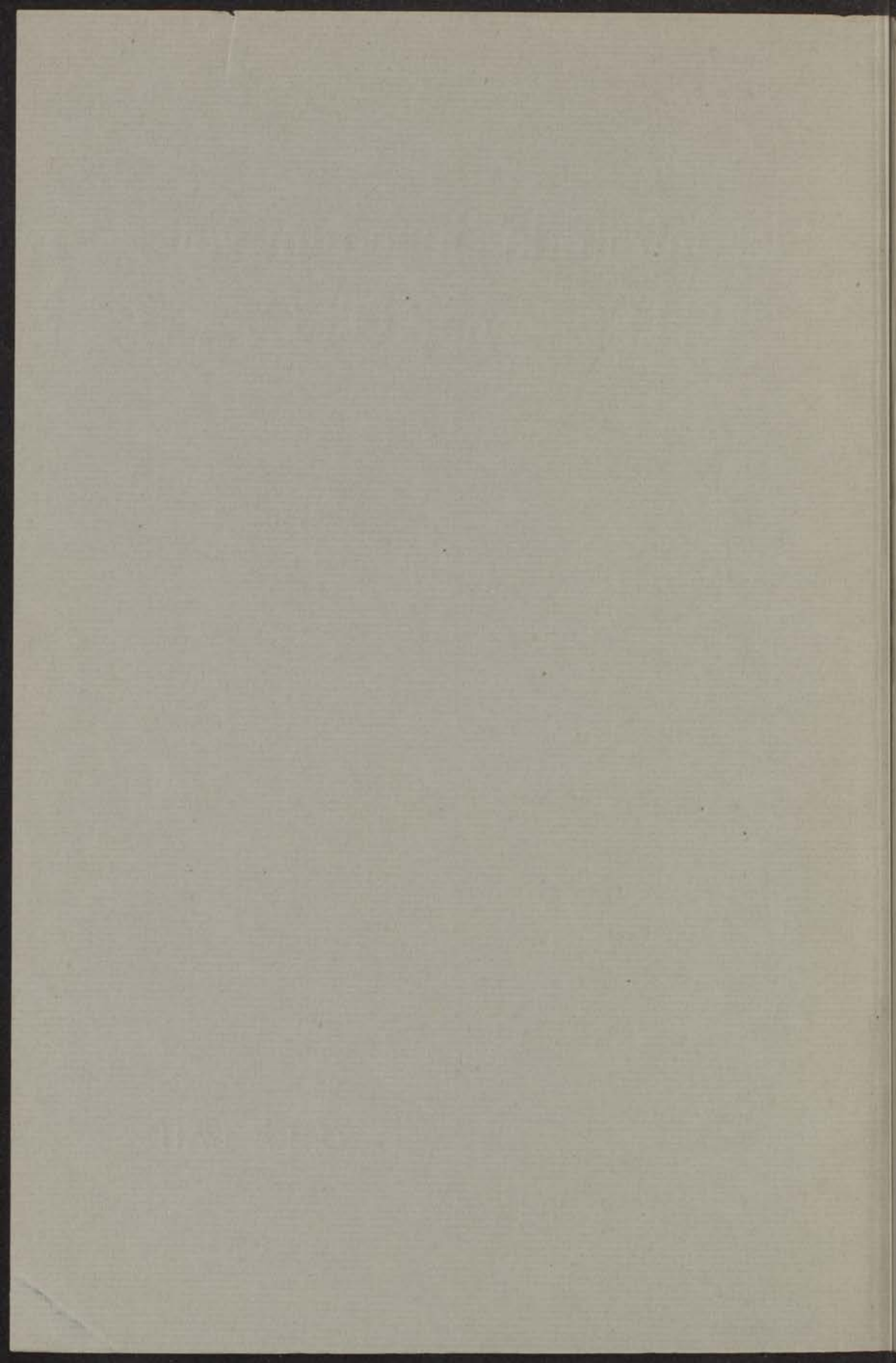


14L  
78

47

Het Infrarode Spectrum van  
 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en  $\text{KD}_2\text{PO}_4$

C. LA LAU



# Het Infrarode Spectrum van $\text{KH}_2\text{PO}_4$ en $\text{KD}_2\text{PO}_4$

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING  
VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN  
NATUURKUNDE AAN DE UNIVERSITEIT VAN  
AMSTERDAM, OP GEBOD VAN DEN SECTOR  
SCIENTIFICUM D. P. M. A. HARTING, HOOGLEERAAR

IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
HET INFRARODE SPECTRUM VAN  
 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  EN  $\text{KD}_2\text{PO}_4$   
DOOR  
IN DE AULA DER UNIVERSITEIT OP WOENSDAG  
7 JULI 1967 DES NAMIDDAGS TE 2 UUR

CAREL LA LAU  
LEIDEN



PROF. DR. J. H. VAN DER WOUDE - LEIDEN

UNIVERSITEIT  
LEIDEN

THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
LIBRARY

# Het Infrarode Spectrum van $\text{KH}_2\text{PO}_4$ en $\text{KD}_2\text{PO}_4$

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING  
VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN  
NATUURKUNDE AAN DE UNIVERSITEIT VAN  
AMSTERDAM, OP GEZAG VAN DEN RECTOR  
MAGNIFICUS Dr P. N. U. HARTING, HOOGLERAAR  
IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBE-  
GEERTE, IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN  
IN DE AULA DER UNIVERSITEIT OP WOENSDAG  
9 JULI 1947 DES NAMIDDAGS TE 2 UUR

DOOR

CAREL LA LAU

GEBOREN TE LEIDEN



INFRARODESPECTRUM  
LEIDEN.

Drukkerij „LUCTOR ET EMERGO” — LEIDEN

Het Infrarode Spectrum van  
 $KH_2PO_4$  en  $KD_2PO_4$

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT TER VERRIJPDING  
VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS EN  
NATUURKUNDE AAN DE UNIVERSITEIT VAN  
AMSTERDAM OP GEZAG VAN DEN RECTOR  
MAGNIFICUS D.P. N. U. HARTING HOOGLEERAAR  
IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WISBE-  
GERTIE IN HET OPZAKEN TE VERDEELDEN  
IN DE AULA DER UNIVERSITEIT OP WOENSDAG  
9 JULI 1947 DES NAMIDDAGS TE 2 UUR

DOOR

CAREL LA LAU

GEBOREN TE LEEUWEN



DRUKKERIJ LINDORFF EN BROSCHÉ — LEEUWEN

## INHOUD

	Pag.
HOOFDSTUK I. Inleiding . . . . .	1-10
HOOFDSTUK II. Beschrijving van de apparatuur . . . . .	11
A. De spectroscopische uitrusting . . . . .	11
1. Smeltkroes . . . . .	11
2. Dispersionssprekingsprisma van kwarts . . . . .	12
3. Gitters . . . . .	17
B. Apparatuur voor infrarood-afmetingen van kristallen . . . . .	20
HOOFDSTUK III. Beschrijving van de methoden . . . . .	21
PROMPTOR: Infrarood-afmetingen van kristallen	21
HOOFDSTUK IV. Bereiding van het materiaal . . . . .	22
A. 1. Het vechen van $KH_2PO_4$ kristallen . . . . .	22
2. Mestering voor de afmetingsmetingen . . . . .	24
3. Bereiding van kristallen door veramping . . . . .	25
4. De opvoeding . . . . .	25
B. Bereiding van de $KH_2PO_4$ -preparaten . . . . .	26
HOOFDSTUK V. Experimentele resultaten . . . . .	27
A. Infrarood-afmetingen . . . . .	27
B. De infrarode absorptie in het gebied van 1-5 $\mu$ . . . . .	31
Mestingsmethoden . . . . .	31
De infrarode absorptie van $KH_2PO_4$ . . . . .	33
De infrarode absorptie van $KH_2PO_4$ . . . . .	33
Bereiding van kristallen door veramping . . . . .	33
Opvoeding van kristallen . . . . .	33
C. Overzicht van de $KH_2PO_4$ . . . . .	37
in het gebied van 1-5 $\mu$ . . . . .	37

AAN MIJN OUDERS

AAN MIJN VROUW

PROMOTOR: Prof. Dr J. A. A. KETELAAR

ANNA MARIANNA VAN DER

ANNA MARIANNA VAN DER



## INHOUD.

	Bladz.
HOOFDSTUK I. Inleiding . . . . .	1—10
HOOFDSTUK II. Bespreking van de apparatuur. . . . .	11
A. De spectroscopische uitrusting. . . . .	11
1. Stralingsbron . . . . .	11
2. Dispergerend systeem en ijking . . . . .	12
3. Detectie . . . . .	17
B. Apparaatje voor infrarood-absorptie- metingen bij lage temperatuur. . . . .	20
HOOFDSTUK III. Methoden van onderzoek voor het infra- rode spectrum van vaste stoffen. . . . .	23
HOOFDSTUK IV. Bereiding van de praeparaten. . . . .	28
A. 1. Het kweken van $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -kristallen . . . . .	28
2. Materiaal voor de reflectiemetingen . . . . .	34
3. Bereiding van laagjes door indamping . . . . .	34
4. De „poedermethode” . . . . .	35
B. Bereiding van de $\text{KD}_2\text{PO}_4$ -praeparaten . . . . .	36
HOOFDSTUK V. Experimentele resultaten. . . . .	40
A. Inleidende beschouwing . . . . .	40
B. De infrarode absorptie in het gebied van 1—5 $\mu$ . . . . .	41
Meetmethoden . . . . .	41
De infrarode absorptie van $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . . . . .	43
De infrarode absorptie van $\text{KD}_2\text{PO}_4$ . . . . .	45
Bandverplaatsing door deuteriumsubsti- tutie . . . . .	45
C. Discussie van de „OH”-absorptieband in het gebied van 1—4 $\mu$ . . . . .	47

HOOFDSTUK VI. De richtingsafhankelijkheid van de infrarode absorptie . . . . .	52
A. Inleiding . . . . .	52
B. Uitvoering van de meting . . . . .	54
C. Discussie . . . . .	55
HOOFDSTUK VII. Het infrarode spectrum van $\text{KH}_2\text{PO}_4$ in het gebied van $1.4 \mu$ tot $3.2 \mu$ bij $-195^\circ \text{C}$ . . . . .	58
A. Inleiding . . . . .	58
Opvatting van Slater over de spontane polarisatie van $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . . . . .	58
Opvatting van Bantle over de spontane polarisatie van $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . . . . .	59
B. Het absorptie-spectrum van $\text{KH}_2\text{PO}_4$ bij $-195^\circ$ ( $78^\circ \text{K}$ .) van $1.4 \mu$ tot $3.2 \mu$ . . . . .	61
C. Discussie . . . . .	65
HOOFDSTUK VIII. Het infrarode spectrum van $\text{KH}_2\text{PO}_4$ en $\text{KD}_2\text{PO}_4$ in het golflengtegebied van $6 \mu$ tot $14 \mu$ . . . . .	68
A. Inleiding . . . . .	68
B. Trillingstypen voor de puntsymmetrie $T_d$ , $C_{2v}$ en $C_2$ . . . . .	68
C. Opheffing van de ontarding . . . . .	70
D. Literatuur gegevens . . . . .	71
E. Eigen onderzoek en discussie . . . . .	72

## HOOFDSTUK I.

### Inleiding.

Terwijl de chemische analyse van een stof ons soort en aantal van de samenstellende atomen leert kennen, wordt hun ruimtelijke rangschikking in het bijzonder bij vaste stoffen gegeven door de Röntgenanalyse.

Bij deze bepaling van de ruimtelijke configuratie uit de buiging van Röntgenstralen is het echter vrijwel uitgesloten, met zekerheid conclusies te trekken over de rangschikking van de waterstofatomen door de omstandigheid, dat de waterstofatomen, daar ze slechts één enkel electron dragen, een gering verstrooiend vermogen bezitten.

Behalve bij verbindingen, die uitsluitend uit zeer lichte atomen bestaan, zoals lithiumhydride<sup>1)</sup>, is het zelfs bij zeer nauwkeurige onderzoeken niet mogelijk gebleken, de plaats van de waterstofatomen ondubbelzinnig vast te stellen (ultra-fourier analyse van Brill)<sup>2)</sup>.

Anderzijds is het reeds lang bekend, dat de verbindingen, die zich in de vloeistofoestand abnormaal gedragen, hetgeen ook wel als associatie wordt beschreven, gekarakteriseerd zijn door de aanwezigheid van de groepen  $\text{—OH}$  of  $\text{> NH}$ , terwijl ook het fluor-waterstofmolecuul  $\text{HF}$  als zodanig hierbij genoemd moet worden.

In deze gevallen, waarvan bijvoorbeeld water, alcoholen, zuren en aminen sprekende voorbeelden zijn, worden uit twee of meer moleculen bestaande complexen gevormd door middel van deze „actieve” groepen.

Voor deze verschijnselen is klaarblijkelijk in het bijzonder het waterstofatoom van de „actieve” groep verantwoordelijk, omdat

<sup>1)</sup> J. M. Bijvoet, Rec. trav. chim. 42, 859 (1923).

<sup>2)</sup> R. Brill c.s., Ann. Physik 34, 393 (1939).

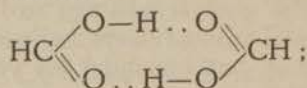
R. Brill c.s., Naturw. 27, 677 (1939).

immers ketonen en aethers zich normaal gedragen. Daarom hebben Latimer en Rodebush voor deze wisselwerking de naam „hydrogenbond” ingevoerd. Daar er hier evenwel geen sprake is van een bijzonder soort chemische binding, kan het hier bedoelde complex van verschijnselen juister worden samengevat onder de naam „waterstofbrug”.

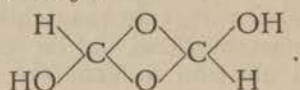
Aan enkele voorbeelden worde de betekenis van de waterstofbrug nader toegelicht.


Welhaast een klassiek geval is de associatie tot dubbel-moleculen, welke optreedt in de damp van de carbonzuren, bijvoorbeeld mierenzuur:  $2\text{HCOOH} \rightleftharpoons (\text{HCOOH})_2$ .

Voor dit dimeer vermoedden Latimer en Rodebush<sup>3)</sup> reeds de volgende structuur:




hoewel met behoud van de normale valenties slechts als structuur mogelijk zou zijn:



Laatstgenoemde structuur is echter wegens de daarin voorkomende  ring onwaarschijnlijk, omdat formaldehyde

(oxymethyleen =  $\text{CH}_2\text{O}$ ) zich wel tot tri- en tetra-oxymethyleen met een zes-, resp. achtring, doch niet tot een dimeer met de

structuur  laat polymeriseren.

De door Latimer en Rodebush vermoedde structuur is later door middel van electronendiffractie bevestigd<sup>4)</sup>. De groepering  $\text{—O—H} \cdots \text{O—}$  is hier de waterstofbrug, het dimeer heeft er dus twee.

Ook op het kookpunt van sommige anorganische en organische verbindingen heeft de aanwezigheid van waterstofbruggen tussen de vloeistofmoleculen een grote invloed. Door de vorming van waterstofbruggen ligt dan het kookpunt van een stof veel hoger dan men uit de ligging van de kookpunten bij andere

<sup>3)</sup> W. M. Latimer—W. H. Rodebush, J. A. C. S. 42, 1432 (1920).

<sup>4)</sup> L. Pauling—L. O. Brockway, Proc. Nat. Acad. Sci. 20, 336 (1934).  
J. Karle—L. O. Brockway, J. A. C. S. 66, 574 (1944).

overigens structureel nauwverwante verbindingen zou verwachten.

De volgende tabel doet dit duidelijk zien:

Stof	kookpunt in °K.	Stof	kookpunt in °K.
H <sub>2</sub> O	373	HF	293
H <sub>2</sub> S	212	HCl	188
H <sub>2</sub> Se	232	HBr	206
H <sub>2</sub> Te	272	HJ	238

In de reeks H<sub>2</sub>Te → H<sub>2</sub>Se → H<sub>2</sub>S daalt het kookpunt, zoals verwacht mag worden, wegens de afname van het moleculair gewicht en de daarmee gepaard gaande vermindering der Van der Waals-krachten.

Bij de beschouwde stoffen vormen namelijk de dispersiekrachten de voornaamste bijdrage tot de Van der Waals-krachten, terwijl de wisselwerking tussen de permanente dipolen slechts een geringe bijdrage levert<sup>5)</sup>.

Het verloop van de kookpunten der edelgassen doet dan voor water een kookpunt bij ongeveer 190° K verwachten, de „waterstofbruggen” tussen de water-moleculen in de vloeistof verhogen het kookpunt echter tot 373° K; de temperatuur van het kookpunt uitgedrukt in °K wordt dus bijna verdubbeld.

Bij de alcoholen treedt in de vloeistofphase eveneens associatie door waterstofbrugvorming op. Vergeleken met overigens structureel gelijkwaardige verbindingen zonder „actief” H-atoom zijn de kookpunten der alcoholen dan ook opvallend hoog:

Stof	kookpunt in °K	dipoolmoment x 10 <sup>-8</sup> e.s.e.
CH <sub>3</sub> OH	338	1.67
CH <sub>3</sub> F	195	1.81
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	351	1.70
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F	241	1.92
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	249	1.30
(n)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	370	1.66
(n)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> F	275	1.90
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	281	—

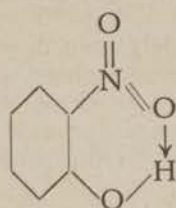
<sup>5)</sup> F. London, Z. f. Physik 63, 245 (1930).

In elke kolom is een alcohol met het overeenkomstige alkylfluoride en de isomere aether samengebracht. Hun dispersiekrachten en dipoolwisselwerking zijn onderling ongeveer gelijk en het hoge kookpunt van de alcoholen moet weer door waterstofbruggen veroorzaakt zijn.

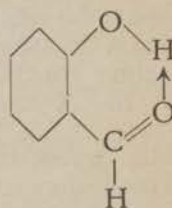
De tot dusver vermelde gevallen hadden betrekking op de vorming van een waterstofbrug tussen twee moleculen onderling, de z.g. intermoleculaire waterstofbrug.

Ook in één enkel molecuul kan echter, indien het op geschikte plaatsen de daartoe vereiste functionele groepen bevat, een waterstofbrug gevormd worden, die dan passend „intramoleculair” wordt genoemd.

Als voorbeeld daarvan noemen we ortho-nitrophenol en salicylaldehyd, waarin het waterstofatoom van de phenol-hydroxylgroep met een zuuratoom van de nitro-, resp. aldehyd-groep onder ringsluiting een waterstofbrug vormt. Men spreekt hier ook wel van „chelaat-vorming”:



o.Nitrophenol



Salicylaldehyd

Deze inwendige waterstofbrugvorming, die slechts bij de „ortho”-isomeren mogelijk is, bewerkt, dat het daardoor in beslag genomen „actieve” waterstofatoom van de OH-groep naar buiten toe niet meer associërend kan werken. Bij de overeenkomstige meta- en para-isomeren blijft het actieve waterstofatoom natuurlijk wel beschikbaar voor intermoleculaire brugvorming en veroorzaakt dus associatie.

Dit wordt wel zeer duidelijk weerspiegeld in de vluchtigheid van o-nitrophenol en salicylaldehyd, die beide in tegenstelling tot de meta- en para-isomeren met stoom overgedestilleerd kunnen worden.

Wat betreft de verklaringen, die er gegeven zijn over de aard van de wisselwerking, waarop de vorming van een waterstofbrug berust, zo ligt het niet in de bedoeling, hier de verschillende theorieën te memoreren. Er zij slechts vastgesteld, dat veron-

derstellingen, als tweewaardige waterstof, proton-resonantie en elektronen-resonantie alle niet steekhoudend gebleken zijn.

De waterstofbrug berust op een electrostatisch effect, doordat het als positief ion gebonden waterstofatoom met zijn lading  $+1$  een coördinatiegetal 2 vertoont, gebaseerd op de electrostatische aantrekking.

Dit is ook nog het geval, wanneer het waterstofatoom reeds door een slechts ten dele ionogene binding met een electro-negatief atoom (donator) is gebonden, zoals in de  $-OH$  en  $>NH$  groepen. Kenmerkend is het dan ook, dat de neiging tot vorming van waterstofbruggen toeneemt, naarmate de binding meer ionogeen van karakter wordt  $CH < NH < OH < FH$ , terwijl anderzijds uitsluitend de sterk electronegatieve atomen zoals stikstof, zuurstof en fluor als acceptor bij de brugvorming kunnen fungeren.

Een in wezen dezelfde verklaring heeft Van Arkel gegeven voor het bijzondere karakter van de wisselwerking van een  $OH$ -groep, toen hij wees op het belang, dat gehecht moest worden aan de externe ligging van de ladingsdipool in deze groep speciaal wat betreft zijn positieve pool<sup>6)</sup>.

Hoewel de waterstofbrug tot talrijke fysisch-chemische verschijnselen aanleiding kan geven, wordt de vorming van een waterstofbrug in het bijzonder direct aangetoond door middel van het infrarode absorptiespectrum.

Aldus vormt het onderzoek van dit spectrum een noodzakelijke aanvulling op het in de aanvang gereleveerde Röntgenonderzoek, omdat door het infrarood onderzoek juist de configuratie van de waterstofatomen nader wordt vastgelegd.

Het blijkt namelijk, dat de infrarode absorptieband, die beantwoordt aan de valentietrilling van het waterstofatoom ten opzichte van het zuurstofatoom in een  $OH$ -groep bij de brugvorming naar langere golflengte wordt verschoven.

De oorzaak van deze verschuiving, die dus correspondeert met een verlaging van de frequentie, is nu gelegen in de wisselwerking, die voor de waterstofbrug essentieel is. De electrostatische aantrekking tussen het waterstofatoom en het andere atoom van de brug ( $O-H \dots O$ ) werkt tegengesteld aan de normale aantrekking van het waterstofatoom door het donatoratoom, waaraan het direct was gebonden.

Hierdoor wordt de teruggrijvende kracht, die het waterstofatoom ondervindt bij zijn valentietrilling, in de waterstofbrug ( $O-H \dots O$ ) kleiner dan in het geval van de vrije hydroxylgroep

<sup>6)</sup> A. E. van Arkel, „La valence et l'electrostatique”, blz. 238.

(O-H), zodat de frequentie dus bij waterstofbrugvorming verlaagd zal worden. Deze frequentieverlaging uit zich als een verschuiving van de desbetreffende infra-rode absorptieband naar grotere golflengte.

Naarmate deze verplaatsing ( $\Delta\lambda$ ) groter is, blijkt de O-O afstand in de O-H...O groepering kleiner en de waterstofbrug-energie groter te zijn.

Stof	Golflengte van	Golflengte van	Verplaatsing $\Delta\lambda$ in $\mu$	Afstand	Energie in kcal/mol
	-O-H abs. band in $\mu$	-O-H...O- abs. band in $\mu$		OO in $\text{\AA}$ E zonder binding	
H <sub>2</sub> O (damp)	2.74	(ijs) 3.08	0.39	2.80 2.76	4,5
HCOOH (damp; monomeer)	2.80	(dimeer) 3.25	0.45	2.67	6,3 <sup>7)</sup>
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH <sup>8)</sup> adipinezuur (monomeer)	2.85	(kristallijn) 3.31	0.46	2.65	

Het meest „doorzichtige” geval is wel dat van mierenzuur, waarbij in de damp een associatie-evenwicht monomeer-dimeer optreedt. Bij zo hoge temperatuur (en lage druk), dat de damp zeker nagenoeg geheel monomeer is, verschijnt de absorptieband bij 2,80  $\mu$ , die karakteristiek is voor de -O-H valentietrilling. Bij lagere temperatuur, waarbij de damp bijna geheel uit dimeer bestaat, verdwijnt deze band en maakt plaats voor een sterke absorptieband bij 3,25  $\mu$ . Deze 3,25  $\mu$  band is toe te schrijven aan de door de vorming van een waterstofbrug gewijzigde -OH trilling.

Dat de besproken banden inderdaad aan de ongestoorde, respectievelijk gestoorde -OH trilling zijn toe te schrijven, werd door Hofstädter<sup>9)</sup> op fraaie wijze bevestigd door een infra-rood onderzoek aan deuterio-mierenzuur (HCOOD).

Voor de frequentie  $\nu$  van een harmonische oscillator geldt:

$\nu \propto \sqrt{\frac{f}{\mu}}$  bij de substitutie van isotopen (bijv. D. voor H) in een oscillator blijft  $f$  constant en verandert slechts de effectieve massa  $m$ , zodat ruwweg geldt

$$\nu_D : \nu_H \simeq \sqrt{1} : \sqrt{2} \quad \text{of} \quad \lambda_D \simeq \sqrt{2} \cdot \lambda_H.$$

<sup>7)</sup> R. C. Herman, J. Chem. Phys. 8, 252 (1940).

<sup>8)</sup> E. Schönmann, Helv. Phys. Acta 16, 352 (1942).

Mej. Dr. C. H. MacGillavry, Rec. trav. chim. 60, 605 (1941).

<sup>9)</sup> J. Chem. Phys. 6, 531 (1938).



Het monomere HCOOD vertoont een sterke band (-OD vibratie) bij  $3,76 \mu$ , terwijl voor het dimeer een sterke absorptieband ligt bij  $4,26 \mu$ . De banden op  $2,80 \mu$  en  $3,25 \mu$  ontbreken in spectrum van HCOOD. Dit en het feit, dat de beschouwde banden in het HCOOD een golflengte hebben, die, zoals bij overgang van H op D te verwachten was, ongeveer  $\sqrt{2}$  keer  $2,80 \mu$  en  $\sqrt{2}$  keer  $3,25 \mu$  bedraagt, bevestigen, dat we hier met de -OH en -OD trillingen te doen hebben.

Uit het zojuist besproken onderzoek aan mierenzuur blijkt wel duidelijk de betekenis van het infrarode spectrum voor onderzoekingen met betrekking tot de „waterstofbrug”.

Nu heeft het overgrote deel van de infraroodspectroscopische onderzoekingen over de „waterstofbrug” betrekking op dampen, vloeistoffen en oplossingen, terwijl slechts een enkel onderzoek aan vaste stoffen vermeld wordt. De experimentele moeilijkheden, die aan het infrarood onderzoek van vaste stoffen inhaerent zijn, zijn ongetwijfeld debet aan deze situatie.

Toch vormen bijvoorbeeld de anorganische zure zouten een belangwekkende groep van vaste stoffen, ook hier immers zullen waterstofbruggen in het kristalrooster kunnen optreden.

Bij de enkele zure zouten, waarvan tot nu toe röntgenografisch de structuur kon worden bepaald, duidt de aanwezigheid van „verkorte” O O afstanden op waterstofbruggen:

Stof	O O afstand in Å
O O	zonder binding 2.80
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$	2.60
$\text{NaHCO}_3$	2.55
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	2.54

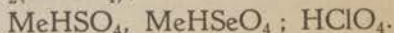
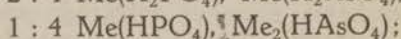
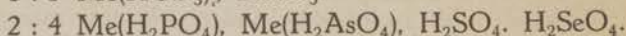
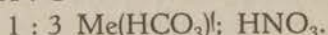
Bij  $\text{NaHCO}_3$  zijn in het rooster lange ketens van  $(\text{HCO}_3^-)_n$  aanwezig, die bestaan uit  $\text{CO}_3^{2-}$ -ionen, aaneengeschaakeld door O-H...O-bruggen. In de beide andere gevallen zijn de octaedrische  $\text{JO}_6^{5-}$ -groepen en de tetraedrische  $\text{PO}_4^{3-}$ -groepen door waterstofbruggen tot een driedimensionale rooster aaneengesmeed.

