

ENKELE ONDERZOEKINGEN OVER
GOUD-BISMUTH EN VERWANTE
LEGEERINGEN

T. JURRIAANSE

Universiteit Leiden



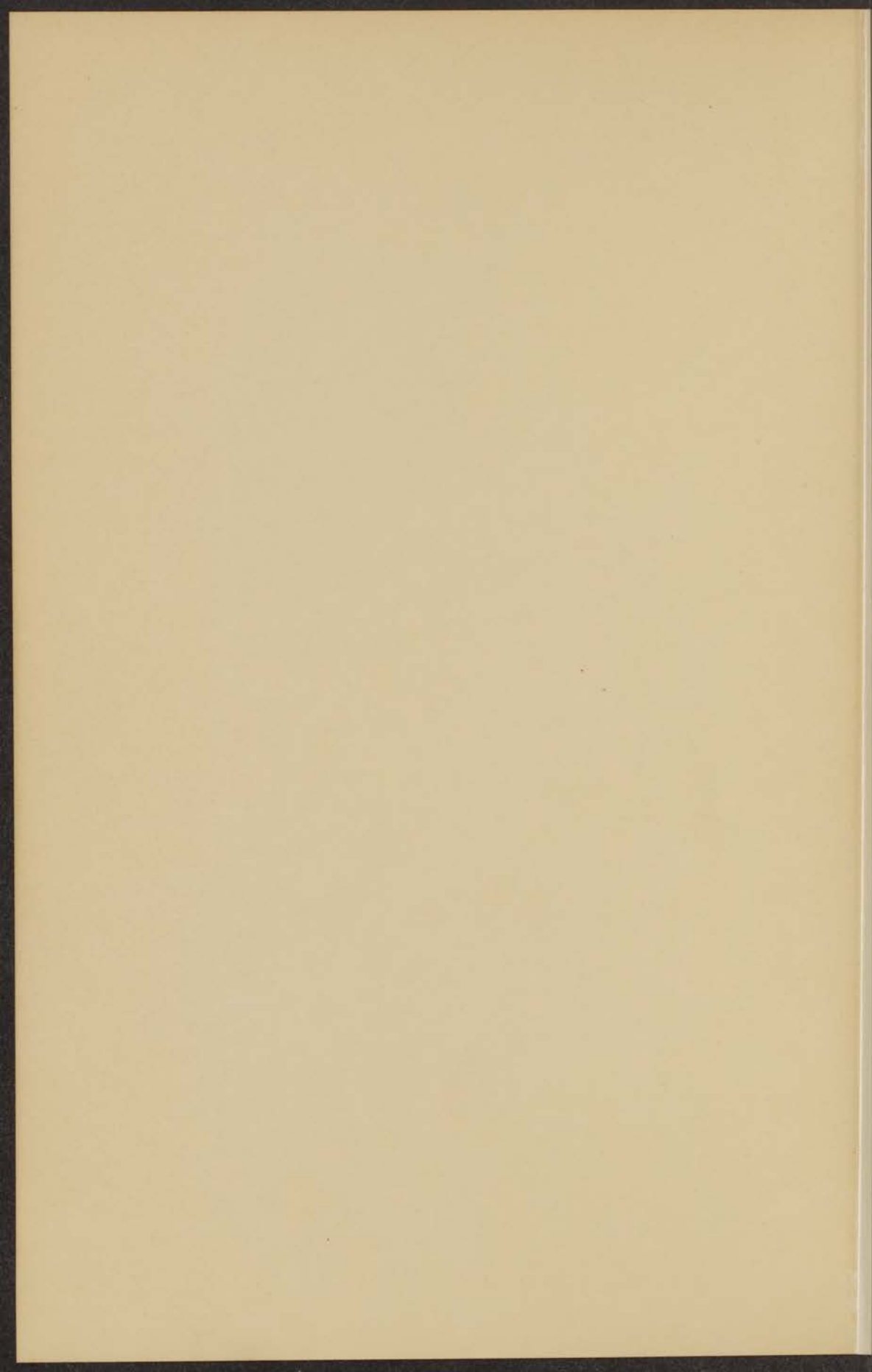
1 481 154 6

**BIBLIOTHEEK
GORLAEUS LABORATORIA**

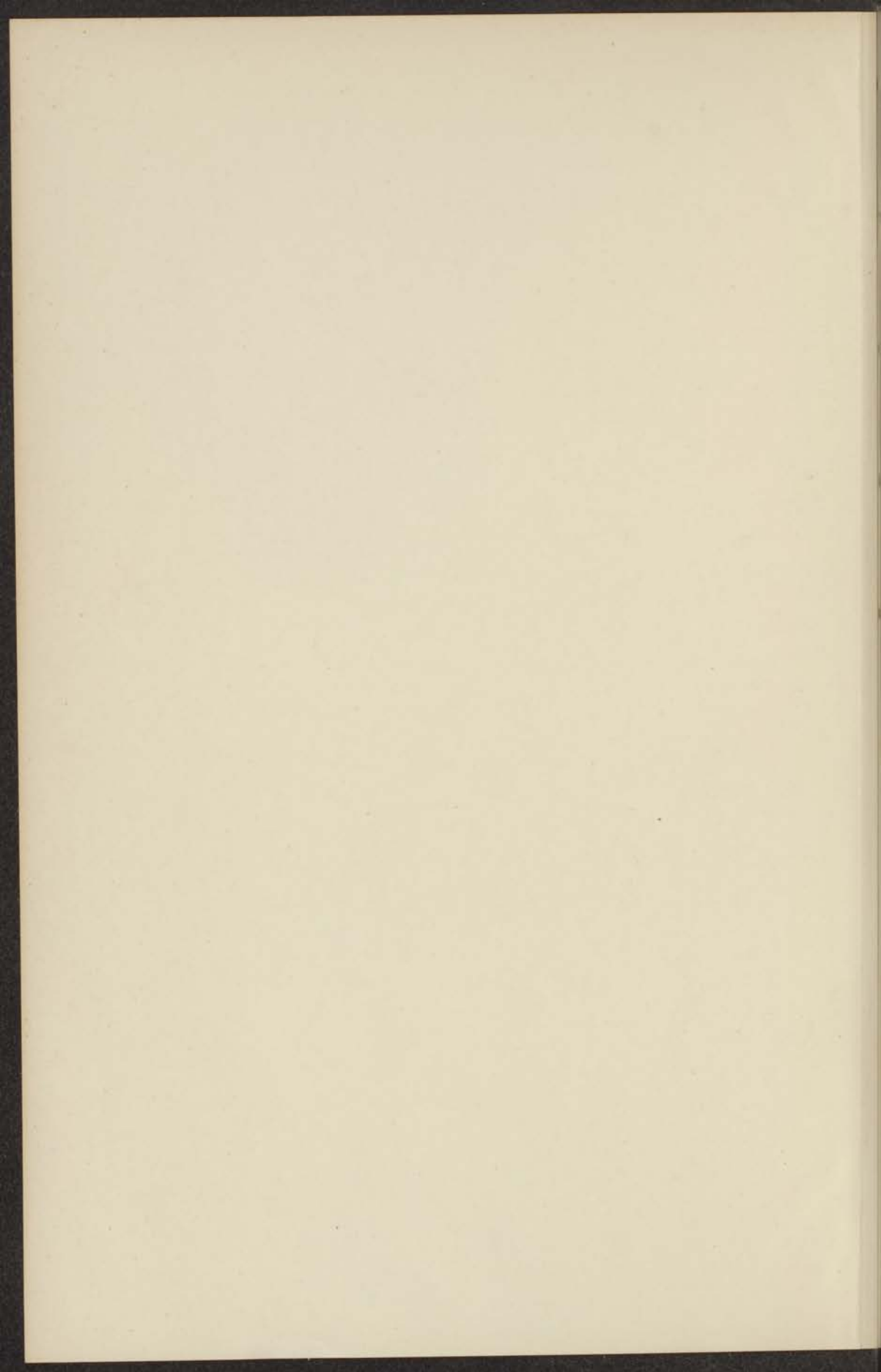
Postbus 9502
2300 RA LEIDEN
Tel.: 071 - 527 43 66 / 67



kast dissertaties







ENKELE ONDERZOEKINGEN OVER GOUD-BISMUTH EN
VERWANTE LEGERINGEN

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
530 N. Dearborn Street, Chicago, Ill. 60610
U.K. Edition: 25 Abchurch Lane, London E.C. 4A, U.K.



STELLINGEN

I.

