



Phosphorpentoxyde : kristalstructuren en fysische chemie

<https://hdl.handle.net/1874/357888>

A. qu. 192, 1941

PHOSPHORPENTOXIDE

CRYSTAL STRUCTURE AND PHYSICAL CHEMISTRY

H. C. L. DE WOLFF

es.
echt

41

Christ Schell

PHOSPHORPENTIOXYDE

KRISTALSTRUCTUREN UND PHYSISCHE CHEMIE

PROLOG

Die vorliegende Arbeit ist das Ergebnis einer Untersuchung, die im Auftrag der Reichsanstalt für Materialforschung und -prüfung durch den Verfasser durchgeführt wurde. Die Ergebnisse sind in dieser Arbeit veröffentlicht.

PHOSPHORPENTIOXYDE

1. Einleitung
2. Darstellung und Eigenschaften

VERFAHREN

1. Darstellung
2. Reinigung

1. Einleitung
2. Ergebnisse

Diss. Utrecht 1941

PHOSPHORPENTOXIDE

KRISTALSTRUCTUREN EN PHYSISCHE CHEMIE

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
DR. H. R. KRUYT, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,
VOLGENS BESLUIT VAN DE SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TE VERDEDIGEN TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE OP DINSDAG
24 JUNI 1941 TE 16 UUR,

DOOR

HENDRIK CAMILLE JOHANNES
DE DECKER

GEBOREN TE VORST-BIJ-BRUSSEL.



TE ASSEN BIJ
VAN GORCUM & COMP. (G. A. HAK & H. J. PRAKKE)

PHOSPHORRENTOXIDE
KRISTALLSTRUCTUREN EN PHYSISCHE CHEMIE

PROEFSCHRIFT

ter verhandeling van de dissertatie
opmaken in de wet der natuurkunde
van de wet der natuurkunde te Utrecht
de naam van den wetenschappelijke
in te worden behouden en te
te worden behouden en te worden
te worden behouden en te worden
te worden behouden en te worden
te worden behouden en te worden
te worden behouden en te worden

1911

FRANÇOIS CAMILLE JOHANNÉ

DE GREYER -

Utrecht, 1911.



1911

VERKOPENDE WAARDE VAN DIT BOEK

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text in the middle section of the page.

Faint, illegible text in the lower middle section of the page.

Faint, illegible text in the lower section of the page.

Large block of faint, illegible text occupying the bottom half of the page.

AAN MIJN OUDERS
AAN MIJN VROUW

De voltooiing van dit proefschrift, waarmede mijn Academische studie wordt afgesloten, stelt mij in de gelegenheid, hen allen te danken, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

Mijn dank richt zich vooral tot alle Hoogleraren en andere Docenten in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde der Universiteit van Amsterdam, wier onderricht mijn theoretische of practische bekwaamheid heeft vermeerderd.

Aan U, Hooggeleerde SMITS, dank ik zeer veel; het degelijke onderwijs in de klassieke physische chemie, een speciale practische scholing, een zeer leerzaam assistentschap en Uw hulpvaardige belangstelling in mijn persoonlijke problemen, zijn de voornaamste redenen voor mijn erkentelijkheid jegens U.

Hooggeleerde WIBAUT, behalve voortreffelijk onderricht in de organische chemie hebt Gij mij ook steun gegeven in datgene, wat met het algemeene Universitaire leven verband houdt. Ik gedenk dit met de grootste waardeering.

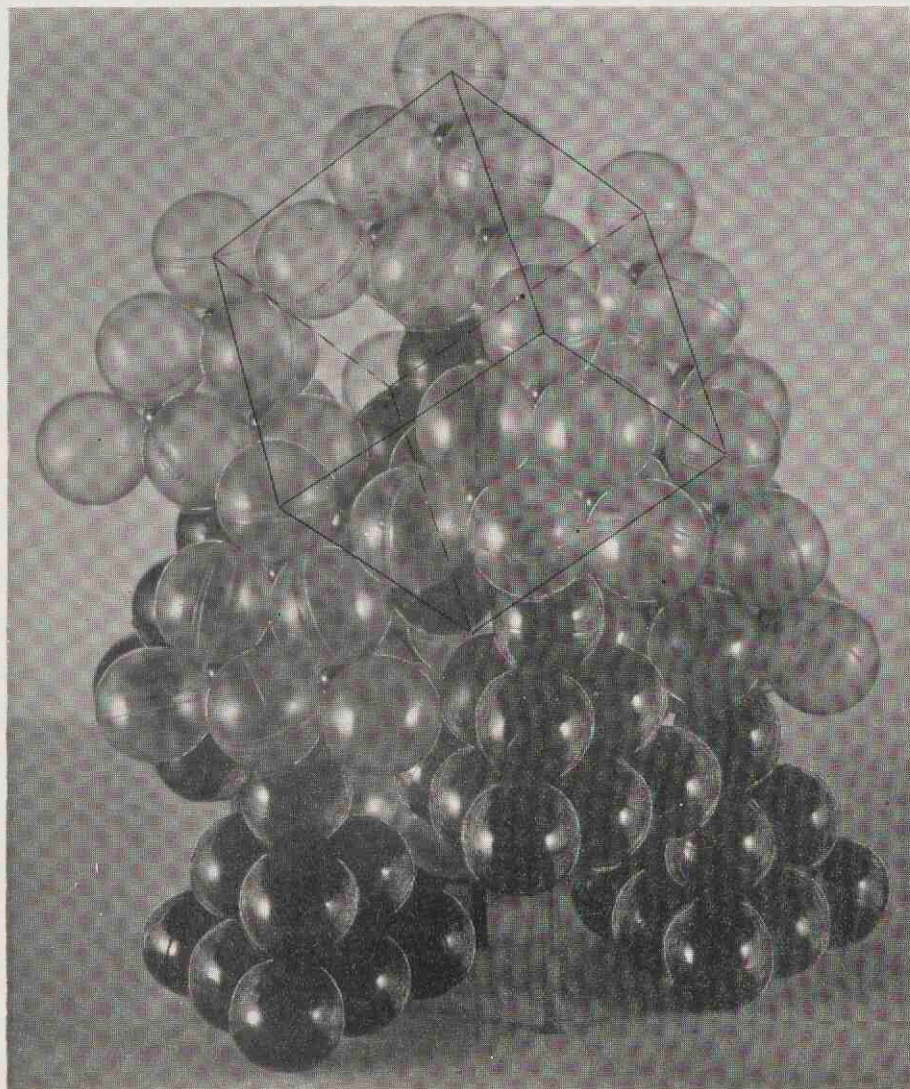
Dat ik, Zeergeleerde BUCHNER, eenige tijd assistent mocht zijn op Uw propaedeutisch practicum maakte het mij mogelijk, ook de paedagogische kant van de physische chemie te leeren kennen, hetgeen ik zeer op prijs heb gesteld.

Zeergeleerde GERDING, voor Uw leiding en hulp op het terrein der Raman-onderzoekingen komt U een bijzonder woord van dank toe.

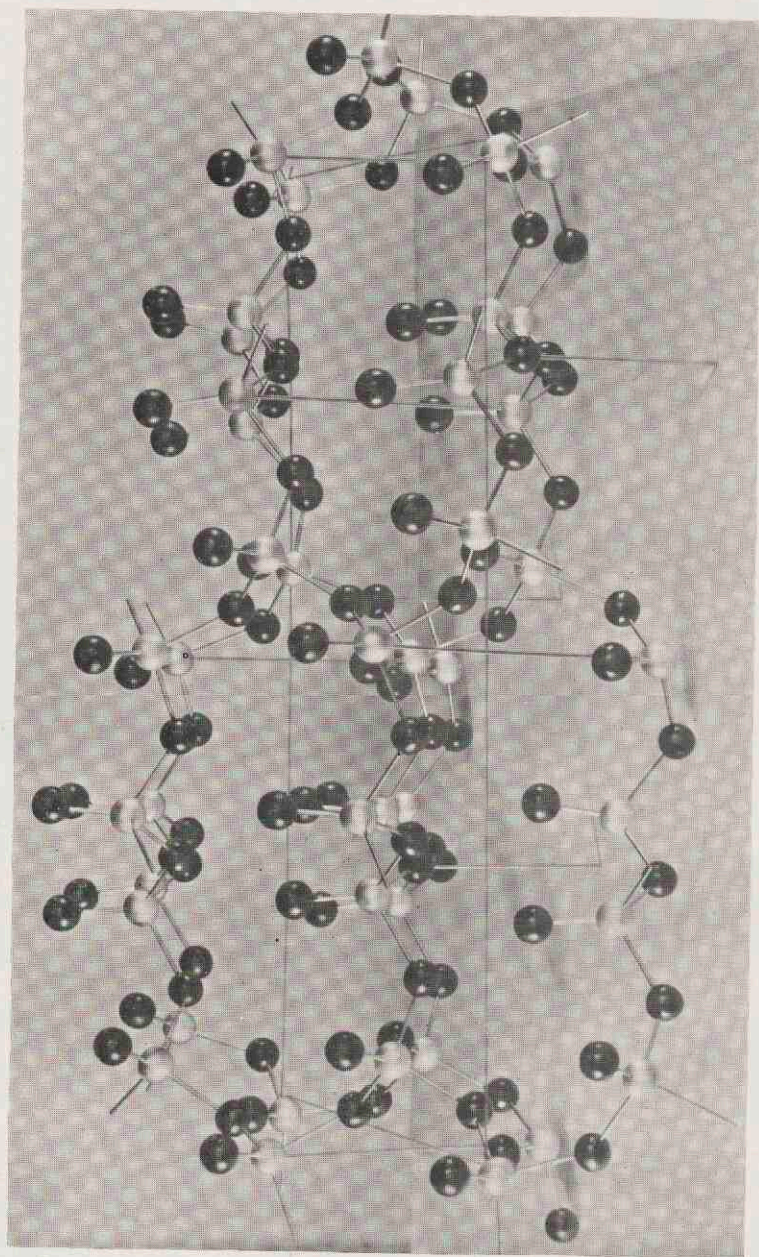
Hooggeleerde BIJVOET, hooggeschatte Promotor, het door U tijdens Uw Amsterdamsche Lectoraat verzorgde gedeelte van mijn opleiding, de nieuwere physische chemie en de kristallografie, was voor mij van essentieel belang. De van U ontvangen kennis maakte het mogelijk, het probleem van het phosphorpenoxyde aan te vatten op de in dit proefschrift beschreven wijze. Het is mij een eer, dat Gij, nu Gij inmiddels het Hoogleeraarsambt aan de Universiteit te Utrecht hebt aanvaard, mijn Promotor hebt willen zijn, terwijl Gij mij noch Uw raad noch Uw critiek onthouden hebt.

Zeergeleerde Mejuffrouw MAC GILLAVRY, mijn proefschrift is op het kristallografisch laboratorium te Amsterdam, dat onder Uw leiding staat, in voortdurend overleg met U bewerkt; nooit was eenige moeite U te groot om mede te werken aan het verkrijgen van de hier beschreven resultaten en om mijn kennis op kristallografisch gebied te verrijken; dit vervult mij met buitengewone erkentelijkheid.

Tenslotte dank ik ook allen, die mij bij het experimenteele werk hun medewerking hebben verleend, in het bijzonder de technische staf en het personeel van het Anorganisch Chemisch Laboratorium en den Heer KREUGER, amanuensis op het Laboratorium voor Kristallografie te Amsterdam.



Kristalstructuur van vluchtig metastabiel phosphorpenoxyde (S_1)



Kristalstructuur van stabiel phosphor-pentoxide (S₂).

HOOFDSTUK I.

§ 1. Inleiding.

Phosphorpenoxyde ontstaat bij de verbranding van phosphorus in een overmaat van zuurstof; in eerste instantie vormt zich dan de damp-phase van de verbinding, die bij afkoeling condenseert tot een vaste phase S_1 .

Deze phase S_1 is gekristalliseerd; zij doet zich meestal voor als een witte, sneeuwachtige, volumineuse massa, die uiterst hygros-

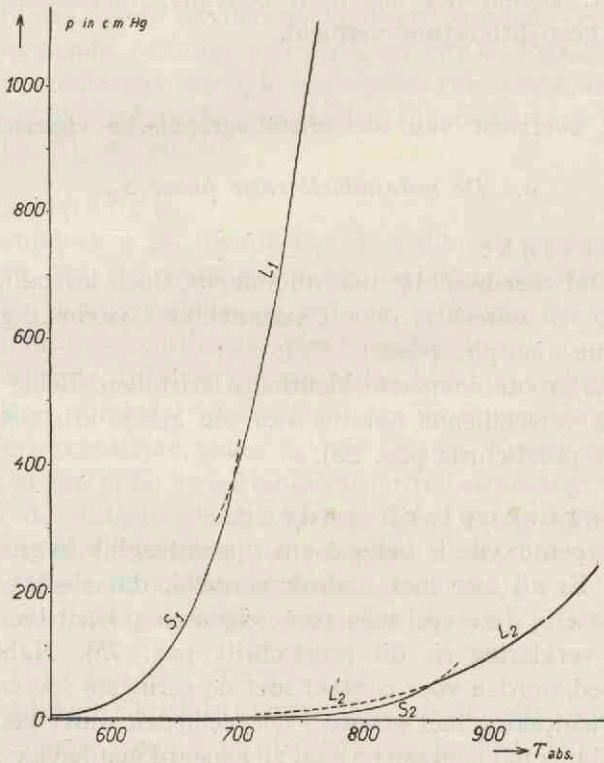


Fig. 1. p-T-diagram van phosphorpenoxyde volgens ¹⁴⁾.

copisch is. Condensatie van de damp levert (volgens mijn proeven) *altijd primair* deze phase S_1 .

Toch is S_1 metastabiel: de stabiele vaste phase S_2 ontstaat door langdurige verhitting uit S_1 . S_2 coëxisteert in een tripelpunt met de stabiele vloeistof L_2 en met de dampphase G. Intusschen: de metastabiele phase S_1 coëxisteert in een heel ander tripelpunt met een metastabiele vloeistof L_1 en met G.

Het p-T-diagram van phosphorpenoxyde is dan ook eigenlijk „dubbel”: er is een volledige enkelvoudige figuur van metastabiele coëxistenties en, schijnbaar zonder eenig verband daarmee, een enkelvoudige figuur van stabiele coëxistenties. Het volledige p-T-diagram volgens de momenteel beschikbare gegevens is in fig. 1 weergegeven ¹⁴⁾. Alle tot nu toe gevonden eigenschappen van het phosphorpenoxyde zijn in onderstaand overzicht kort samengevat. Indien het algemeen bekende, vaststaande feiten betreft, is geen litteratuur vermeld.

§ 2. Kort overzicht van niet-kristallographische eigenschappen.

a. De metastabiele vaste phase S_1 .

1. Uiterlijk:

(a) meestal sneeuwachtig wit volumineus, doch kristallijn (deze stof wordt, ten onrechte, door CAMPBELL en CAMPBELL genoemd „het gewone amorphe poeder” ²⁰⁾);

(b) soms groote compacte kleurloze kristallen. Beide vormen zijn slechts verschillende habitus van één zelfde kristalstructuur (²⁶⁾ en dit proefschrift pag. 38).

2. Hygroscopisch gedrag.

Phosphorpenoxyde is bekend om zijn ontzaglijk hygroscopisch vermogen. Er zij hier met nadruk vermeld, dat slechts habitus (a) van phase S_1 deze veel toegepaste eigenschap bezit (vergl. bijv. SMITHS, ⁶⁾; verklaring zie dit proefschrift pag. 75). Habitus (a) moet behoed worden voor contact met de geringste sporen waterdamp; bij aanraking met grootere hoeveelheden water gebeurt de omzetting bijna momentaan en gaat zij gepaard met hevige warmteontwikkeling en waterdampvorming. Habitus (b) kan desnoods

eenige minuten aan de open lucht blootgesteld worden zonder merkbare verandering; bij aanraking met water gaat de omzetting wel erg snel, maar kennelijk langzamer dan bij (a), want de warmteontwikkeling is matig en slechts een zwak gesis is hoorbaar.

3. Dichtheid bij 20° C.:

De dichtheid van S_1 is eenige malen bepaald:

Dichth. van S_1 :	2,100	2,284	2,283	2,290	2,29 & 2,25	2,30
Methode	: Benzeen	Benzeen	Benzine	Gaspykn.	Metaxyloï	Röntgenanalyse
Litt. No.	: 17a	17b	17b	18	20	hic.

4. Bereiding.

De bereiding van S_1 geschiedt uitsluitend door condensatie van de damp; men kan dus uitgaan van de zich verbindende elementen P en O of van één der modificaties van phosphorpenoxyde, die eerst door verhitting in damp wordt omgezet. De zuivering (waarbij ook eventueel lagere oxyden geëlimineerd worden, verg. b.v. ³⁾ en ⁵⁾ aangaande vorming van P_4O_6 en $[P_4O_6 \cdot P_4O_{10}]$) gaat het beste door sublimatie van S_1 in een stroom van zuivere droge zuurstof. Verschillende bruikbare methoden zijn beschreven ^{1), 10), 11), 12), 15), 16), 17), 18), 23), 26)}.

5. Dampdruk.

De dampdruk p als functie van T is dikwijls onderzocht ^{11), 12), 13), 15), 23)}. De resultaten loopen onderling een weinig uitéén, maar voor deze verschillen is wel een verklaring te vinden (zie o.a. ¹³⁾ en dit proefschrift pag. 75). Gemiddeld vindt men de dampdruklijn S_1 in fig. 1. Dat S_1 metastabiel is, blijkt bij verhitting boven 400° C. Meer of minder snel ontstaat dan uit S_1 een amorphe phase L'_2 of een kristallijne phase S_2 (zie aldaar). Neemt men echter voorzorgen, om S_1 bij hooge temperatuur te bestudeeren, nog vóórdat zich de stabiele phasen vormen (zeer snelle opwarming in capillairen), dan is smelting tot een phase L_1 waar te nemen; door verfijning der methode kon zelfs de dampdruklijn van L_1 bepaald worden; derhalve is ook het tripelpunt $S_1 + L_1 + G$ bekend ¹⁴⁾.

6. Kristalstructuur.

De bepaling der kristalstructuur van S_1 is de helft van het eigenlijke onderwerp van dit proefschrift (zie hoofdst. IV; samenvatting pag. 17, voorts ²⁶⁾). Tevoren was niets over deze structuur

bekend; het eenige gegeven in de litteratuur is een elementaircel, door BORATYNSKI en NOWAKOWSKY afgeleid uit een poederdiagram ^{17a}); daar deze auteurs een onjuiste dichtheid gebruikten, moesten zij hun berekening herroepen ^{17b}).

b. De stabiele vaste phase S₂.

1. Uiterlijk:

vrij groote kleurlooze of witte kristallen.

2. Hygroscopisch gedrag.

Deze kristallen zijn veel minder hygroscopisch dan de beide vormen van S₁. De kristallen kunnen eenige uren zonder merkbare verandering aan de open lucht blootgesteld worden; bij aanraking met water gebeurt aanvankelijk niets; na eenige minuten schudden vormt zich een troebele oplossing en dan een vormvast wit gel. Dit alles gaat zonder merkbare warmteontwikkeling (vergl. ²⁴).

3. Dichtheid bij 20° C.:

Dichth. van S ₂ :	2,293	2,420?	3,0 (15° C.)	2,72
Methode	: Gaspyknom.	Metaxylol.	Nitrobenzeen	Röntgenanalyse
Litt. No.	: 18	20	hic	hic.

Deze dichtheid was dus aan twijfel onderhevig; achteraf blijkt, dat de vroegere auteurs niet werkelijk S₂ gebruikt hebben (zie dit proefschrift pag. 38).

4. Bereiding.

Als bereiding van S₂ wordt zijn vorming uit S₁ bij langdurige verhitting gebruikt ¹²), ¹⁵), ²³), ook wel zijn vorming uit L'₂, zie aldaar. Sommigen beweren, dat S₂ bij hooge temperatuur direct uit de damp wordt afgescheiden; volgens mijn proeven wordt primair altijd S₁ afgescheiden, dat zich dan bij hooge temperatuur langzaam omzet (vergl. ¹⁵), ¹⁸), ²³), en dit proefschrift pag. 26—29). De zuivering gebeurt langs indirecte weg: door sublimatie gezuiverd S₁ geeft, bij omzetting in een volkomen schoon gesloten toestel ook zuiver S₂.

5. Dampdruk.

De dampdruk p als functie van T is herhaaldelijk gemeten ^{11), 12), 15), 18), 20)} en ²³⁾; de dampspanningslijn is in fig. 1 met S_2 aangegeven. Het tripelpunt $S_2 + L_2 + G$ is gevonden als snijpunt van deze lijn met de dampspanningslijn van L_2 .

6. Kristalstructuur.

De bepaling der kristalstructuur van S_2 is de tweede helft van het eigenlijke onderwerp van dit proefschrift (zie hoofdst. V; samenvatting pag. 17, voorts²⁷⁾). Tevoren was niets over deze structuur bekend *).

c. De metastabiele vloeistof L_1 .

De levensduur van L_1 is slechts enkele seconden, zoodat andere eigenschappen dan uiterlijk en dampdruk niet waargenomen werden ¹⁴⁾.

1. Uiterlijk:

Heldere kleurlooze vloeistof.

4. Bereiding.

Als bereiding wordt gebruikt het smelten van S_1 , indien binnen enkele seconden de temperatuur stijgt van kamertemperatuur tot bijv. 450°C .

5. Dampdruk.

De dampspanningslijn is weergegeven door L_1 in fig. 1. De gemeten dampdrukken zijn maxima, die zeer kort optreden; in de loop van bijv. 10 min. is de druk ong. 3 atm. gedaald; L_1 zet zich dan om in L_2' .

6. Structuur.

Over de structuur van L_1 is slechts één plausible veronderstelling uit te spreken (dit proefschrift pag. 72).

*) De eenige tot nu toe bestudeerde pentoxyde-structuur was vanadium-pentoxyde: KETELAAR ^{38), 39)}.

d. De stabiele vloeistof L_2 .

1. Uiterlijk.

Heldere kleurlooze vloeistof. In onderkoelde toestand (L_2') is het een helder kleurloos glas; soms ook in de vorm van grillig gevormde witte brokjes.

2. Hygroscopisch gedrag.

Alleen van de onderkoelde toestand L_2' is de hygroscopie bekend: men kan ze precies zoo beschrijven als bij S_2 . Het gedrag van L_2' tegenover water is reeds in 1884 beschreven²⁾.