Tot dusver heeft men echter nog van geen dezer verbindingen het infrarode spectrum onderzocht, om zodoende meer directe kennis over de waterstofbruggen te verkrijgen.

De zure zouten vormen blijkbaar een groep van verbindingen, die, hoewel chemisch al lang bekend met betrekking tot hun structuur en wel in het bijzonder de waterstofbrugvorming, nog zeer onvolledig onderzocht is.

Nauw samenhangend met de structuur der zure zouten is die der zuren zelf. Immers, wanneer we uitgaan van de gedachte, dat de verhouding H:O hierbij de beslissende factor is, dan zullen we een structurele analogie verwachten tussen de telkens bij eenzelfde H:O verhouding vermelde zuren en zure zouten:

Verhouding H : O



In het bovenstaande beschouwen we vooral de zuurstofzuren en hun zure zouten. Tot de zure zouten in ruimere zin behoort natuurlijk ook een stof als kaliumbifluoride  $\text{KHF}_2$ . Ook daarin zijn waterstofbruggen te verwachten en infrarood-spectroscopisch ook aangetoond<sup>10)</sup>.

De hier besproken situatie maakt dus een algemeen onderzoek naar de „Hydrogenbond” in de vaste stof gewenst.

In het kader van bovenstaande beschouwingen werd besloten tot een onderzoek van het infrarode spectrum van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Om verschillende redenen viel onze keus op  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Eerstens is de structuur ervan goed bekend, terwijl de stof zonder kristalwater kristalliseert en tot grote kristallen kan worden gekweekt.

We betrokken ook  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  in ons onderzoek, zoals eerder besproken, de vervanging van waterstof door deuterium de identificatie van de waterstof-trillingen zekerder maakt.

Bovendien zijn beide stoffen belangwekkend door het feit, dat ze beneden resp.  $123^\circ \text{K}$  en  $213^\circ \text{K}$  „seignette”-electrisch zijn.

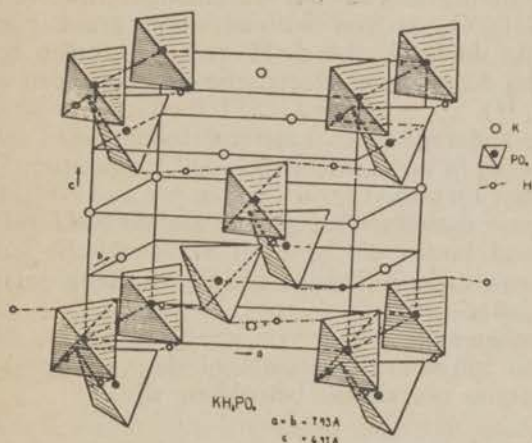
Over de structuur vermelden we het volgende. De elementaircel is lichaamsgecenterd, tetragonaal met ribben  $a = b = 7,43 \text{ \AA}$  en  $c = 6,97 \text{ \AA}$ . De cel bevat vier moleculen  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . De figuur geeft verder een beeld van de structuur\*).

De  $\text{PO}_4$ -groepen bestaan uit een P-atoom tetraedrisch omringd door 4 O-atomen op een afstand van  $1,56 \text{ \AA}$ . Van groot belang is het feit, dat de kortste afstand tussen twee O-atomen van aan elkander grenzende  $\text{PO}_4$ -groepen  $2,54 \text{ \AA}$  bedraagt, deze korte afstand O O wijst op de aanwezigheid van een waterstofbrug, terwijl ook uit symmetrie-overwegingen aan het H-atoom een plaats op de verbindinglijnen tussen zulke dichtbijéénliggende zuurstof-atomen moet worden toegekend.

<sup>10)</sup> J. A. A. Ketelaar, Rec. trav. chim. 60, 523 (1941).

\*) Ontleend aan Journ. of Chem. Physics 9, 17 (1941).

Deze waterstofbruggen maken een hoek van  $+4^\circ$  of  $-4^\circ$  met een vlak loodrecht op de c-as. Bij benadering kunnen we dus de waterstofbruggen als loodrecht op de c-as beschouwen.



Onder een „seignette-electrische” of „ferro-electrische” stof verstaat men een stof, waarin, evenals in seignettezout, in een bepaald temperatuurgebied spontane elektrische polarisatie optreedt. Hierbij stelt men zich voor, dat, in analogie met het ferro-magnetische geval, bij afkoeling onder de z.g. elektrische Curietemperatuur elementaire dipooltjes over kleine gebiedjes van het kristal door het inwendige elektrische veld spontaan tot verzadiging worden gepolariseerd. Daarmede hangt samen het optreden van elektrische hysteresis tussen het aangelegde uitwendige veld en de daardoor teweeggebrachte elektrische polarisatie.

In KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> vindt nu spontane polarisatie en wel in de richting van de c-as plaats bij afkoeling beneden 123,5° K. Tevens wordt dan in die richting de diëlectrische constante ( $\epsilon_c$ ) buitengewoon groot en stijgt in een temperatuurinterval van enkele graden van ongeveer 30 tot 32000 in het seignette-electrische gebied<sup>11)</sup>. Bij verdere afkoeling daalt  $\epsilon_c$  tussen 70° en 50° K weer tot rond 50.

De diëlectrische constante in de a-richting ( $\epsilon_a$ ) neemt van 48 bij kamertemperatuur langzaam toe tot 62 bij 123,5 K om daarna monotoon te dalen tot 10 bij 30° K.

<sup>11)</sup> G. Busch—E. Ganz, *Helv. Phys. Acta* 15, 505 (1942).

In tegenstelling tot  $\epsilon_e$  vertoont het verloop van  $\epsilon_a$  dus niets opvallends in het seignette-electrische gebied.

Nu vond Bantle uit diëlectrische en calorische metingen aan  $KD_2PO_4$ , dat voor deze stof de Curietemperatuur bij  $213^\circ K$  lag.

De verschuiving van  $90^\circ$  der Curietemperatuur vergeleken met die van  $KH_2PO_4$  is een buitengewoon groot isotopie-effect. Hieruit blijkt duidelijk, dat de H- resp. D-atomen een essentiële rol spelen bij de seignette-electrische eigenschappen van  $KH_2PO_4$  en  $KD_2PO_4$ <sup>12)</sup>.

Waar nu anderzijds het waterstofatoom, hetzij in een hydroxylgroep, hetzij in een „waterstofbrug”, karakteristieke absorptiebanden in het infrarood levert, zullen we van  $KH_2PO_4$  de infrarode absorptie meten in het gebied van de -OH valentie-grondtrilling, zowel boven als beneden de electriche Curietemperatuur, om na te gaan, welke invloed de spontane polarisatie op de absorptie heeft.

Seignettezout zelf is daarvoor minder geschikt, omdat slechts een deel van zijn waterstofatomen nl. die van het „kristalwater” bij de spontane polarisatie betrokken zijn.

---

<sup>12)</sup> W. Bantle, *Helv. Phys. Acta* 15, 318 (1942).

## HOOFDSTUK II.

### Bespreking van de apparatuur.

Eerst wordt de door ons gebruikte infrarood-monochromator met toebehoren besproken en daarna het apparaatje, waarmede we infrarood-absorptiemetingen bij lage temperatuur en reflectie-metingen hebben uitgevoerd.

Zoals bekend, strekt het infrarood electromagnetische spectrum zich uit van af de langgolvlige grens van het zichtbare spectrum tot aan het gebied van de ultrakorte radiogolven, dat wil dus zeggen het golflengte-gebied van ongeveer  $7500\text{Å}^\circ$  tot  $3.500000\text{Å}^\circ$  of van  $0,75\text{ }\mu$  tot  $350\text{ }\mu$ .

Als eenheid van golflengte is in dit gebied de micron of  $\mu$  gebruikelijk ( $1\text{ }\mu = 10.000\text{ Å}^\circ = 10^{-4}\text{ cm}$ ).

A. Bij elke spectroscopische uitrusting onderscheiden we achtereenvolgens een stralingsbron, een dispergerend systeem, de detectie en tenslotte hulpmiddelen om de te onderzoeken stof in de stralengang te brengen.

We zullen deze onderdelen nader bespreken, waarbij we in het bijzonder de aandacht op de verschillpunten met de spectroscopie in het zichtbare zullen vestigen.

#### 1. *Stralingsbron.*

Als stralingsbron voor het nabije infrarood tot circa  $2,6\text{ }\mu$  gebruikten we een wolframspiraal gloeilamp van  $12\text{ V}$  en  $8\text{ A}$ . Tijdens de metingen moet de straling van de lamp zo constant mogelijk worden gehouden, daarom werd de lamp gevoed uit een grote accubatterij, terwijl de stroomsterkte en spanning aan de lamp regelmatig gecontroleerd werden.

Vanaf  $2,6\text{ }\mu$  wordt een gloeilamp als stralingsbron ongeschikt. De glazen ballon absorbeert namelijk met toenemende golflengte steeds sterker en vanaf circa  $6\text{ }\mu$  alle straling. Een stralingsbron,

waarvan het gloeilichaam vrij in de lucht functionneert, mist het besproken bezwaar. Tot dit type behoren de reeds lang in infrarood-spectroscopie gebruikte Nernststift en de sinds enkele jaren ingevoerde Globarbrander.

De „Globar” is een staafvormig gloeilichaam van carborundum, terwijl de „Nernststift” een uit 85% zirkoon-dioxyde en 15% yttriumoxyde samengebakken gloeilichaam heeft. Na voorverwarming geleidt de Nernststift de stroom door ionengeleiding. De Nernststift gedraagt zich practisch als een zwarte straler met het emissiemaximum bij ongeveer  $1,6 \mu$ .

Omdat in de uitgezonden straling de kortgolvlige verre overweegt en deze straling bovendien in den monochromator het sterkst verstrooid wordt, wordt bij metingen vanaf  $6 \mu$  de straling onderbroken met een glazen scherm. De stroostraling of valse straling gaat bijna onveranderd door, maar de langgolvlige straling wordt door zo'n scherm volkomen geabsorbeerd. Nemen we het glazen scherm weg, dan wordt de waargenomen intensiteitsverandering uitsluitend veroorzaakt door de langgolvlige straling, die we willen meten.

Uit onze metingen bleek, dat bij  $10 \mu$  de stroostraling ongeveer 1% van het totaal bedroeg.

Door vorm en afmeting, n.l.  $25 \times 4$  mm, is de Nernststift heel geschikt af te beelden op de intreespleet van den monochromator. Aanvankelijk gebruikten we Nernststiften voor gelijkstroom bij 95 Volt en 1 Ampère, zoals er voor aangegeven is. Bij deze belasting branden ze echter binnen de 70 uur door. Daarom gebruikten we later een Nernststift van 95 volt en 1,5 amp., onder opoffering van intensiteit, onderbelast op circa 0,8 amp., waarbij de levensduur reeds meer dan 400 uur bedraagt.

## 2. *Dispergerend systeem.*

In het gebied van  $1 \mu$  tot  $25 \mu$  wordt slechts bij uitzondering een rooster-spectrograaf gebruikt, voornamelijk bij het onderzoek van de rotatiefijnstructuur van het rotatie-vibratie-spectrum van stoffen in gas of dampstoestand. Bij vloeistoffen en vaste stoffen treedt geen rotatiefijnstructuur op, er kan dus met een kleiner oplossend vermogen worden volstaan en de lichtsterker prisma-dispersie verdient dan de voorkeur.

Het oplossend vermogen wordt hierbij niet begrensd door prisma en verdere optiek. De in vergelijking met een fotografische plaat ongevoelige detectie door middel van thermoelement en galvanometer dwingt soms tot het gebruik van wijde spleten, zodat daardoor het oplossend vermogen wordt bepaald.

Een kwartsprisma absorbeert alle straling langer dan  $3,5 \mu$ ,

voor langere golflengte zijn dan ook prisma's van ander materiaal in gebruik, lithiumfluoride tot  $5 \mu$ , calciumfluoride tot  $9 \mu$ , natriumchloride tot  $15 \mu$  en kaliumbromide tot  $25 \mu$ .

Elk dezer materialen heeft zijn grootste dispersie kort voor het optreden van zijn eigen absorptie. Principieel is het dus het beste, kwarts te gebruiken tot  $3,5 \mu$ , dan lithiumfluoride tot  $5 \mu$ , enz. Wij beschikten over een kwartsprisma en een steenzout prisma. Dit is uit oogpunt van dispersie en toegankelijk golflengte-gebied een goede combinatie.

Wegens gering aantal transparante materialen is het onmogelijk, achromatische lenzen te construeren voor gebruik in het gehele infrarood. Daar spiegels achromatisch zijn en metalen alle infrarode straling voor meer dan 90 % reflecteren, is infrarood-optiek steeds spiegeloptiek. Natuurlijk worden tegen atmosferische invloeden bestandige metalen als aluminium of goud gebruikt.

Tenslotte een opmerking over het verschil tussen een spectrograaf en een monochromator.

In een spectrograaf wordt door een vaststaand prisma het spectrum over een fotografische plaat uitgespreid, doch in een monochromator wordt door draaiing van een prisma met Wadsworth-spiegel het achtereenvolgens gehele spectrum langs een vaststaande uittreespleet getrokken, zodat straling van een nauw golflengte-gebiedje uittreedt en bijvoorbeeld met een thermo-element waargenomen wordt.

Wij gebruikten een infrarood monochromator (F6), fabrikaat Kipp en Zonen. Deze is van het Wadsworth-type.

In fig. 1 is de stralengang in den monochromator geschetst. De intreespleet I en uittreespleet U bevinden zich respectievelijk in het brandpunt van de parabolische spiegels A en B.

Spiegel A werpt de door I invallende straling als een evenwijdige bundel op het prisma. Hierin wordt de straling, al naar de golflengte, verschillend gebroken en treedt als evenwijdige bundel van een met de golflengte verschillende richting uit. De vlakke spiegel W werpt de straling nu op B, die in zijn brandvlak hiervan een spectrum vormt.

De prisma-spiegel-combinatie van Wadsworth bewerkt, dat de straling, van welke golflengte ook, die op de uittreespleet valt, het prisma in minimum deviatie heeft doorlopen, mits men gezorgd heeft, dat dit voor één golflengte, bijvoorbeeld de Na-D lijn het geval is. Dit is van belang, omdat juist voor het geval van minimum deviatie de deviatie uit brekende hoek en brekingsindex van het prisma eenvoudig te berekenen is. Bovendien is bij minimum deviatie het oplossend vermogen het grootst.

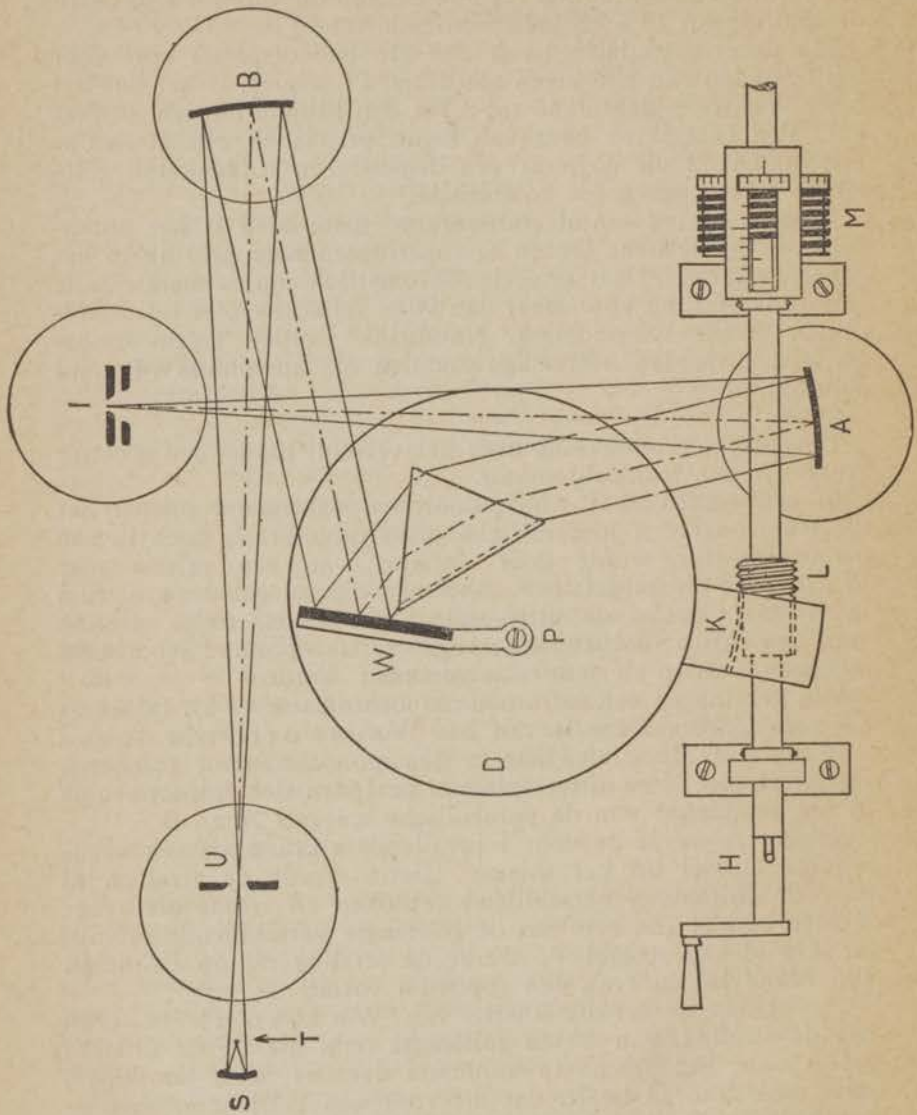


Fig. 1.



De werking van de spiegel-prisma-combinatie van Wadsworth bespreken we aan de hand van fig. 2.

Wanneer we bij vaste richting van den invallenden bundel  $i$  het prisma met de spiegel  $W$  om  $P$  draaijen, dan verandert met de hoek van inval ook de hoek van minimum deviatie  $d$  en daarmee de golflengte van de in minimum deviatie doorgaande straling.

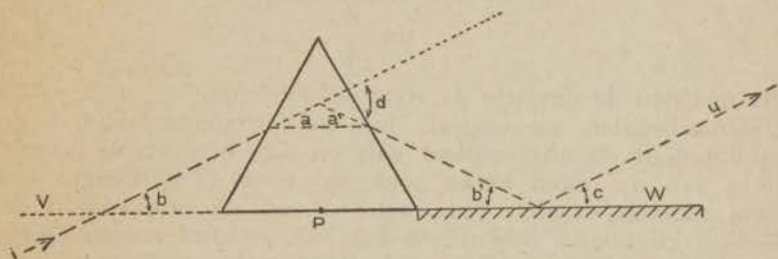


Fig. 2.

Door middel van de spiegel  $W$  houdt de straling, die in minimum van deviatie het prisma doorloopt na spiegeling op  $W$  de vaste richting  $u$ . Immers  $\angle a = \angle a'$ , dus ook  $\angle b = \angle b'$ ; ook is  $\angle b' = \angle c$ . De intredende straal  $i$  en de uitredende  $u$  maken met de lijn  $VW$  gelijke hoeken,  $\angle b (= \angle b') = \angle c$ , en zijn dus evenwijdig ongeacht de grootte van  $\angle b$ .

Wanneer we prisma met spiegel om  $P$  draaijen, dan blijft  $u$  evenwijdig aan  $i$ . Wadsworth toonde bovendien aan, dat ook de plaats van  $u$  niet verandert.

Iedere gewenste constante hoek tussen  $i$  en  $u$  verkrijgen we, door de hoek tussen het symmetrievlak van het prisma en de spiegel te veranderen, mits hun snijlijn draaiingsas van de prisma-spiegel-combinatie blijft. ( $P$  in fig. 1).

Na deze bespreking van het Wadsworth-principe komen we op het gebruik van de monochromator terug.

Door middel van handle  $H$  (fig. 1) en wormoverbrenging ( $K-L$ ) kunnen we de prismatafel ( $D$ ) draaijen. De positie ervan lezen we op de meettrommel  $M$  in hoekmaat tot op  $5''$  nauwkeurig af.

Om uit een afgelezen trommelstand de golflengte te kunnen leren kennen, moesten we van onze monochromator eerst het verband tussen trommelstand en golflengte berekenen.

*Berekening:* Daartoe bepaalden we eerst de brekende hoek  $A$  van de prisma's met de reflectiegoniometer en vonden

voor het *kwartsprisma* de waarde  $65^{\circ}59'00''$  en voor  
het *steenzoutprisma* de waarde  $72^{\circ}22'15''$ .

De brekingsindices  $n_\lambda$  van kwarts en steenzout voor een groot aantal golflengten, gemeten door Paschen en Rubens, ontleenden we aan tabellen in de monografie "Das Ultrarote Spektrum" van Schaefer und Matossi.

De bekende formule voor minimumdeviatie:

$$n_\lambda = \frac{\sin \frac{1}{2} (d_\lambda + A)}{\sin \frac{A}{2}}$$

geeft ons dan de deviatie  $d_\lambda$  voor de golflengte  $\lambda$ .

Daarna bepalen we visueel, bij welke trommelafstand de  $N_{AD}$ -lijn door de uittreespleet valt en dan berekenen we met behulp van  $d_\lambda$ , over welke hoek we voor de golflengte het prisma moeten draaien ten opzichte van de positie van de  $N_{AD}$ -lijn. Hiermede vinden we dus het verband tussen trommelstand en golflengte. De berekening werd aan de golflengte van enkele bekende banden getoetst, waarbij het hier weergegeven resultaat werd verkregen:

#### Kwartsprisma:

Stof	gevonden golflente in $\mu$	in de literatuur vermelde waarde in $\mu$	auteur
Water	1,453	1,453	R. Suhrman, F. Breyer, Z. Phys. Chem. B 20, 22 (1933).
Benzeen	2,442	2,44	J. W. Ellis, Phys. Rev. 22, 200, 1923.
		2,45	J. F. Daugherty, Phys. Rev. 34, 1549, 1926.
Kooldioxyde	2,676	2,677	E. F. Barker, Astrophys. Journal 55, 391, 1922.
	2,688	2,698	
	2,744	2,753	
	2,763	2,776	

#### Steenzoutprisma:

Kooldioxyde	4,249	4,255	Plyler, Phys. Rev. 53, 246, 1938.
Tetrachloor- koolstof	10,14	10,18	C. Schaefer—R. Kern, Z. Physik 78, 609, 1932.

Dit resultaat doet zien, dat de door ons gevonden golflengte-waarden goed met de in de literatuur vermelde waarden overeenkomen en tot op circa  $4\%$  nauwkeurig mogen worden geacht, dwz., in het kwartsgebied tot op  $0,015 \mu$  en in het steenzoutgebied tot op  $0,04 \mu$ .

Hierbij zij opgemerkt, dat ook de betrouwbaarste in de literatuur vermelde golflengtewaarden voor eenzelfde absorptie-maximum onderlinge verschillen van dezelfde grootte-orde vertonen. Als voorbeeld geven we hier enkele van verschillende auteurs afkomstige golflengtewaarden voor absorptiemaxima van water (Z. Phys. Chem. **B 20**, 22 (1933)).

	$\mu$	$\mu$	$\mu$
Collins:	1,20	1,44	2,00
Ellis:	1,18 <sup>5</sup>	1,44	1,96
Dreisch:	1,21	1,47 <sup>5</sup>	1,97
Suhrmann:	1,20	1,45 <sup>3</sup>	1,95 <sup>7</sup>

Ook bij de reeds eerder vermelde waarden 2,44  $\mu$  en 2,45  $\mu$  voor een band van benzeen zien we een dergelijk verschil.

Voor een deel kunnen deze verschillen veroorzaakt zijn, doordat met verschillende dispersie werd gemeten.

Golflengte-*verschillen* gemeten tussen dicht bijeen liggende banden zullen iets nauwkeuriger zijn: zoals we bijv. aan het dubbele CO<sub>2</sub>-doublet rond 2,7  $\mu$  zien:

gemeten $\Delta \lambda$ :	0,022;	0,056;	0,019 $\mu$ .
literatuur $\Delta \lambda$ :	0,021;	0,055;	0,023 $\mu$ .

### 3. Detectie.

Voor het door ons beschouwde gebied komt de fotografische methode niet in aanmerking, omdat de gevoeligheidsgrens van infra-rood platen bij 1,2  $\mu$  ligt. Hetzelfde geldt van de foto-electrische methode. Slechts bolometer en thermo-element zijn te gebruiken. Daar bij ongeveer gelijke gevoeligheid de metaal-bolometer een veel omvangrijker hulpapparatuur vereist dan een thermo-element, wordt aan dit laatste meestal de voorkeur gegeven. Sinds kort worden ook bolometers, vervaardigd uit een halfgeleidend materiaal met hoge weerstands-temperatuur-coëfficiënt, toegepast; hoewel bijzonderheden hierover ontbreken, is bekend, dat ze belangrijk gevoeliger zijn dan de metaal-bolometers, terwijl hun grote weerstand bovendien electriche versterking gemakkelijk mogelijk maakt.

Wij gebruikten een door den Heer P. B. Braun geconstrueerd vacuum-thermo-element. Het thermo-koppel bestaat uit een draadje constantaan en een staafje van tellurium, gelegeerd met een weinig zilver. Op hun onderlinge soldeerplaats bevindt

zich als ontvangertje een reepje zilverfolie van  $3,5 \times 0,5$  mm, aan één kant gezwart met platinazwart. Een hol koperen spiegel (S) ( $f = 9$  mm) concentreert de straling op het ontvangertje (T, fig. 1).

Thermo-element en spiegel bevinden zich in een glazen huls, voorzien van een met piceine opgekit steenzoutvenster. Een glazen vat met absorptiekool was aan deze huls aangesmolten. Terwijl de absorptiekool op  $380^\circ$  C verhit werd, pompten we het geheel af aan de kwikpomp, waarna ook zonder gebruik van vloeibare lucht door middel van de absorptiekool een goed vacuum werd behouden.

Met behulp van een Hefnerkaars (naast een „zwarte straler” de enige standaard-stralingsbron, die ook de infrarode straling onbelemmerd emitteert) bepaalden en vergeleken we de gevoeligheid van ons thermo-element met die van de bij de monochromator geleverde Moll-lineaire thermozuïl. Hierbij verkregen we het volgende resultaat voor de gevoeligheid, uitgedrukt als de E.M.K. voor één erg/sec. en voor één erg/cm<sup>2</sup> sec.:

	Ontvanger- opp. in mm <sup>2</sup>	$10^{-7}$ V/erg. sec.	$10^{-7}$ V/erg. cm <sup>2</sup> sec <sup>1</sup>
Eigen thermoëlement			
niet vacuum	1,75	2,4	0,042
vacuum	1,75	12	0,21
Moll thermozuïl	20	0,375	0,075

De gevoeligheid weergegeven in kolom 3 geldt voor het geval, dat de straling *niet* op de ontvanger wordt geconcentreerd, kolom 2 daarentegen geeft de gevoeligheid in het geval van *volledige* concentratie van de straling op de ontvanger.