Het is wenschelijk het electricch geleidingsvermogen der intermetallische verbindingen Zn_2Mg , Ni_2Mg , Be_2Fe en $CuAlMg$ bij lage temperaturen te onderzoeken.

II.

Het is te verwachten, dat de formule van Rutgers toepassing vindt bij de intermetallische verbinding Au_2Bi .

P. E. Ehrenfest, Proc. Kon. Akad. Amst. 36, 153, 1933.

A. J. Rutgers, Physica 1, 1055, 1934.

III.

De betrekking, welke door Whittaker is afgeleid tusschen de Legendre-functies van de eerste soort en de Bessel-functies, is niet juist voor alle waarden van het ordegetal n .

E. T. Whittaker, Proc. London Math. Soc. 35, 198, 1903.

IV.

Over het algemeen geeft men zich bij de behandeling der physische eigenschappen van kristallen door middel van tensoren, te weinig rekenschap van hare betrekkelijke geldigheid.

V.

Het is wenschelijk de intensiteiten der röntgenreflecties van een suprageleider, in de suprageleidende- en in de niet-suprageleidende toestand, bij een temperatuur onder zijn sprongpunt, te vergelijken.

VI.

Door middel van de onzekerheidsrelatie kan men op eenvoudige wijze aantonen, dat de totale werkzame doorsnede voor electronen, van een zich tot in het oneindige uitstrekkend doch voldoende afnemend krachtveld, volgens de quantummechanica eindig kan zijn, in tegenstelling met hetgeen men vindt volgens de klassieke theorie.

VII.

Ten onrechte meent Joos, dat de grondfrequentie van gedwongen trillingen, veroorzaakt door een periodieke uitwendige kracht en door een niet-lineaire symmetrische elastische kracht, steeds gelijk is aan de frequentie der uitwendige kracht.

G. Joos, Lehrbuch der theoretischen Physik, S. 83.

VIII.

De overgang van glimontlading in boogontlading, veroorzaakt door metaaldeeltjes, welke op of van de kathode vliegen, is electrostatisch te beschrijven.

IX.

Het is onwaarschijnlijk, dat cerium-aethylsulfaat in de door Jaeger opgegeven hexagonaal-bypyramidale klasse, kristalliseert.

F. M. Jaeger, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 33, 343, 1914.

X.

De tweede regel, welke in Müller-Pouillet gegeven wordt voor het kwalitatieve verloop van een magnetiseeringskurve van ferromagnetica, is onjuist.

Müller-Pouillet IV 1, S. 519.

XI.

De Gasteromycetes zijn niet als een monophyletische groep te beschouwen.

XII.

Het is belangwekkend de afhankelijkheid van de temperatuur der diamagnetische susceptibiliteit van NaNO_3 tusschen 150° en 280°C. , te onderzoeken.

The first part of the paper is devoted to a general introduction of the subject and to a brief review of the literature on the subject.

The second part of the paper is devoted to a detailed description of the experimental apparatus and to a discussion of the results obtained.

The third part of the paper is devoted to a discussion of the theoretical aspects of the problem and to a comparison of the experimental results with the theoretical predictions.

The fourth part of the paper is devoted to a discussion of the conclusions of the work and to a few remarks on the future work to be done.

The fifth part of the paper is devoted to a discussion of the bibliography and to a few remarks on the work of other authors.

The sixth part of the paper is devoted to a discussion of the acknowledgments and to a few remarks on the work of other authors.

The seventh part of the paper is devoted to a discussion of the conclusions of the work and to a few remarks on the future work to be done.

The eighth part of the paper is devoted to a discussion of the bibliography and to a few remarks on the work of other authors.

The ninth part of the paper is devoted to a discussion of the acknowledgments and to a few remarks on the work of other authors.

The tenth part of the paper is devoted to a discussion of the conclusions of the work and to a few remarks on the future work to be done.