3. Dichtheid bij 20° C.

Dichth. van L_2' :	1,80	2,207	2,349	2,737
Methode	: Benzeen	Benzeen	Gaspyknom.	Metaxylol
Litt. No.	: 17a	17b	18	20

De waarden loopen nogal uitéén; de waarde 2,737 werd gevonden bij een product, dat drie weken op 450° C. was verhit; de waarde 2,349 bij een product, dat twee uur op 630—650° C. verhit was en toen snel afgekoeld. Vergl. volgende alinea.

4. Bereiding.

De bereiding van L_2' kan geschieden door verhitting van S_1 (²⁾ en ²⁰⁾, onzuiver: verder gaande omzetting tot S_2); ook kan men S_1 of S_2 of L_2' verhitten tot volledige smelting en dan onderkoelen (¹⁸⁾, bij snel koelen kunnen echter onreproduceerbare invriesverschijnselen optreden, terwijl bij te langzaam koelen een gedeelte kan kristalliseeren).

5. Dampdruk.

De dampspanningslijn is met L_2 en L_2' in fig. 1 aangegeven, zij is herhaaldelijk gemeten (¹¹⁾, ¹²⁾, ¹⁵⁾, ¹⁸⁾, ²⁰⁾, ²³⁾).

6. Structuur.

Over de structuur van deze vloeistof is niets bekend; ook is het moeilijk, hypothesen te maken (zie bijv. dit proefschrift pag. 73).

6. Structuur.

Er is tot nu toe geen reden om aan te nemen, dat er meerdere dampmolecule-soorten bestaan bij bereikbare temperaturen. De dampdichtheid wijst op P_4O_{10} ⁴⁾, ⁵⁾, ¹³⁾. De structuur der dampmoleculen werd uit de electronen-diffractie afgeleid door HAMPSON en STOSICK ²⁵⁾. Het structuurmodel toont fig. 7.

* *

Uit het p-T-diagram (en uit warmte-metingen) zijn de volgende warmte-grootheden berekend:

$$^{14)} \begin{cases} Q_{S_1G} = 21,1 \text{ Kcal}; Q_{L_1G} = 17,5 \text{ Kcal}; Q_{S_1L_1} = Q_{S_1G} - Q_{L_1G} = 3,6 \text{ Kcal} \\ Q_{S_2G} = 33,8 \text{ Kcal}; Q_{L_2G} = 18,8 \text{ Kcal}; Q_{S_2L_2} = Q_{S_2G} - Q_{L_2G} = 15,0 \text{ Kcal} \end{cases}$$

Deze waarden gelden per mol P_4O_{10} .

$$^{19)} \begin{cases} Q_{S_1G} = 8,8 \pm 1,3 \text{ Kcal (358}^\circ \text{ C., voor } P_2O_5); \text{ voorts, in cal./mol}^\circ \text{ C.} \\ C_P(G) = 36,8 (360^\circ - 1100^\circ \text{ C.); } C_P(S_1) = 22,17 + \alpha t - \beta t^2 (25^\circ - 350^\circ \text{ C.)} \end{cases}$$

§ 3. Moeilijkheden der Allotropie van Phosphorpentoxyde.

De eenvoudige begrippen monotropie of enantiotropie kunnen op phosphorpentoxyde niet zonder meer worden toegepast. In de eerste plaats ontbreekt een (metastabiel) tripelpunt $L_2 + S_1 + G$. Maar de tweede en belangrijkste moeilijkheid is het optreden van de nieuwe vloeistofphase L_1 .

SMITS, onder wiens leiding ik het voorrecht had, de dampdrukmetingen van L_1 mede uit te voeren, voorzag niet alleen het bestaan van deze nieuwe vloeistofphase, maar gaf ook aan, hoe men phasentheoretisch het gedrag van phosphorpentoxyde kan voorstellen ¹⁴⁾. Hij veronderstelde daartoe het bestaan van twee pseudocomponenten met groot vluchtigheidsverschil, welke zich slechts met groote moeite in elkander kunnen omzetten. Hij gaat geheel grafisch-thermodynamisch te werk en beschouwt uitsluitend macrogrootheden.

Over de aard der pseudocomponenten kon SMITS zich natuurlijk

niet uitlaten. Zijn verdienste is, dat hij het gedrag van phosphor-pentoxyde formalistisch duidelijk gemaakt heeft door een hypothese.

Een begrip van de werkelijke gebeurtenissen in de stof is hiermee nog niet bereikt; dit is eerst mogelijk als men weet hoe de diverse fasen uit atomen P en O zijn opgebouwd en men dus energie en entropie ook als micro-grootheden kan zien. Een bijdrage tot de kennis van dien opbouw te geven, was de opzet van dit proefschrift. Dat hierbij meer aandacht is besteed aan het opsporen van de tot nu toe onbekende structuren dan aan het bereiken van een bijzonder groote nauwkeurigheid, ligt voor de hand.

HOOFDSTUK II.

§ 1. Samenvatting der nieuwe gegevens (kristallographische feiten).

Met behulp van een speciaal toestel (fig. 3) was het mogelijk, Röntgen-diagrammen van afzonderlijke kristallen der modificaties S_1 en S_2 van phosphorpenoxyde te verkrijgen. (vergel. fig. 1):

Structuur van S_1 : er werden draaikristal-, WEISSENBERG- en LAUE-diagrammen gemaakt; de elementaircel is rhomboëdrisch, met $a = 7,43$ A.E. en $\alpha = 87^\circ$. Zij bevat 4 moleculen P_2O_5 ; de Röntgendichtheid is 2,30.

Als ruimtgroep wordt $R3c$ gevonden.

De structuur is een molecule-rooster van moleculen P_4O_{10} (fig. 7), die in vorm en afmetingen gelijk zijn aan het dampmolecule. De ligging van deze moleculen in het rooster wordt gegeven door tabel 2, regel 6 en door fig. 9c ([001] — projectie) en fig. 10 (ruimte-model).

De bereiding der vluchtige metastabiele modificatie S_1 geschiedt door sublimatie in een droge zuurstofstroom; daarbij kunnen tweërlei kristallen ontstaan. Bij kamertemperatuur krijgt men fijne naaldjes, bij eenige honderden graden Celsius zetten zich groote kristallen af. Het bleek, dat twee habitus van dezelfde structuur ontstaan: de naaldjes hebben steeds de rhomboëder-ribbe als naaldjes-as; zij leverden uitsluitend goede draaidiagrammen om [001]. De groote kristallen daarentegen zijn minder langwerpig en kunnen diverse assen als groeirichting hebben; zij leverden o.a. goede draaidiagrammen om [001], [111] en [111].

Structuur van S_2 : er werden draaikristal- en WEISSENBERG-diagrammen gemaakt, nu niet alleen met CuK-stralen maar bovendien met MoK-stralen. De elementaircel is rhombisch met ribben $a = 16,3$; $b = 8,12$; $c = 5,25$ A.E.

Zij bevat 8 moleculen P_2O_5 ; de Röntgendichtheid is dan 2,72.

Als ruimtgroep wordt Fdd gevonden.

De structuur is een ruimtenet: een P-atoom is omringd door

4 O-atomen, waarvan 3 stuks aan 3 andere P-atomen verbonden zijn, terwijl één O (dubbel gebonden) slechts met dat ééne P-atoom verbonden is. Vandaar de samenstelling: $P + \frac{1}{2}(O+O+O)+O=PO_{2\frac{1}{2}}$.

De afstanden PO en de hoeken POP en OPO zijn als in de modificatie S_1 en in het dampmoleculé. De ligging der atomen is aangegeven in tabel 6, regel X (parameters in graden en in A.E.) en in fig. 11, 13 en 14 ([001]-projectie, FOURIER-synthese en ruimtelijk model).

In het bijzonder uit de FOURIER-synthese volgt, dat P en O als *atomen* beschouwd moeten worden.

De bereiding van S_2 geschiedt door verhitting van S_1 gedurende een week op ongeveer $530^\circ C.$ en langzame afkoeling. Kristallen van allerlei vorm kunnen worden afgezonderd; [001] komt het meest voor als langste ribbe; dikwijls is de doorsnede volgens (001) rechthoekig.

§ 2. Samenvatting der nieuwe gegevens (fysisch-chemische gevolgtrekkingen).

Voor de stof phosphorpentoxyde zijn twee zeer verschillende kristalstructuren gevonden (zie fig. 10 resp. 14) en twee verschillende vloeistofphasen aangetoond (zie fig. 1). Het merkwaardige gedrag van deze stof en de samenhang van zijn fasen is te begrijpen op grond van de beschouwing van energie en entropie. De noodzakelijke gegevens zijn uit dampdrukmetingen afgeleid; statistische berekeningen ontbreken nog totaal, maar toch is een kwalitatieve micro-interpretatie mogelijk.

Het zeer stabiele molecule P_4O_{10} , dat in de damp en in S_1 voorkomt, bevat de volgende afstanden en hoeken (zie fig. 7):

$$\begin{array}{lll} PP = 2,85 \text{ A.E.}; & PO = 1,62 \text{ A.E.}; & PO_a = 1,39 \text{ A.E.} \\ OPO = 102^\circ; & POP = 123^\circ; & OPO_a = 117^\circ. \end{array}$$

Deze getallen beschrijven dus „stabiele vectoren”. De condensatie van de damp tot S_1 gebeurt juist zooals bij een edelgas. In S_1 zijn de moleculen slechts door v. d. WAALS-krachten aan elkander gebonden; de dampspanning van S_1 is hoog.

De stof komt in een stabielere toestand, wanneer de „stabiele vectoren” ook buiten het groepje P_4O_{10} voorkomen, dus als zich het schema van het stabiele bouwwerk door de geheele ruimte

herhaalt. Dit nu is het geval bij S_2 en, bij benadering, bij L_2' . Deze fasen hebben namelijk een veel lagere dampdruk dan S_1 en vormen zich bij verhitting uit S_1 ; voor deze omzetting moeten echter alle groepen P_4O_{10} aanmerkelijk gedeformeerd worden, voordat zij, tezamen, een uitgebreid net met de oorspronkelijke stabiele vectoren kunnen vormen; de omzetting gaat pas snel boven $400^\circ C.$, daar zij een energiedrempel moet overwinnen.

L_1 is een vloeistof van moleculen P_4O_{10} , die uit S_1 kan ontstaan; maar bij de temperatuur van smelting wordt de drempel naar S_2 of L_2' gemakkelijk overschreden, zoodat L_1 slechts kort bestaanbaar is.

L_2 is waarschijnlijk door ontwrichting van de stabiele vectoren uit S_2 ontstaan, zoodat de kristallijne ordening verstoord is en een zeer visceuse vloeistof resulteert. Deze vloeistof wordt dan gemakkelijk tot het glas L_2' onderkoeld. De toestand in L_2 bij hoogere temperaturen is moeilijk te voorspellen.

Het verschil in hardheid der twee kristallijne fasen is te begrijpen uit de grootere attractiekrachten in S_2 . Het volumen per gramatoom zuurstof in S_2 is 10,3 en wijst op een zeer dichte zuurstofstapelning.

Uit de Röntgen-intensiteiten volgt nog, dat de deeltjes in S_2 bij $20^\circ C.$ een veel geringere amplitudo van warmtebeweging hebben dan in S_1 ; ook dit verklaren de attractiekrachten.

In S_1 kunnen watermoleculen gemakkelijk doordringen tusschen de moleculen; het allergemakkelijkste gaat dit via het groote oppervlak van de fijne naaldjes-habitus; in S_2 echter (en ook in L_2'), waar bijna een dichtste zuurstofstapelning aanwezig is en de bindingen door de geheele ruimte heen sterk zijn, wordt het binnendringen van water erg bemoeilijkt. De eigenlijke attractie van H_2O -moleculen blijkt gelocaliseerd te zijn in de groep $\geq P = O_a$.

Het groote verschil in oppervlak tusschen de twee habitus van S_1 is niet alleen voor een verschil in de hygroscoopie verantwoordelijk; ook de snelheid van verdampen en smelten is bij beide habitus verschillend door dezelfde oorzaak.

Over de aard van de bindingen tusschen phosphor en zuurstof is nog niets definitiefs te zeggen; uit het onderzoek volgt met vrij groote zekerheid, dat de binding plaats heeft tusschen atomen P en O (niet ionen). Opvallend is nog, dat een gestrekte valentie-

hoek van zuurstof in phosphorpenoxyde nergens voorkomt. Verder is de bijzondere verkorting van de PO-binding bij de „dubbele” binding (1,39 i. p. v. 1,62) merkwaardig.

Uit RAMAN-opnamen blijkt, dat het P_4O_{10} -molecule trilt met de volgende grondfrequenties:

258 cm^{-1}	721 cm^{-1}
278 „	952 „
328 „	1033 „
425 „	1386 „
559 „	1417 „
650 „	1677 „

Het aantal van 12 grondtrillingen wordt ook vereischt door bouw en symmetrie van het molecule. Door het ontbreken van polarisatie-metingen kan de identificeering van te verwachten trillingen met gevonden frequenties slechts onvolledig geschieden; uit de toekenning van $\Delta\nu = 1417$ aan één der totaalsymmetrische trillingen is af te leiden, dat de sterkte der „dubbele” binding $P = O_a$, uitgedrukt volgens KOHLRAUSCH, is $\frac{1}{2}fa = 4,5 \cdot 10^{-4}$ dynes en dat de krachtconstante is $f = 13,5 \cdot 10^5$ dyn/cm, d.w.z. practisch even groot als bij dubbel gebonden zuurstof in andere stoffen.

HOOFDSTUK III.

Om verwardheid en tweeslachtigheid in de verdere hoofdstukken te vermijden zijn in dit hoofdstuk III de experimenten zooveel mogelijk volledig bijeengebracht. In de verdere hoofdstukken wordt dan slechts met nummers verwezen naar de praeparaten, die hier beschreven zijn.

§ 1. Uitgangsmateriaal en zuivering.

Zooals in hoofdstuk I werd uiteengezet, heeft men in de praktijk altijd met het vluchtige metastabiele phosphorpenoxyde (S_1) te maken. Reeds jaren lang is S_1 op het Anorganisch Chemisch Laboratorium te Amsterdam aan verschillende onderzoekingen onderworpen en gebruikt voor intensieve droging van andere stoffen, zooals zwaveltrioxyde en benzeen, zie o.a. ¹⁰⁾, ¹²⁾ en ⁶⁾.

Voor deze doeleinden is na veel probeeren gevonden: primo een betrouwbaar handelsproduct en secundo een handige inrichting voor het zuiveren en „activeeren” van de stof. Beiden heb ik zonder meer kunnen overnemen. Als handelsproduct wordt steeds dat van HOPKIN and WILLIAMS Ltd. (London) gebruikt; de hoeveelheid verontreiniging daarin is kleiner dan bijv. in het door KAHLBAUM A.G. geleverde product ¹⁰⁾. De zuivering heeft zooals op pag. 11 werd aangegeven, steeds plaats door sublimatie in een zuurstofstroom; de temperatuur wordt maximaal tot 280° C. gebracht. De zuurstof wordt door platina-asbest bij 500° C. van waterstof ontdaan, en wordt dan met sterk zwavelzuur en eenige torens vol phosphorpenoxyde goed gedroogd. Het koude einde van de glazen ovenbuis (B in fig. 2) is direct gelascht aan het reservoir van het voor de proef te gebruiken glazen toestel. Ovenbuis en toestel zijn vóór de sublimatie terdege schoon gemaakt en dan gegloeid in dezelfde zuurstofstroom, die onafgebroken blijft doorgaan tot het einde van de sublimatie. De „activeering” beteekent slechts het bereiden van kleine kristallen met groot opper-

vlak, dat wil zeggen habitus (a) van S_1 (vergl. pag. 30); de snelheid van de zuurstofstroom is van belang zoowel voor deze „activeering” als voor de sublimatiesnelheid.

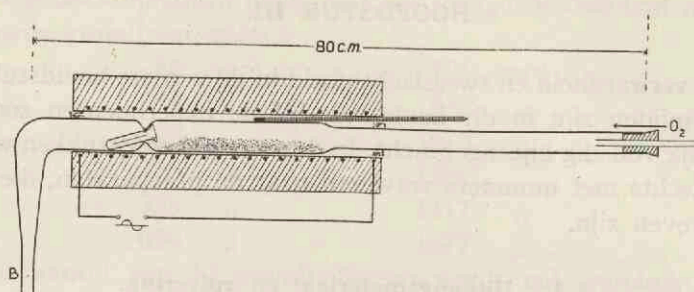


Fig. 2. Oven met ovenbuis voor de gewone zuiveringssublimatie; bij B worden de te vullen toestellen aangeslcht.

De beschreven bewerking heet voortaan kortheidshalve „zuiverings-sublimatie”; de maximale sublimatietemperatuur is 280°C . tenzij anders vermeld; de zuurstofstroom bedraagt dan 3 bellen per seconde.

Indien niet anders vermeld, zijn de glazen toestellen van „Jena Apparate Glas 20”. De „wiggen” voor RAMAN-onderzoek zijn van „Sibor Glas”. Alle apparaten werden vóór het gebruik langdurig met chroomzuur behandeld, goed gespoeld met gedestilleerd water en gedroogd met de vrije vlam, terwijl een droge zuurstofstroom door het toestel gaat.

§ 2. Röntgen-techniek en hulptoestellen.

Voor de analyse der vrij ingewikkelde structuur van phosphor-pentoxyde zijn draaidiagrammen van afzonderlijke kristallen beslist noodzakelijk. Door de hygroscopische eigenschappen van deze stof echter zijn alleen kristallen bruikbaar, die in dunne glazen capillairtjes zijn ingesmolten. De moeilijkheid is, uit een praeparaat geschikte kristallen uit te zoeken, af te zonderen en over te brengen in capillairtjes, alles buiten toetreding van vochtige lucht. De

oplossing van deze moeilijkheid werd gevonden met een toestel*) dat in verschillende gedaanten werd uitgevoerd en welks definitieve vorm in fig. 3 is weergegeven.

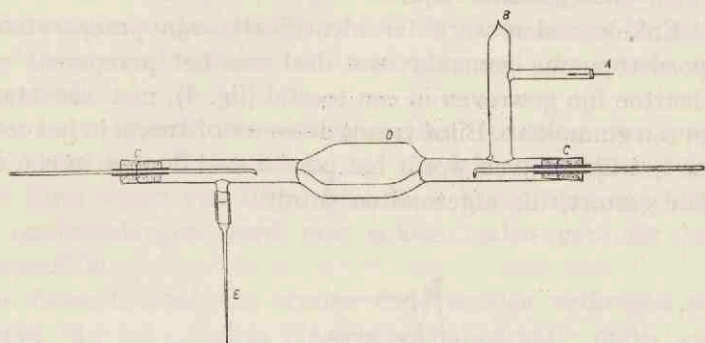


Fig. 3. Toestel voor afzondering van kristallen. Voor het vullen is het toestel met *B* aan de ovenbuis gelascht (fig. 2), terwijl de openingen *A* en *C* nog dichtgesmolten zijn. De zuurstofstroom, waarin de sublimatie gebeurt, treedt bij *E* naar buiten. Na het vullen wordt *A* geopend en wordt door *A* zuurstof ingeleid. Dan wordt *B* afgesmolten; in *C* komen, na openen, gummistoppen met een messingbuisje, waardoor stalen manipulators steken; bij *E* wordt dan een stukje gummislang met een Röntgencapillair aangebracht. Terwijl de zuurstofstroom doorgaat wordt het toestel onder de binoculair-loupe gebruikt.

Het te onderzoeken praeparaat wordt in het platte deel *D* van het toestel geschud, waar het onder de binoculair-loupe ($30\times$) goed bekeken kan worden en gesorteerd met de stalen manipulators, die bij *C* door messingbuisjes in gummistoppen glijden.

Een geschikt kristal wordt naar links geschoven tot het in de capillair bij *E* valt, waarna de capillair wordt afgesmolten met een miniem vlammetje. De wanddikte van de capillair is ongeveer 0,01 mm. Gedurende de bewerking treedt bij *A* een zuurstofstroom in het toestel, die onder overdruk door alle lekken naar buiten

*) De Heeren J. GUNTER, Meester-glasblazer en G. KUIPER, glasblazer, beiden van de staf van het Anorg. Chem. Lab., en de Heer A. KREUGER, amanuensis op het Lab. voor Kristallographie, bewezen mij als constructeurs van toestellen en helpers bij de experimenten diensten van onschatbare waarde. De Heer KREUGER maakte ook de kristal-modellen en de fotografische reproducties.

stroomt. Dat dit toestel niet „All-Glass” is, kan een geringe verontreiniging veroorzaken, die bij Röntgen-onderzoek volkomen onbelangrijk is, al zou ze voor de proeven van SMITS c.s. ¹⁴⁾, ⁶⁾ misschien ontoelaatbaar zijn.

Enkele malen werd ter identificatie van praeparaten een poederopname gemaakt; een deel van het praeparaat wordt daartoe fijn gewreven in een toestel (fig. 4), met een stamper in een gummikap. Bij *A* treedt de zuurstofstroom in het toestel; na het fijn wrijven wordt het poeder snel door *A* in een capillair gestort, die afgesmolten wordt.

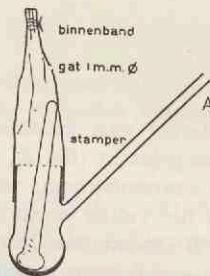


Fig. 4. Toestel voor het maken van poeders; verklaring zie tekst.

De capillairtjes zijn vóór het vullen voorzien van een wijd, stevig bovenstuk; na het vullen en afsmelten is slechts het uiterst fragiele gedeelte over, dat met was aan de as van de Röntgen-camera wordt gekleefd en onder de binoculaire-loupe gecentreerd en gericht wordt, zóó dat de gewenschte as van het kristal met de draafingsas samenvalt. Voor de hulp van den Heer KREUGER bij dit subtiële werk spreek ik hier nogmaals mijn dank uit.

De gebruikte camera's zijn:

1. de Philips-camera met straal 28,7 mm.
2. een groote camera (geconstrueerd door den Heer J. C. PATER), die een goniometerkop op zijn as heeft om de kristallen te richten; straal 49,4 mm.
3. een kleinere camera met uurwerk om over bepaalde hoekgebieden te zwenken; deze camera is bovendien geschikt voor het meten van groote étagehoogten; straal 24,7 mm.

4. een WEISSENBERG-camera (geconstrueerd door den Heer A. KREUGER) met een hoogte van 90 mm = 180° en een straal van 28,7 mm. Voor het toekennen der indiceringen werden de WEISSENBERG-opnamen gebruikt, die echter geen nauwkeurige afstandsmetingen toelaten; voor de nauwkeurige bepaling der elementaircel werden de metingen met de groote camera gebruikt.

De LAUE-apparatuur werkte op een spanning van ongeveer 55 KV; de afstand van kristal tot plaat bedroeg meestal 54 mm.