Het verschil in betekenis van de in kolom 2 en in kolom 3 aangegeven gevoeligheid willen we aan de hand van de praktijk toelichten.

Met de gevoeligheid in Volts.erg<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>.sec<sup>1</sup> hebben we te doen, wanneer we de thermo-elementen met hun ontvangertje, zonder spiegel of lens, in een energiestroom van een zeker aantal erg per cm<sup>2</sup> per seconde, dus bijvoorbeeld op een bepaalde afstand van een Hefnerkaars plaatsen. Wanneer nu, om de gedachte te bepalen, onder die omstandigheden de twee thermo-elementen een gelijke thermospanning geven, zijn die twee uitgedrukt in Volts.erg<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>.sec<sup>1</sup> even gevoelig. Is nu het oppervlak van het ontvangertje van het eerste thermo-element  $10 \times$  zo groot als dat van het tweede, dan vangt het eerste

per seconde uit eenzelfde energiestroom ook  $10 \times$  zoveel ergs energie op als het tweede. Bij een gelijk aantal per seconde opgevangen ergs zal het tweede thermo-element dus een  $10 \times$  grotere thermospanning leveren dan het eerste. In dit geval hebben we te maken met de gevoeligheid, uitgedrukt in  $\text{Volts} \cdot \text{erg}^{-1} \cdot \text{sec}^1$ .

Bij het gebruik van een thermo-element in een monochromator zal er natuurlijk naar gestreefd worden, alle uit-tredende energie op het ontvangertje te concentreren en hebben we dus in het bijzonder te maken met de gevoeligheid uitgedrukt in  $\text{Volts} \cdot \text{erg}^{-1} \cdot \text{sec}^1$ . We merken nog op, dat in principe een thermo-element met een zo klein mogelijk ontvangoppervlak, wegens de vermindering van stralingsverliezen, het gunstigst zou zijn, maar dat in de praktijk de minimum-grootte van het ontvangoppervlak bepaald wordt door de moeilijkheid, om de te meten straling volledig er op te concentreren.

We zien, dat de gevoeligheid van ons thermo-element door evacueren  $5 \times$  groter wordt, terwijl het zonder concentratie  $3 \times$  en met volledige concentratie  $32 \times$  gevoeliger zou moeten zijn dan de Moll-thermozuil. In de praktijk bleek bij gebruik in de monochromator ons thermo-element  $15 \times$  gevoeliger. Het blijkt dus, dat we geen volledige concentratie hadden bereikt, hetgeen we kunnen toeschrijven aan het feit, dat het ontvangertje niet de precies juiste (het gaat om onderdelen van een mm) afstand tot het spiegeltje had. De gevoeligheidswinst was voor ons doel groot genoeg en we zagen er van af, het ontvangertje nog gunstiger te plaatsen, wegens het grote risico van beschadiging van het thermo-element. De optredende thermospanningen werden of direct met een Zernicke galvanometer (lichtwijzer 175 cm) gemeten of met behulp van een thermo-relais volgens Moll-Burger versterkt.

Een nadeel van een "one junction" thermo-element is het nulpuntsverloop, veroorzaakt door temperatuurverandering van zijn omgeving. Wanneer we bedenken, dat bij een thermo-electrische coëfficiënt van  $300 \times 10^{-6}$  volt per  $^{\circ}\text{C}$  bij onze combinatie van thermo-element en galvanometer de juist waarneembare uitslag van 0,2 mm op de schaal overeenkomt met een temperatuurverandering van  $2 \times 10^{-5}$   $^{\circ}\text{C}$ , is de invloed van de omgeving begrijpelijk.

De storende invloed van het nulpuntsverloop tijdens de metingen werd geëlimineerd, door achtereenvolgens het nulpunt, de uitslag en opnieuw het nulpunt met gelijke tijdsintervallen van bijvoorbeeld 15 seconden waar te nemen en als nulpunt

op het moment van de uitslag het gemiddelde van de beide waargenomen nulpunten te nemen.

Op deze wijze werden de gemeten uitslagen tot op 0,4 mm reproduceerbaar.

B. *Apparaatje voor infrarood absorptiemetingen bij lage temperatuur.*

Dit bestaat (fig. 3) uit een dikwandig cilindrisch glazen vat (1), bovenaan voorzien van een brede glazen flens en beneden van een conisch naar binnen lopende rand. Hierop rust een eveneens gedeeltelijk conisch metalen blok (2). Er in is een cilindrische put (3) met vlakke bodem geboord, waarop een losse vlakke metalen spiegel (4) ligt.

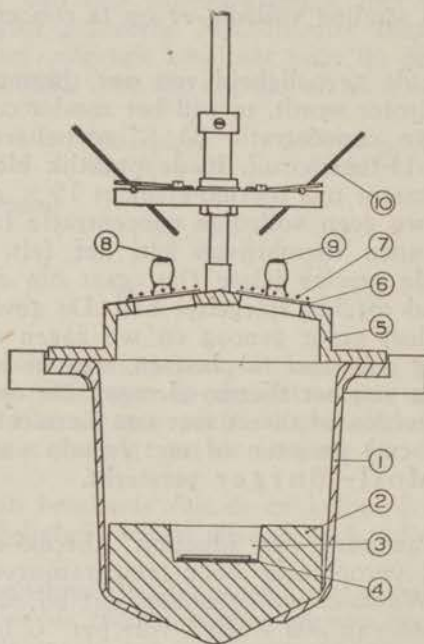


Fig. 3.

Hierop wordt het te onderzoeken kristalplaatje gelegd, waarna dit laatste met een dun rond microscoop-dekglasje wordt bedekt (0,20 mm dik), nog verzwaaard met een metalen ring. Bij de metingen in kwartsgebied d.i. tot ongeveer  $3,5\mu$  zijn dergelijke dunne dekglasjes voldoende transparant. Het doel ervan was tweeledig:

ten eerste: fixeren van het kristalplaatje zonder dat bij afkoeling spanningen en mogelijk breuk konden optreden;

ten tweede: werd er door voorkomen, dat na afloop van de meting bij het openen van het apparaat waterdamp op het kristalplaatje zelf zou condenseren, waardoor het voor verdere meting onbruikbaar zou worden wegens aantasting van het oppervlak.

Op de flens van (1) wordt luchtdicht sluitend aangeklemd het metalen deksel (5), waarop met piceine twee microscoopdekglasjes (c.q. steenzoutvensters) van  $22 \times 22$  mm gekit zijn als vensters (6). Daar bij de metingen bij lage temperatuur dit metalen deksel onder het dauwpunt afkoelt, is over de vensters een nichroomdraadje (7) zigzag gespannen, waardoor de vensters electrisch verwarmd worden. Zelfs onder de ongunstigste condities bleven de vensters geheel droog. Deze voorzorg is nodig, omdat water zelf ook zeer sterke absorptiebanden vertoont en zodoende de metingen zou storen.

Boven elk venster bevindt zich rechthoekig een vlak metalen spiegeltje (10) om een horizontaal asje draaibaar, tezamen bevestigd in H-vormig pertinax raampje. Dit raampje kan nog om een verticale as gedraaid en op of neer geschoven worden.

Door de slechte warmtegeleiding van het pertinax raampje koelden de spiegeltjes niet af ondanks de afkoeling van het metalen deksel en was verwarming van de spiegeltjes overbodig.

De stralengang van Nernststift tot intreespleet van de monochromator werd nu als volgt ingericht: Door een kwartslens en één van de vlakke spiegels (10) wordt de Nernststift afgebeeld op het praeparaat, door de vlakke spiegel er onder wordt de straling weer door het praeparaat heen geworpen op de tweede spiegel (10), die de straling op een tweede kwartslens reflecteert; deze lens vormt vervolgens een beeld van de Nernststift, op de intreespleet van de monochromator. De toch al geringe warmtestraling van het verwarmingsdraadje op de vensters stoort niet, daar dit in tegenstelling tot de Nernststift niet op de intreespleet wordt afgebeeld.

#### *Voorbereiding van een meting bij lage temperatuur.*

De afkoeling van de metalen conus met praeparaat geschiedt door middel van een Dewar-vat, gevuld met vloeibare stikstof, dat snel aangebracht, versteld en verwijderd kan worden.

De atmosfeer in de glazen-houder moet volkomen droog zijn, daar eventuele waterdamp zich tijdens het afkoelen op het metalen blok en het praeparaat zou afzetten. Daarom wordt

voor het afkoelen door een buis (8) droge stikstof ingeleid, die evenals de eerst aanwezige lucht, slechts beneden tussen metalen en glazen conus kan ontwijken; de droge stikstof werd eenvoudig verkregen door langzame verdamping van stikstof in een Dewar-vat.

Nadat aldus alle waterdamp verdreven is, wordt de metalen conus geleidelijk verder met de vloeibare stikstof in contact gebracht tot tenslotte het stikstofniveau buitenom ongeveer één centimeter boven het bovenzvlak van het metaalblok staat. Nu wordt via de buis (9) snel even stikstof afgezogen; de vloeibare stikstof stroomt binnen en vult de boring met het praeparaat. Na enkele minuten staat een laagje vloeibare stikstof helder en rustig boven het praeparaat, dat nu dus dezelfde temperatuur heeft als de stikstof en laag genoeg voor onze metingen.

We gebruikten het beschreven apparaat na wegnemen der glazen vensters, bij gewone temperatuur ook voor reflexie-metingen in het steenzout-gebied.



### HOOFDSTUK III.

#### Methoden van onderzoek voor het infrarood spectrum van vaste stoffen.

We behandelen eerst de meting van het absorptiespectrum, daarna het reflectie-spectrum.

Bij absorptie van straling door een medium geldt algemeen voor het percentage doorgelaten straling van een golflengte  $\lambda$

(transmissie) de betrekking:  $T_\lambda = \frac{I_\lambda}{I_{0\lambda}} \times 100 = 10^{-a \cdot d} \times 100$   
(wet van Lambert).

Hierin is:  $I_\lambda$  de doorgelaten intensiteit,  $I_{0\lambda}$  de opvallende intensiteit (gecorrigeerd voor reflexieverliezen),  $d$  de dikte van de absorberende laag in cm en  $a$  de extinctiecoëfficiënt voor de golflengte  $\lambda$ . In het geval van oplossingen of vloeistofmengsels is  $a$  slechts constant, wanneer de samenstelling van de absorberende laag constant wordt gehouden.

Het is duidelijk, dat bij grote absorptie d.w.z. kleine waarde van  $T_\lambda$ , de onnauwkeurigheid van  $T_\lambda$  hoofdzakelijk bepaald wordt door de nauwkeurigheid, waarmee we  $I_\lambda$  kunnen meten. Daar, zoals we bespraken, de galvanometeruitslag tot op 0,4 mm nauwkeurig is, moet, indien  $T_\lambda$  tot op 2% nauwkeurig moet zijn,  $I_\lambda$  gemeten als galvanometeruitslag minstens 2 cm bedragen. Nu is in de praktijk  $I_{0\lambda}$  hoogstens 30 cm, zodat de kleinste transmissie, die we nog met dezelfde nauwkeurigheid kunnen bepalen, rond 7% bedraagt. De extinctie-coëfficiënt  $a$  van een stof kan met de golflengte sterk variëren. Aangezien  $T_\lambda$  exponentieel van  $a$  afhangt, moeten we, om een meetbare transmissie te behouden, een zelfde stof al naar de golflengte bij zeer verschillende dikte van de absorberende laag meten.

Als markant voorbeeld geven we hier enkele bijzonderheden over water naar metingen van Suhrman-Breyer en Asch-

kinass<sup>1)</sup>, waaruit de variatie van  $a$  en de bruikbare dikte duidelijk blijkt:

water

golflengte in $\mu$ :	0,98	1,20	1,45	1,96	3,0	6,1
$\alpha$ :	0,19	0,52	12,5	47	1190	1150
laagdikte in cm d:	1,0	1,0	0,1	0,01	0,001	0,001

Terwijl men nu bij vloeistoffen en gassen door middel van een cuvet gemakkelijk een geschikte laagdikte kan verkrijgen, is het onderzoek van stoffen in vaste toestand minder eenvoudig. Voor het onderzoek van vaste stoffen bestaan de volgende mogelijkheden:

- vervaardiging van een plaatje uit een éénkristal,
- uitkristalliseren van de stof uit oplossing op een geschikte drager door verdamping van het oplosmiddel,
- smelten van de stof op een drager en tot een dunne laag laten stollen,
- opdampen in hoogvacuum<sup>2)</sup>
- de stof als uiterst fijn poeder tussen steenzoutplaatjes onderzoeken.<sup>3)</sup>

Slechts zelden zullen al deze methoden op een enkele stof kunnen worden toegepast. We zullen de vermelde methoden nader bespreken en zien, welke voor de door ons te onderzoeken stoffen ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ) in aanmerking komen.

a. Hiertoe moet de stof in voldoende grote foutloze kristallen verkregen worden. Vervolgens moeten daaruit dunne plaatjes worden gemaakt. Ongetwijfeld is deze methode de beste, omdat het materiaal homogeen is en overal een gelijke goed gedefinieerde dikte heeft, terwijl door goed polijsten van het oppervlak geen intensiteitsverlies door verstrooiing der straling optreedt.

Deze methode is dan ook de enige, die bij vaste stoffen betrouwbare waarden voor de extinctiecoëfficiënt levert. Ook is het een groot voordeel, dat bij deze methode plaatjes volgens een bepaalde oriëntatie ten opzichte van de asrichtingen kunnen worden genomen, hetgeen juist voor kristallen van belang is. Waar het soms onmogelijk is, grote kristallen te verkrijgen of

1) R. Suhrman en F. Breyer, Zeitschr. Phys. Chem. B 20, 17 (1933).

E. Aschkinass, Wiedemanns Ann. 55, 401 (1895).

2) E. Schönmann, Helv. Phys. Acta 16, 346 (1943).

3) A. M. Taylor, Trans. Faraday Soc. 25, 856 (1929).

J. Lecomte, Cahiers de Physique No. 17, Nov. 1943.

daaruit voldoende dunne plaatjes te vervaardigen, moet men ter aanvulling tot één of meer van de andere methoden overgaan.

Daar  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tot goed ontwikkelde kristallen gekweekt kan worden, pasten we voor een deel van het onderzoek de juist besproken methode toe. Het kweken van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -kristallen en de bewerking ervan bespreken we aanstonds.

b. De drager, waarop zich een laagje van de stof uit de oplossing afzet, moet natuurlijk van infrarood-doorlatend materiaal zijn. Bij voorkeur zouden we steenzoutplaatjes gebruiken, omdat die tot  $15 \mu$  transparant zijn. Voor ons onderzoek moeten we echter ander materiaal gebruiken, daar we  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  slechts uit waterige oplossing kunnen uitkristalliseren en het steenzoutoppervlak daarbij aangetast wordt. Als volgend materiaal komt fluoriet, dat tot  $9,5 \mu$  transparant en in water onoplosbaar is, in aanmerking; dit hadden we echter niet tot onze beschikking. We gebruikten daarom microscoopdekglasjes ( $0,2 \text{ mm}$  dik), die tot ongeveer  $5 \mu$  bruikbaar bleken. Met behulp van deze methode werden vrij homogene en reeds voor het zichtbare licht behoorlijk transparante laagjes van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  verkregen, die veel geringere dikte hadden dan met het slijpen van plaatjes bereikt kan worden. Met methode b werd het gebied van  $3\text{--}5 \mu$  voor meting toegankelijk.

c en d. Deze methoden zijn slechts te gebruiken, indien de stof zonder ontleding op een drager gesmolten of in hoogvacuum opgedampt kan worden. We konden deze methoden niet gebruiken, omdat  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bij het smelten langzaam ontleedt onder afsplitsing van water tot  $\text{KPO}_3$  en in gesmolten toestand bovendien het dragermateriaal aantast. Ook sublimeren in hoogvacuum is niet mogelijk wegens ontleding, n.l. afsplitsing van water.

e. Poeder-methode: deze methode wordt o.m. door Taylor vermeld, doch wordt eerst door Lecomte en medewerkers<sup>3)</sup> sinds enkele jaren systematisch toegepast. Haar toepassing is echter beperkt tot het golflengtegebied vanaf ongeveer  $6 \mu$  en langer. De mogelijkheid om poederlaagjes te gebruiken, berust op het feit, dat bij een deeltjes-grootte vergelijkbaar met, doch liefst kleiner dan de kleinste gebruikte golflengte met toenemende golflengte, de verstrooiing van de invallende straling afneemt. Het poeder wordt dus als het ware, wanneer de korrels uit niet absorberend materiaal bestaan, bij toenemende golflengte steeds doorzichtiger.

Voor de intensiteit van het, bij doorgang van straling met de golflengte  $\lambda$ , door een laag doorzichtige deeltjes verstrooide licht,

<sup>3)</sup> Zie blz. 24.

geldt, naar Raleigh bewees, de betrekking: verstrooide straling =  $\frac{\text{Const.}}{\lambda^4}$  mits de deeltjes klein zijn ten opzichte van de golflengte. Experimenteel blijkt deze betrekking voor de verstrooiing van zichtbaar licht ( $0,4\mu-0,8\mu$ ) geldig, mits de deeltjes-grootte kleiner dan  $0,1\mu$  blijft. Voor grotere deeltjes, verhouding van golflengte tot diameter kleiner dan 4 en groter dan 0,8, neemt de verstrooide straling nog wel toe, met afnemende golflengte, maar deze toename is kleiner dan met de wet van Raleigh overeenkomt en blijft daar met afnemende golflengte steeds sterker bij achter. Tenslotte wordt de verstrooiing voor zichtbaar licht ( $\lambda 0,5890\mu$ ) maximaal bij een deeltjes-grootte van  $0,8\mu$ , om, wanneer deeltjes nog groter worden ten opzichte van de golflengte, weer langzaam af te nemen<sup>4</sup>).

Uit het bovenstaande wordt het begrijpelijk, dat het mogelijk is, met behulp van een laagje kristalpoeder, infrarode absorptiemetingen te verrichten in het golflengtegebied van  $7-14\mu$ , mits de meeste korrels ongeveer  $2\mu$  of kleiner zijn.

De poedermethode bleek de enige methode te zijn, waarmee we in het golflengtegebied van  $7-14\mu$  het absorptiespectrum van  $\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{KD}_2\text{PO}_4$  konden onderzoeken. Elders zullen we de praktische uitvoering van deze methode nader beschrijven.

Zoals gezegd, hebben de dusver besproken methoden betrekking op het onderzoek van het infrarode absorptiespectrum der vaste stof, waarbij het, naar we zagen, van groot belang is, een geschikte laagdikte te verkrijgen.

Voor het onderzoek van het reflectie-spectrum vervalt de moeilijkheid van een geschikte laagdikte en is het slechts van belang, voldoende grote en goedgepolijste kristalvlakken ter beschikking te hebben. Ook bij de reflectiemetingen hebben we dus de mogelijkheid om de reflectie aan vlakken met een bepaalde oriëntatie ten opzichte van de kristal-assen te meten.

Volledigheidshalve geven we hier de formule voor het reflectievermogen: geldig, indien de straling loodrecht op het reflecterende oppervlak valt:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

<sup>4</sup>) H. Bechheld en F. Hebler, Kolloid Z. 31, 70, 1922.

waarin  $R$  = reflectievermogen =  

$$\frac{\text{Intensiteit v. d. gerefl. straling}}{\text{Intensiteit v. d. opvallende straling}};$$
  
 $n$  = brekingsindex;  
 $k$  = absorptiecoëfficiënt.

Deze is als volgt gedefinieerd:

$$k = \frac{2.4303}{4\pi} \cdot \alpha \cdot \lambda,$$

waarin  $\alpha$  = extinctiecoëfficiënt,  
 $\lambda$  = golflengte (2,4303 factor voor overgang op natuurlijke logaritmen).

Naar aanleiding van de reflectieformule merken we nog het volgende op: Eerstens is de reflectie onafhankelijk van de laagdikte. Vervolgens blijkt, dat voor geringe absorptie ( $\alpha$  klein) ook  $k$  klein wordt en de betrekking vereenvoudigd mag worden tot  $R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ , de bekende relatie voor de reflectie van niet absorberende media. Tenslotte merken we op, dat het reflectie-maximum bij een andere (iets langere) golflengte  $\lambda_R$  ligt dan het absorptiemaximum, immers, juist in de nabijheid van een eigen frequentie (frequentie v.h. absorptiemaximum) treedt anomale dispersie en daarmee een zo grote variatie van  $n$  op, dat deze naast  $k(\propto \alpha)$  merkbaar de plaats van het reflectie-maximum beïnvloedt.

Voor het verband tussen de golflengte ( $\lambda_R$ ) van het reflectie-maximum en die van het absorptiemaximum ( $\lambda_A$ ) leidde Havelock<sup>5)</sup> de volgende betrekking af:

$$\frac{1}{\lambda_R^2} = \frac{1}{\lambda_A^2} + \frac{e}{4\pi^2 c^2 (6n_0^2 - 2)}$$

(in deze formule is  $e = \frac{4\pi N p c^2}{m}$ ,  $N$  = aantal moleculen/cm<sup>3</sup>;  
 $p$  = aantal oscillatoren per molecuul;  $m$  = effectieve massa van een oscillator;  $n_0$  = brekingsindex voor zover afkomstig uit bijdragen van andere frequenties).

Het belang van de formule van Havelock is, dat ze ons leert, dat  $\lambda_R < \lambda_A$ . Een reflectiemaximum ligt dus bij een golflengte, die iets kleiner is dan die van het bijbehorende absorptiemaximum.

Dit is van betekenis met het oog op de interpretatie van de absorptie en reflectiespectra.

<sup>5)</sup> T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. London, A 36, 1912.

## HOOFDSTUK IV.

### Bereiding van de praeparaten.

In het eerste deel van dit hoofdstuk wordt eerst besproken, hoe enkele kristallen van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  werden verkregen en de vervaardiging van slijpplaatjes daaruit, vervolgens de wijze waarop op de microscoop-dekglasjes door indampen van de waterige oplossing uiterst dunne laagjes van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  werden gevormd. Daarna bespreken we nog hoe we fijne poederlaagjes geschikt voor de „Poedermethode” verkregen.

Het tweede deel handelt over de bereiding van de  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ -praeparaten.

#### A. Bereiding van de $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -praeparaten.

##### 1. Het kweken van $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -kristallen.

Reeds Staudenmeyer<sup>1)</sup> constateerde, dat  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  uit zuiver waterige oplossing in volgens de C-as (tetragonale as) naaldvormig uitgegroeide, inwendig troebele kristallen uitkristalliseert, doch, dat, naarmate de oplossing een groter overmaat KOH bevat, korter en dikker, door tetragonale pyramides begrensde prismatische kristallen ontstaan. Inderdaad verkregen we door langzame afkoeling van een bij 70° C. verzadigde oplossing van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pro anal. van Schering en Kahlbaum) in zuiver water naaldvormige kristallen, die, zowel door hun inwendige troebeling, als door hun geringe dikte, voor ons doel onbruikbaar waren. We gingen toen tot oplossingen van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  met een geringe overmaat KOH in water over.

De uitgangsooplossing verkregen we door titratie van een 50-procentige oplossing van  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (chemisch zuiver) in water met geconcentreerde KOH (pro analyse)-oplossing op broomphenolblauw als indicator<sup>2)</sup> (omslag interval 3,0—4,6).

<sup>1)</sup> L. Staudenmeyer, Z. anorg. Chem. 5, 385, 1894.

<sup>2)</sup> A. Simon—G. Schulze, Z. anorg. u. allg. Chemie 242, 329, 1939.

Daar de oplossing uiteindelijk voor het kweken van kristallen moest worden gebruikt, voegden we de indicator niet aan de oplossing zelf toe, maar volgden we het verloop van de titratie, door telkens ongeveer  $0,5 \text{ cm}^3$  oplossing in een reageerbuis met gedestilleerd water tot  $5 \text{ cm}^3$  te verdunnen en de kleuring met de indicator na te gaan, tot de kleur van geel in purper was overgegaan ( $p_H \approx 4,6$ ).

Nu bepaalden Simon en Schulze het  $\text{PO}_4$ -gehalte van het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , door titratie met KOH-oplossing tot  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  met thymolphthaleine als indicator (omslaginterval van  $p_H$  9,3 tot 10,5) waaruit dus voor de gevormde  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ -oplossing een  $p_H$  van  $\approx 10$  volgt. Daar wij een kleine overmaat KOH ten opzichte van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in onze oplossing wilden hebben, voegden we aan de reeds verkregen  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -oplossing zolang KOH-oplossing toe, totdat op de reeds beschreven manier met broomkresolpurper als indicator (omslaginterval  $p_H$ : 5,2 — 6,8), juist kleuromslag van geel naar purper en daarmee een  $p_H$  van ongeveer 6,8 was verkregen.

We verdunnen deze oplossing met gedestilleerd water, tot ze bij ongeveer  $35^\circ \text{C}$  verzadigd was. Vervolgens namen we daar  $400 \text{ cm}^3$  van, verwarmden om eventuele kristalkiemen te verwijderen, tot ongeveer  $70^\circ \text{C}$  en filtreerden warm af in een voorverwarmde Erlenmeyerkolf. Deze werd afgesloten en aan de lucht afgekoeld tot  $40^\circ \text{C}$ . Daarna werd de Erlenmeyer met de nog kiemvrije oplossing in een groot Dewarvat geplaatst, dat tevoren reeds voor de helft met water van  $40^\circ \text{C}$  was gevuld. Na 36 uur blijkt alles afgekoeld te zijn tot  $18^\circ \text{C}$  (kamertemperatuur), er zette zich dan nog  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  uit de oplossing af. Voor volledige afzetting rekenden we 48 uur.

Het resultaat was zeer wisselvallig. Soms was na volledige afkoeling (36 uur) geen kristallisatie en dus blijkbaar in het geheel geen kiemvorming opgetreden, niettegenstaande de sterke oververzadiging van de oplossing. Meestal was een conglomeraat van gedeeltelijk samengegroeide prismatische kristallen ontstaan, die 1 tot 3 mm breed en tot 10 mm lang waren. De meeste van deze kristallen waren inwendig veervormig getroebeld, ook W. Lüdy vermeldt het veelvuldig optreden van een dergelijke troebeling<sup>3)</sup>. Merkwaardig is het, dat deze inwendige „troebeling” als het ware met het kristal meegroeit, ondanks het feit, dat de kristallen steeds dicht onder hun oppervlak gaaf en helder zijn.

<sup>3)</sup> W. Lüdy, *Helv. Phys. Acta*, 15, 533, 1942.

Tenslotte ontstonden een keer uit een bij  $28^{\circ}\text{C}$  verzadigde oplossing een klein aantal kristallen, waaronder vrij grote exemplaren. Daaruit werden twee kristalplaatjes evenwijdig aan de c-as vervaardigd van resp.  $0,35 \times 4 \times 8$  mm en  $0,11 \times 8 \times 14$  mm. Het bleek onmogelijk uit de aldus ontstane kristallen voldoende grote plaatjes loodrecht op de c-as te verkrijgen.

Nu is het kweken van kristallen door afkoeling van de verzadigde oplossing in een Dewar-vat, hoewel eenvoudig uitvoerbaar, om andere redenen niet ideaal.

In de eerste plaats is de temperatuurdaling per tijdseenheid in het begin het grootst en neemt af, naarmate het temperatuurverschil met de omgeving kleiner wordt.