ENKELE ONDERZOEKINGEN OVER
GOUD-BISMUTH EN VERWANTE
LEGEERINGEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP
CEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
DR. W. VAN DER WOUDE, HOOGLEERAAR IN
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 29
MAART 1935 DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

TOM JURRIAANSE,

GEBOREN TE HAARLEM



AMSTERDAM — 1935

N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERSMAATSCHAPPIJ

DE WET EN DE VERBODEN
HOOGSCHOOL EN VERWANTE
LEERLINGEN

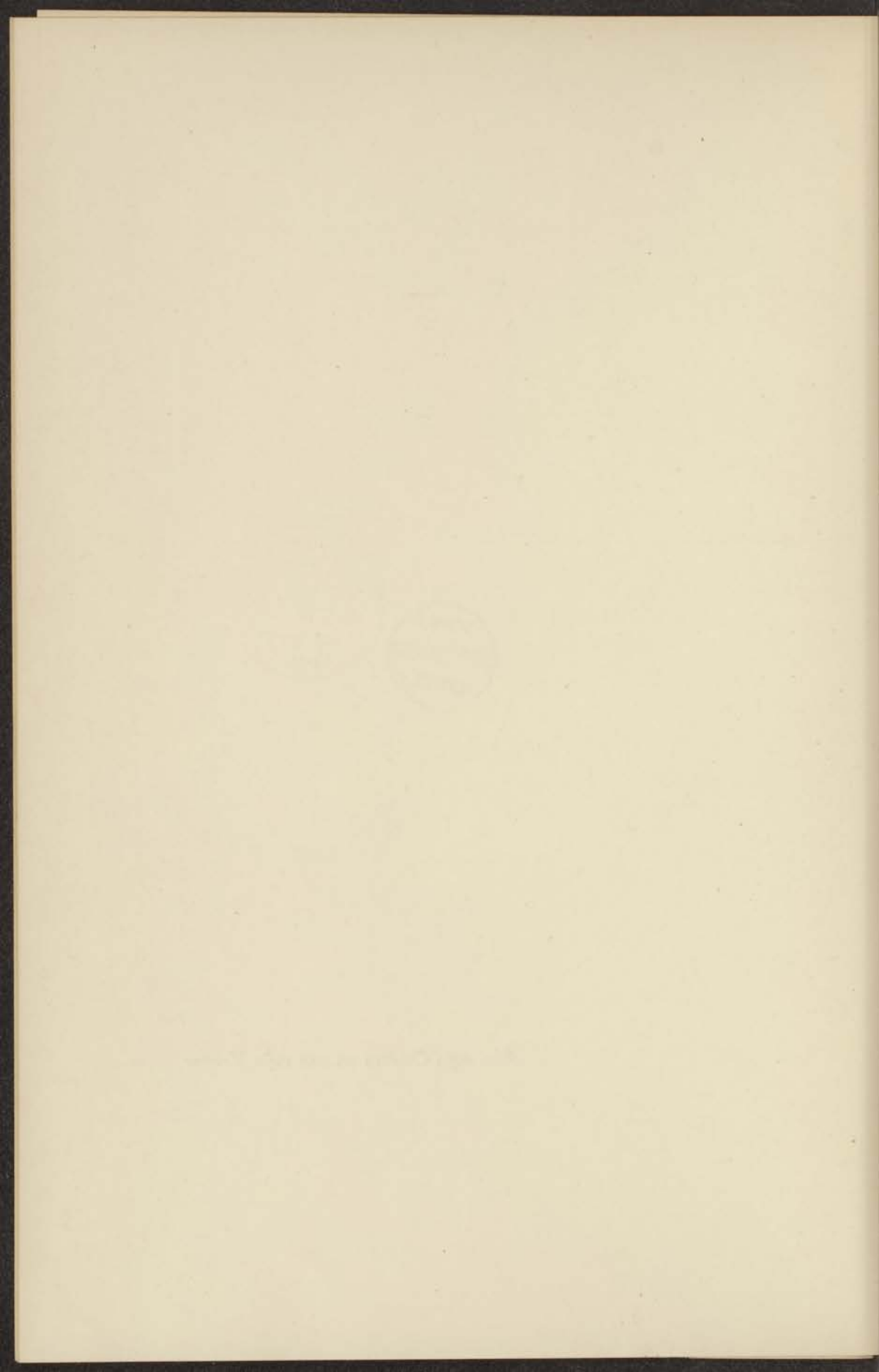


NO. — MATHEMATICA

RECHTEN VAN DE UNIVERSITEIT VAN LEUVEN



Aan mijn Ouders en aan mijn Vrouw

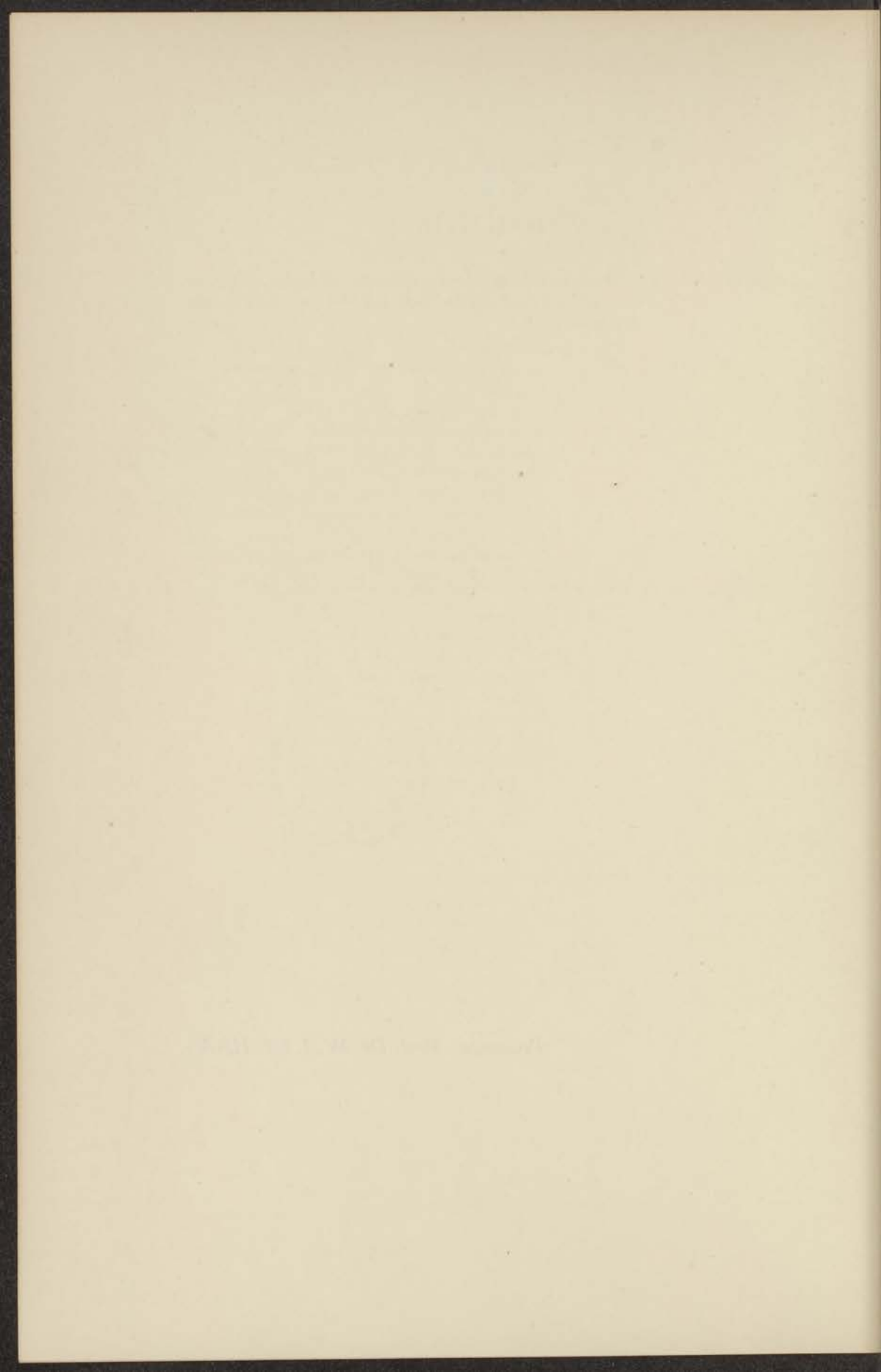


INHOUD

Faint, illegible text, likely a table of contents or list of chapters, spanning the middle section of the page.



Promotor: Prof. Dr. W. J. DE HAAS



INHOUD.

HOOFDSTUK I. **Electrisch-, Röntgenographisch-, Metallographisch- en Magnetisch Onderzoek van het systeem Goud-Bismuth.**

BLADZ.