De films waren van Ilford Blue Base X-ray film; aan het einde der onderzoekingen werd ook enkele malen gebruikt Gevaert Röntgenfilm.

De monochromatische stralen CuK werden verkregen met de Cu-buis van het „Philips fijnstructuur-apparaat”, onder gebruikmaking van een filter van nikkel om de β -stralen te verzwakken.

De MoK-stralen werden opgewekt in een MÜLLER-buis van Philips en gefiltreerd met zirconium.

§ 3. Raman-techniek en hulptoestellen.

Verschillende methoden werden geprobeerd om goede RAMAN-spectra van de stof te verkrijgen. De beste methode bleek het doorstralen van een laag van ongeveer 1 cm, waarbij het verstrooide licht in het verlengde van het invallende licht werd geanalyseerd (dit kan bij een kristalpoeder). Er werden hierbij geen filters gebruikt; het praeparaat was in een „RAMAN-wig” gestort (linker deel van het toestel fig. 5), die het gebruik van verschillende laagdikten toelaat.

De gebruikte spectograaf is Zeiss' 3-prisma-spectrograaf met camera van middelgrote dispersie.

Als primaire lichtbron werden gebruikt:

1. Hg-booglamp met Ne-ontsteking (lange buis, spiraalvormig gewonden).
2. Gallois-lamp (veel grooter oppervlakte-helderheid).

De belichtingstijden varieerden van 2 weken tot enkele dagen.

De platen waren steeds Perutz-persenso en werden gemeten op de comparateur van de Société G n voise des Instruments de Physique, of op die van Zeiss.

Na eenige experimenten met filtreervloeistoffen (complementaire filters) en met dunne en los gepakte lagen phosphorpenoxyde was de best bruikbare opname voor metingen zonder polarisatiebeschouwing de opname 3 van praeparaat 1. Het poeder van habitus (α) van S_1 was zoo vast mogelijk aangestampt door tikken tegen de wig; het dikste deel (1 cm) werd doorstraald en het verstrooide licht in het verlengde van de invallende bundel werd geanalyseerd; de belichtingstijd bedroeg 8 dagen; de spiraal-kegelkwik-lamp No. 1 werd zonder filter op het praeparaat afgebeeld. De primaire lijnen zijn zeer intensief en er is veel ondergrond-zwarting; het RAMAN-spectrum is echter scherp en intensief, zoodat het goed gemeten kan worden. Fig. 15 is een reproductie van deze opname.

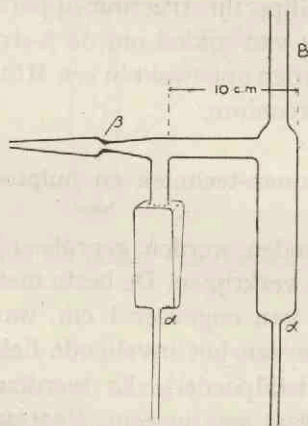


Fig. 5. Voorraadvat met wig, gebruikt voor RAMAN-opnamen. Na schoonmaken wordt het toestel met B aan de ovenbuis gelascht (fig. 2); de buisjes bij α worden afgesmolten, nadat het toestel in zuurstofstroom gegloeid is. Het cilindrische voorraadvat (rechts) wordt door sublimatie gevuld, waarna B wordt afgesmolten. Het toestel wordt geëvacueerd en van de pomp afgesmolten (β); door schudden wordt de gewenschte hoeveelheid materiaal overgebracht in de platte wig (links), die bovenaan 10 mm en onderaan 2 mm dik is.

§ 4. Praeparaten.

Alleen geslaagde en voor opnamen gebruikte praeparaten worden hier in chronologische volgorde opgesomd.

1. Het toestel (fig. 5) is met *B* aan de ovenbuis gelascht; het product der zuiveringssubl. komt in 't cyl. vat; na afsmelten bij *B* wordt bij β hoogvacuum gezogen en afgesmolten. Gebruik zie pag. 26 en 66.
2. Een eenvoudig voorraadvat is aan de ovenbuis gelascht; het product van de zuiveringssubl. wordt 3 uur op 370° C. in nitraatbad verhit; de stof wordt amorph; bovenaan (iets minder dan 370° C.) zetten zich kristalletjes af; hiervan wordt via toestel (fig. 3) afgezonderd een grof kristalpoeder (gebruik zie pag. 30) en een stukje glasachtig phosphorpenoxyde (gebruik zie pag. 72).
3. Aan de ovenbuis is een voorraadvat met zijbuis gelascht; aan de zijbuis zijn 4 Röntgen-capillairtjes aangesmolten; het product der zuiveringssubl. wordt in hoogvacuum door schudden uit het voorraadvat in de capillairtjes gebracht: poeders 1, 2 en 3. Gebruik zie pag. 30 (dit bleek een onhandige en tijdroovende methode).
4. Een vat met het product der zuiveringssubl. wordt 2 uur op 470° C. en 4 uur op 550° C. verhit. De stof is nu amorph en zeer hard. Met veel moeite wordt eenig slijpsel verzameld en in capillairtjes gebracht: poeders 1, 2 en 3. Gebruik zie pag. 72).
8. Het toestel (fig. 3) is met *B* aan de ovenbuis gelascht; het product van een zuiveringssubl. tot 330° C. (vrij grof kristal-lijn) wordt daarna gesorteerd. Afgezonderd worden: *kr.* 1 (samengestelde naald (fig. 6), gebruik zie pag. 30); *kr.* 2 (zes-hoekige zuil, gebruik pag. 39); *kr.* 3a en 3b (éénkristalletjes, gebruik pag. 30).
11. Het handelsproduct van HOPKIN en WILLIAMS (fijn poeder) wordt in een Röntgen-capillairtje geduwd d.m.v. een haarfijn glasstaafje: poeder. Gebruik zie pag. 30.
12. Kwartsveertje No. 27 van de smeltproeven¹⁴⁾ (dit proefschrift pag. 13) bevat nog de bij 450° C. spontaan uit de metastabiele vloeistof ontstane vaste stof. De kwartscapillair wordt gebroken en de inhoud, met kwarts en al fijngestampt, wordt in een Röntgen-capillairtje gedaan: poeder. Gebruik zie pag. 72.
13. Het product van een zuiveringssubl. tot 310° C. wordt in een Supremax-buis in hoogvacuum 8 uur verhit boven 500° C. (tot 540° C.). Langs de buis is een temperatuurverval

- van 20° C. Na afloop bevat de buis: onderaan een rest (*stukjes* 1 en 2 en *poeder* 1), langs de wand rozetten (*stukje* 3), bovenaan een sublimaat (*stukjes* 4 en 5 en *poeder* 2). Alles blijkt amorph geworden (L_2') door te lange verhitting; de verhitting duurde niet lang genoeg om kristallen S_2 te geven (vergel. praep. 23). Gebruik zie pag. 72.
14. Ongeveer 6 cc handelsproduct in een ijzeren schuifje wordt in een zuurstofstroom verhit tot ongeveer 750° C.; de stof destilleert en wordt weer vast bij allerlei temperaturen tusschen 560° en 20° C. De geheele proef gebeurt in een Supremax-ovenbuis, ongeveer volgens de beschrijving van BILTZ en HÜLSMANN¹⁸). Afgezonderd:
- Condensaat bij ong. 560° C. : *stukje glas* 2, gebruik pag. 72.
 „ van 560—400° C. : *poeder* 4, gebruik pag. 30.
 „ van 150—20° C. : *poeder* 5 (volumineus) gebruik pag. 30.
15. Als 14: afgezonderd:
- Condensaat van 400—300° C. : *poeder* 3, gebruik zie pag. 30.
 „ „ 300—100° C. : *poeder* 4, „ „ „ 30.
 „ „ 100—20° C. : *poeder* 5 „ „ „ 30.
20. Het gewone product van een zuiveringssubl. tot 350° C., sublimaat (*a*), wordt opgevangen in een voorraadvat, dat wordt afgesmolten; vervolgens wordt het sublimaat (*b*), dat zich in de bocht van de ovenbuis heeft afgezet (ong. 200° C.), verzameld in een toestel (fig. 3), waaruit afzonderlijke kristallen in capillairtjes worden gebracht: *kr.* 1, 2, 3, 4, 5 en 6. Gebruik pag. 39. Deze kristallen zijn veel grooter dan die van het gewone product.
21. Een sublimatie als sub 20 wordt nog eenige malen uitgevoerd; daarbij wordt telkens sublimaat (*a*) apart van sublimaat (*b*) afgezonderd. Gebruik zie praep. 23, 24 en 25.
23. Een gedeelte van de voorraad sublimaat (*b*) van praep. 21 (compacte brokken) wordt in een Supremax-buis van 2 × 23 cm gebracht; na evacueeren en dichtsmelten wordt de buis in een Supremax-buitenbuis gesmolten, waarin droge zuurstof is geleid; het geheel wordt in een liggende elektrische oven verwarmd 5 dagen boven 500° C. (tot 530° C. toe). Daarna wordt het uiteinde met de beste kristallen nog eens 2½ uur op 350—400° C.

verwarmd, terwijl het andere einde op kamertemperatuur blijft. Dit gebeurt ter verwijdering van nog aanwezig vluchtig materiaal. Uit het nogmaals verwarmde einde wordt tenslotte stof geput voor Röntgen-onderzoek van de niet-vluchtige kristallen. Met behulp der toestellen (fig. 3 en 4) worden afgezonderd: *kr.* 1, 2, 3, 4, 5, 6 en *poeders* 1, 2, 3. Gebruik zie pag. 51.

24. Een cilindrisch vaatje (29 mm lang en 17 mm doorsnee) met vlakke voor- en achterwand wordt (d.m.v. zijbuis) gevuld met kristallen van sublimaat (*b*) van praep. 21. Het toestel wordt gebruikt voor RAMAN-opnamen met verstrooiing loodrecht op het invallende licht. Dit blijkt ongunstiger dan de wig (praep.1).
25. Een cilindrisch vaatje (80 mm lang en 17 mm doorsnee) met vlakke voorwand wordt (d.m.v. zijbuis) gevuld met kristallen van praep. 21, grotendeels sublimaat (*b*), een weinig (*a*). Te gebruiken voor polarisatie-RAMAN-opnamen.

HOOFDSTUK IV

DE KRISTALSTRUCTUUR VAN DE VLUCHTIGE METASTABIELE MODIFICATIE S_1 .

§ 1. Experimenteele gegevens.

Het materiaal voor de structuuranalyse van de modificatie S_1 was het product van de zuiveringssublimatie of van een daarop gelijkend proces: p. pr. 2; p. 1, 2, 3, pr. 3; kr. 1, 2, 3 pr. 8; p. pr. 11; p. 4, 5 pr. 14; p. 3, 4, 5, pr. 15; kr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, pr. 20*).

In de loop van het onderzoek werden oorspronkelijk streng gescheiden de twee producten van de gewone zuiveringssublimatie:

(a). Het sublumaat, dat bij kamertemperatuur hetzij direct als een wolk uit de dampphase ontstaat, hetzij zich tegen de glaswand afzet. Het bestaat uit fijne naaldjes; onder het microscoop blijkt (fig. 6), dat deze bestaan uit een reeks kleine kristalletjes,

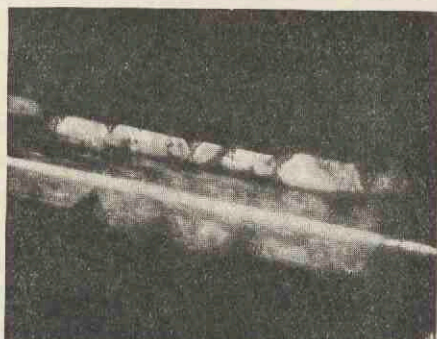


Fig. 6. Microfoto (in opvallend licht) van een typisch kruisvormig vertweelend kristal van sublumaat (a); de ware afmetingen zijn $0,4 \times 0,4 \times 3,2$ mm; de éénkristalletjes zijn ongeveer $0,1 \times 0,1 \times 0,3$ mm groot.

*) p. = poeder; kr. = kristal; pr. = praeparaat; de nummers verwijzen naar Hoofdstuk III, §4.

die vaak door kruisvormige tweeling-vergroeiing een typische doorsnede vertoonen. De uitdooving is scheef (stemt overeen met ⁴⁰)).

(b). Het sublimaat, dat zich, bijv. bij 200° C. tegen het glas in de bocht van de ovenbuis afzet. Het bestaat uit groote, niet-naaldachtige kristallen (bijv. 1 × 1 × 2 mm groot). Van dit sublimaat werd o.a. (zie echter ook § 3) een hexagonaal prisma met onduidelijke topvlakken afgezonderd, dat onder het polarisatiemicroscop rechte uitdooving vertoont (kr. 2 pr. 8).

§ 2. Voorloopige structuurbeplating (monocliene opvatting).

Eénkristallen van sublimaat (a), nl. kr. 1, 3a, 3b, pr. 8 werden bestraald bij draaiing om de naaldas; in deze richting vindt men een periode $c = 7,4$ A.E. WEISSEBERG-opnamen van de 0° en 1° étage leveren een rechthoekige projectie met $a \cdot \sin \beta = 10,72$ A.E. en $b = 10,26$ A.E.; van de reflexies (hkl) zijn slechts aanwezig die met $h + k = \text{even}$; het ab -vlak is dus gecentreerd.

De c -as maakt met de a -as een hoek van 86°. Wegens dit feit en ook wegens de scheeve uitdooving werden de kristallen (a) beschouwd als monoclien, in overeenstemming met ²) en ⁴⁰). De cel bevat 8 moleculen P_2O_5 , als de door BILTZ en HÜLSMANN ¹⁸) gegeven dichtheid 2,29 juist is. Alle reflexies ($h01$) ontbreken; de ruimtgroep is derhalve $C_s^4 - Cc$ of $C_{2h}^6 - C2/c$.

In het WEISSEBERG-diagram van de aequator ontbreken bovendien de reflexies ($hh0$) met $h = \text{oneven}$; verder zijn de intensiteiten van ($hk0$) en ($kh0$) vaak gelijksoortig, in het bijzonder bij kleine afbuigingshoeken (uitzondering is (400) st. en (040) z.z.).

Bij eerste benadering werd daarom de structuur beschouwd als tetragonaal met de ruimtgroep $D_{2d}^4 - C\bar{4}c2_1$, die de waargenomen uitdoovingen verklaart. Deze ruimtgroep heeft „Inseln” met de symmetrie $\bar{4}$, een symmetrie, die volgens HAMPSON en STOSICK ²⁵), ook in de dampmoleculen P_4O_{10} aanwezig is (zie fig. 7). Het lag voor de hand, eerst te probeeren met dit molecule-model in de puntligging van de ruimtgroep $C\bar{4}c2_1$ eenigszins tot overeenstemming met de waargenomen intensiteiten der laagste ($hk0$)-reflexies te komen. De hooge dampdruk van de modificatie S_1 maakt een molecule-rooster wel waar-

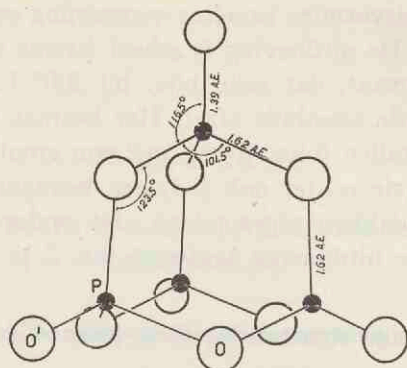


Fig. 7. Model van het dampmolecule P_4O_{10} , naar de gegevens van HAMPSON en STOSICK²⁵⁾. O' heet in dit proefschrift O_d .

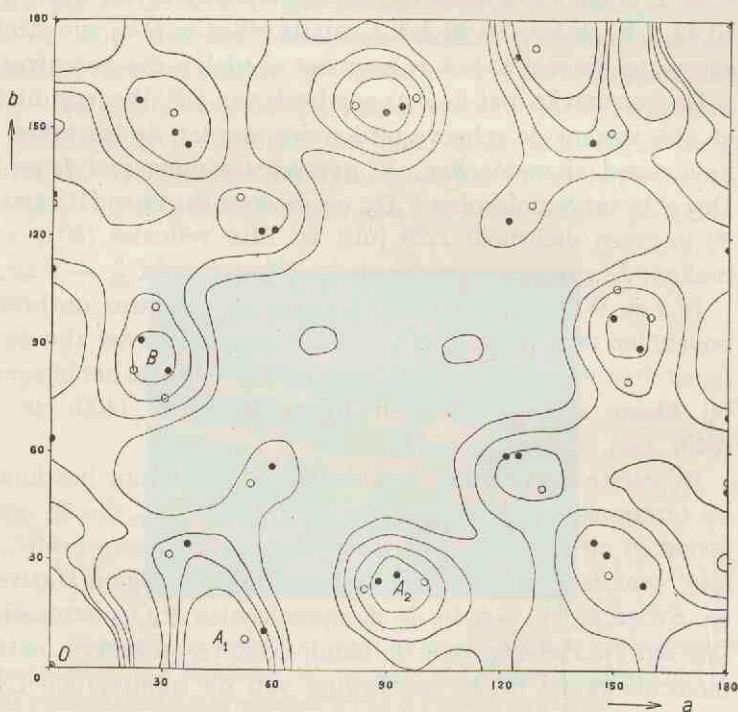


Fig. 8. Patterson-analyse van de [001] projectie van S_1 . De zwarte cirkeltjes stellen eindpunten van PP -vectoren voor; de open cirkeltjes geven eindpunten van OO -vectoren, echter alleen als *minstens* 4 OO -vectoren samenvallen.

schijnlijk en bovendien werd een analogie met de structuur van Hexamethyleentetramine vermoed; de kubische ruimtelijk gecenterde cel van Hexamethyleentetramine heeft ribben van 7,02 A.E. (zie ²⁸) of ²⁹), verg. ook ³⁰); de kleinste elementaircel van phosphorpenoxyde, met [001] en de halve diagonalen van (001) als ribben, is nagenoeg kubisch met een ribbe van 7,4 A.E.; volgens de symetrie der ruimtegroep D_{2d}^4 zijn daarin „Inseln” aanwezig in (000) en $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$.

De afmetingen van het eerste model werden ontleend aan een ideale tetraëder van O-atomen met $r_0 = 1,35$ A.E. Een ruwe overeenstemming tusschen waargenomen en berekende intensiteiten werd verkregen met de moleculeligging, die door fig. 9a perspectivisch en in [001]-projectie voorgesteld wordt (hoek tusschen tetraëderribbe en a -as is 10°).

Om te constateeren, in welk opzicht de ware ligging verschilt van die in fig. 9a, werd een PATTERSON-analyse van de projectie [001] uitgevoerd (fig. 8). Duidelijke maxima A_2 en B worden inderdaad zóó aangetroffen, dat zij de vectoren PP (en OO) kunnen vertegenwoordigen. — Het molecule komt, behalve in de positie van fig. 9a, ook in (010) gespiegeld voor; men vindt

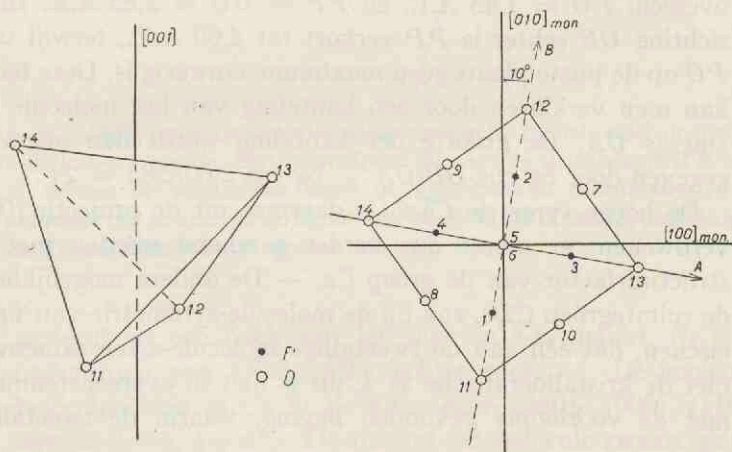


Fig. 9a. (rechts) [001]-projectie van atoomliggingen in S_1 ; bij de voorloopig bepaalde positie van een geïdealiseerd molecule-model met $r_0 = 1,35$ A.E.; terwille der aanschouwelijkheid is links een perspectivische schets gegeven.

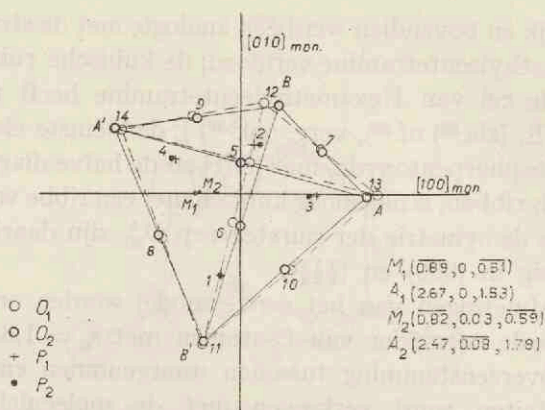


Fig. 9b. [001]-projectie van atoomliggingen in S_1 ; bij het molecule-model II in de liggingen na de transformaties 1 resp. 2 van tab. 2.

daarom in de PATTERSON-projectie de afstanden OA , behalve in de door fig. 9a gegeven richting ook in gespiegelde positie. — OA en OB sluiten hoeken in van 13° met de a -as resp. 19° met de b -as en hebben de lengten 2,85 resp. 2,60 A.E.

Na passende vergrootheid van het eerste model komen OA_1 en OA_2 vrij goed met de geprojecteerde vectoren van fig. 9a overeen: $PO = 1,43$ A.E. en $PP = OO = 2,85$ A.E. In de richting OB echter is PP verkort tot 2,60 A.E., terwijl voor PO op de juiste plaats geen maximum aanwezig is. Deze feiten kan men verklaren door een kanteling van het molecule om zijn as OA . De grootte der kanteling wordt dan ongeveer gegeven door $\text{bg} \cos OB/OA = \text{bg} \cos 2,60/2,85 = 24^\circ$.

De hooge symmetrie $C\bar{4}c2_1$ is daarmee uit de projectie [001] verdwenen; er moest dus verder gerekend worden met de structuurfactor van de groep Cc . — De andere mogelijkheid, de ruimtgroep $C2/c$, zou bij de molecule-symmetrie van fig. 7 eischen, dat één van de tweetallige molecule-assen samenvalt met de kristallografische as 2; dit is niet in overeenstemming met de voorloopig gevonden ligging, waarin de tweetallige

*) De oorsprong van coördinaten is hierbij $\frac{1}{4}b$ ten opzichte van de in de Int. Tab. gekozen oorsprong verschoven, opdat hij met de overeenkomstige in $C\bar{4}c2_1$ samenvalle.