Bovendien is bij  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  de afname van de oplosbaarheid per  $1^{\circ}\text{C}$  temperatuurdaling bij hoge temperatuur groter dan bij lagere temperatuur. Nu werken beide factoren in gelijke zin ongunstig. Een groeiend kristal immers kan per seconde meer materiaal voor zijn groei opnemen, naarmate het reeds een groter oppervlak heeft, dat wil zeggen, naarmate de kristallisatie verder is voortgeschreden.

Bij de besproken methode is juist in het begin de materiaalafscheiding per seconde het grootst!

Ook zal er een grotere kans op kiemvorming zijn, naarmate van een bij hogere temperatuur verzadigde oplossing wordt uitgegaan. Daarom gingen we tenslotte over op bij  $28^{\circ}\text{C}$  verzadigde oplossingen, waarbij inderdaad een klein aantal grotere kristallen ontstond.

De noodzaak, om ook over kristalplaatjes loodrecht op de c-as te beschikken, deed ons overgaan op een methode van kristalgroei, die de beschreven bezwaren mist, namelijk een zeer langzame automatisch geregelde afkoeling van de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -oplossing in een daartoe gewijzigde thermostaat.

Nu beschrijft Busch een methode, waarbij grote ééncristallen van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  worden verkregen door de verzadigde oplossing geheel automatisch aanvankelijk  $0,1^{\circ}\text{C}$  per dag af te koelen<sup>4)</sup>. Een zo langzame afkoeling vereist een omvangrijke hulpapparatuur, terwijl de kristalgroei een kwestie van maanden wordt. Daar wij echter uit de verzadigde oplossing door afkoeling in een Dewar-vat met een temperatuurdaling van in het begin meer dan  $15^{\circ}\text{C}$  per dag reeds enkele kristallen van goede kwaliteit verkregen, hadden we de indruk, dat met een afkoelsnelheid van  $1$  à  $2^{\circ}\text{C}$  per dag voldoende resultaat zou worden bereikt.

<sup>4)</sup> G. Busch, *Helv. Phys. Acta* II, 269, 1932.



We gingen daarbij uit van een elektrische thermostaat, waarvan de temperatuur geregeld werd door middel van een contact-thermometer. Deze was opgenomen in de rooster-kring van een eenlamps(triode)-versterker. Het afwisselend sluiten en verbreken van het contact in de contactthermometer doet via variaties van de roosterspanning de sterkte van de anode-stroom wisselen. De anode-stroom doorloopt een spoeltje, waardoor in een glazen relais een ijzeren onderbrekertje uit- en in kwik getrokken wordt, aldus de verwarmingsstroom van de thermostaat uit- en in-schakelend.

Het was op die manier mogelijk, met een zeer zwakke en vonkloos verbreekbare stroom de verwarmingsstroom bijna traagheidsloos in- en uit te schakelen. De temperatuur werd zo tot op minder dan  $0,005^{\circ}\text{C}$  constant gehouden. Nadere bijzonderheden vindt men elders<sup>5)</sup>.

Door een eenvoudige wijziging verkregen we een automatisch geregelde, zeer langzame temperatuuurdaling van de thermostaat. We bevestigden daartoe aan de draaibare temperatuur-instelknop van de contact-thermometer een houten snaarschijfje.

Om dit wieltje legden we een draad, die door een gewichtje aan zijn vrije uiteinde slipvrij gespannen werd en aan het andere uiteinde door een uurwerksynchroonmotor langzaam kon worden opgewonden. Het wieltje draaide dan gelijkmatig mee.

Op deze wijze werd de insteltemperatuur van de contact-thermometer continu verlaagd en daalde de temperatuur van de thermostaat automatisch en zeer regelmatig ongeveer  $1,44^{\circ}\text{C}$  per dag ( $0,06^{\circ}\text{C}$  per uur). In verband met de duur van de kristalgroei zij nog vermeld, dat de thermostaat gedurende lange tijd continu in werking kon zijn.

Gebruikmakend van de beschreven thermostaat gingen we voor de kristalgroei als volgt te werk.

Eerst stelden we de thermostaat in op constant  $36,0^{\circ}\text{C}$  en vulden een wijmondse Erlenmeyerkolf van  $750\text{ cm}^3$  met  $450\text{ cm}^3$  van een zorgvuldig gefiltreerde en bij ongeveer  $40^{\circ}\text{C}$  aan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  verzadigde oplossing. Deze oplossing bevatte een kleine overmaat KOH zoals eerder beschreven. We sloten de kolf goed en plaatsten haar in de thermostaat. De temperatuur hielden we nu 30 uur lang op  $36^{\circ}\text{C}$ . De dan bij  $36^{\circ}\text{C}$  verzadigde oplossing in de kolf was glashelder en op de bodem bevond zich het afgescheiden  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  als een massieve kristalkoek. Nu decanteerden we de verzadigde oplossing in een andere  $750\text{ cm}^3$  Erlenmeyerkolf en verwarmden tot  $55^{\circ}\text{C}$  om de oplossing vrij

<sup>5)</sup> Diss. F. A. F. Vermast, Amsterdam, blz. 51 (1932).

van kristalkiemen te maken. Ondertussen stelden we de thermostaat af op  $36.2^{\circ}\text{C}$ , sloten de Erlenmeyer af en lieten aan de lucht afkoelen tot ongeveer  $45^{\circ}\text{C}$ . Vervolgens plaatsten we de kolf met oplossing in de thermostaat. Na enkele uren was de temperatuur van het geheel weer  $36.2^{\circ}\text{C}$  geworden.

We zochten nu uit eerder verkregen kristalletjes als entkristal een helder, gaaf exemplaar van  $6 \times 2 \times 2$  mm. Dit brachten we in een droog reageerbuisje langzaam op thermostaattemperatuur en daarna snel in de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -oplossing. Daarna stelden we de thermostaat af op  $36.0^{\circ}\text{C}$ , de verzadigingstemperatuur van de oplossing, welke temperatuur spoedig werd bereikt. Nu werd met de automatische afkoeling begonnen. Toen na een week de temperatuur tot  $27^{\circ}\text{C}$  gedaald was, was het entkristal, gedeeltelijk helder, uitgegroeid tot  $30 \times 12 \times 8$  mm, terwijl daarnaast nog drie kleine kristallen waren ontstaan.

Het grote kristal was aan één kant tot bijna 1 cm voorbij de pyramidale kop over de gehele dwarse doorsnede helder en foutloos.

We vervaardigden hieruit als volgt een kristalplaatje van ongeveer  $12 \times 8 \times 0.32$  mm loodrecht op de c-as.

Met behulp van een dun figuurzaagje, dat bestreken was met een pasta van siliciumcarbide (FFF) en waterige glycerine, zaagden we een plakje van ruim 2 mm dikte uit het kristal. Het was onmogelijk, dunnere plaatjes te zagen, omdat het materiaal dan afbrokkelt. Daarna slepen we één kant van het kristalplaatje vlak met een telkens fijner siliciumcarbide (achtereenvolgens FF, FFF en No. 5 geschlãmmt) als slijpmiddel en glycerine als smeervloeistof op een glazen slijpplaat. Tenslotte polijsten we op gespannen laken met polijstrood en glycerine.

Nu kitten we het kristalplaatje met de gepolijste kant door middel van canadabalsem op een dik voorwerp-glaasje. Het opgekitten kristalplaatje werd nu eerst vlak en tot nagenoeg de gewenste dikte afgeslepen en tenslotte gepolijst. Tijdens de bewerking ontstond vanuit het midden een fijne breuk in het plaatje, vermoedelijk veroorzaakt door een grove korrel in het slijpmiddel. Het was daardoor onmogelijk, het kristalplaatje van het voorwerp-glas los te weken omdat de losse stukjes, ieder voor zich, te klein voor onze metingen zouden zijn. We gebruikten het plaatje dus opgekit. De breuk, die slechts een verwaarloosbaar deel van het benutte oppervlak uitmaakte, stoort daarbij niet.

Omdat we wilden beschikken over een zo dun mogelijk, geheel vrij, kristalplaatje voor absorptiemetingen en over materiaal voor reflectiemeting, loodrecht op de c-as, kweekten we nog een  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -kristal.

Ditmaal hingen we de kiem, een helder kristalletje van

$3 \times 1 \times 1$  mm aan een haar geknoopt in de oplossing. Voor het overige handelden we geheel als eerder beschreven, doch lieten verder afkoelen tot  $25^{\circ}$  C. Er was toen een geheel vrij ontwikkeld kristal van  $35 \times 10 \times 9$  mm gevormd, in het midden enigszins troebel, maar met volkomen heldere toppen. Hieruit werd een aantal plaatjes loodrecht op de c-as gezaagd. Uit één hiervan verkregen we een zeer dun plaatje, waarvan de dikte, wegens het breuk-risico, pas na de absorptiemeting, uit gewicht, oppervlak en soortelijk gewicht op 0,0019 cm werd bepaald.

Pogingen om door wigvormig afslijpen een nog geringere dikte te verkrijgen, mislukten, omdat het materiaal dan begint af te brokkelen.

Ter illustratie geven we even de waarnemingen, waaruit de dikte van het plaatje volgt:

gewicht horlogeglas met plaatje:	1,3044 gr.
gewicht horlogeglas zonder plaatje:	1,3025 gr.
gewicht van het plaatje:	0,0019 gr.

Oppervlak, bepaald door uitmeten op millimeterpapier:  $0,43 \text{ cm}^2$ ;  
soortelijk gewicht van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ : 2,34.

$$\text{Dikte: } \frac{0,0019}{0,43 \times 2,34} \text{ cm} = 0,0019 \text{ cm.}$$

Het is duidelijk, dat een dergelijk plaatje buitengewoon fragiel is. Dit en de kleinere afmetingen maakten een methode van onderzoek nodig, die wij hier afzonderlijk bespreken.

We gebruikten daarbij als praeparaathouder een messingplaatje (zie fig. 4), waarin naast elkaar twee sleuven van  $8 \times 1,5$  mm waren gemaakt en dat vlak voor de intreespleet van de monochromator kon worden geschoven. Het kristalplaatje

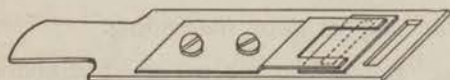


Fig. 4.

werd over één sleuf van de houder geschoven en door twee cellophaanstrookjes, die er ter weerszijden van de sleuf over heen gespannen waren, gefixeerd. De uiteinden van de cellophaanstrookjes waren met wat kranenvet op het houdertje vastgekleefd. Door naar verkiezing de onbedekte of de bedekte sleuf van het houdertje voor de intreespleet te schuiven, konden we achtereenvolgens de directe en de doorgelaten straling meten.

Doordat het praeparaat een geringe dikte heeft, en direct voor de spleet zit, was het mogelijk, een convergente lichtbundel te gebruiken.

## 2. *Materiaal voor de reflectiemetingen.*

Voor deze metingen hadden we grote, goed gepolijste, kristalvlakken, zowel evenwijdig aan, als loodrecht op de c-as nodig. Als reflectievlak evenwijdig aan de c-as, gebruikten we een gepolijst natuurlijk kristalvlak van  $20 \times 8$  mm grootte.

Bij de meting van de reflectie, loodrecht op de c-as, moesten we twee kristalplaatjes aanéénleggen, omdat één enkel plaatje te klein was. Twee loodrecht op de c-as uit het grote kristal gezaagde plaatjes, werden tot gelijke dikte geslepen. Daarna slepen we de zijkanten goed haaks op voor- en achtervlak en polijstten we de plaatjes aan één kant. Beide plaatjes waren  $10 \times 9 \times 1,5$  mm groot. Nu hadden we voor de reflectiemetingen een vlak nodig van minstens 16 mm lang. Daartoe moesten we beide plaatjes zo naast elkander leggen, dat hun gepolijste bovenvlakken samen één vlak vormden, immers dan alleen wordt de opvallende straling door beide plaatjes in precies dezelfde richting gereflecteerd. Om dit te bereiken, gingen we als volgt te werk.

Op een dik objectglaasje streken we een laagje van een millimeter plasticine goed vlak. Nu legden we de twee plaatjes met de zijden van 9 mm tegen elkander op de plasticine en drukten ze tegelijk met een stukje spiegelglas aan. Om te constateren, of de plaatjes nu ook werkelijk in gelijke richting reflecteerden, bezagen we het door de beide plaatjes van een rechte lijn gevormde spiegelbeeld. Na een paar maal aandrukken van de plaatjes was het gevormde spiegelbeeld ook zelf een ongebroken rechte lijn. Beide plaatjes reflecteerden dus nu in dezelfde richting en konden als één geheel voor reflectiemeting worden gebruikt.

## 3. *Bereiding van laagjes door indamping.*

Nadat talrijke andere pogingen, om bruikbare zeer dunne laagjes van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  te verkrijgen, zonder succes waren gebleven, hadden we tenslotte goed resultaat met de methode, die nu gedetailleerd wordt weergegeven.

We gingen daarbij uit van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pro anal., Schering en Kahlbaum), in water opgelost tot een 4-procentige oplossing. We hielden deze oplossing op ongeveer  $80^\circ \text{C}$  verwarmd, ondertussen verwarmden we een stuk aluminiumblik, met een goed ontvet microscoop-dekglasje er op, boven een elektrische kookplaat. Op deze wijze was het mogelijk, het dekglasje

naar wens te verwarmen, door het aluminiumblik meer of minder dicht boven de kookplaat te houden. De dekglasjes waren ongeveer 0,2 mm dik.

Uit een capillair druppelden we nu een weinig van de warme  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -oplossing op het glaasje en deden de oplossing zo gelijkmatig mogelijk er over uitvloeien. Daarna verwarmden we het glaasje met oplossing op het aluminiumblik boven de kookplaat, totdat zich een ring van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  langs de omtrek van de vloeistofdruppel had afgescheiden. Dan namen we het aluminiumblik met glaasje van boven de kookplaat weg. Door de warmte van het aluminiumblik dampte de oplossing verder in tot droog, waarbij het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  deels als een ragdun, transparant kristalvlies op het glas achterbleef. Op het moment, dat de oplossing droog dampte, werd het dekglasje op een koude plaat geschoven, omdat bij verdere verwarming het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  van het glas bladderde. Vervolgens onderzochten we het praeparaat tussen gekruiste nicols in een polarisatie-microscoop, waarbij „gaten” in kristalvlies zich als zwarte plekken vertonen in een lichte omgeving van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Een twintigtal praeparaatjes werd zo onderzocht en het exemplaar met het meest homogene en dunste kristalvliesje van bruikbare grootte er uit gekozen.

Nadat het in een exsiccator boven  $\text{P}_2\text{O}_5$  gedroogd was, kon dit praeparaat voor absorptiemetingen worden gebruikt. Daartoe werd het zó op een metalen houdertje met twee sleuven bevestigd, dat zich voor de ene sleuf schoon glas, voor de andere glas met een kristalvliesje bevond. Op die manier werd de invloed van de absorptie veroorzaakt door het glas, geëlimineerd en kon de werkelijk door het kristalvliesje veroorzaakte absorptie worden gemeten. Na de absorptiemetingen bepaalden we de gemiddelde dikte van het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -laagje uit zijn oppervlak, gewicht en soortelijk gewicht, waarvoor we respectievelijk vonden:  $1,8 \text{ cm}^2$ ,  $0,0025 \text{ gram}$ , terwijl het soortelijk gewicht  $2,34$  bedraagt. Voor de gemiddelde dikte van het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -laagje volgt

hieruit een waarde van ongeveer:  $\frac{0,0025}{1,8 \times 2,34} \text{ cm} = 0,0006 \text{ cm}$ ,

welk bedrag slechts voor de orde van grootte van betekenis is. Dit is belangrijk minder dan de dikte van het dunst geslepen kristalplaatje.

#### 4. De „poedermethode”.

We gingen hierbij uit van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  pro anal. (Schering-Kahlbaum), dat in een agaten mortiertje zo fijn mogelijk gepoederd werd. Het bleek, dat verwarming van het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en het mortiertje het poederen vergemakkelijkte. Om het poeder

gelijkmatig op een steenzoutplaatje te kunnen aanbrengen, gebruikten we een kleine zeef, die als volgt gemaakt was.

Van een messingbuis ( $\varnothing$  3,5 cm) werden een ring van 3 cm en één van 1 cm lengte afgezaagd. Op de eerste ring werd aan één kant als zeefbodem metaalzeefgaas van 10.000 mazen per  $\text{cm}^2$  gesoldeerd. Wanneer we nu op een steenzoutplaatje een poederlaagje wilden vormen, legden we een goed gepolijst plaatje op zwart papier met de messing ring er om heen. Vervolgens plaatsten we de zeef met de zeefbodem op de ring en strooiden er wat  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -poeder in. Door korte felle tikken tegen de zeefbuis konden we het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  als een zeer fijn poeder door de zeefbodem laten stuiven, waarna het zich tot een dun fijn poederlaagje afzette. Tegen de zwarte ondergrond konden we gemakkelijk zien, of het plaatje geheel bedekt was.

Onder een microscoop zochten we het beste deel van het laagje uit, waarbij we tevens zagen, dat de korrelgrootte over het algemeen kleiner was dan 0.0002 cm. Een minder goed met poeder bedekt gedeelte van het plaatje veegden we zorgvuldig schoon. Daarna werd het plaatje op een van twee gelijke en evenwijdige sleuven voorzien messingen houdertje (fig. 4) gelegd, zó, dat het bepoederde gedeelte de ene sleuf en het niet-bepoederde deel de andere bedekte. Nu werd er een schoon steenzoutplaatje door middel van een lichte veer voorzichtig opgeklemd, waardoor het poeder met de beide plaatjes op de houder gefixeerd werd. Het geheel kon dan voor de intreespleet van de monochromator worden geschoven.

#### B. Bereiding van de $\text{KD}_2\text{PO}_4$ -praeparaten.

Daar we niet over voldoende  $\text{D}_2\text{O}$  beschikten om een éénkristal van  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  te kweken, beperkten we ons tot materiaal voor poeders en ingedampde laagjes.

Naast zo zuiver mogelijk  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  maakten we ook praeparaten met een groter H-gehalte; dit met de bedoeling, om daaraan het eventueel gelijktijdig optreden van door de aanwezigheid van H, resp. D veroorzaakte absorptie te constateren.

We bespreken nu de bereiding van de verschillende

„ $\text{KD}_{2-x}\text{H}_x\text{PO}_4$ ”-praeparaten.

#### Zuiverst $\text{KD}_2\text{PO}_4$ voor de poedermethode.

We gingen uit van 1,002 gram absoluut droog  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (pro anal.) door dit tweemaal uit 2,5 gram  $\text{D}_2\text{O}$  (99.5 %) om te kristalliseren.

Om contact met de waterdamp uit de lucht, en daarmee isotopen-uitwisseling, zoveel mogelijk te vermijden, voerden we de bereiding uit in het afgebeelde apparaatje (fig. 5). Dit bestaat in hoofdzaak uit drie gelijke conische glazen vaten (inh. 7 cm<sup>3</sup>), die op de aangegeven manier met elkander zijn verbonden.

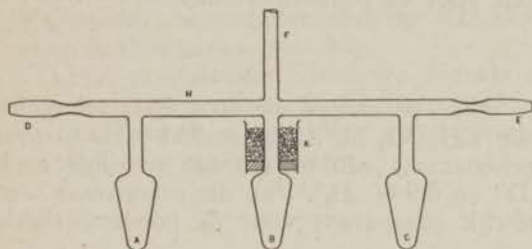


Fig. 5.

Terwijl de punt E was dichtgesmolten, werd via D droge stikstof door het apparaat geleid, die langs F kon ontwijken. Door een lange vultrechter brachten we nu eerst het fijngepoederde  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en daarna het  $\text{D}_2\text{O}$  in vat B, waarna de buis bij F werd dichtgesmolten. Om de hals van vat B bevestigden we nu de met ijs gevulde koelmantel (K) en brachten het  $\text{D}_2\text{O}$  in vat B op een bad van paraffineolie aan de kook, totdat al het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  was opgelost. Nu verbonden we punt D via een gasval en driewegkraan met een olie-pomp, stelden het apparaatje enigszins scheef (D lager E) en plaatsten vat A in ijswater. Terwijl we nu de verbindingsbuis H met water koelden, destilleerden we het oplosmiddel ( $\text{D}_2\text{O}$  met  $\text{H}_2\text{O}$ ) uit B naar A. Daarna smolten we vat A en verwijderden de laatste resten oplosmiddel van het onzuivere  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  door dit op  $120^\circ\text{C}$  te verwarmen en aan de oliepomp af te pompen.

We vulden nu het apparaat met droge stikstof, sneden de buis bij F open, brachten opnieuw 2,5 gram  $\text{D}_2\text{O}$  (99,5 %) in vat B en smolten de buis bij F weer af. Daarna sneden we de punt E open, verbonden deze via een gasval en driewegkraan met den oliepomp en smolten de oude pompbuis bij H af. We losten nu geheel analoog aan de reeds beschreven manier, het onzuivere  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  op in het  $\text{D}_2\text{O}$ , destilleerden het oplosmiddel af naar vat C en tenslotte smolten we vat B met het droge  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  af en bewaarden dit afgesloten tot vlak voor het gebruik.

We zullen voor onze praeparaten het „H”- resp. „D”-gehalte aangeven, uitgedrukt als:

$$\frac{\text{aantal atomen H}}{\text{aantal atomen D} + \text{H}} \times 100\% \text{ resp. } \frac{\text{aantal atomen D}}{\text{aantal atomen D} + \text{H}} \times 100\%$$

Uit bovenstaande gegevens berekenen we dan voor

onzuiver  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  na eenmaal omkristalliseren „D”-gehalte 93.9 %;  
 „zuiver”  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  na tweemaal „D”-gehalte 99.1 %.

Een deel van het 99.1 %  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  gebruikten we als waterstof-arm praeparaat voor de poedermethode.

Op analoge wijze verkregen we door éénmaal omkristalliseren van 0,990 gram  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  uit 2,2 gram 99.1 %  $\text{D}_2\text{O}$  (verkregen bij het vorige praeparaat) een praeparaat met hoger „H”-gehalte, n.l. 93.1 % „D” en 6.9 % „H”. Van dit praeparaat werd een deel als waterstof-rijk praeparaat voor de poedermethode gebruikt.

Een ander deel van het 93,1 %  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , n.l. 0,295 gram werd opgelost in 1,5 gram 99.5 %  $\text{D}_2\text{O}$ , waarna uit deze oplossing een ingedampt laagje op een dekglasje werd verkregen.

De verdamping geschiedt zo snel, dat we de protonenuitwisseling tussen de oplossing en de waterdamp uit de atmosfeer wel kunnen verwaarlozen. Voor het gehalte van het op het dekglasje achterblijvende praeparaat berekenen we dan 99.2 % „D”. Dit ingedampte laagje diende als waterstof-arm praeparaat voor ons onderzoek.

Tenslotte verkregen we nog uit een oplossing van 0,0937 gram  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in een mengsel van 0,231 gram  $\text{H}_2\text{O}$  en 2,178 gram 93.1 %  $\text{D}_2\text{O}$  door indamping een praeparaat op een dekglasje met een gehalte van 83,5 % „D” en 16,5 % „H”. Dit praeparaat werd als waterstof-rijk praeparaat gebruikt.

Nu wilden we door vergelijking van de infrarode spectra van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  nagaan, op welke frequenties de vervanging van H door D van invloed is, om aldus uit te maken, aan welke trillingen hoofdzakelijk door H of D wordt deelgenomen.

Voor een dergelijk onderzoek aan vaste stoffen is het natuurlijk noodzakelijk, dat bij de substitutie van D voor H, de kristalstructuur, in het bijzonder, wat betreft de symmetrie-eigenschappen, ongewijzigd blijft.

Wat nu betreft het  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , vond Bantle<sup>6)</sup> door röntgenopnamen volgens de methode van Debye-Scherrer het volgende. Het op de boven beschreven manier door snelle kristallisatie verkregen  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  is eerst in een lagere symmetrie-

<sup>6)</sup> W. Bantle, *Helv. Phys. Acta*, 15, 378, 1942.



klasse, monoklien gekristalliseerd. Binnen enkele dagen zet deze monokline vorm zich om in tetragonaal  $KD_2PO_4$ .

Röntgenopnamen volgens de methode van Debye-Scherrer (waarbij de film op de door Straumanis aangegeven wijze in de camera was gelegd), gemaakt van poeder van een tetragonaal  $KH_2PO_4$ -kristal en van een gedurende  $2\frac{1}{2}$  dag bewaard  $KD_2PO_4$ -poeder, bevestigden, dat het  $KD_2PO_4$  dan inderdaad ook tetragonaal was.

Al onze  $KD_2PO_4$ -praeparaten lieten we daarom na de bereiding enkele dagen liggen, alvorens te meten. De poeders bewaarden we in afgesmolten ampullen en de laagjes op dekglasjes boven  $P_2O_5$  in een exsiccator.

## HOOFDSTUK V.

### Experimentele resultaten.

#### A. Inleidende beschouwing.

Wanneer een kristalrooster complexe ionen bevat, bijvoorbeeld  $\text{CO}_3^{''}$ -groepen of  $\text{PO}_4^{'''}$ -groepen, is het zinvol om de trillingen, die in het kristalrooster kunnen optreden, te onderscheiden in inwendige en uitwendige roostertrillingen. Dit is een indeling naar de trillingsvorm. Onder inwendige trillingen verstaat men dan die, waarbij in eerste instantie de atomen in een enkele groep ten opzichte van elkander trillen. Bij de uitwendige trillingen daarentegen trillen de groepen als geheel ten opzichte van elkander.

Het gemaakte onderscheid is van praktische betekenis, omdat de inwendige trillingen hoofdzakelijk in het golflengtegebied van 1—20  $\mu$  vallen en de uitwendige trillingen, vaak „Reststrahlen” genoemd, grotere golflengten hebben.

De oorzaak hiervan ligt in het feit, dat de atomen in een groep veel sterker aan elkaar gebonden zijn dan die van de verschillende groepen onderling, terwijl bovendien bij de uitwendige trillingen grotere massa's als geheel ten opzichte van elkander trillen.

Heel fraai komen bijvoorbeeld de eigenfrequenties van de  $\text{CO}_3^{''}$ -groep, dus inwendige trillingen, tot uiting in de door Schaefer en Schubert<sup>1)</sup> onderzochte reflectie spectra van een reeks carbonaten.

De carbonaten van natrium, magnesium, calcium, strontium, barium, lood, ijzer, mangaan en zink vertonen alle drie reflectiemaxima bij circa 7, 11 en 14  $\mu$ , die worden toegeschreven aan het  $\text{CO}_3^{''}$ -ion.

Het bleek, dat de invloed van de metaal-ionen op deze trillingen zeer gering was.

<sup>1)</sup> Ann. der Physik 50, 283 (1916).

In het rooster van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  zijn nu twee atoomgroepen aan te wijzen, die „inwendige” trillingen kunnen geven, namelijk de  $\text{PO}_4$ -groep en de „O-H-O”-groep of waterstofbrug.

De waterstof en de deuterium valentietrilling van de „O-H-O”- en „O-D-O”-brug zijn te verwachten in het gebied van 1—5  $\mu$ , terwijl in het gebied van 5 tot 14  $\mu$  naast een deformatietrilling van de waterstofbrug in het bijzonder de normaaltrillingen van de  $\text{PO}_4$ -groep verwacht mogen worden.