§ 1. Inleiding	1
§ 2. Apparatuur voor het röntgenographisch onderzoek	5
§ 3. Het röntgenographisch onderzoek	11
§ 4. Bereiding, chemische samenstelling en soortelijk gewicht der intermetallische phase	15
§ 5. Het evenwichtsdiagram en het metallographisch onderzoek van het systeem	19
§ 6. Meting der electriche weerstand van Au_2Bi -poeder in vloeibaar helium	29
§ 7. De diamagnetische susceptibiliteit van Au_2Bi	33

HOOFDSTUK II. **Het kristalstructuuronderzoek van Au_2Bi .**

§ 1. Morphologie en kristalsysteem	38
§ 2. Röntgenographische controle op de bepaling van het kristalsysteem	39
§ 3. Voorloopige bepaling van de grootte der elementair-cel	39
§ 4. Het Debije-Scherrer-diagram	40
§ 5. Het aantal atomen per elementair-cel	50
§ 6. Het translatie-rooster	51
§ 7. Bepaling van atoomplaatsing en ruimte-groep	52
§ 8. Bespreking van de structuur	58

HOOFDSTUK III. **Vergelijking van Au_2Bi met metaalverbindingen van hetzelfde structuurtype.**

§ 1. Structuurovereenkomsten	61
§ 2. Het electriche geleidingsvermogen van de verbindingen Cu_2Mg , W_2Zr en Au_2Pb bij lage temperaturen	69
§ 3. Het electriche geleidingsvermogen van Bi_2K	74
§ 4. Conclusie	79

Summary 81

Erratum 83



INDEX

CHAPTER I. THE HISTORY OF THE
INDIAN NATIONS IN THE
WESTERN HEMISPHERE

1. The Discovery of America
2. The First Voyages
3. The Establishment of Colonies
4. The Growth of the Colonies
5. The Struggle for Independence

CHAPTER II. THE HISTORY OF THE
INDIAN NATIONS IN THE
EASTERN HEMISPHERE

1. The Discovery of America
2. The First Voyages
3. The Establishment of Colonies
4. The Growth of the Colonies
5. The Struggle for Independence

CHAPTER III. THE HISTORY OF THE
INDIAN NATIONS IN THE
SOUTHERN HEMISPHERE

1. The Discovery of America
2. The First Voyages
3. The Establishment of Colonies
4. The Growth of the Colonies
5. The Struggle for Independence



HOOFDSTUK I.

Electrisch-, Röntgenographisch-, Metallographisch- en Magnetisch Onderzoek van het Systeem Goud-Bismuth.

§ 1. Inleiding.

Het legeringssysteem van de elementen goud en bismuth, kreeg voor de Leidsche onderzoekingen beteekenis, doordat alliages der twee metalen suprageleidend werden bevonden.

Het was het denkbeeld van Prof. de Haas, dat, naar aanleiding van de ligging van goud en bismuth in het periodiek systeem, aan weerszijden van de drie suprageleiders *Hg*, *Tl* en *Pb*, de legeringen toch suprageleidend zouden kunnen worden, niettegenstaande noch goud noch bismuth, tot bij de laagst gemeten temperaturen, hun weerstand verliezen.

Om tot een mogelijke verklaring te komen van het merkwaardige gedrag dezer legeringen, strekte zich allereerst het onderzoek van de Haas, van Aubel en Voogd ¹⁾ uit over de invloed van eventuele suprageleidende verontreinigingen. Het bleek echter, dat het eutecticum van zeer zuivere materialen vervaardigd, eveneens zijn weerstand verloor, zoodat de oorzaak elders gezocht moest worden.

Het verdere onderzoek leverde het resultaat, dat de alliages met 20 %, 40 %, 60 % en 90 % bismuth, allen bij dezelfde temperatuur 1.84° K, suprageleidend werden. Bij nog hogere bismuthpercentages, 99.5 % en 97.5 %, daalde bij deze zelfde temperatuur wel de weerstand plotseling tot een veel kleinere waarde, doch een geringe restweerstand bleef over.

Voor een interpretatie van deze resultaten was het door R. Vogel ²⁾ bepaalde evenwichtsdiagram van het binaire systeem een leidraad (zie fig. 1).

¹⁾ W. J. de Haas, Edm. v. Aubel en J. Voogd, Leiden, Comm. 197a, 1929.

W. J. de Haas, Edm. v. Aubel en J. Voogd, Leiden, Comm. 197c, 1929.

²⁾ R. Vogel, Zs. f. Anorg. u. allgem. Chem. 50, 147, 1906.