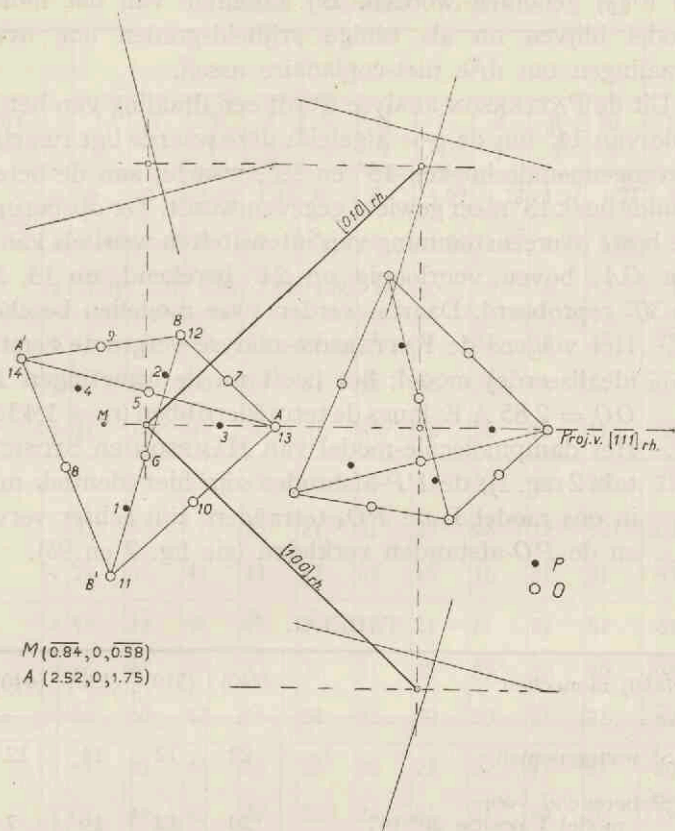


Fig. 9c. [001]-projectie van atoomliggingen in S_1 : bij het molecule-model II in de definitieve positie. Het middelpunt M van de driehoek $A'B'B$ en de top A hebben op monocliene assen de bijgeschreven coördinaten in A.E. De nummers der atomen in de figuur zijn dezelfde als in tab. 2; daar kan men dus de atoomparameters in graden aflezen.

molecule-as een hoek van 19° met de b -as maakt. Cc is een ondergroep van $C\bar{4}c2_1$, $C2/c$ echter niet. — De moleculen bevinden zich in Cc in de algemeene positie (000) , $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0) + xyz$; $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z^*$. De afstand der molecule-zwaartepunten werd, evenals in $C\bar{4}c2_1$, constant op $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ gehouden. Daar voorts de aftelling der x - en z -parameters niets aan de relatieve ligging verandert, kunnen de molecule-zwaartepunten weer op (000)

en $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ genomen worden. Bij aanname van het molecule-model blijven nu als eenige vrijheidsgraden nog over de draaiingen om drie niet-coplaneaire assen.

Uit de PATTERSON-analyse wordt een draaiing van het molecule van 14° om de c -as afgeleid: deze waarde ligt tusschen de bovengenoemde hoeken 13° en 19° , waarbij aan de beter bepaalde hoek 13° meer gewicht gegeven wordt. Ter opsporing van de beste overeenstemming van intensiteiten werd als kanteling om OA , boven voorloopig op 24° berekend, nu 15 , 20 , 25 en 30° geprobeerd. Daarbij werden twee modellen beschouwd:

- I. Het volgens de PATTERSON-analyse vergrootte eerste (geidealiseerde) model; het heeft nu de afmetingen $PP = OO = 2,85$ A.E. langs de tetraëderribben ($r_0 = 1,43$ A.E.).
- II. Het dampmolecule-model van HAMPSON en STOSICK (zie tab. 2 reg. 1); de PP -afstanden zijn hier identiek met die in ons model I; de PO_4 -tetraëders zijn echter vervormd en de PO -afstanden verkleind (zie fig. 7 en 9b).

TABEL 1.

$(hk0)$ monoclien	(240)	(510)	(150)	(440)
S^2 waargenomen	22	12	14	12
S^2 berekend voor				
model I positie $20^\circ/14^\circ$	20	12	19	7
" " " $25^\circ/14^\circ$	34	15	23	5
model II positie $15^\circ/14^\circ$	13	11	5	5
" " " $20^\circ/14^\circ$	21	12	8	7
" " " $25^\circ/14^\circ$	35	13	19	8
" " " $30^\circ/14^\circ$	42	13	35	5

Na berekening van de gequadrateerde structuurfactoren S^2 van de eerste 20 $(hk0)$ -reflexies blijkt, dat voor beide modellen een kanteling van ongeveer 20° aan het doel beantwoordt; in het bijzonder wordt dit duidelijk gemaakt door de vier reflexies, die in tabel 1 gegeven zijn. Deze hoek van kanteling klopt met de boven uit de verkorting van de afstand OB afgeleide waarde.

Een strenge beslissing ten gunste van het model I of het

TABEL 2. Gebruikte parameters.

Atoomsoort	P				O						O _d				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
No. der atomen in <i>Cc</i>	2	2'	1	2''	4	5	4'	5'	5''	4''	6	6'	3	6''	
No. der atomen in <i>R3c</i>															
Regel 1: Model II, nulligging. Coördinaten in A.E.	x	0	0	1.42	1.42	0	0	1.27	1.27	1.27	1.27	0	0	2.60	2.60
	y	1.42	1.42	0	0	0	0	1.27	1.27	1.27	1.27	2.60	2.60	0	0
	z	1.01	1.01	1.01	1.01	1.80	1.80	0	0	0	0	1.83	1.83	1.83	1.83
Regel 2: Idem, ligging bij transf. 1. Monocliene parameters in °.	x	14	8	49	44	5	5	51	51	32	32	25	15	90	80
	y	57	34	0	24	21	21	30	30	51	51	104	62	1	43
	z	21	70	41	50	81	81	26	26	17	17	38	127	74	91
Regel 3: Idem, ligging bij transf. 2. Monocliene parameters in °.	x	13	13	45	45	0	0	53	53	29	29	25	25	83	83
	y	57	33	1	25	21	21	28	28	52	52	103	61	3	45
	z	24	68	48	44	82	82	16	16	21	21	43	123	86	80
Regel 4: Idem, ligging bij transf. 1. Rhomboëdrische parameters in °.	x	45	23	47	69	20	20	21	21	82	82	81	42	85	125
	y	69	45	47	23	21	21	82	82	20	20	125	81	85	42
	z	23	69	47	45	82	82	20	20	21	21	42	125	85	81
Regel 5: Idem, ligging bij transf. 2. Rhomboëdrische parameters in °.	x	44	22	46	69	20	20	22	22	81	81	80	40	85	125
	y	69	44	46	22	22	22	81	81	20	20	125	80	85	40
	z	22	69	46	44	81	81	20	20	22	22	40	125	85	80
Regel 6: Idem, definitieve ligging (gemiddelde van transf. 1 en 2). Rhomboëdrische parameters in °.	x	44	22	47	69	20	20	22	22	82	82	81	41	85	125
	y	69	44	47	22	22	22	82	82	20	20	125	81	85	41
	z	22	69	47	44	82	82	20	20	22	22	41	125	85	81

model II is op grond van deze S²-waarden nog niet mogelijk; een ruwe berekening toont echter direct, dat het model I bij ongeveer 20° kanteling te hoog zou zijn in de richting van de *c*-as; de *c*-periode van 7,4 A.E. zou dan tot een kleinste *inter*-moleculaire OO-afstand van 2,85 A.E. leiden, die gelijk zou zijn aan de *intramoleculaire* afstand.

De berekening van S^2 werd derhalve voortgezet tot de eerste 40 ($hk0$)-reflexies, uitgaande van diverse posities van model II; ook nu bleef een kanteling van 20° om OA de beste overeenstemming opleveren. Bij deze molecule-licging (*transformatie 1*, zie fig. 9b, „dunne” punten, en tab. 2 reg. 2) werden bovendien de S^2 -waarden van 14 ($hk1$)-reflexies berekend.

Bij geen enkele kantelingshoek kloppen de berekende S^2 -waarden der reflexies tegen het netvlak (210) met de waarneming. Dit netvlak loopt ongeveer parallel aan de tetraëderribbe BB' . Een kleine draaiing van het molecule uit de bovenbeschreven positie om deze ribbe BB' uit zich in een verandering ten goede van de berekende S^2 -waarden van reflexies ($2k, k, 0$). Ook bij deze nieuwe molecule-licging (*transformatie 2*, zie fig. 9b, „dikke” punten, en tab. 2 reg. 3) werden de S^2 der eerste 40 ($hk0$)-reflexies en bovendien de S^2 -waarden van 32 ($hk1$)-reflexies berekend. Het resultaat was reeds tamelijk bevredigend, maar het heele verloop der S^2 -waarden wijst erop, dat de definitieve molecule-licging *tusschen het resultaat der transformaties 1 en 2* gevonden zal worden (vergl. daartoe het eind van § 3). Bij vergelijking van de voornaamste vectoren en de hoogste PATTERSON-maxima komt men precies tot dezelfde conclusie (in fig. 8 zijn de eindpunten der definitieve vectoren ingetekend).

§ 3. Definitieve bepaling der rhomboëdrische structuur.

Inmiddels konden opnamen van de groote kristallen van sublimaat (b) (zie § 1) verkregen worden; bij het begin van het onderzoek waren deze kristallen beschouwd als een andere modificatie. Zij zetten zich nog uit de damp af aan een glaswand van ruim 400° C. (zie praep. 2, 14 en 15). Dientengevolge concludeeren wij, dat de „bij hooge temperatuur gesublimeerde” kristallen van BILTZ en HÜLSMANN identiek zijn met het sublimaat (b) van dit proefschrift; zooals in het onderstaande nader wordt aangetoond, zijn zij echter slechts een andere habitus van de vluchtige vorm S_1 *).

*) Zoo wordt het duidelijk, waarom BILTZ en HÜLSMANN practisch dezelfde dichtheid 2,29 voor beide kristalsoorten vonden¹⁸⁾,⁴¹⁾ terwijl voor de werkelijk stabiele kristallen S_2 in dit proefschrift de dichtheid 2,72 wordt opgegeven (zie pag. 52).

Van het reeds in § 1 genoemde kristal met hexagonale habitus (kr. 2 praep. 8) van sublimaat (*b*) werden de volgende LAUE-opnamen gemaakt:

- | | | |
|---|---|--------------|
| 1° langs de hexagonale prisma-as | : | symmetrie 3, |
| 2° loodrecht op een prisma-vlak | : | „ <i>m</i> , |
| 3° parallel het vlak en loodrecht de as | : | „ 2. |

Als LAUE-symmetrie wordt zoo $\bar{3}2/m$ gevonden. De gnomonische projectie van de opnamen sub 2 levert een hexagonale assen-verhouding op van $a_h : c_h = 0,772$. Het draaidiagram om de trigonale as heeft $c_h = 13,3$ A.E., terwijl de nulde en eerste étage's geïndiceerd werden met $a_h = 10,29$ A.E. De verhouding $a_h : c_h$ hieruit berekend is 0,773. De reflexies (*hkl*) voldoen aan de regel voor rhomboëdrische uitdooving; verder zijn de oneven étage's meestal zwakker dan de even étage's.

De afmetingen der uit de hexagonale cel afgeleide *rhomboëdrische cel*

$$a = 7,43 \text{ A.E.}, \quad \alpha = 87^\circ,$$

stemmen nu volledig overeen met die der „monocliene" cel van sublimaat (*a*), wanneer in deze laatste de halve diagonalen van het gecenterde grondvlak als assen worden gekozen. Dat de kristallen van (*a*) en van (*b*) inderdaad identieke structuur hebben, en dat het derhalve slechts twee habitus van dezelfde modificatie zijn, wordt nog duidelijker aangetoond door een reeks opnamen van een ander kristal (kr. 3, pr. 20) van sublimaat (*b*), welks positie in het capillairtje toevallig mogelijk maakte, dat het kristal om drie verschillende rhomboëder-ribben werd gedraaid; deze opnamen zijn met elkander en met de draaidiagrammen van § 2 identiek. — Nóg andere kristallen van sublimaat (*b*) (kr. 1 en 2, pr. 20) waren weerseshoekig, maar leverden draaidiagrammen en een WEISSENBERG diagram om de rhomboëdrische $[11\bar{1}]$ -as (zie tab. 5). —

Bij nadere beschouwing van de in § 2 gevonden structuur (fig. 9*b* en tab. 2 reg. 2 en 3) ziet men, dat zij inderdaad ongeveer rhomboëdrische symmetrie vertoont. De verbindingslijn van het middelpunt *M* van *A'B'B* met de top *A* verschilt nauwelijks van de monocliene as $[101]$, d.w.z. van de trigonale as $[111]$ van de rhomboëder. Alle opnamen van (*a*) en van (*b*) laten zich rhomboëdrisch

indiceeren met de bovengenoemde cel; de transformatie om de rhomboëdrische assen uit de monocliene af te leiden luidt:

$$\begin{array}{ccccccc} \rightarrow & \rightarrow & \rightarrow & \rightarrow & \rightarrow & \rightarrow & \rightarrow \\ a_1 = \frac{1}{2}(a - b); & a_2 = \frac{1}{2}(a + b); & a_3 = c. & & & & \end{array}$$

In rhomboëdrische indices zijn systematisch uitgedoofd de (hhl) met $l = \text{oneven}$. — N.B. De in de monocliene voorstelling als toevallig beschouwde uitdooving van de $(hh0)$ met $h = \text{oneven}$ luidt rhomboëdrisch: uitdooving van $(0h0)$ of $(h00)$ met $h = \text{oneven}$, d.w.z. de uitdooving is systematisch en gelijkwaardig aan de zoeven aangeduide. — De *ruimtegroep* is derhalve $R3c$.

Elke cel bevat nu twee moleculen P_4O_{10} ; de ligging van het molecule-zwaartepunt wordt dus reeds gedeeltelijk vastgelegd doordat het zwaartepunt zeker op de 3-tallige symmetrie-as moet liggen; als men voor het gemak het ééne molecule-zwaartepunt in (000) aanneemt, dan vindt men het andere op $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$. Wanneer men vasthoudt aan het ongewijzigde molecule-model II (zie § 2), dan kunnen verschillende mogelijkheden voor de structuur slechts volgen uit de draaiing van het model om de 3-tallige as. Bij een zekere draaiing om deze as wordt de atoomligging practisch dezelfde als die van het gemiddelde der transformaties 1 en 2 (zie fig. 9b en tab. 2 reg. 2, 3). Dit feit bevestigt en preciseert de reeds gevonden structuur.

Wanneer men naar beide zijden eenige graden verder draait, komen de voornaamste vectoren niet meer overeen met de hoogste PATTERSON-maxima. De definitieve *positie der vectoren* leest men af uit fig. 8. De projectie loodrecht op (001) toont fig. 9c.

De definitieve *parameters* zijn in tab. 2, reg. 6 opgegeven; ze verschillen slechts in zeer geringe mate van de parameters in de beide posities van fig. 9b (zie tab. 2, reg. 4 en 5, waar de atoomliggingen na de transformaties 1 en 2 van § 2 in rhomboëdrische parameters zijn gegeven).

Uitgaande van deze parameters werd een groot aantal S^2 -waarden berekend met behulp van de structuurfactor van $R3c$; voor het verstrooiend vermogen werden gebruikt de waarden $F(P^{5+})$ en $F(O^{2-})$ van JAMES en BRINDLEY (Int. Tab. ⁸) II, pag. 571), — dat dit niet geheel juist is, wordt later besproken: pag. 63 en 77 —. De S^2 -waarden werden dan met een willekeurige constante vermenigvuldigd om de vergelijking met de waargenomen S^2 -waarden te vergemakkelijken. Het resultaat toont kolom 6 in de tab. 3, 4 en 5.

TABEL 3. Diagrammen om [001], aequator

1	2	3	4	5	6	7
mon. (<i>hkl</i>)	rh. (<i>hkl</i>)	$10^3 \sin^2 \theta$		S^2		waarn. m.T-corr.
		waarn.	ber.	waarn.	ber.	
110	010	—	11	—	0	—
200	110	19	21	(60)	78	(41)
020	$\bar{1}10$	22	23	(60)	64	(41)
220	020	44	43	14	11	10
310	120	52	52	19	14	13
130	$\bar{1}20$	56	56	23	25	16
400	220	—	83	1	0	0.5
040	220	91	90	25	22	19
330	030	—	97	—	0	—
420	130	105	105	14	4	10
240	$\bar{1}30$	111	111	22	17	17
510	230	135	135	12	9	9.5
150	$\bar{2}30$	147	146	14	8	11.5
440	040	173	173	12	8	10.5
530	140	—	180	—	0	—
600	$\bar{3}30$	—	186	—	0	—
350	$\bar{1}40$	—	187	2	0.5	1.5
060	330	—	203	1.5	0	1.5
620	240	210	209	16	13	14
260	$\bar{2}40$	225	224	15	11	14
710	340	260	259	31	32	31
550	050	—	270	—	0	—
640	150	—	276	4	3	4
170	$\bar{3}40$	285	282	6	3	6
460	$\bar{1}50$	285	285	7	7	7
730	250	305	304	21	21	22
370	$\bar{2}50$	324	322	5	5	5
800	440	332	330	25	25	26
820	350	355	353	36	45	41
080	$\bar{4}40$	—	361	3	0.5	3
280	$\bar{3}50$	382	382	16	21	19
660	060	390	389	35	40	42
750	160	390	394	7	7	4
570	$\bar{1}60$	406	405	6	9	6
840	260	—	420	7	5	7
910	450	423	424	13	12	16
480	$\bar{2}60$	—	443	—	0.5	—
190	450	462	462	14	11	19

TABEL 3. (Vervolg).

1	2.	3	4	5	6	7
mon. (<i>hkl</i>)	rh. (<i>hkl</i>)	$10^3 \sin^2 \theta$		S^2		waarn. m.T-corr.
		waarn.	ber.	waarn.	ber.	
930	360	468	469	10	7	13
390	360	504	503	3	4	4
10.0.0	550	518	516	4	10	6
770	070	—	529	—	0	—
860	170	533	533	12	12	18
10.2.0	460	—	539	3	3.5	5
680	170	545	547	15	21	23
950	270	561	559	4	7	7
0.10.0	550	—	564	1	0.5	1.5
2.10.0	460	585	585	14	18	24
590	270	585	586	0.5	1.5	1
10.4.0	370	605	606	6	8	10.5
11.1.0	560	—	630	0.5	1	1
4.10.0	370	—	646	3	2.5	6
11.3.0	470	—	675	3	6	6
1.11.0	560	—	688	—	0	—
880	080	—	691	1.5	0.5	3
970	180	—	694	0.5	1	1
790	180	—	710	0.5	1.5	1
10.6.0	280	—	719	—	0.5	—
3 11.0	470	728	729	2	4	4
12.0.0	660	741	743	9	12	19
6.10.0	280	—	750	—	0	—
11.5.0	380	763	765	4	7	9
12.2.0	570	—	766	3	2.5	7
5.11.0	380	810	812	4	9	10
0.12.0	660	810	812	8	21	20
12.4.0	480	—	833	—	1.5	—
2.12.0	570	830	833	2	5	5
990	090	—	875	—	0	—
10.8.0	190	—	877	3	7	8
8.10.0	190	—	894	3	8	9
4.12.0	480	—	894	—	1	—
11.7.0	290	—	900	—	1.5	—
7.11.0	290	—	936	2	6	6
12.6.0	390	—	946	—	12	—

TABEL 4. Diagrammen om [001], 1e étage.

1	2	3	4	5	6	7
mon. (<i>hkl</i>)	rh. (<i>hkl</i>)	$10^3 \sin^2 \theta$		S^2		waarn. m.T-corr.
		waarn.	ber.	waarn.	ber.	
111	011	20	21	(60)	78	(32)
$\bar{1}11$	$\bar{1}01$	23	23	(60)	64	(32)
201	111	—	29	—	0	—
$\bar{2}01$	$\bar{1}\bar{1}1$	—	33	—	0	—
021	$\bar{1}11$	—	33	—	0	—
$\bar{2}21$	021	52	52	21	14	12
221	$\bar{2}01$	57	56	(26)	25	(16)
311	121	60	60	(39)	43	(23)
$\bar{3}11$	$\bar{2}\bar{1}1$	66	66	(40)	49	(23)
131	$\bar{1}21$	67	66	(40)	49	(23)
$\bar{1}31$	$\bar{2}11$	67	68	16	9	9
401	221	—	89	—	0	—
$\bar{4}01$	$\bar{2}\bar{2}1$	—	97	—	0	—
041	$\bar{2}21$	99	101	(27)	28	(18)
$\bar{3}31$	031	103	105	15	4	9
331	$\bar{3}01$	110	111	21	17	13
421	131	—	112	—	0	—
$\bar{4}21$	$\bar{3}\bar{1}1$	121	120	(36)	27	(23)
241	$\bar{1}31$	119	120	(36)	27	(23)
$\bar{2}41$	$\bar{3}11$	—	124	—	0	—
511	231	141	141	29	11	20
$\bar{5}11$	$\bar{3}\bar{2}1$	147	151	16	8	11
151	$\bar{2}31$	154	156	(57)	68	(39)
$\bar{1}51$	$\bar{3}21$	157	158	3	3	2
441	041	—	180	0.5	0	0.5
$\bar{4}41$	401	186	188	2	0.5	1.5
531	141	186	186	8	4	6
$\bar{5}31$	$\bar{4}\bar{1}1$	196	196	10	4	7
601	331	—	191	—	0	—
$\bar{6}01$	$\bar{3}\bar{3}1$	—	203	—	0	—
351	$\bar{1}41$	192	195	13	4	10
$\bar{3}51$	$\bar{4}11$	—	201	1	0	0.5
061	$\bar{3}31$	213	214	14	7	10
621	241	214	214	19	13	14
$\bar{6}21$	$\bar{4}\bar{2}1$	226	226	15	7.5	11
261	$\bar{2}41$	236	233	11	4	8.5
$\bar{2}61$	421	236	237	14	10	11
711	341	262	263	26	28	22

TABEL 4. (Vervolg).