#### B. De infrarode absorptie in het gebied van 1 tot 5 $\mu$ .

Om te beginnen werd van enkele verschillend dikke  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -plaatjes, gesneden evenwijdig aan de c-as, de transmissie gemeten (zie grafiek 1) in het kwartsgebied (1—3.4  $\mu$ ).

Bij de praeparatjes 2, 3 en 4 werd de meting als volgt uitgevoerd.

Met een kwartslens wordt de Nernststift afgebeeld op de intreespleet van de monochromator. Op korte afstand voor deze spleet bevindt zich een beweegbare praeparaat-houder. Het daarop aangebrachte kristalplaatje kan nu door een zijdelingse verplaatsing uit en in de lichtweg gebracht worden en wel zo, dat het nauwkeurig in de oorspronkelijke stand terugkomt. Met een vast diafragma wordt de bundel zo ver afgeschermd, dat hij uitsluitend door het kristalplaatje en niet er langs heen gaat. Door een beweegbaar scherm kan de lichtbundel naar wens worden onderbroken.

De intensiteit van de uit de monochromator uittredende straling wordt met behulp van een thermo-element en galvanometer als galvanometer-uitslag gemeten.

Bij elke prisma-stand, dwz. golflengte-instelling, werden nu beurtelings de „nulstand”, de door het praeparaat doorgelaten straling  $I_\lambda$ , de directe straling  $I_{0\lambda}$  en opnieuw de „nulstand” afgelezen. Na eventuele correctie voor het nulpuntsverloop is  $\frac{I_\lambda}{I_{0\lambda}} \times 100$  de transmissie uitgedrukt in procenten.

Er werd gemeten met golflengte-intervallen van 0.01 tot 0.02  $\mu$ .

Bij de beschreven methode hebben langzame veranderingen van de intensiteit van de stralingsbron of van de gevoeligheid van het thermo-element geen invloed op de verkregen transmissiewaarden.

Ook de invloed van waterdamp- en kooldioxyde-gehalte van de lucht wordt, mits dit slechts langzaam varieert, geëlimineerd.

Om de bij de doorgang van straling door het praeparaat op-

trekende reflectieverliezen, waardoor een te lage transmissie voorgespiegeld zou worden, zo veel mogelijk te compenseren, werd naast praeparaat 2 een microscoopdekglasje als vergelijk-object gebruikt.

Bij de praeparaten 3 en 4, die met een zeer dun laagje canada-balsem op een objectglas waren gekit, werden reepjes glas gesneden van hetzelfde objectglas als vergelijkingsobject gebruikt. Behalve de reflectie-verliezen werden zodoende ook de door deze dikkere glaslagen veroorzaakte absorptie-verliezen gecompenseerd.

De absorptie door het laagje canada-balsem ter dikte van een paar micron is in dit gebied te verwaarlozen.

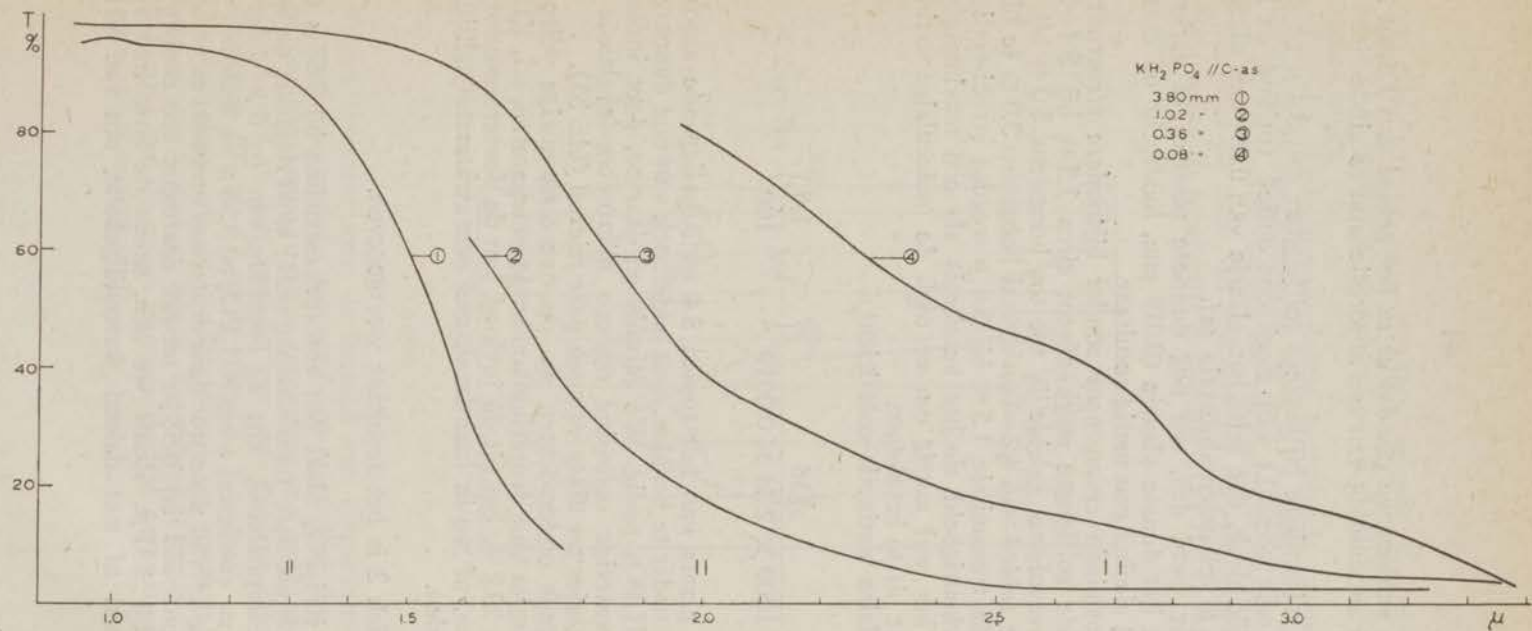
In het gebied van  $1-1.8\mu$  kon de infrarode absorptie met het dikst beschikbare plaatje (1.90 mm) nog niet behoorlijk worden gemeten en was het gewenst een grotere dikte van de absorberende laag te gebruiken. Door nu de straling na doorgang door het plaatje van 1.90 mm te reflecteren, wordt het plaatje tweemaal doorlopen en wordt de absorberende laagdikte verdubbeld tot 3.80 mm. We maakten daartoe gebruik van het in fig. 3 (blz. 20) afgebeelde apparaat.

Daarbij is het niet mogelijk, het praeparaat bij iedere golflengte-instelling in- en uit de lichtweg te brengen, maar moet eerst achter elkander voor alle golflengte-instellingen de doorgelaten straling  $I_\lambda$  en vervolgens, na verwijdering van het praeparaat, voor dezelfde golflengten achtereenvolgens de directe intensiteit  $I_{0\lambda}$  worden bepaald.

Bij deze meetmethodiek verloopt geruime tijd tussen de meting van  $I_\lambda$  en  $I_{0\lambda}$  voor een zekere golflengte  $\lambda$  en de invloed van eventuele langzame veranderingen in intensiteit van de lichtbron, gevoeligheid van het thermo-element en waterdamp- of kooldioxyde gehalte van de lucht wordt nu niet meer geëlimineerd. In principe is de tweede wijze van meten minder juist, in de praktijk bleek de invloed van de genoemde factoren mee te vallen en waren de verkregen transmissies tot op een paar procent reproduceerbaar.

De aldus gevonden transmissies voor  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -plaatjes gesneden evenwijdig aan de c-as en respectievelijk 3.80, 1.02, 0.36, en  $0.08^5$  mm dikte zijn in grafiek 1 weergegeven (zie blz. 43).

Het blijkt, dat er in het golflengtegebied van  $1.3$  tot  $3.4\mu$  een met de golflengte toenemende absorptie is. Blijkbaar hebben we te doen met kortgolfige helling van een zeer brede absorptieband, waarvan het absorptiemaximum voorbij  $3.4\mu$  verwacht moet worden.



Grafiek 1.

Tevens merken we op, dat er in het gebied van 1.5 tot 2.0  $\mu$  zelfs geen aanduiding van een absorptieband te vinden is.

Om de transmissie bij langere golflengten dan 3.4  $\mu$  te meten, werd gebruik gemaakt van steenzout optiek (prisma en lens). Al dadelijk bleek, dat zelfs het plaatje van 0.08<sup>5</sup> mm dikte van 3.4 tot 14  $\mu$  volkomen absorptie gaf.

Getracht werd dus, om nog dünnere plaatjes te verkrijgen. Doch ook het dunste plaatje (0.019 mm, loodrecht op c-as) leverde nog slechts een matig resultaat.

De transmissie ervan nam zonder bijzondere structuur met toenemende golflengte sterk af tot circa 1.5% bij 3.4–3.8  $\mu$ , en nam vervolgens geleidelijk toe tot hoogstens 3.0% bij 4.2  $\mu$  om in het gebied van 4.2–14  $\mu$  overal hoogstens 3.0% te blijven. Hoewel de transmissie 1.5% bij 3.6  $\mu$  wegens strooi-straling en meetnauwkeurigheid slechts betekenis als een maximumbedrag heeft, is het wel nuttig om er toch de moleculaire extinctie-coëfficiënt uit te berekenen.

Moleculaire extinctie-coëfficiënt:

$$\epsilon_{3.6\mu} > \frac{136}{1000 \times 2.34 \times 0.0019} \left( -\log \frac{1.5}{100} \right) \text{ of } \epsilon_{3.6\mu} > 55.$$

Om de plaats van het tussen 3.4 en 3.8  $\mu$  liggende absorptie-maximum nader te bepalen, was onderzoek van nog dünnere specimen  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  nodig. We gebruikten daartoe, door indamping van de waterige oplossing op een microscoopdekglasje verkregen, laagjes ter dikte van een paar micron (blz. 35).

Vervolgens onderzochten we op overeenkomstige wijze verkregen laagjes van deuteriumhoudende praeparaten, n.l.  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  83.5% en 99.2%, om uit de invloed van de deuteriumsubstitutie na te gaan, of we in hoofdzaak met een „waterstof-trilling” te doen hadden.

In grafiek 2 is het resultaat weergegeven.

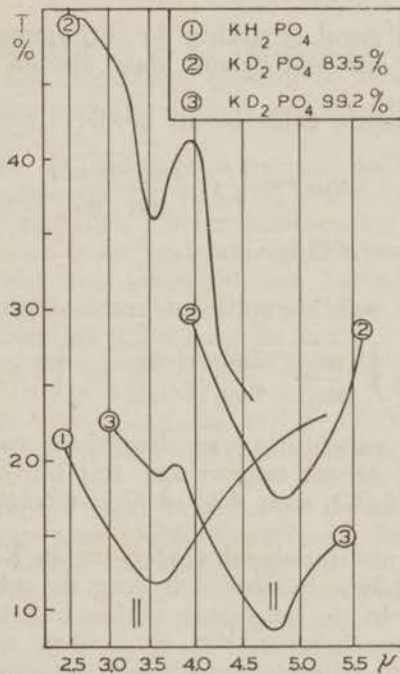
Zuiver  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  blijkt één absorptiemaximum bij 3.58  $\mu$  te bezitten. Ook uit deze transmissiecurve (1) blijkt duidelijk de breedte van de absorptieband. Uit de laagdikte van  $\infty$  6  $\mu$  volgt voor de mol. ext. coëfficiënt  $\epsilon$  van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bij 3.58  $\mu$  de waarde  $\epsilon \infty$  90.

Vervanging van waterstof door deuterium verzwakt en verscherpt de absorptieband bij 3.58  $\mu$ , terwijl daarnaast een nieuwe band optreedt bij 4.81  $\mu$ . Zoals we zien, neemt de intensiteit van de 3.58  $\mu$  band af met dalend waterstofgehalte, dus van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

over  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  83,5 % naar  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  99,2 %, terwijl de 4,81  $\mu$  band bij  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  83,5 % verschijnt en bij  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  99,2 % nog iets intenser blijkt.

Uit deze bij deuteriumsubstitutie optredende intensiteitsveranderingen volgt reeds, dat bij de 3,58  $\mu$ -band het waterstofatoom, doch bij de 4,81  $\mu$ -band het deuteriumatoom betrokken is.

Het ligt voor de hand, de 3,58  $\mu$ -band als een door de waterstofbrugvorming in frequentie verlaagde „O—H” valentietrilling op te vatten.



Grafiek 2.

Men kan, wanneer men de invloed van deuteriumsubstitutie op de frequentie van de waterstof-valentietrilling in de waterstofbrug wil berekenen, uitgaan ten eerste van het massa-systeem O—H of O—D of ten tweede van het lineaire symmetrische massa-systeem O—H—O of O—D—O.

In werkelijkheid zal de structuur van de waterstofbrug tussen deze twee extrema in liggen. Essentieel is nu, dat bij isotopensubstitutie wel de massa van een deeltje verandert, maar dat de binding ongewijzigd blijft.

In het eerste geval geldt voor de frequentie (berekend voor harmonische oscillator)

$$v_H \sim \sqrt{f \cdot \frac{m_O + m_H}{m_O + m_H}} \text{ en } v_D \sim \sqrt{f \cdot \frac{m_O + m_D}{m_O + m_D}}$$

harmonische oscillator):

$$\frac{\lambda_D}{\lambda_H} = \frac{v_H}{v_D} = \sqrt{\frac{m_D}{m_H} \cdot \frac{m_O + m_H}{m_O + m_D}} = \sqrt{2 \times \frac{17}{18}} = 1.37^4.$$

In het tweede geval is slechts de antisymmetrische valentietrilling  $v_3$  voor ons van belang, daar slechts deze infrarood-actief is.

Voor de frequentie geldt in dit geval:

$$v_{3H} \sim \sqrt{f' \cdot \frac{2m_O + m_H}{m_O \cdot m_H}}$$

en een analoge betrekking voor  $v_{3D}$ .

Nu vinden we voor de golflengteverhouding:

$$\frac{\lambda_{3D}}{\lambda_{3H}} = \frac{v_{3H}}{v_{3D}} = \sqrt{\frac{m_D}{m_H} \cdot \frac{2m_O + m_H}{2m_O + m_D}} = \sqrt{2 \cdot \frac{33}{34}} = 1.39^5.$$

Indien bij de substitutie van deuterium voor waterstof de bindingstoestand geheel ongewijzigd zou blijven, zou de band van  $3.58 \mu$  in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  naar  $4.92-4.99 \mu$  moeten verschuiven in  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ .

De deuterium-absorptieband vinden we in  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  bij  $4.81 \mu$  dwz. bij  $3.58 \times 1.34^5 \mu$ . Inderdaad is door de substitutie de golflengte nagenoeg in de berekende verhouding toegenomen. Wij mogen hieruit concluderen, dat er in deze absorptie-maxima sprake is van een trilling, waarbij het waterstof-atoom en het deuterium-atoom als zodanig trillen ten opzichte van de zuurstof-atomen en wel volgens de valentierichting.

Hierbij zij opgemerkt, dat de waterstof-deformatie-frequentie bij deuteriumsubstitutie eveneens met een factor  $\sqrt{2}$  verkleind wordt. Er kan echter in het boven besproken geval geen sprake zijn van een deformatie-trilling, omdat de waterstof-deformatie-trilling bij langere golflengte, ongeveer  $6 \mu$ , moet liggen.

### C. Discussie van de „OH”-band in het gebied 1-4 $\mu$ .

Om het door ons gemeten infrarode spectrum van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in het „OH”-valentietrillingsgebied nader te bespreken, is in de



eerste plaats een vergelijking nodig met andere verbindingen, die een „OH”-groep bevatten.

De alcoholen bijvoorbeeld vertonen als vloeistof banden bij 3, 1.55 en 1.02 $\mu$  die karakteristiek voor de „OH”-groep zijn en als grond-, 1e. en 2e. boventoon van de „OH”-valentietrilling opgevat worden<sup>2)</sup>.

Vloeibaar H<sub>2</sub>O vertoont absorptiemaxima bij ongeveer 3, 1.96, 1.45, 1.20 en 0.98 $\mu$ . Hiervan zijn de banden bij 1.45 en 0.98 $\mu$  respectievelijk de 1e. en 2e. boventoon van de asymmetrische valentietrilling  $\nu_{\sigma}$ , die bij 3 ligt. De beide andere trillingen zijn

combinatietrillingen met de bij 6.1 $\mu$  gelegen  $\text{H}-\overset{\text{O}}{\text{H}}$  deformatietrilling  $\delta_{\pi}$ <sup>3)</sup>. De laagdikten, waarbij de banden goed meetbaar zijn, bedragen respectievelijk 1 mm en 0.005 mm voor de banden, bij 1.45 en 3 $\mu$ .

Onderstellen we de moleculaire extinctiecoëfficiënt voor de „OH”-valentie frequentie van KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> gelijk aan die van H<sub>2</sub>O, uitgaande van de gedachte, dat beide moleculen een zelfde aantal „OH”-vibratoren bevatten, dan zouden we in beide golflengte-gebieden met een laagdikte van 3 mm resp. 0.01<sup>5</sup> mm KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> een goed meetbare band verwachten.

Om de grondtoon bij 3.58 $\mu$  goed te kunnen meten was een laagdikte van een paar micron KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> nodig. De moleculaire extinctie-coëfficiënt van KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> is voor de „OH”-valentie frequentie belangrijk groter dan die van H<sub>2</sub>O. Verder blijkt bij KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> de eerste boventoon van deze frequentie te ontbreken.

Bij de alcoholen en water verschuiven de banden wel bij de overgang van damp naar vloeistofstand naar langere golflengte soms onder verandering van hun intensiteit, maar men kan nog steeds de grond-, 1e. en 2e. boventoon waarnemen. De grondfrequentie van de „OH”-valentietrilling verschuift bijv. van 2.74 $\mu$  voor H<sub>2</sub>O-damp naar 3.08 $\mu$  in ijs. Deze bandverschuiving wordt verklaard door de vorming van waterstofbruggen (zie blz. 5 e.v.).

In het algemeen blijkt met een toename van de bandverschuiving een verkleining van de O-O afstand in de O-H..O brug gepaard te gaan. In de grootte van deze veranderingen ziet men een maat voor de „sterkte” van de waterstofbrug.

Daar van KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in tegenstelling tot bijvoorbeeld van organische verbindingen als mierenzuur, azijnzuur, alcohol e.a., de „OH”-frequentie van het „monomeer” (dus zonder waterstof-

<sup>2)</sup> J. W. Sappenfield, Phys. Rev. 33, 37 (1929).

<sup>3)</sup> Diss. Bosschieten, Leiden 1938, blz. 33 en 48.

Schaefer-Matossi „Das Ultrarote Spektrum” 1930, bl. 243.

brug) niet bekend is, moet men om de verschuiving van de „OH”-frequentie door de waterstofbrugvorming te kennen, de oorspronkelijke „OH”-frequentie schatten.

Een overzicht van de literatuurgegevens doet zien, dat voor de meest uiteenlopende moleculen de waarde van de „OH”-frequentie voor het monomeer slechts binnen nauwe grenzen varieert, ondanks bijv. de enorme verschillen in zuursterkte van de vergeleken zuren.

Stof	monomeer „OH”- golflengte in $\mu$	associaat „O—H—O”- golflengte in $\mu$	$k_1 \cdot 10^5$
CH <sub>3</sub> OH	2.72	2.94	—
CH <sub>3</sub> .COOH	2.75	3.20	1.9
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	2.85	3.31	3.8
HCOOH	2.80	3.25	20.0
CCl <sub>3</sub> .COOH <sup>4)</sup>	2.86	3.6	13 × 10 <sup>3</sup>
(HO) <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> '	—	3.58	0.01

De conclusie is dus gewettigd, dat ook voor KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> de „oorspronkelijke” OH-frequentie bij ongeveer 2.80  $\mu$  zal liggen.

We kunnen dus zeggen, dat in KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> door de brugvorming een bandverschuiving heeft plaats gevonden van 2.80  $\mu$  naar 3.58  $\mu$ . Dat is een frequentieverschuiving  $\Delta \nu = 780 \text{ cm}^{-1}$ .

We zullen nu, op eenzelfde manier als door Hotstadter <sup>5)</sup> voor het geval van de dubbelmoleculen van mierenzuur en azijnzuur is gedaan, de evenwichts-positie van het waterstofatoom in de O—H—O-bruggen van KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> berekenen met de formule van Badger <sup>6)</sup>.

Volgens Badger geldt tussen de krachtconstante  $k_0$  en de evenwichtsafstand  $r_e$  van de atomen in een O—H-vibrator de betrekking:

$$(r_e - 0.34)^3 = \frac{1.86 \times 10^5}{k_0}$$

( $k_0 = 4\pi^2 \omega_0^2 c^2 \mu$  en  $\omega_0 =$  waargenomen OH valentie-frequentie in  $\text{cm}^{-1}$ .)

<sup>4)</sup> M. M. Davies, Trans. Far. Soc. 36, 1114 (1940).

<sup>5)</sup> J. Chem. Physics 6, 531, 540 (1938).

<sup>6)</sup> J. Chem. Physics 2, 128 (1934).

Uit de „O—H”-frequentie  $2800 \text{ cm}^{-1}$  volgt als evenwichtsafstand  $r_e = 1.09 \text{ \AA}$ . Daar de O—O afstand van de waterstofbrug  $2.55 \text{ \AA}$  bedraagt zou het waterstofatoom dus asymmetrisch staan op ongeveer  $0.19 \text{ \AA}$  van het midden der waterstofbrug.

Wanneer we echter bovendien de amplitude van het waterstof-atoom voor het valentietrillings-quantengetal  $n = 1$  berekenen, blijkt, dat we bij  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  aan de grens van het geldigheidsbereik van de regel van Badger komen. De maximale uitwijking van het waterstofatoom is n.l. ook  $0.19 \text{ \AA}$ , zodat het tot het midden van de waterstofbrug zou bewegen.

We hebben dus een aanwijzing, dat de waterstofatomen enigszins asymmetrisch zijn geplaatst; we moeten daarom ook bedacht zijn op de mogelijkheid van een dubbelminimum probleem. Dit zullen we straks bespreken.

Doch eerst behandelen we nog een ander spectroscopisch gegeven, dat verband houdt met het feit, dat de asymmetrische „O—H—O”-vibrator wat symmetrie betreft, dichter bij het lineair symmetrische „O—H—O”-systeem dan bij de enkele „OH”-groep staat.

In het gebied van circa  $1.8 \mu$  ontbreekt een absorptieband, die de 1e boventoon van de  $3.58 \mu$  OH-valentie-grondtrilling zou kunnen zijn, zulks in tegenstelling tot het voorkomen van een infrarode absorptieband op  $1.55 \mu$ , de 1e. boventoon van de  $3 \mu$  band, in water en de alcoholen.

Bij een lineair symmetrisch drie-massa systeem is de anti-symmetrische valentie-grondtrilling  $\nu_3$  infrarood-actief, doch zijn de oneven boventonen  $2\nu_3$ ,  $4\nu_3$  etc. in het infrarood verboden. Naarmate de waterstofbrug meer tot het lineair symmetrische model nadert, zal de intensiteit van de 1e. boventoon afnemen en onmeetbaar worden.

Nu treedt ook bij de dimeermoleculen van mierenzuur en azijnzuur geen absorptieband op bij de frequentie  $2\nu_3$ , hoewel hier de waterstof-atomen zonder twijfel meer asymmetrisch in de waterstofbrug staan<sup>6)</sup> dan bij  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Gezien deze situatie bij de dimere carbonzuren dwingt ook bij het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  de afwezigheid van een absorptiemaximum van de frequentie  $2\nu_3$  niet tot het aannemen van een symmetrische plaatsing van de waterstofatomen in de bruggen.

Met de asymmetrische plaats van de waterstofatomen in de brug wordt de mogelijkheid gegeven van een dubbelminimum-probleem met betrekking tot de potentiaalfunctie voor het waterstofatoom.

Indien de potentiaalfunctie voor bijv. het waterstofatoom een dubbel minimum bezit, kan volgens de klassieke mechanica het waterstofatoom slechts dan het daartussen liggende maxi-

mum passeren, wanneer zijn trillingsenergie groter is dan de energiehoogte van dat maximum.

Nu doet de golfmechanica echter zien, dat, ook wanneer het energieniveau van het waterstofatoom lager ligt dan het potentiaalmaximum, er nog een bepaalde waarschijnlijkheid bestaat, dat het deeltje de potentiaalberg zal passeren (tunnel-effect).

Dit berust in wezen daarop, dat de golffunctie, die de trillingstoestand van het deeltje karakteriseert, nog een eindige waarde heeft buiten de potentiaalkuil, dus op plaatsen waar de kinetische energie van het deeltje volgens de klassieke mechanica negatief is.

Hierdoor worden de bewegingen links en rechts van de potentiaalberg gekoppeld en treedt een splitsing van de energieniveaux op, die toeneemt met de doorgangswaarschijnlijkheid.

De exacte golfmechanische berekening van het dubbelminimum probleem, doorgevoerd door Dennison en Uhlenbeck, doet o.a. zien, dat de doorgangswaarschijnlijkheid groter wordt naarmate het oppervlak van het boven het trillingsenergieniveau liggende deel van de potentiaalberg kleiner is.<sup>7)</sup>

Uit de splitsing van de energieniveaux kunnen omgekeerd de hoogte van de potentiaalberg en de afstand van de beide potentiaalminima worden bepaald.

Bij het door Ketelaar infrarood-spectroscopisch onderzochte  $\text{KHF}_2$  blijken inderdaad de grond- en 2e. boventoon van de door brugvorming naar langere golflengte verschoven H—F valentiefrequentie als doublet op te treden:

$$\begin{aligned} v_3 &= 1222 \text{ cm}^{-1}, & v_3' &= 1450 \text{ cm}^{-1}, & 3v_3 &= 3731 \text{ cm}^{-1}, \\ & & & & 3v_3' &= 5099 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Ook bij  $\text{KDF}_2$  treedt deze doubletvorming op.<sup>8)</sup>

Uit de aan de doubletvorming ten grondslag liggende splitsing der energieniveaux volgde voor de hoogte der potentiaalberg de waarde  $2570 \text{ cm}^{-1}$  en voor de afstand der beide minima  $0.70 \text{ \AA}$ . De vraag doet zich nu voor, waarom  $\text{KHF}_2$  wel en bij  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  geen banddoublet, dus geen splitsing der energieniveaux, waargenomen wordt.

We vergelijken daartoe eerst eens de verschillende gegevens met betrekking tot O—H—O en F—H—F-bruggen.

<sup>7)</sup> D. M. Dennison—G. E. Uhlenbeck, *Phys. Rev.* **41**, 313 (1932).

<sup>8)</sup> J. A. A. Ketelaar, *Rec. Trav. chim.* **60**, 523 (1941).

Invloed van de vorming van waterstofbruggen op de frequentie en ionenafstand.

	frequentie		ionenafstand
O—H vrij	3650 $\text{cm}^{-1}$	O—O ongebonden	2.80 Å
O—H... O ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )	2790 ..		2.55 ..
F—H vrij	4140 ..	F—F ongebonden	2.70 ..
F—H... F in (HF) polymeren	3440 ..		2.55 ..
F—H... F in $\text{KHF}_2$ gemiddeld	1310 ..		2.26 ..