Volgens Vogel bestaat het systeem dus slechts uit twee fasen: een goudphase met een maximaal bismuthgehalte van 4 % en verder

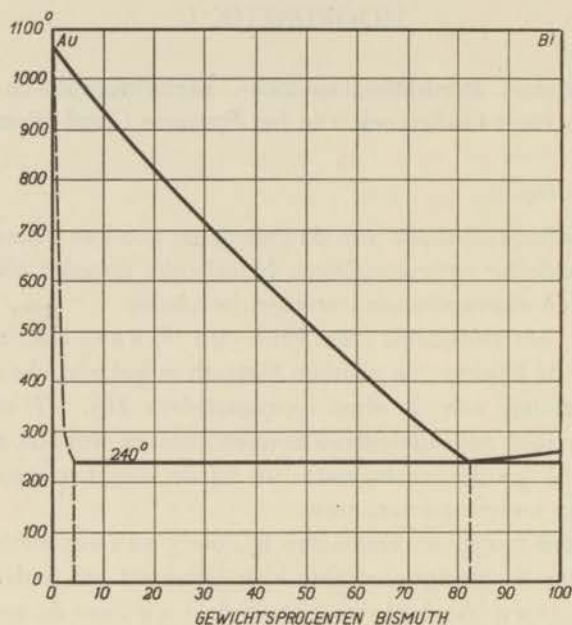


Fig. 1. Evenwichtsdiagram van het systeem goud-bismuth volgens R. Vogel.

het zuivere bismuth. De eutectische samenstelling ligt bij 82 % bismuth.

Aan de hand van dit evenwichtsdiagram zouden de resultaten van deze metingen alleen verklaard kunnen worden door aan te nemen, dat de vaste oplossing van 4 % bismuth in goud, de supra-geleidende phase was. Immers in de legeringen met de lage bismuthgehalten 20 %—90 %, zal er steeds genoeg goudphase zijn om aaneengesloten supra-geleidende banen te vormen, doch bij de allerhoogste bismuthconcentraties van 97.5 % en 99.5 % Bi, is dit niet meer het geval; dan zullen slechts kleine, onaangesloten stukjes supra-geleidend worden, waardoor nu zoowel de kleine restweerstand als de sterke weerstandsvermindering bij 1.84° verklaard kunnen worden.

Aan de aanname, dat de vaste oplossing de suprageleider zou zijn, zijn echter bezwaren verbonden.

Ten eerste zou deze 4 % bismuth in het goud, een sprongpuntsverhoging veroorzaken van minstens 1.8° , daar zuiver goud bij 0.05° K ¹⁾ nog niet suprageleidend is. Nu verhoogt bismuth in legeringen met suprageleiders inderdaad steeds het sprongpunt, doch voor een dergelijke zwakke concentratie is 1.8° wel zeer veel. In tin b.v. geeft een oplossing van 15 % bismuth, een sprongpuntsverhoging van slechts 0.07° ²⁾. Ook een oplossing van 30 % Bi in lood geeft slechts een verhoging van 1.54° in de sprongtemperatuur, dat is 0.05° per 1 % bismuth ³⁾. Zelfs de groote verandering van 4° bij een bismuth-thallium legering van de samenstelling Bi_5Tl_3 ³⁾, ⁴⁾ bedraagt dus slechts 0.06° per procent ⁵⁾. Nu is dit laatste resultaat niet overzichtelijk, daar dit alliage een ander kristalrooster heeft dan de beide componenten ⁶⁾, zoodat het weinig zin heeft van een sprongpuntsverhoging per procent bismuth te spreken.

Ten tweede is de magnetische halfwaarde van het eutecticum, ongeveer 100 gauss voor 0.3° , klein vergeleken met de normale waarden van legeringen, welke ongeveer 30 à 100 maal grooter zijn. Deze halfwaarde is van de grootte orde van het bedrag, dat bij zuivere metalen gevonden wordt.

Op grond van deze bezwaren leek het ons gewenscht, het systeem nader te onderzoeken, vooral ook omdat in de litteratuur veel tegenspraak over de bouw van het evenwichtsdiagram heerscht.

¹⁾ N. Kürti en F. Simon, Nature, Vol. 135, 31, 1935.

²⁾ W. J. de Haas, Edm. v. Aubel en J. Voogd, Leiden, Comm. 197b, 1929.

³⁾ J. C. Mac Lennan, J. F. Allen en J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada, Serie 3, Vol. 24, Sect. III, 1930.