1	2	3	4	5	6	7
mon. (<i>hkl</i>)	rh. (<i>hkl</i>)	$10^3 \sin^2 \theta$		S^2		waarn. m.T-corr.
		waarn.	ber.	waarn.	ber.	
$\bar{7}11$	$\bar{4}31$	277	277	9	5	7.5
551	051	—	276	6	3	5
$\bar{5}51$	$\bar{5}01$	—	286	9	7	7.5
641	151	—	281	—	0	—
641	$\bar{5}\bar{1}1$	—	293	3	3	2.5
171	$\bar{3}41$	—	292	7	6	6
$\bar{1}71$	431	293	294	23	31	20
461	$\bar{1}51$	—	292	4	3	3.5
461	511	—	300	—	0	—
731	$\bar{2}51$	307	308	20	16	18
$\bar{7}31$	$\bar{5}\bar{2}1$	—	322	2	1	2
371	$\bar{2}51$	—	330	6	3	5
$\bar{3}71$	521	337	336	25	27	22.5
801	441	—	333	—	0	—
801	441	—	349	—	0	—
821	351	356	356	(40)	63	(38)
821	$\bar{5}\bar{3}1$	—	372	4	3	4
081	441	373	372	22	19	21
281	$\bar{3}51$	—	391	15	10	15
281	531	394	395	18	21	18
661	061	394	394	10	7	10
$\bar{6}61$	$\bar{6}01$	—	406	7	9	7
751	161	—	398	4	2	4
751	$\bar{6}\bar{1}1$	411	412	14	11	15
571	$\bar{1}61$	411	411	14	11	15
$\bar{5}71$	611	421	421	21	29	22
841	261	—	423	10	6	10.5
841	$\bar{6}\bar{2}1$	—	439	4	4	4
911	451	427	426	20	13	21
911	$\bar{5}41$	443	444	17	9	18
481	$\bar{2}61$	451	450	11	8	12
$\bar{4}81$	$\bar{6}\bar{2}1$	—	458	4	4	4.5
191	451	472	472	17	18	19
$\bar{1}91$	541	—	474	2	2	2
931	361	—	471	10	9	12
$\bar{9}31$	$\bar{6}\bar{3}1$	—	489	9	8	11
391	$\bar{3}61$	—	511	13	11	16
391	$\bar{6}31$	—	517	9	4	11

TABEL 4. (Vervolg).

1	2	3	4	5	6	7
mon. (<i>hkl</i>)	rh. (<i>hkl</i>)	$10^3 \sin^2 \theta$		S^2		waarn. m.T-corr.
		waarn.	ber.	waarn.	ber.	
10.0.1	551		517	—	0	—
10.0.1	551		537	—	0	—
771	071		533	13	12	17
771	701		547	14	21	18
861	171		536	—	0	—
861	711		552	8	11	10
10.2.1	461		540	19	24	25
10.2.1	641		560	12	8	16
681	171		552	8	11	10.5
681	711		564	—	0	—
951	271		561	11	21	15
951	721		579	15	26	21
0.10.1	551		575	—	0	—
2.10.1	461		594	3	3	4
2.10.1	641		598	4	6	6
591	271		592	2	6	3
591	721		602	6	9	9
10.4.1	371		607	0.5	1	1
10.4.1	731		627	14	19	21
11.1.1	561		630	8	8	12
11.1.1	651		652	17	19	26
4.10.1	371		653	—	0	—
4.10.1	731		661	8	11	13
11.3.1	471		675	0.5	1.5	1.5
11.3.1	741		697	5	14	8.5
1.11.1	561		698	—	0	—
1.11.1	651		700	2	7	3.5
881	081		694	0.5	1	1
881	801		710	0.5	1.5	1
971	181		696	10	15	17.5
971	811		714	2	7	4
791	181		714	2	7	4
791	811		728	3.5	8	6.5
10.6.1	281		720	—	0.5	—
10.6.1	821		740	3.5	8	6.5
3.11.1	471		737	—	2	—
3.11.1	741		743	4.5	9	8.5
6.10.1	281		755	—	2	—

TABEL 4. (Vervolg).

1	2	3	4	5	6	7
mon. (<i>hkl</i>)	rh. (<i>hkl</i>)	$10^3 \sin^2 \theta$		S^2		waarn. m. T-corr.
		waarn.	ber.	waarn.	ber.	
$\bar{6}.10.1$	$\bar{8}21$		767	0.5	0.5	1
$\bar{11}.5.1$	$\bar{3}81$		765	1	4	2
$\bar{11}.5.1$	$\bar{8}31$		787	6	6	11.5
$\bar{12}.2.1$	$\bar{5}71$		765	—	1	—
$\bar{12}.2.1$	$\bar{7}51$		789	—	0.5	—
$5.11.1$	$\bar{3}81$		818	1.5	7	3
$5.11.1$	$\bar{8}31$		828	1.5	2.5	3
$\bar{12}.0.1$	$\bar{6}61$		742	—	0	—
$\bar{12}.0.1$	$\bar{6}\bar{6}1$		766	—	0	—
$0.12.1$	$\bar{6}61$		823	2	6	4.5
$\bar{12}.4.1$	$\bar{4}81$		832	0.5	3.5	1
$\bar{12}.4.1$	$\bar{8}41$		856	6	11	13
$2.12.1$	$\bar{5}71$		842	—	0.5	—
$\bar{2}.12.1$	$\bar{7}51$		846	4	15	9
991	091		877	1.5	7	3.5
991	901		895	2.5	8	6
$\bar{10}.8.1$	$\bar{1}91$		878	—	0	—
$\bar{10}.8.1$	$\bar{9}11$		898	2.5	11	6
$4.12.1$	$\bar{4}81$		901	1	5	2.5
$4.12.1$	$\bar{8}41$		909	1	3	2.5
$8.10.1$	$\bar{1}91$		897	2.5	11	6
$8.10.1$	$\bar{9}11$		913	—	0	—
$\bar{11}.7.1$	$\bar{2}91$		900	—	0.5	—
$\bar{11}.7.1$	$\bar{9}21$		922	2	4	5
$7.11.1$	$\bar{2}91$		940	3	20	8
$7.11.1$	$\bar{9}21$		954	—	0.5	—
$\bar{12}.6.1$	$\bar{3}91$		945	—	0.5	—

TABEL 5. Diagrammen om $[11\bar{1}]$, rhomboëdrisch; aequator.

1	2	3	4	5	6	7
mon. (hkl)	rh. (hkl)	$10^3 \sin^2 \theta$		S^2		waarn. m.T-corr.
		waarn.	ber.	waarn.	ber.	
111	011	20	20	(58)	78	(36)
020	$\bar{1}10$	23	23	(61)	64	(38)
202	$\bar{1}12$	63	60	(38)	43	(26)
131	$\bar{1}21$	70	66	(77)	49	(52)
222	022	—	82	1	0	1
040	$\bar{2}20$	91	90	(56)	22	(42)
313	$\bar{1}23$	144	140	20	11	16
242	$\bar{1}32$	154	150	19	8	15
151	$\bar{2}31$	159	156	(82)	68	(67)
333	033	—	185	—	0	—
060	$\bar{3}30$	—	203	1	0	1
404	$\bar{2}24$	—	238	5	4	4.5
424	$\bar{1}34$	265	261	28	28	28
262	$\bar{2}42$	—	263	7	5	7
353	$\bar{1}43$	—	275	9	5.5	9
171	$\bar{3}41$	—	292	7	6	7
444	044	334	330	28	25	29
080	$\bar{4}40$	—	361	0.5	0.5	0.5
515	$\bar{2}35$	384	378	18	11	21
373	$\bar{2}53$	413	410	11	11	14
282	$\bar{3}52$	—	421	3	2	3.5
535	$\bar{1}45$	427	423	19	13	25
464	$\bar{1}54$	446	441	10	9	13
191	$\bar{4}51$	474	472	14	18	19
555	055	—	513	4	10	6
606	$\bar{3}36$	—	536	—	0	—
626	$\bar{2}46$	—	559	1	3	2
0.10.0	$\bar{5}50$	—	564	0.5	0.5	1
393	$\bar{3}63$	—	591	0.5	1	1
484	$\bar{2}64$	—	599	—	0.5	—
2.10.2	$\bar{4}62$	—	624	1	3	2
646	$\bar{1}56$	631	626	5	8	9
575	$\bar{1}65$	650	648	12	19	22
1.11.1	$\bar{5}61$	—	698	—	0	—
717	$\bar{3}47$	—	735	2	7	4.5
666	066	742	739	9	13	19
737	$\bar{2}57$	784	780	2	6	5
4.10.4	$\bar{3}74$	809	802	2	7	5

TABEL 5. (Vervolg).

1	2	3		4	5		6	7
mon. (<i>hkl</i>)	rh. (<i>hkl</i>)	$10^3 \sin^2 \theta$		ber.	S^2		waarn. m.T-corr.	
		waarn.	ber.		waarn.	ber.		
0.12.0	660	809		812	6	21		15
3.11.3	473	—		817	0.5	1.5		0.5
595	275	830		829	2.5	10		6.5
757	167	—		870	0.5	2		1.5
2.12.2	572	—		872	1	4		3
686	176	—		897	0.5	2		1.5
808	448	962		949	2	10		6

N.B. Kolom 3: als waargenomen $10^3 \sin^2 \theta$ zijn slechts metingen met de groote camera ($r = 49,4$ mm) vermeld; de straling was steeds $\text{CuK}\alpha$.

Kolommen 5 en 7: de intensiteiten der sterkste reflexen konden niet direct geschat worden, daar ze de zwartingsgrens van de film overschrijden; tusschen haakjes zijn de waarden gegeven, die uit zwakkere films door omrekening verkregen zijn.

Anderzijds werden de relatieve intensiteiten op WEISSENBURG-diagrammen door drie personen onafhankelijk van elkander geschat door vergelijking met een belichtings-schaal. Het gemiddelde van deze waarnemingen werd gecorrigeerd met de polarisatie- en LORENTZ-factoren. Het was niet mogelijk om bij de praeparaten, die steeds in glas waren ingesmolten, de absorptie precies in rekening te brengen; de dikte van het kristal werd onder de loupe geschat en de absorptie berekend als voor een cilindrisch praeparaat (Int. Tab. II, pag. 584). De zeer dunne glaswand werd dus niet in aanmerking genomen; het resultaat was $\mu \cdot r = 1,4$ voor het draai-diagram om $[001]$ en $\mu \cdot r = 3,2$ voor het draai-diagram om $[11\bar{1}]$. De ook wegens absorptie gecorrigeerde S^2 -waarden vindt men in kolom 5 der tab. 3, 4 en 5.

De overeenstemming in het verloop van berekende en waargenomen S^2 -waarden bij naburige afbuigingshoeken is duidelijk, maar een continuë afname der waargenomen waarden ten opzichte van de berekende is nog aanwezig. Derhalve werd een warmtefactor $e^{-B \sin^2 \theta}$ ingevoerd: door probeeren en vergelijken werd een

waarde $B = 1,7$ gevonden. De ook nog met deze warmtefactor gecorrigeerde $S^2_{\text{waarn.}}$ vindt men in kolom 7 der tab. 3, 4 en 5.

Uit de tab. 3, 4 en 5 volgt een *goede overeenstemming tusschen de waargenomen en op de aangegeven manier gecorrigeerde S^2 -waarden eenerzijds en de berekende S^2 -waarden anderzijds.*

Een eventueele preciseering van de structuurbepaling door middel van een *FOURIER-Synthese* is hier niet mogelijk, aangezien de ruimtegroep $R3c$ geen symmetrie-centrum bezit. Overigens was het hoog opvoeren der precisie in de structuurbepalingen niet het doel van dit proefschrift (vergl. pag. 16).

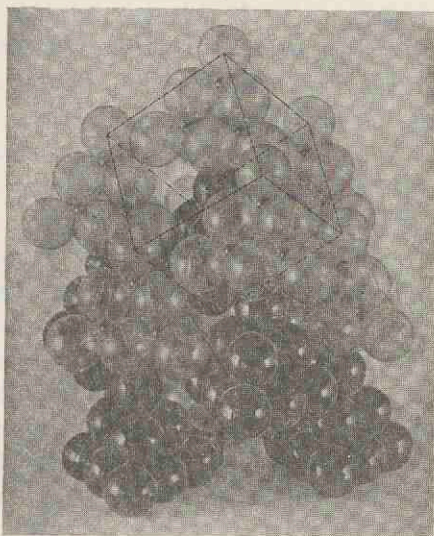


Fig. 10. Ruimtemodel van de kristalstructuur van het vluchtige phosphor-pentoxyde; een rhomboëdrische cel is aangegeven; op de hoekpunten van deze cel ziet men „witte” moleculen P_4O_{10} ; in het midden van zoo een cel bevindt zich het „zwarte” geglijdspiegelde molecule.

De *afgeleide structuur* wordt voorgesteld door fig. 10. Het model toont, waarom in het $[111]$ -draaidiagram de oneven étage's betrekkelijk zwak zijn: in eerste benadering is de rhomboëdrische cel van „witte” moleculen ruimtelijk gecentreerd met een „zwart” molecule. De „zwarte” molecule-positie is uit de „witte” door de glijdspiegeling c ontstaan.

In dit hoofdstuk is de historische gang van het onderzoek medegedeeld, hoewel het voor den lezer eenvoudiger zou zijn geweest, dadelijk de structuur afgeleid te vinden (zie daartoe overigens de samenvatting in hoofdstuk II, § 1). De experimenteele moeilijkheid der beide habitus zou dan echter bij eventueele herhaling van de proeven aanleiding kunnen geven tot verwarring.

HOOFDSTUK V.

DE KRISTALSTRUCTUUR VAN DE STABIELE MODIFICATIE S_2 .

§ 1. Experimenteele gegevens.

Het materiaal voor de structuur-analyse van de modificatie S_2 werd geleverd door praeparaat 23. Een deel van dit praeparaat is een compacte kristallijne massa, waarvan vrij gemakkelijk een gedeelte met een spatel kon worden losgemaakt; een tiental mooie kristallen en een gram poeder werden via de toestellen van fig. 3 en 4 afgezonderd in droge zuurstof.

De Röntgenopnamen werden met CuK-stralen gemaakt; slechts voor de FOURIER-synthese werden MoK-stralen gebruikt (z. § 3).

In het bijzonder zijn gebruikt:

voor de draaidiagrammen en WEISSEBERG-diagrammen om [001], en ook voor de FOURIER-synthese: kr. 3 ($1 \times 1 \times 1,5$ mm);

voor de draaidiagrammen om [011]: kr. 4a ($1 \times 1 \times 0,5$ mm);

voor de draaidiagrammen om [101]: kr. 5 ($1 \times 1 \times 0,5$ mm).

Bovendien werden de kr. 4 ($1 \times 1 \times 1,5$ mm) en 4a nog gebruikt voor draaidiagrammen om [001]; dit diende ter bepaling van de ligging der assen in kr. 4a, dat een splijtstuk van kr. 4 is. De splijting is schelpachtig en vereischt veel kracht.

Onder het polarisatie-microscop vertoonden de kristallen rechte uitdooving.

Het materiaal kan, zonder merkbare verandering te ondergaan, in contact met de buitenlucht behandeld worden (zie pag. 12). Over het algemeen werd dit niet gedaan, behalve bij de dichtheidsbepaling.

0,2 gram van pr. 23 werd gebruikt voor een dichtheidsbepaling in een kleine pyknometer, met behulp van zuiver gedroogd nitrobenzeen. De dichtheid is 3,0 bij 15° C.

§ 2. Voorloopige structuurbepaling; Patterson-analyse.

Aan de kristallen onderscheidt men meestal een rechthoekige doorsnede loodrecht op een geprononceerde kristalribbe. De beste opnamen zijn draaikristal- en WEISSENBERG-diagrammen waarbij het kristal gedraaid is om de duidelijk geprononceerde ribbe, die *c*-as genoemd werd. De periode in deze richting is $c = 5,25$ A.E. Alle diagrammen konden verder rhombisch geïndiceerd worden met $a = 16,3$ A.E. en $b = 8,12$ A.E.; de cel bevat 8 moleculen P_2O_5 bij een dichtheid van $2,72$ *).

De waargenomen systematische uitdoovingen zijn:

- ($hk0$) alleen aanwezig met $h = \text{even}$ en $k = \text{even}$ (of $h+l$ en $k+l = \text{even}$)
 ($0k0$) „ „ „ $k = 4n$
 ($h00$) „ „ „ $h = 4n$
 (hkl) „ „ „ $h = \text{oneven}$ en $k = \text{oneven}$
 (of $h+l$ en $k+l = \text{even}$)
 ($0k1$) niet aanwezig
 ($h01$) „ „ „

Hieruit werd besloten tot de ruimtgroep $Fdd - C_{2v}^{19}$, de puntliggingen in Fdd zijn:

$$(000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0) +$$

$$8: (a) \quad 00z; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} + z.$$

$$16: (b) \quad xyz; xyz; \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} + z; \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + z.$$

Er moeten dus in de cel 16 atomen P en 40 atomen O geplaatst worden; 8 O moeten op de 2-tallige assen liggen, en wel *slechts* 8, want op de as is plaats voor hoogstens 2 O-atomen en er zouden er wegens het totale aantal 1 of 3 kunnen liggen (verder zijn slechts 16-tallige plaatsen beschikbaar). De mogelijkheid, ook 16 P op dezelfde assen te plaatsen, vervalt, aangezien zij tot een chemisch zeer onwaarschijnlijke configuratie leidt (POPPOP). Dus: 8 O op 8(a); 2×16 O op 16(b); 16 P op 16(b). De structuuranalyse vereist dus de opsporing van 9 kristallografisch onbepaalde parameters; één der *z*-coördinaten kan willekeurig gekozen worden.

*) Met de waargenomen dichtheid 3,0 zou het aantal 9 beter kloppen; dit aantal moet men echter wegens de gevonden ruimtgroep (z. onder) uitsluiten. De dichtheidsbepaling is overigens vrij onnauwkeurig.

Van alle reflexen ($h\bar{k}0$) is (420) verreweg de sterkste; de hoge waarde van $S_{420} = \sin 4x \cdot \sin 2y$ kan wijzen op

$$x_P = 1/16, 3/16 \text{ enz.}; \quad y_P = 1/8, 3/8 \text{ enz.}$$

De netvlak-afstand 2,85 A.E. van (420), en ook de afstand van de atomen ($1/16, 1/8$) en ($-1/16, -1/8$), klopt met de afstand tusschen 2 P-atomen, zooals die in de rhomboëdrische modificatie gevonden werd. Deze 2 P liggen dus op gelijke hoogte ter weerszijde van de 2-tallige as, waarop reeds een O geplaatst werd (zie fig. 11, waarin, behalve de symmetrie-elementen ook de definitieve plaatsen der atomen zijn aangegeven). Kiest men bij dit O-atoom $z = 0$, dan is, met behulp van de O-valentiehoek 123° van de modificatie S_1 , de z -parameter van P ongeveer bepaald. Tusschen dit P-atoom en zijn geglijdspiegelde partner werd een O-atoom op het glijdspiegelvlak gezet (Atoom OII). De ware afstand van deze 2 P-atomen is voorloopig 3,2 A.E.

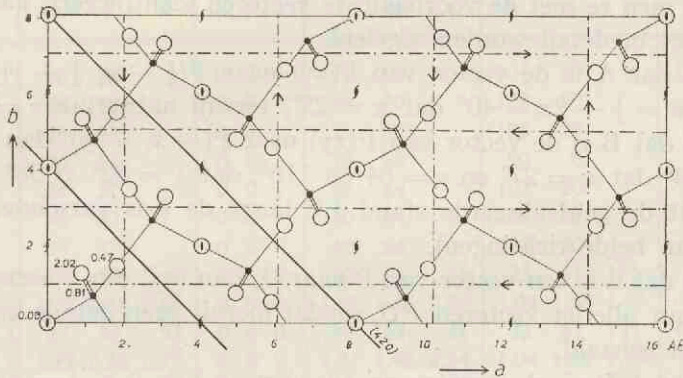


Fig. 11. Projectie van de cel van S_2 op het ab -vlak. De symmetrie-elementen (glijdspiegelvlak d , as 2_1 en as 2) zijn geteekend. Verder zijn de definitieve plaatsen der atomen aangegeven: zwart = P en wit = O. De kristallografisch onbepaalde z -coördinaten zijn in A.E. bijgeschreven. De tekening verklaart de opvallend groote intensiteit van de reflex (420). Men ziet in de projectie 12-ringen van 6 P en 6 O; in werkelijkheid echter zijn deze ringen niet gesloten, zooals uit de z -coördinaten blijkt; twee (niet gelijk georiënteerde) 12-ringen vormen samen een gesloten 20-ring in de ruimte (zie fig. 14).

Ter completeering van de tetraëdrische omringing van P komt het derde O-atoom (algemeene positie) dicht bij de 2-tallige schroefas; deze O is slechts aan één P-atoom gebonden; het is het dubbel gebonden atoom O_d .

Op deze wijze is de structuur een ruimtenet van atomen, in tegenstelling tot S_1 ; dit was ook te verwachten. De voorloopige (sterk geïdealiseerde) parameters in graden zijn:

16 P (22,45); 8 O_I (0, 0); 16 O_{II} (45, 90); 16 O_d (90, 0);

de z -parameters zijn hier nog even buiten beschouwing gelaten (zie eind van deze par.). Eenige overeenstemming van berekende en waargenomen intensiteiten werd reeds met dit eenvoudige model gevonden. Uit een algemeene beschouwing der intensiteiten van ($hk0$) zijn nog geen details van de structuur af te leiden; als de ware structuur lijkt op de bovenaangeduide, moet dit duidelijk in een PATTERSON-analyse der [001]-projectie tot uiting komen en moeten meer details af te leiden zijn.

De [001]-PATTERSON-projectie (zie fig. 12) bevestigt in principe de aangeduide structuur; de voornaamste maxima zijn met hoofdletters aangegeven; hun coördinaten heeten in het volgende u en v ; indien men ze met de voornaamste vectoren identificeert, kan het P-skelet in detail worden afgeleid.

Stel dat A is de vector van P(xy) naar $P(\frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} + y)$, dan geeft $u = \frac{1}{4} - 2x = 40^\circ$ dat $x = 25^\circ$, terwijl natuurlijk $v = \frac{1}{4}$.

Stel dat B is de vector van P(xy) naar $P(-x, -y)$, dan geeft $u = 54^\circ$ dat $x = 27^\circ$ en $v = 64$ en 116° , dat $y = 32^\circ$ of 58° (P is dus uit de geïdealiseerde stand 13° langs de b -as verschoven in één van beide richtingen).

Stel dat C is een vector van P naar O, dan is C een opeenstapeling van allerlei vectoren PO , zoodat hieruit geen details kunnen worden gehaald.

Stel dat D₁ is de vector van P(xy) naar $P(\frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - y)$, dan geeft $v = \frac{1}{4} - 2y = 28^\circ$ dat $y = 31^\circ$, terwijl natuurlijk $u = \frac{1}{4}$.