Uit het in de tabel weergegeven overzicht blijkt, dat de waterstofbrug van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  zowel wat verkorting der ionenafstand als wat de frequentieverschuiving betreft met die van de (HF) polymeren in gasvormig HF te vergelijken, doch iets sterker is. Uit de gegevens voor vrij HF,  $(\text{HF})_n$  en  $\text{KHF}_2$  zouden weer de HF-afstanden kunnen worden berekend met de regel van Badger.

Volgens de berekening neemt deze afstand van 0.92 Å in het vrije HF molecule toe tot 0.99 Å in het  $(\text{HF})_n$  polymeer. In het extreme geval van de F—H—F brug in  $\text{KHF}_2$  blijkt de H—F evenwichtsafstand aldus berekend nog belangrijk groter te zijn en wel groter dan de halve F—F afstand. Het is evident, dat de toepassing van de regel van Badger voor een dergelijk extreem geval zinloos wordt.

Terugkomend op het probleem van de structuur van de O—H—O-brug in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  kunnen we slechts vaststellen, dat we hier te doen hebben met een overgangsgeval tussen het gebied, waar de regel van Badger nog bruikbaar is en een geval als  $\text{KHF}_2$ , waarbij de potentiaalberg tussen het dubbele minimum laag genoeg is om een behoorlijke splitsing van de energieniveaux en daarmee doubletbanden te krijgen.

## HOOFDSTUK VI.

### De richtingsafhankelijkheid van de infrarode absorptie.

#### A. Inleiding.

In het gebied van  $1.7$  tot  $2.9\mu$  werd de absorptie gemeten aan kristalplaatjes ter dikte van  $0.32$  en  $0.09^b$  mm loodrecht op de c-as gesneden en ter dikte van  $0.36$  en  $0.08^5$  mm evenwijdig aan de c-as gesneden.

Allereerst merken we op, dat bij gebruik van natuurlijke, d.w.z. ongepolariseerde, straling bij tetragonale kristallen het verband tussen transmissie en laagdikte slechts voor loodrecht op de tetragonale as gesneden kristalplaatjes wordt weergegeven door de betrekking:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\alpha d}.$$

De a- en b-richting van het kristal zijn dan fysisch gelijkwaardig. Men kan de natuurlijke straling ter sterkte  $I_0$  opvatten als twee stralingsbundels  $I_{0a}$  en  $I_{0b}$ , zodanig dat  $I_{0a} = I_{0b} = \frac{1}{2} I_0$ , terwijl de straling van beide bundels resp. in twee onderling loodrechte vlakken door de voortplantingsrichting gepolariseerd is.

Nu geldt bij een loodrecht op de c-as gesneden plaatje, waarop straling evenwijdig aan de c-as invalt, voor absorptie van straling, die in het a-c-vlak resp. b-c-vlak gepolariseerd is:

$$I_a = I_{0a} \cdot 10^{-\alpha_a \cdot d} \text{ en } I_b = I_{0b} \cdot 10^{-\alpha_b \cdot d}$$

met  $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_1$  wegens de gelijkwaardigheid van de a en b richting.

Van natuurlijk licht ter sterkte  $I_0$  wordt nu doorgelaten de intensiteit

1)  $I = I_a + I_b = \frac{1}{2} I_0 \cdot 10^{-\alpha_1 \cdot d} + \frac{1}{2} I_0 \cdot 10^{-\alpha_1 \cdot d} = I_0 \cdot 10^{-\alpha_1 \cdot d}$ ,  
zodat hier zonder meer de genoemde wet van Lambert geldt.

Voor een plaatje gesneden loodrecht op de a-as, waarop natuurlijke straling volgens de a-as invalt, treden twee verschillende absorptiecoëfficiënten  $\alpha_b (= \alpha_1)$  en  $\alpha_c$  op, die resp. op in het ab-vlak en het ac-vlak gepolariseerde straling betrekking hebben.

Heeft de invallende bundel weer de totale intensiteit  $I_0$ , samengesteld gedacht uit  $I_{0b}$  en  $I_{0c}$  ( $I_{0b} = I_{0c} = \frac{1}{2} I_0$ ), dan geldt voor de in totaal doorgelaten straling nu:

$$\text{II) } I = I_b + I_c = I_{0b} \cdot 10^{-\alpha_b \cdot d} + I_{0c} \cdot 10^{-\alpha_c \cdot d} = \\ = \frac{1}{2} I_0 (10^{-\alpha_b \cdot d} + 10^{-\alpha_c \cdot d})$$

omdat  $\alpha_b \neq \alpha_c$  is ook  $I_b \neq I_c$  dwz. de uittrede straling is gedeeltelijk gepolariseerd (verg. dichroïsme, zoals bij toermalijn).

De intensiteit  $I$  van de in totaal doorgelaten straling kan bij gebruik van natuurlijk licht niet meer door een betrekking van de vorm  $I = I_0 10^{-\alpha \cdot d}$  worden weergegeven.

Het is nu van belang, dat men, ook al wordt slechts natuurlijke straling gebruikt, door combinatie van de transmissiemeting aan gelijk dikke plaatjes loodrecht op en evenwijdig aan de c-as naast  $\alpha_a = \alpha_b$ , indirect ook  $\alpha_c$  kan vinden.

Duiden we gemakshalve de verhouding  $\frac{I}{I_0}$  met  $T$  (transmissie) aan, dan kunnen vergelijking I en II resp. als volgt worden geschreven:

$$\text{Ib) } T_1 = 10^{-\alpha_1 \cdot d}.$$

$$\text{IIb) } T_{//} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-\alpha_1 \cdot d} + \frac{1}{2} \cdot 10^{-\alpha_c \cdot d} \\ \text{of } 2 T_{//} = 10^{-\alpha_1 \cdot d} + 10^{-\alpha_c \cdot d}.$$

Substitutie van  $T_1$  in verg. IIb geeft:

$$2 T_{//} = T_1 + 10^{-\alpha_c \cdot d}$$

$$\text{of } 10^{-\alpha_c \cdot d} = 2 T_{//} - T_1$$

$$\text{en ten slotte: } \alpha_c = \alpha''_{//} = -\frac{1}{d} \log (2 T_{//} - T_1)$$

waarin  $d$ ,  $T_{//}$  en  $T_1$  te meten grootheden zijn.

De extinctiecoëfficiënt  $\alpha_c$  is de extinctiecoëfficiënt voor straling met de elektrische amplitudevector evenwijdig aan de c-as en wordt daarom ook passend aangeduid met  $\alpha_{//}$  ter onderscheiding van  $\alpha_1 = \alpha_a = \alpha_b$  voor straling, waarvan de elektrische amplitudevector loodrecht op de c-as staat.

### B. Uitvoering van de meting.

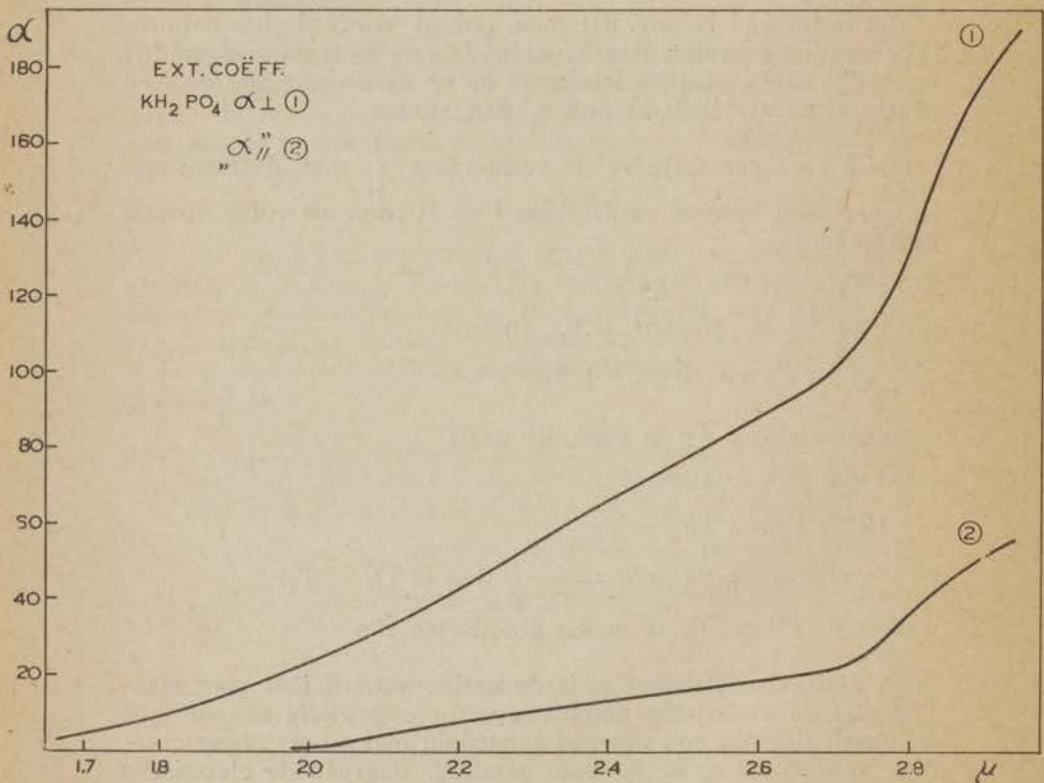
Aan de kristalplaatjes loodrecht op de c-as (0.32 en 0.09<sup>5</sup> mm dik) werd  $T_1$  gemeten als functie van de golflengte. Met behulp van betrekking Ib werden hieruit  $\alpha_1$  en  $T_1$  berekend voor een laagdikte van resp. 0.36 en 0.08<sup>5</sup> mm. De transmissiemetingen aan de evenwijdig met de c-as gesneden plaatjes van 0.36 en 0.08<sup>5</sup> mm, leverden de waarden voor  $T_{//}$  op.

Vervolgens werd uit  $d$  (uitgedrukt in cm),  $T_{//}$  en  $T_1$  „ $\alpha_{//}$ ” berekend.

In grafiek 3 zijn de waarden  $\alpha_1$  en  $\alpha_{//}$  tegen de golflengte uitgezet.

### C. Discussie.

Zowel  $\alpha_1$  als  $\alpha_{//}$  nemen toe met de golflengte, hetgeen ook te verwachten was, omdat we hier te doen hebben met de kortgolvlige helling van de 3.58  $\mu$  „O—H..O” valentietrillingsband.



Grafiek 3.



De metingen konden niet naar langere golflengte uitgestrekt worden wegens de grote absorptie door zelfs de dunste kristalplaatjes. De absorptie in het weergegeven gebied is te beschouwen als veroorzaakt door de waterstofbruggen en wel in het bijzonder door de O—H..O-waterstof-valentietrilling.

Tot zover zijn dus herkomst en verloop van de absorptie tot  $2.9 \mu$  duidelijk.

Wat het meest opvalt, is echter, dat  $\alpha_1$  steeds aanzienlijk groter is dan  $\alpha_{//}$ .

Het ligt voor de hand dit feit in verband te brengen met de richting van de O—H..O-bruggen in het kristalrooster. Bij de „O—H..O” valentietrilling trilt het waterstofatoom langs de O...O verbindingslijn en veroorzaakt een periodieke verandering van dipoolmoment volgens de trillingsrichting.

Slechts een periodieke elektrische amplitudevector van dezelfde frequentie  $\nu_3$  in de O—H—O-richting kan het systeem deze valentietrilling  $\nu$  doen uitvoeren, terwijl een dito vector loodrecht op de O—H—O-richting niet tot wisselwerking met het systeem komt (de deformatietrilling heeft n.l. een veel lagere frequentie). In het eerste geval kan dus absorptie van de gepolariseerde straling met de frequentie  $\nu_3$  optreden, in het tweede geval niet.

Nemen we als grensgeval aan, dat de waterstofbruggen werkelijk loodrecht op de c-as staan, dan moeten we dus voor  $\alpha_1$  een maximale waarde en voor „ $\alpha_{//}$ ” de waarde nul verwachten.

In werkelijkheid hebben we niet een loodrecht invallende parallelle bundel gebruikt, maar een convergente bundel (1:6) met de as loodrecht op de plaatjes, terwijl in de orientatie van de plaatjes ten opzichte van de kristallografische assen een afwijking van een paar graden mogelijk is.

De wegens de convergentie van de bundel op de bovenverkregeen waarden van  $T_1$  en  $T_{//}$  alsmede die van  $\alpha_1$  en  $\alpha_{//}$  aan te brengen correctie blijkt klein en van dezelfde orde van grootte als de experimentele fout te zijn.

We kunnen de werkelijke waarde van  $T_{1\omega}$  voor een parallelle volgens de c-as loodrecht invallende bundel als volgt begrenzen. De halve openingshoek van de gebruikte convergente bundel  $\varphi$  is  $4^\circ 45'$ . Het is duidelijk, dat de met deze convergente bundel gevonden waarde  $T_1$  minder van  $T_{1\omega}$  afwijkt dan de waarde  $T_\varphi$ , die men zou vinden voor een parallelle bundel, die een hoek  $\varphi$  met de als normaal fungerende c-as maakt.

Voor  $T_\varphi$  kunnen we de aan te brengen correctie berekenen. Passen we deze te grote correctie op  $T_1$ , dwz. de met convergent licht gevonden transmissie toe, waardoor we een waarde  $T_1'$

verkrijgen, dan moet  $T_{1\omega}$  tussen  $T_1$  en  $T_1'$  in liggen.

Nu is  $T_\varphi$  te berekenen:

$$\begin{aligned} T_\varphi &= \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \varphi) \cdot 10^{-\alpha_1 \cdot d} + \frac{1}{2} \sin^2 \varphi \cdot 10^{-\alpha_{//} \cdot d} \\ &= 0.995 \cdot 10^{-\alpha_1 \cdot d} + 0.004 \cdot 10^{-\alpha_{//} \cdot d}; \end{aligned}$$

per definitie is

$$T_{1\omega} = 10^{-\alpha_1 \cdot d}$$

terwijl, gezien de meetnauwkeurigheid, 0.995 tot 1 afgerond mag worden.

De correctie-term is dus 0.004 voor het extreem ongunstige geval dat  $\alpha_{//} = 0$ .

En we vinden dus:

$$T_1 - 0.004 < T_{1\omega} < T_1$$

hetgeen in het ongunstigste geval van geringe transmissie neerkomt op een fout van minder dan 7% in  $\alpha_1$ . De ongecorrigeerde waarden voor  $\alpha_1$  zijn hoogstens enkele procenten te laag. Een soortgelijke redenering doet zien, dat de ongecorrigeerde gevonden waarden voor  $\alpha_{//}$  circa 2% te hoog zijn.

De verhouding  $\frac{\alpha_1}{\alpha_{//}}$  is dus in werkelijkheid nog iets groter dan uit de in de grafiek 3 weergegeven ongecorrigeerde waarden blijkt.

Uit het feit, dat  $\alpha_1$  aanzienlijk groter blijkt dan  $\alpha_{//}$ , besluiten we, dat de waterstofbruggen bij benadering loodrecht op de c-as staan.

Dit is een bevestiging van het röntgen-analytische structuuronderzoek. West vond namelijk, dat de korte „O—O” verbindinglijnen, i.c. de waterstofbruggen hoeken van  $90^\circ + 4^\circ$  en  $90^\circ - 4^\circ$  met de c-as maken.

## HOOFDSTUK VII.

### De infrarode absorptie van $\text{KH}_2\text{PO}_4$ in het gebied van $1.4 \mu$ tot $3.2 \mu$ bij $-195^\circ \text{C}$ .

#### A. Inleiding.

Zoals we reeds zeiden (blz. 9 en 10), treedt in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  bij afkoeling beneden resp.  $123^\circ \text{K}$  en  $213^\circ \text{K}$  spontane elektrische polarisatie op.

De diëlectrische constante  $\epsilon_c$  van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bijvoorbeeld neemt tussen  $123$  en  $70^\circ \text{K}$  buitengewone grote waarden aan, terwijl hysteresis optreedt. Een anomalie in de soortelijke-warmte-temperatuur-kromme, die eveneens in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  resp.  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  bij  $123$ , resp.  $213^\circ \text{K}$  optreedt en met een extra warmte-afgifte van  $57.3$ , resp.  $100.3$  calorie per mol tijdens de spontane polarisatie overeenkomt, bewijst, dat deze overgang ook zonder invloed van een uitwendig veld bij afkoeling beneden een bepaalde temperatuur, de Curie-temperatuur, vanzelf optreedt.

Wel dienen we te bedenken, dat in het laatste geval het kristal zich niet in zijn geheel als een macroscopische dipool gedraagt, doch dat in het kristal elementair-gebiedjes optreden, die of volgens de  $+c$ -richting of volgens de  $-c$ -richting gepolariseerd zijn. In elk dezer mozaïekblokjes zijn alle elementair-dipolen gelijk gericht.

Aan Ubbelohde en Woodward<sup>1)</sup> gelukte het röntgenografisch (splitsing van Laue reflecties) aan te tonen, dat in een  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -éénkristal bij het intreden van de spontane polarisatie „subkristallijne” gebiedjes ter grootte van circa  $0.005 \text{ cm}$  ontstaan. De discontinuïteit is echter te klein om de vorming van onafhankelijke kristallieten mogelijk te maken en bij verwarming boven de overgangstemperatuur groeien deze subkristallijne gebiedjes weer samen tot één éénkristal.

<sup>1)</sup> A. R. Ubbelohde—I. Woodward, Nature 155, 170 (1945), id. 156, 20 (1945).

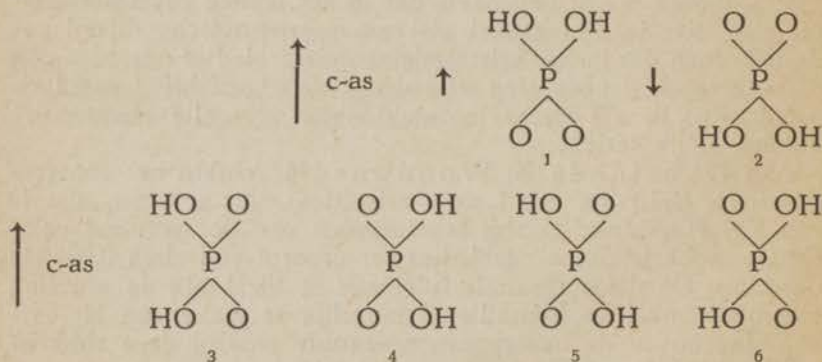
Zowel Slater<sup>2)</sup> als Bantle (l.c.) betrekken in hun opvatting over de aard van de spontane polarisatie in het bijzonder de waterstof-, c.q. deuterium-atomen. In verband met het ongevoel grote H—D isotopie-effect ligt dit ook voor de hand.

De beide auteurs stellen echter een verschillend mechanisme voor de wijze, waarop de waterstofatomen bij de spontane polarisatie betrokken zijn.

Slater constateert een analogie tussen de  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -groepen in het rooster van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en de  $\text{H}_2\text{O}$ -moleculen in ijs en geeft aan de hand daarvan een statistische behandeling van het probleem. Zoals in ijs elk zuurstofatoom tetraëdrisch door zuurstofatomen omringd en door vier waterstofbruggen daarmee verbonden is, zijn in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  de  $\text{PO}_4'''$ -groepen door vier O—H...O-bruggen met de vier omringende  $\text{PO}_4'''$ -groepen verbonden. Pauling onderstelde namelijk, dat in ijs de waterstofatomen asymmetrisch in de O—H...O-bruggen liggen, wegens de beperking, dat elk O-atoom in ijs steeds twee waterstofatomen kort bij en twee verder af moet hebben, „ $\text{H}_2\text{O}$ -moleculen”. Door een statistische beschouwing kwam Pauling<sup>3)</sup> via bovenstaande overwegingen tot een nulpuntsentropie voor ijs van  $N.k \ln (3/2) = 0.82 \text{ cal./mol.}^\circ$ , in overeenstemming met de experimentele waarde.

De asymmetrie van de „O—H...O”-groepen en de aanwezigheid van overwegend „ $\text{H}_2\text{O}$ ”-moleculen in ijs is daarmee bevestigd.

In aansluiting hierop denkt Slater zich in het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -rooster de aanwezigheid van  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -dipolen, die al naar de plaats der waterstofatomen evenwijdig aan of loodrecht op de kristallografische c-as kunnen staan.



De verschillende oriëntaties der  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -dipolen ontstaan

<sup>2)</sup> J. C. Slater, J. chem. Phys. 9, 18 (1941).

<sup>3)</sup> L. Pauling, J.A.C.S. 57, 2680 (1935).

louter door het verspringen van waterstofatomen in de waterstofbruggen.

In de configuratie 1 en 2 staat de  $H_2PO_4'$ -dipool gericht volgens de + en -c-richting. In de overige, 3 t/m 6, staat de dipool loodrecht op de c-richting. ( $PO'''$ -groep is een tetraëder!). Nu is de c-richting in het kristal niet gelijkwaardig aan de a- of b-richting.

Beneden de Curie-temperatuur treedt spontane polarisatie op; onder invloed van een uitwendig veld is het kristal dan een macroscopische dipool en zijn daarbij alle elementairdipolen gelijk gericht evenwijdig aan de c-as. Zonder uitwendig veld ontstaan er mozaiekblokjes, die deels volgens de +c-as, deels volgens de -c-as zijn gepolariseerd; bij het intreden van de spontane polarisatie zonder uitwendig veld is de kans op richting volgens de +c-as namelijk even groot als die op richting volgens de -c-as.

Uit het intreden van spontane polarisatie volgens de c-as volgt, dat de oriëntatie van de elementairdipolen evenwijdig aan de c-as een lagere energie heeft dan die, waarbij ze loodrecht op de c-as staan. Door een ingewikkelde statistische berekening, die gedeeltelijk analoog is aan die van Pauling, maar waarin bovendien rekening gehouden wordt met de experimenteel gevonden voorkeursrichting van de dipolen langs de c-as komt Slater tot een overgangs-entropie  $S$  bij de spontane polarisatie van 0,69 cal./mol.graad. De experimentele waarde is  $S = 0,466$  cal./mol.graad.

Een nauwkeurige beschouwing van de posities der waterstofatomen doet zien, dat een vasthouden aan het uitsluitend mogelijk zijn van  $H_2PO_4'$ -configuraties in het rooster met zich meebrengt, dat de dipolen niet uitsluitend volgens de +c- en -c-as gericht kunnen zijn, zonder met de verdeling der waterstofatomen in conflict te komen.

In werkelijkheid zullen bij het begin der spontane polarisatie hier en daar in het rooster groepjes volgens +c of -c gerichte dipolen ontstaan, bij het voortschrijden van de polarisatie zullen deze groepjes zich elk voor zich uitbreiden, tot ze aan elkaar grenzen.

In de grensgebieden doen de tegenstrijdige eisen ten aanzien van de positie der waterstofatomen een zekere wanorde ontstaan. Deze wanorde uit zich in het optreden van z.g. „subkristallijne” gebiedjes.

De door Bantle geopperde voorstelling over de atomaire grondslag van de spontane polarisatie is veel vager.

Op dezelfde wijze als in de theorie van Weisz—Langevin voor de spontane magnetisatie van elementair magneetjes denkt

Bantle zich in het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -rooster bij gewone temperatuur vrij roterende elektrische elementair-dipolen aanwezig. Deze zijn blootgesteld aan de richtende invloed van het uitwendig aangelegde en het inwendige moleculaire veld en de ontrichtende invloed van de warmtebeweging. Beneden elektrische Curie-temperatuur treedt daarbij spontane polarisatie op, dwz. een oriëntering van de dipolen volgens de c-as (d.i. dus de richting van het inwendige veld).

Als dipolen zouden volgens hem de „OH”-dipolen of eventueel de waterstofbruggen  $\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$  in aanmerking komen. Het moeten dan natuurlijk niet-lineaire waterstofbruggen zijn, omdat anders geen rotatie om de O—O-as mogelijk is.

Beide opvattingen hebben echter gemeen, dat, wat de waterstofatomen betreft, beneden de Curie-temperatuur een grotere ordening in het kristal heerst dan daarboven.

Nu vonden we bij kamertemperatuur voor vast  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  een zeer brede absorptieband met het maximum bij circa  $3.58 \mu$ , waarvan we konden vaststellen, dat het in wezen een waterstofvalentietrilling was. De breedte van de band zou in de door Bantle ontwikkelde gedachtengang ten dele veroorzaakt kunnen zijn door een superpositie van een  $\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$  rotatiespectrum op de waterstofvalentietrilling.

Het intreden van de spontane polarisatie zou dan bijv. wegens het opheffen der rotatie gepaard moeten gaan met een versmalling van de „O—H---O” valentietrillingsband.

Een onderzoek van de infrarode absorptie van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in de toestand van spontane polarisatie, dus afgekoeld tot onder de Curie-temperatuur, was derhalve gewenst.

We onderzochten de infrarode absorptie door  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in het gebied van  $1-3.4 \mu$  bij  $78^\circ \text{K}$  ( $-195^\circ \text{C}$ ).

De meeste metingen hadden betrekking op de spontane polarisatie zonder uitwendig veld. In dat geval heeft het kristal geen macroscopisch dipoolmoment, maar bestaat het uit volgens de +c en -c-richting gepolariseerde mozaïkblokjes.

In zo'n mozaïkblokje staan alle elementair-dipolen parallel, dwz. òf volgens de +c òf volgens de -c-richting.

Daarnaast werden enkele metingen bij  $78^\circ \text{K}$  gedaan aan  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  met een uitwendig elektrisch veld van circa  $950 \text{ volt/cm}$  evenwijdig aan de c-as; in dit geval zijn alle elementair-dipolen van het kristal in dezelfde richting, dus òf volgens de +c òf volgens de -c-richting gericht en is de hoogste mate van ordening verkregen.

Het kristal heeft nu ook in zijn geheel een dipoolmoment.

B. *Het absorptiespectrum van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bij  $78^\circ \text{K}$  van  $1.4\text{--}3.2 \mu$ .*

De metingen werden uitgevoerd aan plaatjes  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , die evenwijdig aan de *c*-as gesneden en resp.  $1.90$ ,  $0.17^5$  en  $0.11^5$  mm dik waren met behulp van het op blz. 20 en 21 besproken apparaat. Door de spiegeling van de stralengang was de absorberende laagdikte gelijk aan tweemaal dikte.

De gang der meting was als volgt:

Eerst werd de intensiteit  $I_0$  bepaald van de direct door het, met een microscoopdekglasje bedekte, metalen spiegeltje 4, (fig. 3) gereflecteerde straling. En wel achtereenvolgens voor verschillende golflengten.

Vervolgens werd het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -plaatje op het metalen spiegeltje gelegd en met het dekglasje bedekt, waarna bij kamertemperatuur de intensiteit  $I_1$  van de door het praeparaat heengegane straling werd gemeten. Tenslotte werd het praeparaat afgekoeld en op  $78^\circ \text{K}$  gehouden door de cilindrische boring (3) te vullen met door glaswol gefiltreerde vloeibare stikstof. De intensiteit  $I_2$  van de bij  $78^\circ \text{K}$  doorgelaten straling werd dan gemeten.

Evenals  $I_0$  werden ook  $I_1$  en  $I_2$  achter elkaar voor met  $0.04 \mu$  opklimmende golflengtewaarden gemeten, terwijl de intensiteit van de Nernst-stift en de versterking van het thermorelais zo goed mogelijk constant werden gehouden.

