst.*, 20, 321 (1966).
51. I.C. Smith en W.G. Schneider: *Canadian J. Chem.*, 39, 1158 (1961).
52. G.C. Pimental en A.L. McClellan: *The Hydrogen Bond*, W.H. Freeman and Company, San Francisco and London (1960).
53. S.W. Peterson en H.A. Levy: *Acta Cryst.*, 10, 70, (1957).
54. E.D. Hughes: *Quarterly Reviews*, 5, 245 (1951).
55. I. Drostovsky, E.D. Hughes en C.K. Ingold: *J. Chem. Soc.*, 173 (1946); 1283 (1948).
56. M.H. Palmer: *The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds*, 24, Edward Arnold Ltd., London (1967).
57. H.C. Brown en A. Cahn: *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1715 (1955).
58. A. Fischer, W.J. Galloway en J. Vaughen: *J. Chem. Soc.*, 3596 (1964).
59. K. Clarke en K. Rothwell: *J. Chem. Soc.*, 1885 (1960).
60. A.A. Frost en W.C. Schwemer: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1268 (1952); 73, 4541 (1951).

61. A.A. Frost en R.G. Pearson: Kinetics and Mechanism, 168, John Wiley and Sons, INC., New York.
62. A.I. Vogel: Quantitative Inorganic Analysis, Third Edition, 265, Longmans (1961).
63. J.J. Delpeuch: C.R. Acad. Sc. Paris, t 259, 4259 (1964).
64. E.D. Hughes en C.K. Ingold: J. Chem. Soc., 245 (1935).
65. A.G. Evans: Trans. Faraday Soc., 42, 719 (1946); Nature, 159, 166 (1947).

--oOo--

DANKBETUIGINGS.

Die skrywer betuig hiermee graag sy opregte dank en waardering aan:-

Sy studieleier, Mnr. J.G. Leipoldt, vir die onontbeerlike leiding gedurende die jaar.

Prof. Dr. L.D.C. Bok vir sy vriendelike hulp voor en tydens hierdie ondersoek.

Die W.N.N.R. vir h assistentskap en finansiële hulp.

Dr. G. Gafner van die W.N.N.R. en sy personeel vir hulle hulp.

--oOo--