Stel dat E is de vector van P(xy) naar O_I ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), dan vervalt de mogelijkheid $y = 58^\circ$ en blijft dus $y = 32^\circ$.

Stel dat D₂ is de vector van P(xy) naar O_d (bij de schroefas), dan ligt O_d op ($106^\circ, 16^\circ$).

Dat O_d niet, zooals in de geïdealiseerde structuur, op de schroefas kan liggen, volgt ook uit ruimtelijke overweging: de twee atomen O_d bij de schroefas kunnen geplaatst worden, indien hun afstand 3 A.E. bedraagt (het gaat n.l. om O-atomen van verschillende PO₄-tetraëders); bij de gegeven schroefperiode van 2,62 A.E. moet de schroefarm dan 0.7 A.E. zijn, dit geeft dan bijv. O_d ($100^\circ, 22^\circ$).

Geconcludeerd kan dus worden: met groote zekerheid $O_I(0^\circ, 0^\circ)$ en $P(26^\circ, 32^\circ)$; met minder zekerheid $O_d(104^\circ, 18^\circ)$.

Om de verdere details van de structuur op te sporen en de plaatsing der P-atomen te bevestigen werd bij de $(hk0)$ -reflexies de overeenstemming nagegaan van de S^2 -waarden, afgeleid uit waargenomen intensiteiten, met die, berekend op grond van de conf. I tot VII (tab. 6); al deze configuraties bevatten ongewijzigd P op (26, 32) en O_I op (0, 0). Een goede overeenstemming bij de eerste 22 $(hk0)$ -reflexies werd bereikt bij configuratie VII; om overeenstemming bij alle $(hk0)$ -reflexies te verkrijgen is nog een zéér kleine wijziging in de parameters noodig (configuratie VIII).

TABEL 6. Beschouwde mogelijkheden voor parameters der atoomligging in S_2 .

Atoom- ligging N ^o	P			O_I			O_{II}			O_d *)			Param. in
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z	
I	26	32		0	0		51	64		104	10		Graden
II	26	32		0	0		45	70		108	20		„
III	26	32		0	0		51	64		108	20		„
IV	26	32		0	0		45	90		90	0		„
V	26	32		0	0		47	64		107	20		„
VI	26	32		0	0		40	64		107	20		„
VII	26	32		0	0		40	64		112	30		„
VIII	27	30	$\overline{45}$	0	0	0	40	65	45	23	61	$\overline{135}$	„
	1.22	0.68	$\overline{0.66}$	0	0	0	1.81	1.46	0.66	1.04	1.38	$\overline{1.97}$	A. E.
IX	27	30	$\overline{53}$	0	0	0	40	65	37	23	61	$\overline{135}$	Graden
	1.22	0.68	$\overline{0.77}$	0	0	0	1.81	1.46	0.54	1.04	1.38	$\overline{1.97}$	A. E.
X	27	30	$\overline{55}$	0	0	0	41	64	32	21	58	$\overline{138}$	Graden
	1.23	0.67	$\overline{0.81}$	0	0	0	1.84	1.45	0.47	0.93	1.31	2.02	A. E.

*) Voor O_d is in atoomligging VIII, IX en X het gelijkwaardige atoom ($x-90, 90-y, z+90$) gegeven.

De S^2 -waarden uit conf. VII en VIII zijn in tabel 7 opgenomen.

De ligging der vectoren volgens VII en VIII klopt behoorlijk met de PATTERSON-analyse. Fig. 12 toont de vector-eindpunten van VIII.

Bij beschouwing van de geteekende [001]-projectie volgens VIII en rekening houdend met de tetraëdervorm PO_4 en de ge-

TABEL 7. Opnamen om [001], $r = 28.7$ mm.

1	2	3	4	5	6	7
(hkl)	sin Θ/λ		S ²			
	waarn. CuK—Str.	ber.	waarn. MoK—Str.	ber. VII	ber. VIII	ber. X
400	0.128	0.123	16	8	12	13
220	0.142	0.138	6	3	3	6
420	0.179	0.174	(60)	60	56	80
620		0.221	0	1	0	0
800	0.250	0.245	10	11	9	11
040	0.250	0.246	10	11	5	14
240		0.254	0	0	0	0
820	0.278	0.274	10	8	11	10
440	0.278	0.275	6	5	5	6
640	0.311	0.308	4	3	3	4
10.2.0		0.331	1.5	0	0.5	1
840	0.351	0.348	12	12	9	14
12.0.0	0.369	0.368	11	6	11	8
260		0.375	0	0	0	0
12.2.0	(0.396)	0.388	7.5	8	5	8
460		0.390	0.5	0	0	0
10.4.0	0.396	0.393	22	9	10	20
660	0.417	0.412	14	6	7	12
12.4.0		0.443	0.5	0.5	0.5	0
860		0.443	1	0	0	0
14.2.0	0.449	0.446	16	6	12	18
10.6.0		0.480	0	1	0.5	0
16.0.0	0.497	0.491	13	13	7	12
080	0.497	0.493	14	3	8	7
14.4.0	0.497	0.495	8	2	4	7
280	0.497	0.497	2		2	2
16.2.0	0.509	0.506	4		4	3
480	0.509	0.508	6		4	5
12.6.0		0.522	0		0	0.5
680		0.526	0.5		0.5	0.5
16.4.0		0.549	0		0	0.5
880	0.553	0.550	3		3	2
18.2.0	0.568	0.565	3		2	3
14.6.0	0.568	0.567	12		6	7
10.8.0	0.582	0.580	8		4	8
18.4.0	0.605	0.604	5		2	3
20.0.0	0.614	0.613	8		5	6
16.6.0		0.614	0		0	0
12.8.0		0.615	0.5		0	0
2.10.0	0.620	0.619	0.5		1	1
20.2.0	0.625	0.625	1		2	3
4.10.0	0.628	0.628	14		12	13

TABEL 8. Draaidiagram om [011], met CuK-stralen, $r = 49.4$ mm.

1	2	3	4	5	6	7
(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$		$\nu \cdot S^2$			
	waarn.	ber.	waarn.	ber. VIII	ber. IX	ber. X
$11\bar{1}$	33	32	} 41	42	42	46
400	33	36		11	11	9
$31\bar{1}$	51	50	14	11	14	11
$51\bar{1}$	85	86	34	27	30	35
$02\bar{2}$	123	122	22	28	25	22
$22\bar{2}$	—	131	—	0	0	0
$71\bar{1}$	143	140	} 9	3	4	4
800	143	142		9	9	8
$42\bar{2}$	159	158	9	11	13	13
$62\bar{2}$	203	203	3.5	4	4	3
$91\bar{1}$	213	211	22	18	19	22
$82\bar{2}$	268	264	7	7	8	7
$13\bar{3}$	281	276	3.5	2.5	2.5	4
$33\bar{3}$	298	294	} 6	11	9	8
$11.1\bar{1}$	298	301		1	1.5	1
12.0.0	324	322	10	11	11	6
$53\bar{3}$	336	330	9	9	9	13
$10.2\bar{2}$	347	346	21	19	19	25
$73\bar{3}$	—	384	—	0.5	1	1.5
$13.1\bar{1}$	410	409	19	24	24	21
$12.2\bar{2}$	445	444	1.5	3.5	3	1.5
$93\bar{3}$	458	455	17	34	31	31
$04\bar{4}$	492	488	3	18	17	11
$24\bar{4}$	500	497	1	0.5	1	1.5
$44\bar{4}$	—	524	—	0	0	0.5
$15.1\bar{1}$	535	534	10	10	11	9
$11.3\bar{3}$	547	545	4	5	5	6
$14.2\bar{2}$	563	561	9	6	6	10
$64\bar{4}$	573	569	} 10	3	3.5	4
16.0.0	573	574		8	8	9
844	634	630	1	2.5	2.5	4
$13.3\bar{3}$	654	653	0.5	0.5	0.5	1
$17.1\bar{1}$	676	677	1.5	3	3	2
$16.2\bar{2}$	695	696	1	3	2.5	2
$10.4\bar{4}$	714	712	8	13	14	19
155	767	764	1	8	5	5
$15.3\bar{3}$	777	778	2	3	1	2
355	—	782	—	1	0	0

TABEL 8. (Vervolg).

1	2	3	4	5	6	7
(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$		$\nu \cdot S^2$			
	waarn.	ber.	waarn.	ber. VIII	ber. IX	ber. X
12.4.4	810	810	1	5	4.5	3
555	820	818	3	9	8	1
19.1.1	838	839	6	4	5	5
18.2.2	847	848	5	4	4	5
755	873	872	1	1.5	2	2
20.0.0	895	896	5	6	6	4
17.3.3	922	921	3	6.5	7	7
14.4.4	926	927	3	5	4.5	7
955	944	943	2	5	3	3

bruikelijke afstanden $PO = 1,65$ A.E. en $OO = 2,60$ A.E. (OO in zelfde tetraëder) moeten de z -parameters ongeveer worden 45, 0, — 45 en 135° resp. bij P, OI, OII en O_d. Met deze geïdealiseerde z -parameters in combinatie met de x en de y van VIII werden een 13-tal structuurfactoren van (hkl) -reflexies berekend; deze stemden behoorlijk met de waarneming overeen.

Om de z -parameters beter te leeren kennen werden nu de structuurfactoren berekend van alle waargenomen $(h\bar{k}\bar{k})$ -reflexies, en wel ten eerste uitgaande van atoomligging VIII (geïdealiseerde z -waarden) en ten tweede uitgaande van atoomligging IX (z -waarden verkregen uit x - en y -parameters van VIII, bij aanname van nauwkeurige gelijkheid der interatomaire vectoren hier en in P_4O_{10} (zie pag. 64)). Hoewel de z -waarden van VIII en IX nogal ver uiteen liggen, geven zij nauwelijks verschillende waarden voor de berekende factoren S^2 . De reden hiervoor is in het bijzonder de geringe celhoogte $c = 5,25$ A.E. in vergelijking tot de andere celafmetingen. De structuurfactor is dus helaas erg ongevoelig voor verandering der z -parameters. Na afloop der FOURIER-synthese (z. § 3) in de [001]-projectie werden nog eens precies de z -coördinaten der atomen bij de nu definitieve x - en y -coördinaten berekend op basis der vectoren in het P_4O_{10} -molecul. De hiermede berekende S^2 -waarden der $(h\bar{k}\bar{k})$ -reflexies vindt men in tabel 8; de overeenstemming met de waarneming is vrij goed, maar blijft ongeveer gelijk aan de over-

eenstemming bij de atoomliggingen VIII en IX. Ook de S^2 -waarden uit VIII en IX vindt men in tabel 8.

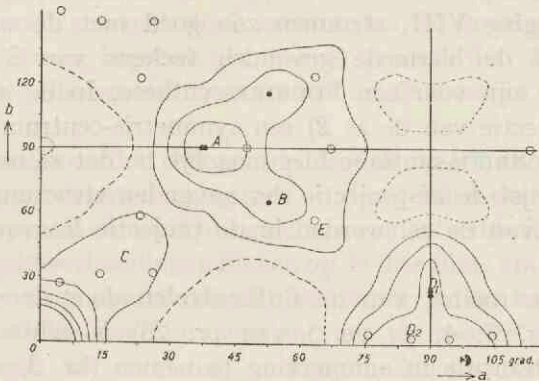


Fig. 12. PATTERSON-analyse der [001]-projectie van S_2 . De stippen stellen de eindpunten van de PP -vectoren voor; de cirkeltjes geven eindpunten van OO -vectoren; deze cirkeltjes zijn slechts getekend, waar minstens 4 OO -vectoren samenvallen.

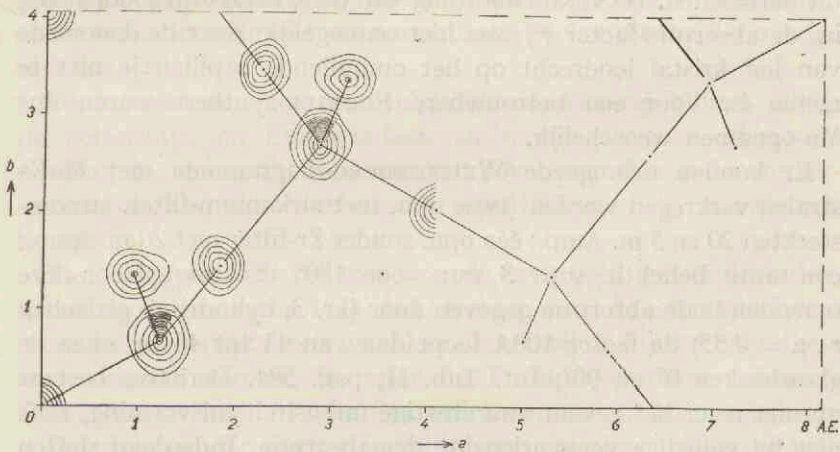


Fig. 13. FOURIER-synthese van de [001]-projectie van S_2 . Ter wille van de overzichtelijkheid zijn eenige lijnen van gelijke electronendichtheid niet volledig getrokken; hun verloop volgt uit de andere lijnen. Het dichtheidsverschil van twee opeenvolgende lijnen is steeds hetzelfde; het maximum voor P is dus veel hoger dan dat voor O. De positie der niet geteekende atomen volgt uit de symmetrie.

§ 3. Fourier-synthese der [001]-projectie.

De berekende structuurfactoren voor de reflexies ($hk0$), volgend uit atoomligging VIII, stemmen zoo goed met de waarneming overeen, dat de hiermede gevonden teekens van S voldoende betrouwbaar zijn voor een FOURIER-synthese. In de ab -projectie is (door projectie van de as 2) een symmetrie-centrum aanwezig, zoodat de FOURIER-synthese hier mogelijk is; dat ze ook nut kan hebben, bewijst de ab -projectie der gevonden structuur (fig. 11): alle atomen van de cel worden in de projectie los van elkander gezien.

Bij de verstrooiing van de $\text{CuK}\alpha$ -stralen door de vrij groote kristallen (kr. 3, 4, 4a en 5 van pr. 23) is echter een aanmerkelijke absorptie in aanmerking te nemen (kr. 3, cilindrisch gedacht): $r \cdot \mu = 4,93$; de factor 100A loopt dan van 0,3 tot 6,4 tusschen de glanshoeken 0° en 90° ; Int. Tab. II, pag. 584. Het is dus waarschijnlijk, dat de — zeer onregelmatige — vorm der kristallen een merkbare wijziging in het intensiteitsverloop brengt; vergelijking van koper-opnamen met diverse kristallen bevestigt dit vermoeden. De verantwoording van de kristalvorm (doorsnede) in de absorptie-factor⁵⁰) was hier onmogelijk, daar de doorsnede van het kristal loodrecht op het omhullende capillairtje niet te meten is. Voor een betrouwbare FOURIER-synthese waren dus Mo-opnamen wenschelijk.

Er konden drie goede WEISSENBURG-diagrammen met MoK -stralen verkregen worden (twee opn. met zirkonium-filter, stroomsterkten 20 en 5 m. Amp.; één opn. zonder Zr-filter met 20 m. Amp.; constante belichtingstijd 3 uur voor 180° draaiing). Voor deze opnamen is de absorptie gegeven door (kr. 3, cilindrisch gedacht): $r \cdot \mu = 0,55$; de factor 100A loopt dan van 41 tot 46 tusschen de glanshoeken 0° en 90° ; Int. Tab. II, pag. 584. Derhalve bestaat nu niet meer het gevaar van ernstige intensiteitsmisvorming, zelfs niet bij volledige verwaarloozing der absorptie. Inderdaad sluiten zich de berekende S^2 -waarden van atoomligging VIII nog beter aan bij de waarneming met molybdeen- dan met koperstralen.

Een tweede reden voor het vervaardigen van molybdeen-opnamen was de geringe afname der intensiteiten bij toenemende afbuigingshoek (kleine warmtefactor, vergl. pag. 19 en 74). Aan

het einde van de koperfilms kwamen nog vrij sterke reflexen voor, die deden vermoeden, dat het gebied van te verwaarlozen intensiteiten nog niet bereikt was. Op de molybdeen-opnamen zijn dan ook pas de reflexen met $\sin \Theta$ groter dan 0,8 grootendeels te verwaarlozen (voor koper is dit „ $\sin \Theta$ groter dan 1,6”!), terwijl zelfs enkele reflexen met nog groter $\sin \Theta$ moesten worden meegemeld.

De intensiteiten der reflexen op de drie met MoK-straling verkregen WEISSENBURG-diagrammen werden geschat door vergelijking met de stippen op een belichtingsschaal van hetzelfde filmmateriaal. De intensiteitsverhoudingen bleken op de drie films praktisch dezelfde te zijn; na vermenigvuldiging met factoren voor het verschil in belichtingssterkte der films werden voor de meeste reflexen drie waarnemingen ter middeling verkregen. Alleen voor de sterkste en zwakste reflexen waren slechts één of twee waarnemingen beschikbaar.

De reflex (420), die zéér veel intensiever is dan alle andere reflexen ($hk0$), kon ook op de zwakste films niet met deze anderen vergeleken worden; daar dit bij de *relatieve* schatting toch noodig zou zijn, werd voor (420) de berekende i.p.v. de waargenomen structuurfactor gebruikt, na normalisatie op het niveau der overige reflexen.

De intensiteiten zijn waarschijnlijk nauwkeurig binnen 20 %; de polarisatie- en LORENTZ-factoren werden in aanmerking genomen; de absorptie werd om de bovenvermelde redenen verwaarloosd. De structuurfactoren zijn binnen 10 % nauwkeurig te achten.

Van ongeveer 120 reflexen kon de intensiteit geschat worden, maar door onzekerheid in het teken van de structuurfactor moesten een dertigtal zeer zwakke reflexen bij de FOURIER-synthese verwaarloosd worden. De voor de FOURIER-synthese gebruikte S-waarden ziet men in tabel 9 in willekeurige eenheden aangegeven.

De projectie der electronendichtheids-verdeeling op het *ab*-vlak werd berekend met de FOURIER-reeks

$$\rho_{xy} = \left[\sum_{o,h}^{\infty} \sum_{o,k}^{\infty} S_{hko} \cdot 4 \cdot \cos hx \cdot \cos ky \right]_{h+k=4n} - \\ \left[\sum_{o,h}^{\infty} \sum_{o,k}^{\infty} S_{hko} \cdot 4 \cdot \sin hx \cdot \sin ky \right]_{h+k=4n+2};$$

TABEL 9. $S(hk0) = \sqrt{I(hk0) \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}}$ in willekeurige eenheden.

$h =$	$k = 0$	2	4	6	8	10	12	14	16	18
0			$\overline{32}$		$\overline{38}$		39			
2		24			$\overline{15}$	8				
4	$\overline{40}$	83	24		26	$\overline{38}$	$\overline{6}$	17		
6		5	19	$\overline{37}$	7					7
8	$\overline{32}$	$\overline{32}$	$\overline{34}$	$\overline{11}$	18	20	$\overline{18}$		$\overline{7}$	
10		$\overline{12}$	$\overline{47}$	4	28	8			$\overline{12}$	
12	33	$\overline{27}$	9			15	16	$\overline{9}$		
14		39	28	$\overline{35}$	$\overline{16}$	9		16	7	
16	37	20			$\overline{6}$	$\overline{13}$	14	7		
18		$\overline{18}$	22	38	$\overline{15}$			$\overline{7}$		
20	$\overline{28}$	11	$\overline{16}$		16	$\overline{7}$	$\overline{10}$			
22			$\overline{27}$	13	16				$\overline{6}$	
24		$\overline{29}$				14				
26		16		$\overline{14}$		$\overline{7}$				
28	27	17			$\overline{7}$	$\overline{10}$	7			
30			14		$\overline{14}$					
32	$\overline{17}$		10		10					
34				19						
36		$\overline{7}$								
38			$\overline{11}$			5				

dit geschiedde voor punten, die in de a -richting 3° en in de b -richting 6° vaneen liggen; de zoo verkregen „mazen” zijn 0,135 A.E. lang en breed (vergelijk BEEVERS en LIPSON⁴⁹). Op de verkregen dichtheidskaart (fig. 13) werden lijnen van gelijke electronendichtheid getrokken bij regelmatig opklimmende dichtheden; de maat is natuurlijk willekeurig; binnen de mazen is de dichtheid lineair geïnterpoleerd.

Door verwaarloozing van vele zeer zwakke reflexen en door de onnauwkeurigheid van de intensiteitsschatting in zijn geheel blijkt de electronenverdeling allerlei kleine maxima en minima te vertoonen; hieraan moet echter geen betekenis worden toegekend, aangezien de maxima ter plaatse der atomen vele malen hooger zijn en een duidelijk afgeronde vorm hebben. Dat de maxima der atomen P en O_a, die in projectie slechts 0,7 A.E. vaneen liggen, goed gescheiden zijn, wijst op een uitstekende oplossing.

De in fig. 13 gemeten atoom-coördinaten leiden tot de definitieve x - en y -parameters, die tezamen met stereometrisch berekende z -parameters (zie eind § 2) de definitieve structuur geven („configuratie X” in tabel 6); de configuraties IX en X verschillen zeer weinig. Tabellen 7 en 8 geven ook de voor de configuratie X berekende S^2 -waarden.

De gevonden structuur, zie fig. 14, is een ruimtenet van P- en O-atomen, dus een 3-dimensionale opeenvolging van atomen, die niet tot moleculen gegroepeerd zijn. Elk atoom P is tetraëdrisch omringd door 4 O, waarvan één „dubbel” gebonden; de drie andere O-atomen zijn ieder aan twee verschillende P-atomen gebonden, zoodat zij eigenlijk omringd zijn door twee P- en 6 O-atomen.

De aanduiding „atomen” is gekozen, omdat oorspronkelijk de structuurfactoren berekend werden met behulp van de verstrooiende vermogens der ionen, waarbij de laagste reflexies geen voldoende overeenstemming leverden; de overeenstemming werd goed bij gebruik van de verstrooiende vermogens der atomen. Voorbij een afbuiging van $(\sin \Theta) / \lambda > 0,2$ verdwijnt het verschil tusschen beide mogelijkheden.

Achteraf blijkt, dat de overeenstemming voor de laagste reflexies bij de vluchtige metastabiele modificatie niet merkbaar verbeterd wordt door aanname van atomen i.p.v. ionen. Hier zijn echter de laagste reflexies vrij ongevoelig voor andere keuze der verstrooiende vermogens; zij zijn bovendien alle zeer sterk en bevatten een groote onnauwkeurigheid door de zwartingsgrens van de film.