Alvorens de transmissie te berekenen, moeten nu op de gemeten waarden  $I_1$  en  $I_2$  een aantal correcties voor „valse gereflecteerde” straling en reflectieverliezen worden aangebracht. Ten eerste bevat  $I_1$  namelijk ook de door voor- en achtervlak van het glasje en de door het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -oppervlak gereflecteerde straling  $R_1$ ,  $I_2$  bevat op analoge wijze de aan het grensvlak lucht-vloeibare stikstof, de aan de grensvlakken vloeibare stikstof-glas en de aan het grensvlak kristal-vloeibare stikstof gereflecteerde straling  $R_2$ .

Aangezien de hier beschouwde gereflecteerde straling het praeparaat niet doorloopt, is het duidelijk, dat voor golflengten, waarbij de transmissie van het praeparaat gering is,  $R_1$  en  $R_2$  een belangrijk percentage van  $I_1$  en  $I_2$  uitmaken. De werkelijk doorgelaten intensiteit wordt dus  $I_1 - R_1 = I_1'$  en dito  $I_2'$ .

Om de zogenaamde indringende intensiteit te vinden, moet  $I_0$  nog met respectievelijk  $R_1$  of  $R_2$  worden verminderd en de aldus gecorrigeerde intensiteit  $I_0'$  resp.  $I_0''$  wordt gebruikt bij het berekenen van de transmissie:

$$T_1 = \frac{I_1'}{I_0'} \times 100, \quad T_2 = \frac{I_2'}{I_0''} \times 100.$$

Om de reflectie aan de verschillende grensvlakken in rekening te kunnen brengen, moeten we of het reflectievermogen van de betrokken stoffen of de brekingsindices van de aan elkaar grenzende stoffen kennen. Daarbij maken we gebruik van de betrekking

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$$

voor het percentage van de van een loodrecht invallende bundel gereflecteerde straling aan een grensvlak van twee stoffen met de brekingsindices  $n_2$  en  $n_1$ . De brekingsindex van lucht n ronden we in onze berekeningen af tot 1,000.

Het reflectievermogen van glas (in lucht) voor het golflengtegebied van 1–3  $\mu$  bedraagt 3.3 %<sup>4)</sup>. Het reflectievermogen van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (// c-as) is volgens eigen metingen 3.9 % in het gebied tot 3  $\mu$ .

Voor vloeibare stikstof moeten we het reflectievermogen in het infrarood schatten door extrapolatie van de voor zichtbaar licht bekende brekingsindices. Voor 0.5790  $\mu$ ;  $n = 1.19746$ ; voor 0.6560  $\mu$ ;  $n = 1.19715$ .

Voor 1.5–3  $\mu$  namen we als brekingsindex van stikstof de waarde  $n = 1.196$ .

Met behulp van deze gegevens vinden we voor de reflectie aan het grensvlak vloeibare stikstof-lucht 0.80 %, aan het grensvlak vloeibare stikstof-glas 0.88 % en aan het grensvlak vloeibare stikstof-- $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1.23 %.

We vinden nu:

$$I_0' = \left( \frac{100 - 3.3}{100} \right)^2 \times \left( \frac{100 - 3.9}{100} \right) \quad \text{of} \quad I_0' = \frac{89.8}{100} \cdot I_0;$$

$$R_1 = \frac{10.2}{100} I_0 \quad \text{en dus} \quad I_1' = I_1 - R_1 = I_1 - 0.10 I_0$$

$$I_0'' = \frac{96.2}{100} \cdot I_0; \quad R_1 = \frac{3.8}{100} \cdot I_0 \quad \text{en} \quad I_2' = I_2' - 0.038 I_2.$$

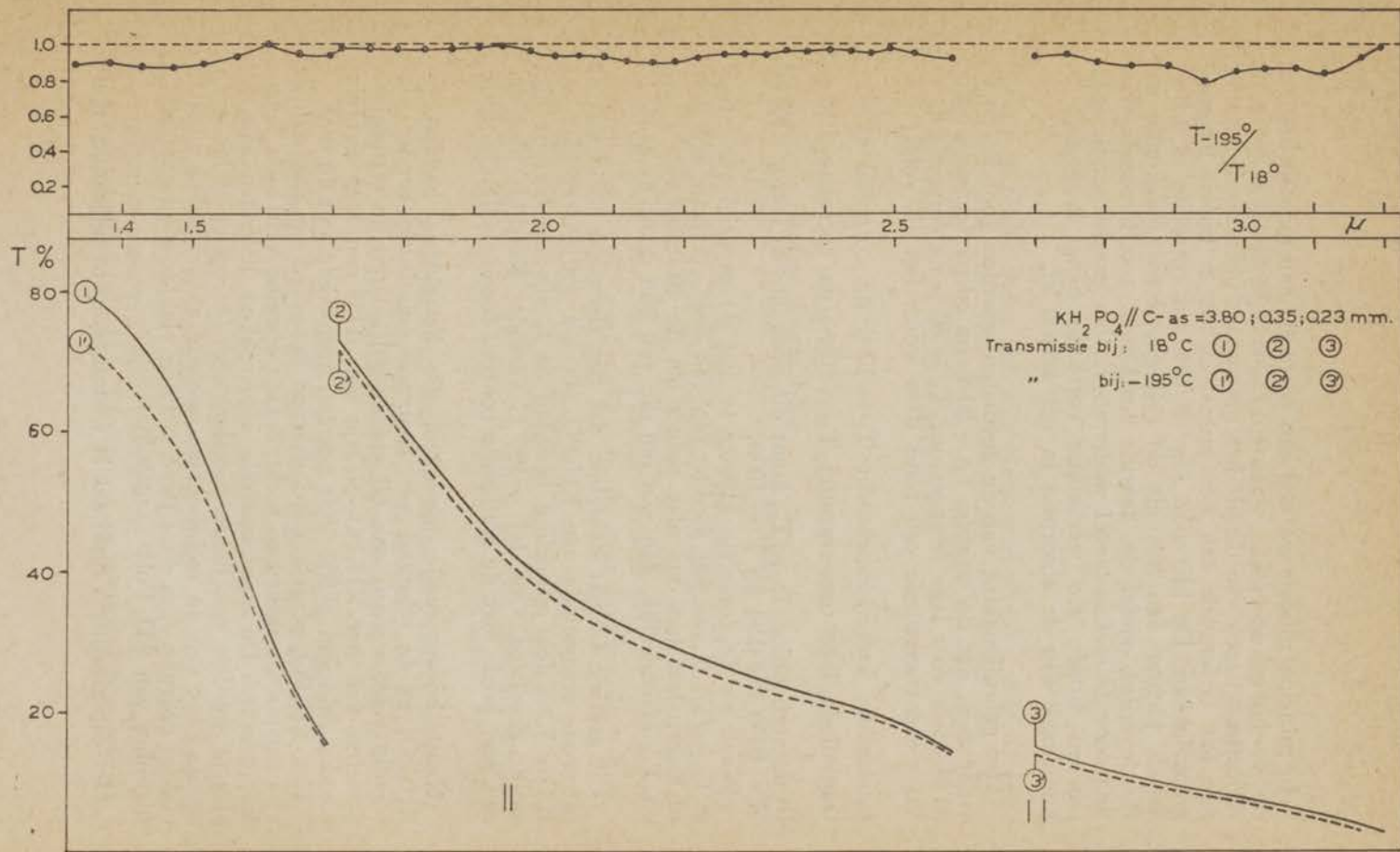
Met behulp van bovenstaande betrekkingen kan de transmissie uit de gemeten waarden  $I_0$  en  $I_1$  resp.  $I_0$  en  $I_2$  worden berekend. De transmissie bij kamertemperatuur is dan

$$T_{18} = \frac{I_1'}{I_0'} \cdot 100 \%, \quad \text{die bij } -195^\circ \text{ C is } T_{-195} = \frac{I_2'}{I_0''} \cdot 100\%.$$

De aldus berekende waarden zijn in grafiek 4 als transmissiekromme weergegeven.

<sup>4)</sup> Schaefer—Matossi: „Das Ultrarote Spektrum”. blz. 151.





Grafiek 4.

In principe zouden we nog een correctie aan moeten brengen op de boven gebruikte waarden  $I_1$  en  $I_2'$ , namelijk voor de reflectieverliezen van de uit het praeparaat uittredende straling aan het bovenzvlak van het kristal en de er boven liggende grensvlakken. De hiervoor aan te brengen correctie is echter steeds kleiner dan het uit de reflectiewetten berekende reflectieverlies, omdat de, daaruit berekende, gereflecteerde straling door de metaalspiegel wederom via het praeparaat teruggevoerd wordt. De werkelijke correctie hangt zodoende in hoofdzaak van de absorptie in het kristal af.

Met gebruikmaking van de gevonden waarden voor  $R_1$  en  $R_2$  vindt men, dat de waarde  $T_1 = 80\%$  na correctie zou worden  $82\%$ , idem voor lage temperatuur  $T_2 = 80\%$  na correctie  $81\%$ . Voor een transmissie van rond  $10\%$  wordt het als volgt:

transmissie kamertemperatuur  $T_1 = 10\%$  na correctie  $11\%$ ;  
transmissie lage temperatuur:  $T_2 = 10\%$ , na correctie  $10.3\%$ .

In de verhouding  $T_{-195}/T_{18}$  komt dit neer op een factor  $0.99$  bij  $T = 80\%$  tot  $0.94$  bij  $T = 10\%$ .

Waar nu de correctie kleiner is dan de experimentele fout in  $T_{-195}/T_{18}$  is van het aanbrengen van deze correctie afgezien; te meer, daar het ons niet zozeer om de waarden van  $T_{-195}$  en  $T_{18}$  afzonderlijk, dan wel om die van hun quotient gaat.

Uit grafiek 4 blijkt duidelijk, dat het algemene beeld van de infrarode transmissie van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in het golflengtegebied van  $1.3$  tot  $3.2\ \mu$  door afkoeling beneden de Curie-temperatuur niet wordt gewijzigd. Ook bij  $-195^\circ\text{C}$  vertoont  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  hier dus een zeer brede met de golflengte continu toenemende absorptie.

Naast bovenstaande metingen, die betrekking hadden op  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in de toestand van spontane polarisatie zonder uitwendig veld, werden ook bij enkele golflengten de transmissie gemeten van het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -plaatje van  $0.11^b$  mm met een uitwendig veld van  $-950$  Volt per cm, evenwijdig aan de c-as.

Het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -plaatje werd daartoe bevestigd op een schijfje van pertinax, waarin een rechthoekige opening van  $1$  cm lengte was gezaagd. De met goudfolie overtrokken uiteinden van het plaatje werden met lichte metalen veertjes op twee langs de smalle kant van de rechthoekige opening aangebrachte metalen vlakjes gedrukt. Aan deze twee metalen vlakjes werd een gelijkspanning van  $950$  Volt aangelegd.

Het experimentele resultaat is weergegeven in bijgaande tabel:

golflengte in $\mu$	transmissie bij $-195^{\circ}$ C	
	zonder uitwendig veld	met uitwendig veld
2.69	14.0	14.0
2.75	12.5	12.6
2.81	10.5	10.2
2.87	8.5	9.6
2.94	7.5	7.5
3.07	6.5	7.4

Ook het gelijkrichten van alle elementair-dipolen volgens één richting door middel van het uitwendige veld blijkt geen duidelijke invloed te hebben op de infrarode-transmissie van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  beneden de Curie-temperatuur.

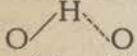
### C. Discussie.

We bespreken eerst de consequenties van Bantle's opvatting over de dipool-orientatie.

In de inleiding (hfdst. VII A) vermeldden we dat Bantle zich in het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -rooster de OH-groepen of de  waterstofbruggen als bij gewone temperatuur vrij draaiende dipolen voorstelt, die bij afkoeling tot de Curie-temperatuur onder invloed van het inwendige kristalveld en eventueel een uitwendig veld evenwijdig aan de c-as volgens de +c of -c-richting gericht worden.

Een rotatie van de OH-dipolen om de PO-valentie-richting is niet aan te nemen, omdat, naar uit de verschuiving der OH-frequentie van 2.76 naar 3.58  $\mu$  blijkt, ook bij normale temperatuur de waterstofatomen in sterke waterbruggen aanwezig zijn.

Wordt de waterstofbrug zelf als draaiende dipool opgevat, dan is deze rotatie slechts om de O...O as denkbaar. Dit brengt met zich mee dat de waterstofbrug niet lineair is doch geknikt

 moet zijn, omdat alleen dan rotatie mogelijk is.

Verschillende argumenten zijn hier tegen in te brengen. Ten eerste is de P-O...O-hoek in het rooster  $109^{\circ}$  en wijkt dus slechts  $4^{\circ}$  af van de zuurstofvalentiehoek van circa  $105^{\circ}$ . Waar nu het proton in de waterstofbrug bovendien nog door het tweede brugzuurstofatoom wordt aangetrokken en dus in ieder geval dicht bij de O-O verbindingslijn komt, is de waterstofbrug waarschijnlijk lineair. In dit geval kunnen er dus geen draaiende O-H...O dipolen in het kristalrooster zijn.

Doch ook, wanneer we de zuurstofvalentiehoek  $\widehat{P-O-H}$  op  $105^\circ$  handhaven, waardoor de  $\widehat{H-O...O}$  hoek  $4^\circ$  wordt, blijven er moeilijkheden.

Voor de maximale grootte van de polarisatie per  $\text{cm}^3$  is namelijk, naast het aantal waterstofbruggen per  $\text{cm}^3$ , de dipoolvector van de waterstofbrug loodrecht op de O—O-as beslissend.

Het  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -kristal bevat  $2.08 \times 10^{22}$  dipolen per  $\text{cm}^3$ . Wanneer we voor het dipoolmoment van de OH-groep de waarde  $1.58 \times 10^{-18}$  e.s.c. en voor de hoek  $\widehat{H-O-O}$   $4^\circ$  nemen, dan vinden we in aanmerking nemend, dat de O—O verbindinglijnen hoeken van  $95^\circ$  of  $85^\circ$  met de c-as maken als maximale waarde van de polarisatie per  $\text{cm}^3$  de waarde  $0.7 \times 10^{-6}$  coulomb/ $\text{cm}^3$ . Deze waarde zou dan worden bereikt, wanneer alle dipolen evenwijdig aan de c-as en in dezelfde zin gericht waren.

In werkelijkheid is  $P_{\text{max}} = 4.9 \times 10^{-6}$  coulomb/ $\text{cm}^3$ , dat is een veelvoud van de berekende waarde.

De gevonden polarisatie per  $\text{cm}^3$  kan dus niet op de geschetste manier worden verklaard.

Een tweede bezwaar is, dat de waterstofbrug met een  $\widehat{H-O...O}$ -hoek van  $4^\circ$  een zeer klein traagheidsmoment t.o.v. O—O-as heeft; de rotatie-energie voor  $n_r = 1$  bedraagt circa  $7000 \text{ cm}^{-1}$ , zodat slechts een geringe percentage bij normale temperatuur roteert.

Ook hieruit blijkt, dat een waterstofbrug van deze structuur niet voldoet aan de onderstelling van Bantle.

Een laatste, doch minder waarschijnlijke mogelijkheid zou zijn een grotere afstand van het brugwaterstofatoom tot de O—O-as, waardoor de component van het dipoolmoment loodrecht op die as en het traagheidsmoment om die as groter worden.

Reeds dicht boven de Curie-temperatuur zouden alle  $\text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  dipolen moeten roteren, omdat de spontane polarisatie in een nauw temperatuurinterval verdwijnt. De breedte van de door brugvorming verschoven OH-valentie-trillingen ( $3.58 \mu$ ), zal in dit geval voor een deel door superpositie van de rotatie-frequenties veroorzaakt worden.

De opheffing van de dipoolrotatie beneden de Curie-temperatuur moet zich dan uiten in een versmalling van de infrarode absorptieband bij  $3.58 \mu$ .

Nu blijkt de transmissie van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bij  $18^\circ \text{ C}$  nagenoeg gelijk te zijn aan die bij  $-195^\circ \text{ C}$  (graf. 4: 1 en 2). Daaruit valt te besluiten, dat de spontane polarisatie van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  niet kan

worden opgevat als het richten van  $\text{O}-\text{H}-\text{O}$  dipolen, volgens de + of - c-as onder opheffing van de rotatie.

Samenvattend kunnen we zeggen, dat de opvatting van Bantle als zou de spontane polarisatie van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  toe te schrijven zijn aan een richten van  $\text{O}-\text{H}$  of  $\text{O}-\text{H}-\text{O}$  dipolen, die boven de Curie-temperatuur roteren, niet houdbaar is.

Volgens Slater kan de spontane polarisatie van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  formeel worden beschouwd als een evenwijdig aan de c-as gericht zijn van de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -dipolen; essentieel daarbij is, dat in feite de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -dipool niet als geheel draait, maar dat de richting van de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -dipool door verspringen van de H-atomen in de waterstofbruggen veranderd wordt.

Zuiver formeel beschouwd is de enige verandering bij het intreden van de spontane polarisatie een verspringen van de waterstof-atomen in de waterstofbruggen; we zouden daarom geneigd kunnen zijn in dit geval géén verandering van de infrarode absorptie te verwachten.

Toch is deze redenering niet juist; de spontane polarisatie gaat immers gepaard met een energie-afgifte, zodat we, juist omdat de waterstofatomen er bij betrokken zijn, ook een verandering van de waterstof-„frequentie” zouden verwachten.

In werkelijkheid treedt er echter bij afkoeling onder het Curie-punt nagenoeg geen verandering in de infrarode absorptie van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  op.

Bovendien zouden we in verband met Slater's hypothese over de mogelijkheid tot verspringen van de waterstofatomen in de waterstofbruggen een dubbelminimum-potentiaal voor de waterstofatomen verwachten.

Ook hiervan is echter spectroscopisch niets gebleken (zie hfst. V). Het infrarode spectrum van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  levert dus geen enkele bevestiging van de theorie van Slater.

## HOOFDSTUK VIII.

### Het infrarode spectrum van $\text{KH}_2\text{PO}_4$ en $\text{KD}_2\text{PO}_4$ in het golflengtegebied van $6 \mu$ tot $14 \mu$ .

#### A. Inleiding.

In dit spectraalgebied zullen de valentietrillingen van de  $\text{PO}_4'''$ - of  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -groep en een deformatietrilling van de waterstofbrug liggen..

Aangezien door West (l.c.) de aanwezigheid van  $\text{PO}_4'''$ -tetraëders in het kristalrooster van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  is bewezen, ligt het voor de hand achtereenvolgens de inwendige trillingen van een  $\text{PO}_4'''$ -groep van de symmetrie  $T_d$ , de trillingen van een  $(\text{HO})_2\text{PO}_2'$ -groep met symmetrie  $C_{2v}$  en tenslotte die van een  $(\text{HO})_2\text{PO}_2'$ -groep met symmetrie  $C_2$  te beschouwen.

In dit laatste geval maken de  $(\text{OH})$ -groepen een hoek met het OPO-vlak; dit is gezien de richting van de waterstofbruggen ook in werkelijkheid het geval.

Er zij opgemerkt, dat we de  $(\text{HO})_2\text{PO}_2'$ -groep als een vijf-massa systeem beschouwen met de massa's  $(\text{OH})$ , O en P; trillingen veroorzaakt door het feit dat de „OH”-groep uit twee massa's bestaat, worden als waterstof-valentie en deformatie-trillingen afzonderlijk besproken.

De hierboven gevolgde methode is in wezen die van Kohlrausch e.a., waarbij bijvoorbeeld de skelet-trillingen van  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$  met die van  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$  worden vergeleken.

#### *Trillingstypen voor puntsymmetrie $T_d$ , $C_{2v}$ en $C_2$ .*

Alvorens op reeds bekende infrarood- en Raman-onderzoekingen betreffende de fosfaten en op onze eigen metingen in te gaan, geven we eerst tabellarisch de symmetrie-eigenschappen en andere gegevens van de normaaltrillingen, die mogelijk zijn in vijfmassa-systemen van de symmetrie  $T_d$  ( $\text{CH}_4$ ),  $C_{2v}$  ( $\text{CH}_2\text{D}_2$ ) en  $C_2$ .

We volgen daarbij de door Herzberg gebruikte notatie.<sup>1)</sup>

Puntgroep  $T_d$ .  $m = m_d = m_2 = 0$ ;  $m_3 = m_0 = 1$ .  $N = 5$ .  
 $3 \times 5 - 6 = 9$  normaaltrillingen.

Symmetrie-type	Beschrijving	Aantal	Ont-aarding	Infra-rood actief	Raman actief	Symmetrie van de componenten van de variatie van het dipoolmoment.
$A_1$	totaal symm. val. tr.	1	geen	i.a.	a.	
$A_2$		0				
$E$	symm. deform. tr.	1	$2 \times$	i.a.	a.	
$F_2$	deform. tr.	1	$3 \times$	a.	a.	
$F_2$	valentie-tr.	1	$3 \times$	a.	a.	$M_x, M_y, M_z$

Puntgroep  $C_{2v}$ .  $m = 0$ .  $m_{xz} = m_{yz} = m_0 = 1$ .  $N = 5$ .  
 $3 \times 5 - 6 = 9$  normaaltrillingen.

$A_1$		4	geen	a.	a.	$M_z$
$A_2$		1	geen	i.a.	a.	
$B_1$		2	geen	a.	a.	$M_x$
$B_2$		2	geen	a.	a.	$M_y$

Puntgroep  $C_2$ .  $m = 2$ .  $m_0 = 1$ .  $N = 5$ .  
 $3 \times 5 - 6 = 9$  normaaltrillingen.

A		5	geen	a.	a.	$M_z$ ( $M_{//}$ )
B		4	geen	a.	a.	$M_x, M_y$ ( $M_{\perp}$ )

Voor de  $PO_4$ -groep ( $T_d$ ) zijn als vijfmassa systeem 9 normaaltrillingen te verwachten; wegens de symmetrie-eigenschappen vallen enkele frequenties samen (ontaarding) zodat slechts vier verschillende frequenties optreden, namelijk:

- $\nu_1(a_1)$  de enkelvoudige, totaal-symmetrische valentie-trilling, die sterk Raman-actief doch niet infrarood-actief is;
- $\nu_2(e, 2 \times)$  een tweevoudig ontaarde symmetrische deformatie-trilling eveneens Raman-actief, infrarood-inactief;

<sup>1)</sup> G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of polyatomic molecules, New York, 1945.

- $v_3(f_2, 3 \times)$  een drievoudig ontaarde infrarood- en Raman-actieve deformatietrilling;  
 $v_4(f_2, 3 \times)$  een drievoudig ontaarde infrarood- en Raman-actieve valentietrilling, deze kan opgevat worden als samengesteld uit drie trillingen van gelijke frequentie met dipoolvariatie telkens langs één der drie, onderling loodrechte, tweetallige assen.

Het aanhechten van twee waterstofatomen aan de  $PO_4'''$ -groep zouden we kunnen beschouwen als een kleine storing van de symmetrie  $T_d$  die leidt tot de symmetrie  $C_{2v}$  of  $C_2$  van de  $(HO)_2PO_2'$ -groep.

### C. Opheffing van de ontaarding.

Deze symmetrieverlaging gaat gepaard met een opheffing van de ontaarding van de frequenties  $v_2(e, 2 \times)$ ,  $v_3(f_2, 3 \times)$  en  $v_4(f_2, 3 \times)$ .

Voor de valentiefrequenties van de  $PO_4'''$ -groep ( $T_d$ ) geldt het volgende generieke verband met de valentiefrequenties voor  $C_{2v}$ - en  $C_2$ -symmetrie van de  $(HO)_2PO_2'$ -groep.

$$\begin{array}{rcccl}
 T_d & & C_{2v} & & C_2 & & \\
 v_1(a_1) & \rightarrow & v_1(a_1) & \rightarrow & v_1(a) & & \\
 v_4(f_2) & \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \end{array} \right. & \begin{array}{l} v_{4a}(a_1) \\ v_{4b}(b_1) \\ v_{4c}(b_2) \end{array} & \rightarrow & \begin{array}{l} v_{4a}(a) \\ v_{4b}(b) \\ v_{4c}(b) \end{array} & \left. \begin{array}{l} M // \text{ c-as} \\ \\ \end{array} \right\} & M_1 \text{ c-as.}
 \end{array}$$

Zolang men de storing van de symmetrie  $T_d$  der  $PO_4'''$ -groep als klein mag beschouwen, kan men zeggen dat die frequenties, die bij de symmetrie  $T_d$  al infrarood actief waren, dit ook bij  $C_{2v}$  en  $C_2$  zullen blijven. De frequenties die bij  $T_d$  infrarood-inactief waren zullen indien ze bij  $C_{2v}$  of  $C_2$  infrarood-actief worden een geringe intensiteit bezitten en eventueel nog niet in het infrarode spectrum waargenomen worden. Dit geldt bijvoorbeeld van  $v_1(a_1) \rightarrow v_1(a_1) \rightarrow v_1(a)$ .

Bij de opheffing van de ontaarding in de  $(HO)_2PO_2'$ -pseudotetraëder dient men te bedenken dat deze opheffing door twee verschillende factoren kan worden veroorzaakt.

Ten eerste de massa-wijziging bij de vervanging van twee O-atomen der  $PO_4'''$ -groep door (OH)-groepen nog afgezien van bindingsveranderingen.



Ten tweede de onderlinge koppeling der  $\text{PO}_4'''$ -groepen door de waterstofbruggen.

Wat de verandering van massa betreft, deze is bij de overgang van O (16) op (OH) (17) van dezelfde orde als het isotopen effect in  $\text{CCl}_2^{35}\text{Cl}_2^{37}$ <sup>2)</sup> en geeft voor de frequentie  $\nu_1(f_2)$  enkele  $\text{cm}^{-1}$  splitsing. Een zo kleine splitsing blijft met onze apparatuur onwaarneembaar.

De invloed van de onderlinge koppeling der  $\text{PO}_4'''$ -groepen laat zich niet zo eenvoudig voorspellen.

#### D. Literatuurgegevens.

Er zijn slechts enkele infrarood spectroscopische gegevens over de fosfaten bekend. Volgens Schaefer en Matossi (l.c.) hebben de normale alkalifosfaten reflectie-maxima bij  $9.5 \mu$ ,  $17 \mu$  en  $19 \mu$ .

Door Simon en Schulze<sup>3)</sup> is het Raman-spectrum van 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  alsmede van oplossingen van  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en  $\text{K}_3\text{PO}_4$  in water onderzocht. Enkele voor ons nuttige gegevens vermelden we hier:

Stof	Conc. %	Ramanfrequenties in $\text{cm}^{-1}$ .			
		$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(e)$	$\nu_3(f_2)$	$\nu_4(f_2)$
$\text{H}_3\text{PO}_3$	100 :	910	496	359	1079
	84 :	910	496	368	1062
	30 :	893	496	374	1052
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	35 :	883	513	402	1069
	10 :	877	514	402	1075
$\text{K}_3\text{PO}_4$	33 :	937	562	420	1026

Nu zijn er, naar we zagen, voor een  $\text{PO}_4'''$ -groep van de symmetrie  $T_d$  vier Raman-actieve frequenties; het waargenomen Ramanspectrum stemt daarmee overéén. De deformatie frequenties  $\nu_2$  en  $\nu_3$  vallen buiten ons meetbereik. In het infrarode spectrum zullen we dus de al of niet opgesplitste infrarood actieve frequentie  $\nu_4$  en de eventueel voldoende sterk infrarood actief geworden frequentie  $\nu_1$  moeten verwachten.