Dat de electronenverdeling inderdaad veel gelijk op die der atomen blijkt ook uit de groote hoogte van de P-maxima ten opzichte van de O-maxima in de FOURIER-projectie. De hoogten verhouden zich bij een vergelijkbare doorsnede als 8 : 3; dit lijkt op de verhouding der aantallen electronen van P en O (15 : 8).

De ongevoeligheid van de structuurfactor voor z -veranderingen verhindert helaas de nauwkeurige bepaling der interatomaire vectoren. Met groote zekerheid zijn slechts bekend $PP = 2,80$ A.E. (P ter weerszijden van as 2) en $PP = 2,91$ (P ter weerszijden van glijdspiegelvlak d), gemiddeld dus $PP = 2,85$ A.E.; voorts $O\Pi$ $O\Pi' = 2,45$ A.E. (d.w.z. één der OO -afstanden in dezelfde tetraëder) en $O_d O_d' = 3,56$ A.E. (afstand tusschen twee „dubbel” gebonden O-atomen van verschillende tetraëders).

Ter berekening van de z -parameters werden de afstanden $PO = 1,6_5$ en $PO_d = 1,4_0$ A.E. aangenomen (dat zijn de waarden die in het molecule P_4O_{10} voorkomen). Deze aanname klopt met de exact gevonden lengten PP en $O_{II}O_{II}'$. Dat de aanname werkelijk de toestand behoorlijk weergeeft, wordt bevestigd 1° door de overeenstemming van berekende en waargenomen structuurfactoren van ($h\bar{k}k$)-reflexies (zie tabel 8) en 2° door de benaderde gelijkheid der gelijkwaardige afstanden in één tetraëder:

$O_{II}O_{II}' = 2,45$ A.E. (exact, zie boven); $O_I O_{II} = 2,39$ A.E. en $O_I O_{II}' = 2,46$ A.E.

In praeparaat 23 waren ook nog aanwezig wat rechthoekige kristalletjes, die b.v. als uiterst dunne blaadjes tegen de glaswand aan zaten; hun oppervlak is omstreeks $0,1$ mm². Bij aanraking splijten zij zéér gemakkelijk volgens twee onderling loodrechte richtingen, zoodat al spoedig microscopische latjes of naaldjes overblijven. Door inwerking van water vindt dezelfde splijting plaats.

Draaidiagrammen om de naaldjes-as (c -as) leverden een *rhombische* elementaire cel met $a = 9,23$, $b = 7,18$, $c = 4,94$ A.E. WEISSENBURG-diagrammen wezen op de ruimtgroep $Pna - C_{2v}^9$. Verdere bijzonderheden konden nog niet worden opgespoord.

In dit proefschrift zijn deze kristalletjes niet beschouwd; de mogelijkheid is niet uitgesloten, dat het hier een inwerkingsproduct van phosphorpentoxyde op glas betreft, gevormd bij de hoge vormingstemperatuur der kristallen S_2 . Als structuur zou overigens een min of meer stabiel phosphorpentoxyde, bestaande uit strengen, niet ondenkbaar zijn.

Het onderzoek wordt voortgezet.

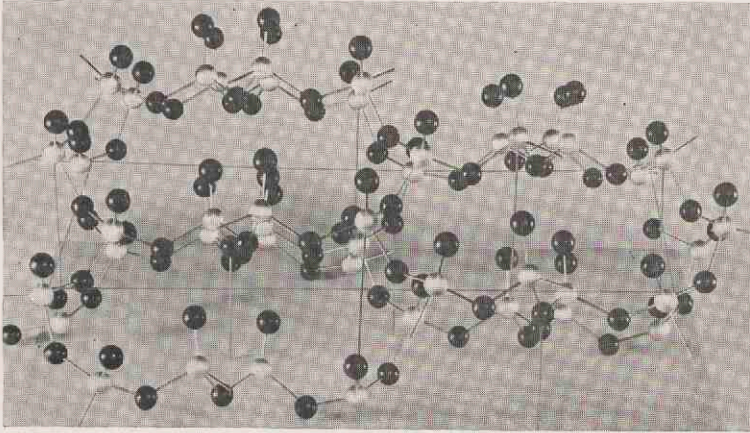


Fig. 14. Ruimtelijk model van de kristalstructuur van het stabiele phosphorpentoxyde (S_2), gefotografeerd ongeveer langs de as $[011]$; de met draden aangeduide ab -plattegrond wordt schuin gezien. Men onderscheidt de groote ringen van 10 P en 10 O (die echter niet b.v. een laag vormen). De „dubbele” binding PO_4 wijst overal in de structuur naar boven; de c -as is inderdaad polair. — Zilver = P, zwart = O.



Fig. 15. RAMAN-spectrum van S₁. Naast het RAMAN-spectrum een Feboog-spectrum, dat voor de uitmeting diende. Bij elke RAMAN-lijn is aangegeven de frequentie in cm⁻¹ en de primaire lijn, waardoor zij is veroorzaakt (notatie KOHLRAUSCH, event. met een letter α = anti-STOKES). De lijnen van het Hg-spectrum zijn aangegeven volgens KOHLRAUSCH of met hun golflengte in A.E.

HOOFDSTUK VI.

RAMAN-SPECTRUM EN GROND-FREQUENTIES VAN P_4O_{10} .

Reeds bij de aanvang van het phosphorpenoxyde-onderzoek werden, tegelijk met het kristallografische werk, pogingen gedaan om het RAMAN-spectrum van de stof te onderzoeken. De volledige kennis van dit spectrum verschaft o.a. gegevens over de interatomaire krachtwerkingen, aangezien de RAMAN-frequenties overeenkomen met de grondtrillingen in het molecule, zoodat bij kennis van afstand en massa der atomen tot de grootte van hun onderlinge krachtwerking kan worden besloten, in het bijzonder bij aannahme van harmonische trillingen.

De vluchtige rhomboëdrische modificatie S_1 was in twee habitus

TABEL 10. RAMAN-frequenties van P_4O_{10} .

$\Delta\nu$	prim. lijn, t.o. waarvan verschoven	omschrijving intensiteit etc.
257	$k, e(S \text{ en } aS), i(S)$	1 vr. sm., vr. sch.
278	$k, e(S \text{ en } aS), i(S)$	0—1— vr. sm., vr. sch.
329 ± 2	$k(S), e(S \text{ en } aS), i(S)?$	0 vr. sm., vr. sch.
424 ± 1	$k, e(S \text{ en } aS), i(S)$	1 vr. br., vr. onsch.
559	$k, e(S \text{ en } aS), i(S)$	1—2 vr. sm., vr. sch.
650	$k, e, i(S)$	0+ vr. br., vr. onsch.
721	$k, e, i(S)$	1 sm. en sch.
952	$e, i(S)$	0 br. en onsch.
1033	e	0 br. en onsch.
1386	k, e	0—1 vr. sm., vr. sch.
1417	k, e	1—2 sm. en sch.
1678?	e	0 br. en onsch.

N.B. de golflengten der primaire lijnen zijn in A.E.:

$$k = 4046,56, \quad i = 4077,8; \quad e = 4358,34.$$

beschikbaar voor de bestraling *); na verschillende vóórproeven bleek voornamelijk habitus (a) geschikt. De definitieve meting van het spectrum werd gedaan op een opname, welke in fig. 15 is weergegeven (opn. 3 van praep. 1, zie pag. 26).

De gevonden RAMAN-lijnen, hun uiterlijk en de primaire lijnen ten opzichte waarvan zij verschoven waren, vindt men in tabel 10. De frequenties zijn gegeven in reciproke cm. De notatie der primaire lijnen is volgens KOHLRAUSCH; tusschen haakjes is aangegeven of de RAMAN-lijn aan de STOKES-zijde of aan de anti-STOKES-zijde werd gevonden. Voor de intensiteit is een gemiddeld cijfer van de schatting gegeven; daarachter vindt men aanduidingen over de breedte en de scherpthe van de lijn.

Voor de interpretatie van dit spectrum is de uit het Röntgen-onderzoek afgeleide kennis van symmetrie en vorm van het molecule, dat het spectrum heeft veroorzaakt, zeer nuttig. Een volledige structuurbepaling uit RAMAN-onderzoek vereischt goede polarisatiemetingen; deze zijn bij vaste stoffen zeer lastig uitvoerbaar. Het ligt voor de hand, het molecule P_4O_{10} , waaruit de modificatie S_1 is opgebouwd, te beschouwen: de intermoleculaire krachten zijn te verwaarloozen t.o.v. de intramoleculaire.

Het molecule bevat 14 atomen, zoodat het aantal grondtrillingen moet bedragen $3n - 6 = 36$. Het molecule heeft de symmetrie van de puntgroep $\bar{4}3m - T_d$. Dit bepaalt, welke van de 36 grondtrillingen RAMAN-actief zijn (en welke in de infrarood-absorptie zullen voorkomen); voorts ook, welke trillingen ontaard zijn en hoe hun polarisatietoestand is. De verdeling van al deze eigenschappen werd afgeleid uit de tabel van KOHLRAUSCH ⁹⁾, deel II, pag. 52, waarvan de hoofdzaken in tabel 11 zijn weergegeven.

Experimenteel waren 12 frequenties gevonden en volgens tabel 11 moet men inderdaad 12 verschillende RAMANlijnen verwachten, waarvan 3 totaal gepolariseerd zijn (A_1) en 9 gedepolariseerd, n.l. 3 van het type E en 6 van het type F_2 .

De 3 totaal gepolariseerde lijnen beantwoorden aan de drie

*) De stabiele rhombische modificatie S_2 , die een ruimtenetstructuur heeft, zal wel een aantal RAMAN-lijnen geven, waaronder i.h.b. de trillingen van de groep PO_4 („dubb.” bind.) duidelijk aanwijsbaar moeten zijn. Helaas waren de experimenteele moeilijkheden nog te groot om opnamen van S_2 te verkrijgen. Er kon geen behoorlijke hoeveelheid kristalpoeder gemaakt worden.

TABEL 11.

Type PLACZEK	Symmetrie t.o.v				Beperk.regels		Aantal	Aantal × Ontaarding
	C _{2z}	C _y	C ₃	S ₄	R-effect	infra rood		
A ₁	S	S	S	S	$\rho = 0$	ia	3	3 × 1 = 3
A ₂	S	S	S	AS	v	ia	0	0
E	S	S	0	0	$\rho = 6/7$	ia	3	3 × 2 = 6
F ₁	0	0	0	0	v	ia	(3)	3 × 3 = 9
F ₂	0	0	0	0	$\rho = 6/7$		6	6 × 3 = 18
							som = 12	som = 36

S = symmetrisch, AS = antisymmetrisch, 0 = ontaard; ρ = depolarisatiegraad, v = verboden, ia = inactief.

A: symmetrisch t.o.v. 3-tallige as.

E: tweevoudig ontaard.

F: drievoudig ontaard.

totaal symmetrische trillingen van het molecule. Deze trillingen zijn genummerd 1, 2 en 3:

- 1) Symmetrische simultane contractie en expansie. Alle deeltjes bewegen langs hun symmetrie-assen en wel allen gelijktijdig naar het zwaartepunt toe of er van af. De contractie komt voornamelijk neer op een verkorting van de afstand PO in de „kooi” P₄O₆; de trilling is voornamelijk een valentietrilling. In verband met de vermoedelijke sterkte van de binding PO en met de massa van de kooi is zij te vergelijken met de overeenkomstige trilling in benzeen (992), paraldehyde (zesring C₃O₃ in stoelvorm: 836), zwaveltrioxyde (zesring S₃O₃ in stoelvorm: 664), dioxaan (834). Daar de totaal symmetrische trillingen bovendien *sterke* RAMAN-lijnen moeten geven, komen slechts in aanmerking de gevonden frequenties 1417, 721, 559, 424 en 257. Met groote waarschijnlijkheid heeft de trilling (1) de frequentie 721 cm⁻¹.
- 2) Symmetrische contractie en expansie, waarbij de vier atomen O₄ naar buiten bewegen, als de andere atomen naar binnen

bewegen, en omgekeerd. De beweging is hoofdzakelijk ge-localiseerd als valentie-trilling van de $P = O_d$ binding. De overeenkomstige valentie-trilling in $POCl_3$ heeft de frequentie 1295, terwijl de afstand PO_d daar 1,56 A.E. bedraagt ³⁶⁾, tegen 1,39 A.E. in P_4O_{10} . Daar ook deze symmetrische trilling een sterke RAMAN-lijn moet geven, is zijn frequentie met zekerheid 1417 cm^{-1} . Bij aannahme van een harmonische trilling wordt de bindingssterkte berekend op $\frac{1}{2} f \cdot a = 4,3 \cdot 10^{-4}\text{ dyn}$ en de kracht-constante op $j = 13,5 \cdot 10^5\text{ dyn/cm}$.

- 3) Symmetrische contractie en expansie, waarbij de zes atomen O van de „kooi” naar buiten bewegen, als de andere atomen naar binnen bewegen, en omgekeerd. De beweging is een combinatie van valentie- en deformatie-trilling van de PO-bindingen in de „kooi”. Wegens het karakter van deformatietrilling moet de frequentie lager zijn dan van trilling (1); daar ook deze symmetrische trilling een sterke RAMAN-lijn moet geven, is de frequentie waarschijnlijk 559 cm^{-1} .

Van de 3 dubbel ontaarde trillingen (type E) moet één zijn de deformatietrilling van de PO_d -binding, een trilling dus, waarbij de verbindingslijn PO_d een kegeloppervlak beschrijft. Nu zijn bij $POCl_3$ twee RAMAN-frequenties gevonden, die bij PCl_3 ontbreken ⁵¹⁾; deze beide frequenties moeten uit trillingen van het dubbel gebonden O-atoom voortkomen. De hoogste der twee frequenties (1295) moet dan de valentietrilling en de laagste (337) de deformatietrilling weergeven. Neemt men dezelfde verhouding tusschen valentie- en deformatietrilling van de PO_d -binding ook aan in P_4O_{10} , dan komt men tot de toekenning:

- 4) de deformatietrilling van de PO_d -binding heeft de frequentie 424 cm^{-1} . Dit wordt nog waarschijnlijker gemaakt door de ongeveer gelijke verhouding (1 : 3, 5) van beide frequenties in eenige analoge stoffen:

$SOCl_2$:	deform.	343	cm^{-1}	en val.	1229	cm^{-1}
$POCl_3$:	„	337	„	„	1295	„
P_4O_{10} :	„	424	„	„	1417	„
$SeOCl_2$:	„	279	„	„	955	„

Met de tot nu toe verzamelde gegevens kunnen nog geen verdere frequenties aan grondtrillingen worden toegekend.

HOOFDSTUK VII.

§ 1. Stabiliteit, energie en entropie der fasen.

Van de stof phosphorpentoxyde zijn bekend een dampphase G, twee vloeistofphasen L_1 en L_2^*) en twee kristallijne fasen S_1 en S_2 (verg. Hst. I en fig. 1). De bouw van het dampmolecule was bekend door het electronendiffractie-onderzoek (z. fig. 7); van de beide vloeistofphasen — in het bijzonder L_1 en de onderkoelde glastoestand L_2' van de vloeistof L_2 — is in aansluiting aan de gevonden kristalstructuren het principiële verschil in te zien (zie onder); de structuur der beide kristallijne fasen werd in dit proefschrift beschreven (Hst. IV en V).

De groote merkwaardigheid van phosphorpentoxyde, zijn „dubbele” p - T -diagram (verg. pag. 10), berust volgens de resultaten van dit proefschrift op de eigenschap, dat éézelfde stof zich kan verdichten, hetzij door eenvoudige opeenstapeling van zijn dampmoleculen (z. S_1 in fig. 10), hetzij door totale ontwrichting van het dampmolecule en daarop volgende vorming van een ruimtenet, waarin geen aparte moleculen zijn aan te wijzen (z. S_2 in fig. 14). In S_1 vertoont de stof dus het gedrag van een edelgas of van b.v. CCl_4 of PCl_5 , terwijl in S_2 een sterke analogie met de kwartsstructuur wordt waargenomen.

De *stabiliteit* van twee fasen t.o.v. elkaar wordt bepaald door hun verschil in energie en in entropie; uit de vermelde dampdrukmetingen (Hst. I, § 2) zijn te dien opzichte quantitative gegevens af te leiden.

*) Eenigszins te vergelijken met het gedrag van vloeibaar phosphorpentoxyde zijn de bekende verschijnselen in vloeibare zwavel, waar de toeneming van viscositeit toe te schrijven is aan de vorming van strengen van onbepaalde lengte uit moleculen S_8 . Deze overgang is echter reversibel; bij lage temperatuur zijn de strengen (plastische zwavel) juist metastabiel tegenover de moleculen S_8 , terwijl in phosphorpentoxyde (dubbel p - T -diagram) de molecule-vloeistof steeds metastabiel blijft.

Zoo geldt voor de twee vaste fasen S bij T_1 :

$$\mu_2 - \mu_1 = RT_1 \ln p_2/p_1,$$

waarmee dus het μ -verschil van S_1 en S_2 volgt uit hun verschil in dampdruk (alles bij T_1).

Per grammolecule geldt voorts bij T_1 : $\mu = W - T_1 S$, zoodat

$$(W_2 - W_1) - T_1 (S_2 - S_1) = \mu_2 - \mu_1.$$

Het W -verschil is bekend uit $W_2 - W_1 = -(Q_2 - Q_1)$, waarin Q de molaire verdampingswarmten zijn, die uit de dampspanningslijnen volgen (z. Hst. I, § 2). Tenslotte is dus ook het S -verschil te berekenen.

Bij de hier te bereiken kleine nauwkeurigheid, en in het vrij kleine beschikbare T -interval, kunnen de W - en S -verschillen beschouwd worden als onafhankelijk van T (zie echter pag. 73); alleen het μ -verschil blijft dan een functie van T .

TABEL 12. Thermodynamische grootheden uit dampdrukmetingen.

Grootheid in eenheid	S_1	L_1	S_2	L_2	T in °K	N.B.
μ in $\frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$	0	-1,0	-8,05	-8,05	853	trip
	0	-0,49	-8,52	-7,04	769	S_2L_2G
	0	-0,28	-8,68	-6,72	741	
	0	-0,13	-8,87	-6,39	715	
	0	0	-8,93	-6,12	697	trip
	0	0,04	-8,96	-6,02	690	S_1L_1G
W in $\frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$	0	3,6	-12,7	2,3	690	
					tot	853
S in E.E.	0	5,3	-5,4	12,1	690	
					tot	853

Hetgeen boven is afgeleid voor S_1 en S_2 geldt ongewijzigd voor L_1 en L_2 en voor andere combinaties der vier niet-gasvormige fasen.

Het resultaat der berekeningen toont tabel 12. Daarin zijn de drie grootheden μ , W en S *nul* gesteld bij de metastabiele fase S_1 ; de grootheden zijn alle berekend per mol P_4O_{10} . Het temperatuur-interval 417—580° C. (690—853° K) kon wegens extrapolatie-onzekerheid niet grooter worden genomen; de noodzakelijke kleine extrapolaties werden gemaakt door verlenging der rechte lijnen in de experimenteele grafiek $\log p$ tegen $1/T$. (afgedrukt in ¹⁴), pag. 53).

Wegens het groote aantal vrijheidsgraden zijn bij een ingewikkelde structuur de energie en entropie moeilijk atomistisch te overzien; dat de thermodynamisch bepaalde energie en entropie toch interessante conclusies toelaten, blijkt uit § 2. Natuurlijk moet, naast de boven behandelde *stabiliteit*, ook nog beschouwd worden de *levensduur* van metastabiele fasen; deze grootheid wordt beheerscht door de „*energie-berg*”, die bij overgang naar de stabielere fase moet worden overwonnen. De hoogte van de energieberg is quantitatief af te leiden uit metingen van de overgangssnelheid bij diverse temperaturen. Helaas staan in dit opzicht slechts kwalitatieve waarnemingen ter beschikking.

§ 2. Het verband tusschen de verschillende fasen.

Het experimenteel bekende gedrag van phosphorpentoxyde (verg. Hst. I, § 2) kan aan de hand van de resultaten van § 1 beter begrepen worden. Wij gaan uit van het dampmolecule P_4O_{10} . Dit molecule is een zeer stabiel tetraëdrisch bouwsel; immers ver boven 1000° C. is de dampdichtheid nog ongeveer 284 ⁴,) ⁵); de hoeken en afstanden tusschen de atomen (zie tabelletje op pag. 18) vormen hier dus een uitgesproken energie-minimum.

Condenseert de P_4O_{10} -damp, dan gebeurt dit in eerste instantie analoog aan de condensatie van een edelgas of een „omringde” verbinding; condensatie vindt plaats tengevolge van de v. d. WAALS-krachten tusschen de moleculen en het molecule-rooster van de rhomboëdrische vluchtige fase S_1 wordt gevormd (fig. 10). De verdampingswarmte is hier betrekkelijk klein, de dampspanning hoog.

Energie- en entropie-verschil van S_1 en L_1 passen in het normale beeld van een smeltend molecule-rooster: de moleculen P_4O_{10} komen op grotere gemiddelde afstand vaneen; hoewel zij niet uit de energieuil treden, moeten zij toch het energie-minimum van de v. d. WAALS-krachten verlaten; dit geeft energie-stijging. Dat de smelting desondanks gebeurt, wordt veroorzaakt door de entropie-stijging: de moleculen kunnen in S_1 trillingen om de evenwichtsstand uitvoeren, terwijl zij in L_1 niet meer aan een evenwichtsstand gebonden zijn en bovendien kunnen roteeren. Binnen het molecule blijven de realiseeringsmogelijkheden even talrijk.

De stof kan echter, blijkens tabel 12 en de gegeven kristal-modellen, een toestand met veel lagere vrije energie bereiken, door over te gaan in het ruimte-rooster S_2 . Bij vorming van S_2 uit S_1 of L_1 moeten alle groepen P_4O_{10} aanmerkelijk gedefformeerd worden, voordat zij, tezamen, een uitgebreid bouwwerk met de oorspronkelijke stabiele vectoren kunnen vormen. Deze deformatie vertegenwoordigt een hoge energiedrempel: de omzetting van S_1 in S_2 *) gaat dan ook pas snel boven 400° C. Doordat L_1 pas bij deze hoge temperaturen optreedt, is zijn levensduur kort **). De snelheid van deze omzettingen is niet uit dampspanningen te meten; wèl is te meten de snelheid van het uiteindelijk afnemen der dampspanning, wanneer S_1 (of L_1) geheel omgezet is: volgens de dampdruk-tijdmetingen (eigen proeven en ⁴²) verloopt dit proces monomoleculair, wat geïnterpreteerd kan worden als het invangen van de dampmoleculen door S_2 . De activeeringsenergie van dit proces $G \rightarrow S_2$ blijkt te zijn ongeveer 55 à 60 Kcal.