De frequentie  $\nu_4$  geeft een enigszins verbrede Ramanlijn,

<sup>2)</sup> C. K. Wu en G. B. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys. 6, 114, 1938.

<sup>3)</sup> A. Simon en G. Schulze, Z. f. anorg. u. allg. Chemie 242, 333, 1939.  
Zie ook: J. P. Mathieu—J. Jacques, C. R. 215, 346, 1942.

breedte ongeveer  $20 \text{ cm}^{-1}$ , hetgeen op een geringe splitsing wijst. Concentratie en aard van het fosfaat zijn duidelijk van invloed op de positie van de Ramanlijnen, er is dus een belangrijke wisselwerking tussen de  $\text{PO}_4'''$ -groep en de omgeving.

Hoewel de frequentie  $\nu_4$  daarbij wel  $53 \text{ cm}^{-1}$  verschuift, wordt toch de ontarding van  $\nu_4$  nog niet duidelijk opgeheven.

Van belang is daarbij het feit dat zelfs in 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ondanks de aanwezigheid van waterstofbruggen, de frequentie  $\nu_4$  niet gesplitst is.

#### E. Eigen onderzoek en discussie.

Voor poeders van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  vonden we de in grafiek 5 weergegeven transmissie; de plaats van de absorptiemaxima is als volgt:

Stof	golflengte in $\mu$ ;		frequentie in $\text{cm}^{-1}$		
	$\nu_a$	$\nu_b$	$\nu_4$	$\nu_b'$	$\nu_a'$
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\mu$	7.75		9.23	11.16
	$\text{cm}^{-1}$	1290		1082	896
$\text{KD}_2\text{PO}_4$ 93 %	$\mu$	7.70	8.17	9.23	10.7—11.18
	$\text{cm}^{-1}$	1297	1220	1082	
$\text{KD}_2\text{PO}_4$ 99 %	$\mu$		8.19	9.23	10.9
	$\text{cm}^{-1}$		1220	1082	924

De middelste band  $1082 \text{ cm}^{-1}$  van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  komt nagenoeg overeen met de waarde  $1079 \text{ cm}^{-1}$  van  $\nu_4(f_2)$  uit de metingen van Simon en Schulze (l.c.); deze band is dus stellig afkomstig van de trilling  $\nu_4$ .

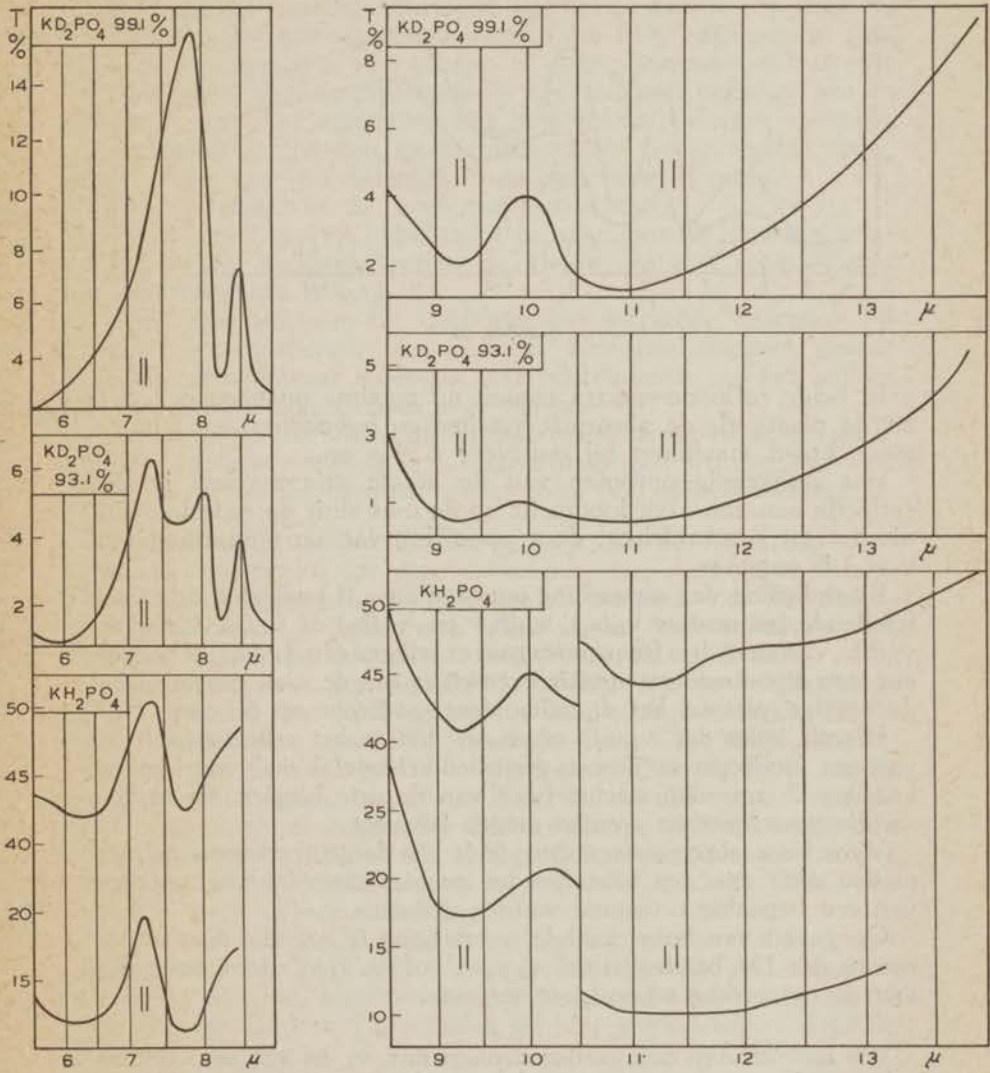
Op het eerste gezicht zou men denken dat de frequenties  $\nu_a$  en  $\nu_a'$  van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  samen met  $\nu_4$  door opheffing der ontarding uit  $\nu_4(f_2)$  zijn ontstaan.

Toch zijn er bezwaren tegen deze interpretatie aan te voeren.

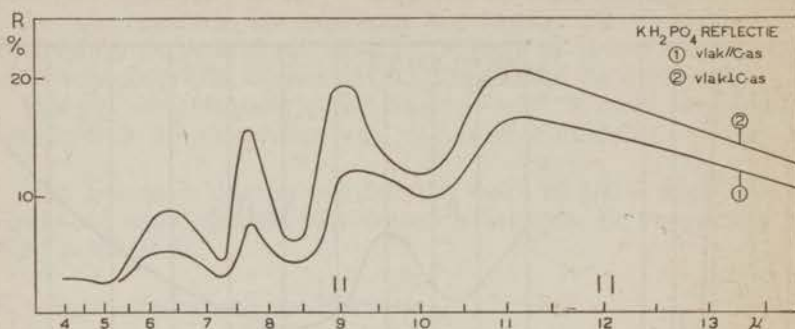
In de eerste plaats bevreemdt het, dat bij een zo grote splitsing van in totaal  $400 \text{ cm}^{-1}$ , een dus zeer aanzienlijke storing, de frequentie  $\nu_1(a_1)$  niet infrarood actief geworden is.

Bovendien is deze interpretatie in strijd met het eveneens onderzochte reflectiespectrum van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (zie graf. 6).

Kromme 2 stelt de infrarode reflectie aan loodrecht op de c-as gesneden kristalvlak en kromme 1 de reflectie aan een evenwijdig aan de c-as gesneden kristalvlak voor.



Grafek 5.



Grafiek 6.

In beide reflectie-spectra treden nu maxima op nagenoeg dezelfde plaats als de absorptie-maxima en bovendien een minder sterk breed maximum bij ongeveer  $6.35 \mu$  op.

Het gelijktijdig optreden van de eerste drie maxima in de reflectie aan een vlak loodrecht op de c-as sluit de mogelijkheid uit dat dit bandendrietal door opheffing van de ontaarding uit  $v_4(f_2)$  is ontstaan.

Bij opheffing der ontaarding ontstaan uit  $v_4(f_2)$  namelijk drie verschillende frequenties  $v_{4a}(a_1)$ ,  $v_{4b}(b_1)$  en  $v_{4c}(b_2)$  of  $v_{4a}(a)$ ,  $v_{4b}(b)$  en  $v_{4c}(b)$ . Van deze drie frequenties gaat er telkens één ( $v_{4a}(a_1)$  of  $v_{4a}(a)$ ) met een dipoolmomentvariatie evenwijdig aan de c-as gepaard; bij de overige varieert het dipoolmoment loodrecht op de c-as.

Hieruit volgt dat  $v_{4a}(a_1)$  of  $v_{4a}(a)$  niet in het reflectiespectrum van een loodrecht op de c-as gesneden kristalvlak mag voorkomen, kromme 2 zou dan slechts twee van de drie banden die in absorptie waargenomen werden bevatten.

Voor onze absorptiemetingen geldt een dergelijke beperking niet omdat deze aan een kristalpoeder en niet aan éénkristal-plaatjes van een bepaalde orientatie werden gedaan.

Op grond van bovenstaande overweging is het dus niet aan te nemen dat het bandendrietal  $v_a v_4 v_a'$  of  $v_b v_4 v_b'$  door opheffing van de ontaarding uit  $v_4(f_2)$  is ontstaan.

We moeten dan ook eerder denken dat  $v_a$  en  $v_a'$ , resp.  $v_b$  en  $v_b'$  combinatiefrequenties tussen  $v_4$  ( $1082 \text{ cm}^{-1}$ ) en een laagfrequente-roostertrilling van rond  $195$  of  $148 \text{ cm}^{-1}$  zijn.

Deze frequentie neemt af wanneer de H-atomen door D-atomen vervangen worden. Nu is door Ubbelohde en Woodward (l.c.) vastgesteld dat de O—H—O-brug korter is dan de O—D—O-brug, waaruit volgt dat de  $\text{PO}_4'''$ -groepen door de

O—H—O-bruggen sterker aan elkaar gebonden zijn dan door de O—D—O-bruggen.

In overeenstemming daarmee neemt de betrokken roosterfrequentie, gedacht als een beweging der  $\text{PO}_4'''$ -groepen in hun geheel ten opzichte van elkaar, af door deuterium-substitutie.

Ook tegen deze interpretatie is nog wel een bezwaar aan te voeren; over het algemeen zijn combinatie-trillingen namelijk veel minder intens dan grondtrillingen; in het gevonden spectrum blijkt van een dergelijk intensiteitsverschil niets.

Het optreden van de combinatiefrequenties:

$\nu_4 \pm 195 \text{ cm}^{-1}$  en  $\nu_4 \pm 148 \text{ cm}^{-1}$  is overigens bij gewone temperatuur wel mogelijk, gezien de kleine „aanslag“-energie van de laagfrequente trilling.

Een onderzoek van dit deel van het infrarode spectrum bij zeer lage temperatuur zou hierover uitsluitsel kunnen geven. Bij lage temperatuur moet de verschilfrequentie verdwijnen en mogen slechts twee banden over blijven.

Indien de drie banden ook bij lage temperatuur naast elkander blijven bestaan, moeten ze als grondtrillingen worden opgevat, waarvan er op dit moment slechts één ( $\nu_4$ ) geïnterpreteerd is.

Wat de deformatie-trillingen van de „O—H—O“-groep aangaat, zij opgemerkt, dat door de inbouw van deze groep tussen de  $\text{PO}_4'''$ -groepen de tweevoudige ontarding van de deformatie-trilling  $\nu(\delta_1)$  opgeheven wordt en er twee trillingen van ver uitéénliggende frequenties voor in de plaats komen.

Ten eerste is er een deformatie-trilling van de valentiehoek POH waarbij de „OH“-groep in het oorspronkelijke POH-vlak ten opzichte van „PO“ beweegt. Voor  $\text{CH}_3\text{OH}$  is de frequentie van de analoge C—O—H-trilling  $1340 \text{ cm}^{-1}$ ; de sterke waterstofbrugbinding werkt in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  de deformatie van de POH valentiehoek tegen. De desbetreffende trilling wordt dus naar hoger frequentie of kleinere golflengte verschoven. De vrij brede band bij  $6.35 \mu$  interpreteren we daarom als de P—O—H valentie-hoek deformatietrilling.

In het absorptie-spectrum van  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  moeten we de overeenkomstige band bij circa  $9 \mu$  verwachten; uit het reflectiespectrum van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  blijkt echter dat deze band veel minder intens zal zijn dan die van  $9.23 \mu$  zodat hij niet afzonderlijk daarnaast valt waar te nemen.

Ten tweede is er een waterstof-deformatie-trilling waarbij het waterstofatoom zich loodrecht op het POH-vlak beweegt.

Dit is een soort torsietrilling van de „OH“-groep ten opzichte van de as PO; de waterstof-brug-binding belet een vrije rotatie om deze PO-as. De torsie-trilling zal buiten ons meetbereik vallen (bij  $\text{CH}_3\text{OH}$  is deze frequentie ongeveer  $270 \text{ cm}^{-1}$ !).

**Samenvatting:**

De in het infrarode spectrum van  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  voorkomende banden bij  $6.35\ \mu$  en  $9.23\ \mu$  worden geïnterpreteerd als respectievelijk een waterstofdeformatie-trilling en als de drievoudig ontaarde tetraëder valentie-trilling  $\nu_4(f_2)$  van de  $\text{PO}_4'''$ -groep.

De interpretatie van de banden op  $7.75\ \mu$  en  $11.16\ \mu$  in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  en die op  $8.19\ \mu$  en  $10.87\ \mu$  in  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  als combinatie-trillingen met de frequentie  $\nu_4(f_2)$  dient door een onderzoek bij lage temperatuur getoetst te worden.

## SUMMARY.

Measurements of the infrared-transmission of thin plates of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  show that this substance has a very broad and strong infrared-absorption band ranging from about  $1.5 \mu$  to  $5.0 \mu$ .

By using a very thin absorbing layer of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0.0006 \text{ cm}$ ) the wavelength of the band-center was found to be  $3.58 \mu$ .

The isotopic substance  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  has a strong absorption band centered at  $4.81 \mu$ ; on the other hand  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  has no band at  $3.58 \mu$ .

From the increase of the wavelength by the factor  $\sqrt{2}$  upon the substitution of deuterium for hydrogen it is concluded that the corresponding vibration is chiefly a hydrogen — (respectively deuterium-) — vibration.

The  $3.58 \mu$  band is the hydrogen valence vibration ( $\text{O}-\overset{\leftrightarrow}{\text{H}}\dots\text{O}$ ) shifted from  $2.85 \mu$  to  $3.58 \mu$  by strong hydrogen-bonding.

The extinction coefficient  $\alpha$  in this wavelength-region depends strongly on the crystallographic orientation of the  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -plates;  $\alpha_c$  is found to be about two times  $\alpha_a$  or  $\alpha_b$ .

From this fact it is clear that the „ $\text{O}-\overset{\leftrightarrow}{\text{H}}\dots\text{O}$ ” vibrators are perpendicular to the tetragonal  $c$ -axis.

As the infrared-absorption of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in the  $1.4-3.2 \mu$  region remains unchanged on cooling below the Curie-point, objections arise against the suppositions of Bantle and against the theory of spontaneous polarization proposed by Slater.

In the  $6-14 \mu$  region a reflection-band of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  at  $6.35 \mu$  is interpreted as an  $\text{O}-\overset{\leftrightarrow}{\text{H}}\dots\text{O}$  deformation vibration.

There are three strong absorption — and reflection — bands for  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (independent of the crystallographic-axis) at  $7.75$ ,  $9.23$  and  $11.16 \mu$ ; for  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  three corresponding bands appear at  $8.19$ ,  $9.23$  and  $10.87 \mu$ .

The  $9.23 \mu$  ( $= 1082 \text{ cm}^{-1}$ ) band is interpreted as the threefold degenerate valence vibration of the  $\text{PO}$ -tetrahedron; the interpretation of the other bands is uncertain, perhaps they are sum- and difference-frequencies with the  $1082 \text{ cm}^{-1}$  frequency.

SUMMARY

The purpose of this study was to determine the effect of the amount of water on the growth of the plant. The study was conducted in a greenhouse. The plants were grown in pots containing different amounts of water. The amount of water was measured in milliliters. The plants were grown for a period of 10 weeks. The height of the plants was measured at the end of each week. The results of the study are shown in the following table.

The results of the study show that the amount of water has a significant effect on the growth of the plant. The plants that received the most water grew the tallest. The plants that received the least water grew the shortest. The plants that received an intermediate amount of water grew to an intermediate height.

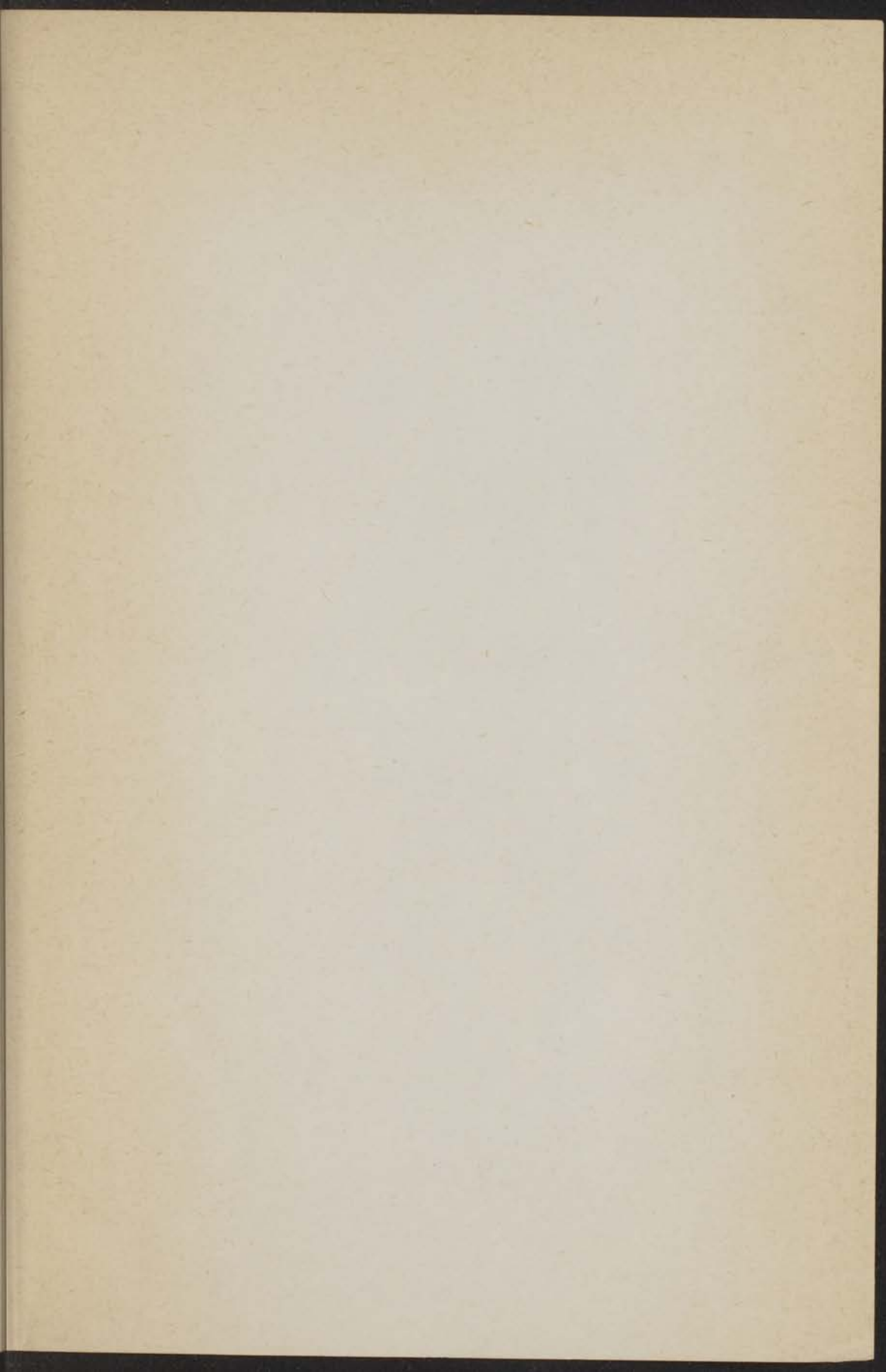
The study also showed that the amount of water had a significant effect on the rate of growth of the plant. The plants that received the most water grew the fastest. The plants that received the least water grew the slowest. The plants that received an intermediate amount of water grew at an intermediate rate.

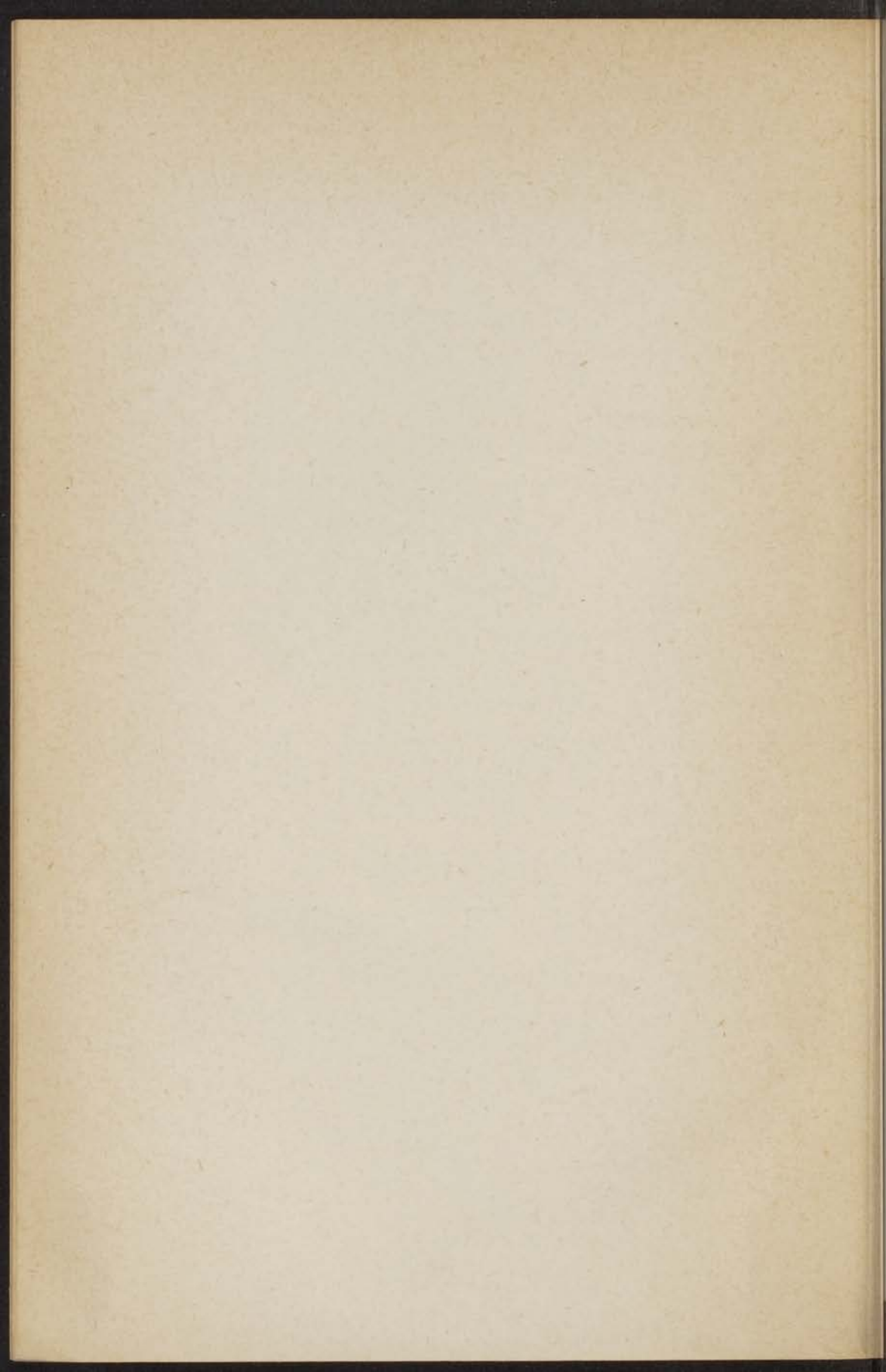
The study also showed that the amount of water had a significant effect on the amount of water that the plant used. The plants that received the most water used the most water. The plants that received the least water used the least water. The plants that received an intermediate amount of water used an intermediate amount of water.

The study also showed that the amount of water had a significant effect on the amount of water that the plant lost. The plants that received the most water lost the most water. The plants that received the least water lost the least water. The plants that received an intermediate amount of water lost an intermediate amount of water.

The study also showed that the amount of water had a significant effect on the amount of water that the plant stored. The plants that received the most water stored the most water. The plants that received the least water stored the least water. The plants that received an intermediate amount of water stored an intermediate amount of water.







## STELLINGEN.

---

### I.

Uit hun onderzoek over de oplosbaarheid van water in verdunde oplossingen van organische verbindingen (o.a. aniline) in benzeen trekken Staveley en medewerkers ten onrechte de conclusie, dat het aniline-molecuul als proton-donator fungeert in de waterstofbrugbinding met een water-molecuul.

L. A. K. Staveley, J. H. E. Jeffes en J. A. E. Moy,  
Tr. Farad. Soc. **49**, 9, 1943.

### II.

Uit het onderzoek van de reactie tussen  $C_2H_5J$  en  $AgNO_3$  in water volgt niet noodzakelijk dat de primaire reactie een ionisatie volgens het schema  $C_2H_5J \rightarrow C_2H_5^+ + J^-$  is.

E. Gand, Bull. Soc. Chim., 303, 1945.

### III.

De door Brunt voorgestelde vlakke structuur van de thiosulfaat-groep is aan bedenking onderhevig.

N. A. Brunt, Diss. Leiden, 1946.

J. Lecomte, Cahiers de Physique, Cahier N<sup>o</sup>. 17, 1, 1943.

### IV.

De polymerisatie van 1-3 butadiëen onder invloed van natrium kan zowel onder 1-4 als onder 1-2 additie verlopen.

H. W. Thompson en P. Torkington, Tr. Farad. Soc.  
**41**, 246, 1945.

K. Ziegler, Angew. Chemie **49**, 499, 1936.

## V.

De hoge moleculaire polarisatie van water moet eerder aan dipool-oriëntatie dan aan proton-overdracht worden toegeschreven.

W. P. Conner en C. P. Smyth, *J. A. C. S.* **65**, 382, 1943.  
J. D. Bernal en R. H. Fowler, *J. Chem. Physics* **1**, 515, 1933.

## VI.

Het is niet waarschijnlijk dat, zoals Bruni meent, bij het vulcaniseren van rubber met zwavel, naast een brugvorming door middel van zwavelatomen, ook polymerisatie van rubbermoleculen een belangrijke rol speelt.

G. Bruni, *Rev. Gén. Caoutchouc* **8**, 19, 1931.  
N. Sheppard en G. B. B. M. Sutherland,  
*Tr. Farad Soc.* **14**, 260, 1945.