Het evenwicht tusschen S_2 en G stelt zich heel moeilijk in wegens de genoemde energiedrempel, waarbij voor het verdampen nog de verdampingswante gevoegd moet worden; voor de dampdrukmetingen van deze phase moet men daarom telkens lang wachten (verg. ¹²), pag. 347 en ⁶), pag. 13 en 113). De krachten, die in S_2 de cohaesie van het heele kristal veroorzaken, zijn dezelfde „chemi-

*) Eigenlijk zet S_1 zich bij verhitting primair om in L_2' , waarvan de amorphe structuur blijkt uit de Röntgenogrammen van: glas pr. 2, p. 1, 2, 3 pr. 4, stukjes 1, 2, 3, 4, 5 en p. 1, 2, pr. 13, glas pr. 14; de nummers verwijzen naar Hst. III; afkortingen z. pag. 30.

***) Dat ook hier bij de omzetting primair L_2' ontstaat, blijkt uit het Röntgenogram van p. pr. 12.

sche bindingen" P—O—P, die in G en in S_1 intramoleculair zijn: zij zijn veel sterker dan de v. D. WAALS-krachten tusschen de moleculen; daar volgens tabel 12 geen belangrijk entropie-verschil hier tegenover staat, is de dampspanning van S_2 veel lager dan die van S_1 , in het heele existentiegebied van deze phase.

Bij smelten van S_2 ontstaat een zeer visceuze vloeistof L_2 , die gemakkelijk onderkoeld wordt tot het glas L_2' . Het glas kan men zich, in overeenstemming met de voorstellingen over glazen van ZACHARIASEN, WARREN en MOREY (⁴⁴), (⁵⁴), (⁴⁵)), als volgt denken: de tetraëders PO_4 blijven vrijwel als in het kristal, maar hun onderlinge aansluiting is willekeurig. Zoo ontstaat een driedimensionaal netwerk zonder periodiciteit (glas L_2'); in de vloeistof kunnen de bindingen tusschen de tetraëders verbroken zijn. Dit beeld is bij kwartsglas uit het Röntgendiagram (⁵⁴) en uit de ultraroodabsorptie (⁵⁵) bevestigd. Bestaat de smelting ook bij phosphorpentoxyde uit het „ontwrichten", en deels zelfs verbreken, van POP-verbindingen, dan moet bij analoge glasvormende stoffen de smeltwarmte „per XO-roosterbinding", soort maat voor bindingssterkte in het rooster, niet te veel verschillen. Men vindt in Kcal de smeltwarmten:

per $AsO_{1\frac{1}{2}}$ (monoclien) : 4,5, dus per AsO : 1,5;
 per $PO_{2\frac{1}{2}}$ (rhombisch) : 3,7, dus per PO : 1,2;
 per SiO_2 (kwarts) : 3,2, dus per SiO : 0,8.

Evenals het energieverchil is ook het entropie-verschil van S_2 en L_2 veel grooter dan dat van S_1 en L_1 . In L_2 toch zullen als beweeglijke eenheden de P-atomen met hun naaste omgeving beschouwd moeten worden, dit in tegenstelling met de eenheden P_4O_{10} in L_1 .

De omzetting van S_1 tot L_2' wordt beheerscht door grootheden, die niet af te lezen zijn uit tabel 12, aangezien L_2' reeds als „ingevroren" moet worden beschouwd. Bij dit „invriezen" van een glas treedt in het algemeen een warmte-afgifte op (TAMMAN ⁵²)); men spreekt ook wel van het „transformatiepunt"; zoodoende blijven energie en entropie hier *niet* onafhankelijk van T.

S_1 met zijn intermoleculaire tusschenruimten heeft een minder dichte stapeling van O-atomen dan S_2 ; in S_1 is het moleculair-volumen in cc per gramatoom zuurstof $142/2,30.5 = 12,4$; in S_2 echter $142/2,72.5 = 10,3$, welk volumen ligt tusschen dat van

olivijn (11,02) en van berylliumoxyde (8,55); de laatstgenoemde stof heeft practisch de dichtste zuurstofstapeling (verg. 7), pag. 190).

De grootere attractiekrachten in S_2 zijn, behalve voor de lagere dampdruk, ook verantwoordelijk voor het groote verschil in hardheid der twee kristallijne fasen en voor het verschil in amplitudo der warmtetrillingen: de waargenomen Röntgen-intensiteiten van S_1 vertoonen, door warmtebeweging van de moleculen, een continue daling, die bij groote afbuigingshoeken tot een factor $\frac{1}{4}$ gaat; bij S_2 daarentegen is van de warmtebeweging bij 20° C. nog niets te merken. Dit verschil in warmtebeweging uit zich bovendien in het entropieverschil van S_1 en S_2 (tabel 12).

§ 3. Hygroscopische eigenschappen.

Water heeft een groote affiniteit voor phosphorpentoxyde, zoodat deze stof zich sterk hygroscopisch kan gedragen. In S_1 , dat uiterst hygroscopisch is, kunnen de watermoleculen gemakkelijk reageeren met de P_4O_{10} -moleculen: de ruimte is vrij groot, vooral door de open „kanalen”, die blijkens het model langs de rhomboëderribben gericht zijn; de v. D. WAALS-bindingen verzetten zich bovendien niet al te sterk tegen het indringen van water. In S_2 echter (en ook in L_2) waar bijna een dichtste zuurstofstapeling bestaat en waar de bindingen door de geheele ruimte heen sterk zijn, wordt het binnendringen van water erg bemoeilijkt, zoodat de kristallen pas na vele uren vochtig worden.

Verwacht werd, dat de attractie voor water speciaal van de binding PO_4 zou uitgaan. Bij silicaten is bekend, dat water en hydroxylgroepen zich hoofdzakelijk binden aan O, die slechts met één Si is verbonden (chrysotyl, glimmers *). Weliswaar is een aan één Si gebonden O-atoom, wegens het verschil in valentie van Si en P, niet direct vergelijkbaar met het dubbel gebonden O-atoom in phosphorpentoxyde. Aan de andere kant blijkt echter uit het gedrag van SiO_2 en silicaten, dat de zuurstof, die met twee Si verbonden is, in het algemeen chemisch verzadigd is en ook op water geen speciale aantrekking uitoefent. De SiO_2 -modificaties zijn niet hygroscopisch. In de zeolithen is het water slechts los

*) Analoge overwegingen leidden ook EDELMAN en FAVEJEE ⁴⁷⁾ tot hun model voor montmorilloniet.

gebonden aan twee O's van het netwerk en aan twee kationen ⁴⁶); zijn de kationen verzadigd, b.v. in ammonium-natrolith, dan vindt in het geheel geen water-absorptie plaats. Naar analogie werd aangenomen, dat ook O in POP-configuratie zich verzadigd zal gedragen.

Om de onderstelling, dat de waterattractie van het dubbel gebonden O-atoom uitgaat, te bevestigen, werd onder het microscoop de inwerking van vochtige lucht op een kristal van S₂ gevolgd (kr. 3 pr. 23, de lengte-as is [001]). In het structuurmodel (fig. 14) is te zien, dat alle groepen $\text{P} = \text{O}_d$ naar één zijde van de polaire as [001] wijzen. Inderdaad bleek slechts één einde van het zuilvormige kristal te vervloeien, terwijl alle andere grensvlakken twee dagen lang onaangetast bleven, waarmee dus de specifieke inwerking van het water bewezen is.

In S₁, waar geen sterische hindering optreedt, blijkt bovendien de reactie tusschen $\text{P} = \text{O}_d$ en water zeer snel te verlopen; dit wijst er op, dat de binding PO_d een eenigszins polair karakter draagt *). Immers bij zuiver homopolair gebonden zuurstof zou althans een groote activeeringsenergie te verwachten zijn.

Het — kleinere — verschil in hygroscoapie tusschen habitus (a) en (b) van S₁ daarentegen wordt door macroscopische eigenschappen verklaard: zeer vele zeer kleine kristallen hebben een groot oppervlak dan weinig groote kristallen **) (z. pag. 10).

§ 4. De bindingen tusschen zuurstof en phosphor.

De in het tabelletje op pag 18 gegeven grootheden bepalen dus de „chemische bindingen” van P en O. De zuurstof-valentiehoek

*) Bij eenvoudige moleculen met dubbel gebonden zuurstof valt b.v. ruwweg een paralleliteit tusschen dipoolmoment en oplosbaarheid in water te constateeren.

**) Dit zelfde onderscheid is verantwoordelijk voorhet verschil in *snelheid* waarmee de dampdruk zich vormt na een zekere opwarming van (a) en van (b), zoodat het kan schijnen, alsof (a) een hoogere dampdruk dan (b) heeft (verg. ¹¹), ¹²) en ¹³). Het verschil in oppervlak en daardoor in snelheid van uitwisseling met de omgeving is ten slotte nog oorzaak van de onbruikbaarheid van habitus (b) voor de smeltproeven van S₁ ¹⁴).

(123° in S_1 en S_2 , tusschen 120 en 140° in S_2) valt binnen het gebied 105—152°, waarin de zuurstof-hoeken van een groot aantal uiteenlopende verbindingen liggen, b.v. (ontleend aan ³¹), ³³), ²⁵):

Stof: water, O-hoek: { 105 { HOH	Aliph. Aethers, 112 COC	Cl-monoxyde, 112 ClOCl	phenakiet, 120 SiOSi
diphenylaether, { 128 { COC	V_2O_5 112 152 $VO_{II}V$ $VO_{III}V$	kwarts(laag), 140 144 SiOSi	crystaliet, 150 SiOSi
B-phosphaat { 135 { BOP	Ca-metaboraat, 130 BOB	benitoiet, 140 SiOSi	diopsiet, 141 SiOSi
P_4O_6 -damp, { 128 { POP	As_4O_6 -damp. 126 AsOAs.		

Structuren met een gestrekte O-hoek zijn zeldzaam, b.v. ZrP_2O_7 en hoog-tridymiet (verg. echter de opvatting van NIEUWENKAMP ⁴⁸), die bij het analoge hoog-crystaliet aantoon, dat de gestrekte hoek niet aan te nemen is).

De omringing van P door 4 O wijkt af van de ideaal-tetraëdrische: 1°. PO_d (dubb. bind.) = 1,39 A.E. tegen PO (enkele bind.) = 1,62 A.E.; 2°. $\angle OPO = 102^\circ$ en $\angle OPO_d = 117^\circ$. In $POCl_3$ en POF_3 wordt opgegeven ³⁶) $PO_d = 1,55$ A.E.; in POX_3 en PSX_3 wordt opgegeven ³⁶) ³⁷) $\angle XPX = 106^\circ$. Zoowel de grootere hoek XPX als de grootere afstand PO_d zou bij de Cl-verbinding tegenover de O-verbinding wel te verklaren zijn als ruimtelijk effect; bij de F-verbinding loopt dat echter mis.

De physische aard van de „chemische bindingen” tusschen O en P is moeilijk vast te stellen. In de eerste plaats ontbreken nog precisie-metingen van atoom-afstanden, waaraan resonantie-beschouwingen zouden kunnen worden vastgeknoopt; in de tweede plaats is het, zelfs bij zeer nauwkeurig bekende atoomafstanden, onzeker, hoeveel waarde men aan het daaruit afgeleide beeld van de binding moet hechten. Zuiver berekenend kan men immers bij groote atomen en ingewikkelde structuren, nog niets over de

golfmechanica van de binding vinden. De tot nu toe in analoge gevallen door leerlingen van PAULING gegeven beschouwingen (²⁵), ³²), ³⁴), ³⁶), ³⁷)) steunen grootendeels op experimenteele gegevens.

Eenige gegevens uit dit proefschrift kunnen van belang zijn voor een latere gedetailleerde studie van de bindingen tusschen phosphor en zuurstof:

1) In de verschillende modificaties van phosphorpentoxyde vindt men de tetraëdervorm PO_4 , zoals deze reeds in andere phosphor-verbindingen gevonden was, zie ³¹), ook b.v. ⁵²).

2) De in hoofdstuk VI opgegeven RAMAN-frequenties vertegenwoordigen de grondtrillingen van het P_4O_{10} -molecule. Aangezien de bindingslengten uit het Röntgen- en electronendiffractie-onderzoek bekend zijn, zijn de bindingskrachten voor diverse grondtrillingen te berekenen. Zoo werd reeds gevonden de sterkte van de „dubbele” binding PO_4 , die tot een frequentie van 1417 cm^{-1} aanleiding blijkt te geven en een krachtconstante $f = 13,5 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}$ heeft ($\frac{1}{2} fa = 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ dyn}$). De bindingssterkte PO_4 in de netstructuur van S_2 zal waarschijnlijk weinig van de in S_1 gevonden waarde afwijken. Deze waarde van f sluit zich aan bij die, welke in andere stoffen voor dubbel gebonden O wordt gevonden ⁹).

3) Om een goede overeenstemming tusschen waargenomen en berekende structuurfactoren te verkrijgen, zijn bij de modificatie S_2 de verstrooiende vermogens van de *atomen* aanmerkelijk beter geschikt dan die van de ionen.

In de FOURIER-synthese der modificatie S_2 blijkt dan ook het electronendichtheids-maximum voor een P-atoom aanmerkelijk meer electronen te bevatten dan dat voor een O-atoom (ongeveer 8 : 3); dit wijst er weer op, dat het net uit atomen i.p.v. ionen bestaat.

Bij de modificatie S_1 geven beide mogelijkheden helaas te weinig verschillende uitkomsten om een keuze mogelijk te maken: toch moet men, door de analogie in bindings-lengten en -hoeken, waarschijnlijk ook bij S_1 atomen veronderstellen.

4) De reactiviteit met water blijkt gelocaliseerd in de „dubbele” binding PO_4 ; dit wijst op een enigszins polair karakter van deze binding. Overigens komen ook HAMPSON en STOSICK ²⁵) op grond van resonantiebeschouwingen en mij niet geheel duidelijke bespiegelingen, tot de conclusie, dat deze binding een polair karakter draagt.

LITTERATUUR.

1. Grabowsky, *Ann. Phys.* **136**, 119 (1865).
2. Hautefeuille & Perrey, *Compt. rend.* **99**, 33 (1884).
3. Thorpe & Tutton, *J. Chem. Soc.* **57**, 545 (1890).
4. Tilden & Barnett, *J. Chem. Soc.* **69**, 154 (1896).
5. West, *J. Chem. Soc.* **81**, 926 (1902).
6. Smits, „Die Theorie der Komplexität und der Allotropie“. Berlin (1938).
7. Bijvoet & Kolkmeijer, „Röntgenanalyse van kristallen.“ Amsterdam (1938).
8. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Berlin (1935).
9. Kohlrausch, „Der Smekal-Raman-Effekt“. Berlin (1931 & 1938).
10. de Liefde, Dissertatie Amsterdam, pag. 48 e.a. (1927).
11. Smits & Rutgers, *J. Chem. Soc.* **125**, 2573 (1924).
12. Smits & Deinum, *Z. physik. Chem. A.* **149**, 337 (1930).
13. Smits, Ketelaar & Meyering, *Z. physik. Chem. B.* **41**, 87 (1938).
14. Smits, Steyn Parvé, Meerman & de Decker, *Z. physik. Chem. B.* **46**, 43 (1940).
15. Hoeflake & Scheffer, *Rec. trav. chim.* **45**, 191 (1926).
16. Finch & Fraser, *J. Chem. Soc.* **129**, 117 (1926).
- 17a. Boratynski & Nowakowsky, *Compt. rend.* **194**, 89 (1932).
- 17b. Boratynski & Nowakowsky, *Compt. rend.* **196**, 691 (1933).
18. Biltz & Hülsmann, *Z. anorg. allgem. Chem.* **207**, 377 (1932).
19. Frandsen, *Bur. Standards J. Research.* **10**, 54 (1933).
20. A. N. Campbell & A. J. Campbell, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 1567 (1935).
21. Jan-Khan & Samuel, *Proc. Phys. Soc.* **48**, 626 (1936).
22. Maxwell, Hendricks & Deming, *J. Chem. Phys.* **5**, 626 (1937).
23. Southard & Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 911 (1937).
24. Glixelli & Boratynski, *Z. anorg. allgem. Chem.* **235**, 225 (1938).
25. Hampson & Stosick, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1814 (1938).
26. de Decker & Mac Gillavry, *Rec. trav. chim.* **60**, 153 (1941).
27. de Decker, *Rec. trav. chim.* **60**, 413 (1941).
28. Dickinson & Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 22 (1923).
29. Gonell & Mark, *Z. Phys. Chem.* **107**, 181 (1923).
30. Bozorth, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 1621 (1923).
31. Strukturberichte der Z. Krist.
32. Brockway & Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2373 (1934).
33. Sutton & Hampson, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 945 (1935).
34. Gregg, Hampson, Jenkins, Jones & Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 852 (1937).

35. Springall & Brockway, J. Am. Chem. Soc. **60**, 997 (1938).
36. Brockway & Beach, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1836 (1938).
37. Beach & Stevenson, J. Chem. Phys. **6**, 75 (1938).
38. Ketelaar, Z. Krist. **95**, 9 (1936).
39. Ketelaar, Wis- en Natuurk. Tijdschr. **8**, 203 (1937).
40. Ketelaar, particuliere mededeeling (1939).
41. Biltz, particuliere mededeeling (1940).
42. Steyn Parvé, particuliere mededeeling (1941).
43. Goldschmidt, Vid. Akad. Skr. Oslo, No. **8**, 137 (1926).
44. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc. **54**, 3841 (1932).
45. Morey, J. Am. Ceram. Soc. **17**, 315 (1934).
46. Taylor, Proc. Roy. Soc. **145**, 80 (1934).
47. Edelman & Favejee, Z. Krist. **102**, 417 (1940).
48. Nieuwenkamp, Z. Krist. **96**, 454 (1937).
49. Beevers & Lipson, Proc. Phys. Soc. London, **48**, 772 (1936).
50. Hermann, Z. Elektrochem. **46**, 425 (1940).
51. Cabannes & Rousset, Ann. de Physique, **19**, 229 (1933).
52. Simon & Fehér, Z. anorg. allgem. Chem. **230**, 289 (1937).
53. Tamman, Z. anorg. allgem. Chem. **182**, 49 (1929) en **190**, 48 (1930).
54. Warren, Z. Krist. **86**, 349 (1933).
55. Matossi c.s., Z. Physik **108**, 295 en **111**, 15 (1938).

INHOUD.

	Blz.
HOOFDSTUK I.	
1. Inleiding	9
2. Kort overzicht van niet-kristallographische eigenschappen	10
3. Moeilijkheden der allotropie van phosphorpenoxyde	15
HOOFDSTUK II.	
1. Samenvatting der nieuwe gegevens (kristallographische feiten)	17
2. Samenvatting der nieuwe gegevens (fysisch-chemische gevolgtrekkingen)	18
HOOFDSTUK III.	
1. Uitgangsmateriaal en zuivering	21
2. RÖNTGEN-techniek en hulptoestellen	22
3. RAMAN-techniek en hulptoestellen	25
4. Praeparaten	26
HOOFDSTUK IV. De kristalstructuur van de vluchtige metastabiele modificatie S_1 .	
1. Experimenteele gegevens	30
2. Voorloopige structuurbepaling (monocliene opvatting)	31
3. Definitieve bepaling der rhomboëdrische structuur .	38
HOOFDSTUK V. De kristalstructuur van de stabiele modificatie S_2	
1. Experimenteele gegevens	51
2. Voorloopige structuurbepaling; PATTERSON-analyse	52
3. FOURIER-synthese der [001]-projectie	60
HOOFDSTUK VI. RAMAN-spectrum en grondfrequenties van P_4O_{10}	
65	
HOOFDSTUK VII. Fysisch-chemische gevolgtrekkingen	
1. Stabiliteit, energie en entropie der fasen	69
2. Het verband tusschen de verschillende fasen	71
3. Hygroscopische eigenschappen	74
4. De bindingen tusschen zuurstof en phosphor	75
LITTERATUUR.	

N.B. De hoofdstukken I (algemeen overzicht van de stand van zaken tot aan de bewerking van dit proefschrift) en II (overzicht van de resultaten van dit proefschrift) zijn in het bijzonder bedoeld voor den lezer, die de meer gedetailleerde hoofdstukken III tot en met VII ongelezen wil laten.

STELLINGEN.

I.

De allotropie van phosphorpenoxyde berust op het bestaan van deze stof als molecule-rooster en als ruimtenet.

II.

Bij inwerking van water op phosphorpenoxyde reageert primair het watermolecule met het aan P dubbel gebonden O-atoom.

III.

Met de door FREUNDLICH voorgestelde en door HAMAKER uitgebreide beschouwingen ter verklaring van de thixotropie zijn niet voldoende mogelijkheden te overzien.

Samenvatting: HAMAKER, Rec. trav. chim. **56**, 727 (1937).

IV.

De „Trennrühr“-methode ter scheiding van isotopen kan waarschijnlijk verbeterd worden door toepassing van de centrifugaalkracht in plaats van de zwaartekracht.

CLUSIUS & DICKEL, Z. phys. Chem. [B] **44**, 397 (1939).
KORSCHING & WIRTZ, Z. Elektrochem. **45**, 662 (1939).
KORSCHING & WIRTZ, Naturwiss. **27**, 110 (1939).

V.

De door FRENKEL voorgestelde nieuwe definitie van het kritisch mengpunt is niet juist.

FRENKEL, Acta physicochim. U.R.S.S. **8**, 261 (1938).

VI.

Onder de gewone omstandigheden der PERKIN-synthese condenseert het anhydride, in de vorm van enolaat, met benzaldehyde.

BRESLOW & HAUSER, J. Am. Chem. Soc. **61**, 786 & 793 (1939).

VII.

De conclusie van BARTHOLOMÉ en KARWEIL, dat in butadiëen rotatie om de binding tusschen de C-atomen 2 en 3 plaats heeft, is onjuist.

BARTHOLOMÉ & KARWEIL, Z. phys. Chem. [B] **35**, 442 (1937).

BRADACS & KAHOVEC, Z. phys. Chem. [B] **48**, 63 (1940).

VIII.

ECKMANN concludeert op onvoldoende grond, dat door het gebruik van „veredelde” standoliën in verven een oliebesparing kan worden verkregen.

ECKMANN, Farben-Chemiker **12**, 34 (1941).

IX.

De uitkomsten, door NOYONS verkregen bij zijn Ca-bepaling in bloedserum, worden ten onrechte tot in 0,01 mg. opgegeven.

NOYONS, Chem. Weekbl. **38**, 30 (1941).

X.

Het is gewenscht, aan hen, die het doctoraal-examen in de Wis- en Natuurkunde aan een Nederlandsche Universiteit hebben afgelegd, een titel te verleenen.



I
Ut
1