⁴⁾ Edm. v. Aubel, W. J. de Haas en J. Voogd, Leiden, Comm. 193c, 1928.

⁵⁾ Bij de beschouwingen over de sprongpuntsverhoging, dient men eigenlijk te letten op de verhoudingen der sprongpunten. Een sprong van 0.05° tot 1.84° is dus wel zeer veel grooter dan van 2.37° tot 6.5° in het geval van Bi_5Tl_3 .

⁶⁾ De legering Bi_5Tl_3 ligt in één homogeniteitsgebied met de verbinding BiTl , die volgens Goldschmidt een CsCl -structuur heeft.

V. H. Goldschmidt, Akad. Oslo, I, Matem. Naturvid. Klasse, 1926, N^o. 2.

Volgens Rössler¹⁾ zou er namelijk nog een verbinding Au_3Bi bestaan, daar hij bij het uitwasschen van een legering met 3 % goud, in verdund salpeterzuur, een goud-grijs poeder overhield van bovengenoemde samenstelling. Onder het microscoop bekeken bleek het poeder uit kleine octaëders te bestaan.

Uit de volgende paragrafen zal blijken, dat zoowel de kleur als de kristalvorm, welke hij waarnam met onze bevindingen overeenstemmen, doch de samenstelling Au_3Bi niet. Maey²⁾ meende dilatometrisch een verbinding Au_2Bi_3 aangetoond te hebben, daar hij bij deze concentratie een maximale volumecontractie waarnam, ten bedrage van $\frac{1}{27}$ van het totaal volume.

Tenslotte bestaat er een natuurlijk voorkomend mineraal, Maldoniet geheeten, waarvan Mac Ivor³⁾ als analyse Au_2Bi opgeeft. Hij vindt namelijk een goudgehalte van 64.211 %, terwijl 64.322 % de waarde is, indien de opgegeven samenstelling wordt aangenomen.

De mechanische eigenschappen, die hij van het mineraal opgeeft, namelijk dat het o.a. plastisch zou zijn, zijn echter in het geheel niet in overeenstemming met de bevindingen van andere auteurs en evenmin met onze waarnemingen. Zoo geeft W. C. Roberts—Austin⁴⁾ een beschrijving omtrent metingen over de sterke beïnvloeding van de breukvastheid van goud door kleine bismuth bijmengsels. Een concentratie van 0.2 % *Bi* vermindert de breukvastheid al met een factor 15. Ook wij zagen, dat de alliages zeer bros zijn, en zeker niet plastisch.

De eenige wijze om tot een juist begrip van de bouw van het systeem te komen en een oordeel te kunnen vellen over het al dan niet aanwezig zijn van intermediaire fasen, is het röntgenographisch onderzoek.

De thermische methoden leveren, zooals uit het bovenstaande blijkt, groote kans op fouten, hetgeen vooral in de hand wordt gewerkt door het groote temperatuurverschil in het goudpunt en het eutectische punt, daar dan een flauwe knik in de liquidus kromme vaak onopgemerkt blijft.

1) F. Rössler, Zs. f. Anorg. u. allgem. Chem. 9, 71, 1895.

2) E. Maey, Zs. f. Phys. Chem., 38, 292, 1901.

3) R. W. E. Mac Ivor, Chem. News 55, 191, 1887.

4) W. C. Roberts-Austin, Phil. Trans. 179A, 339, 1888.

§ 2. *Apparatuur voor het röntgenographisch onderzoek.*

a. *Hoogspanningsinstallatie.*

Aanvankelijk werd met een zeer eenvoudige röntgeninstallatie gewerkt. Zij bestond slechts uit een transformator, welke primair met 50 perioden 220 Volt gevoed werd en waarvan de secundaire spanning door een weerstand in de primaire keten geregeld werd. De wisselspanning stond zonder gelijkrichting op de röntgenbuis en werd grof gemeten door middel van een vonkenbrug. De maximale waarde der spanning was 100 kV.

Naderhand gebruikten wij een betere installatie, waarbij de voeding geleverd werd door een 500 perioden, 10 kVA generator met een klemspanning van 110 V. De primaire spanning van de transformator werd door een regeltransformator gevarieerd, waardoor elke gewenschte spanning tusschen 0—100 kV verkregen kon worden zonder dat de generator overtollige energie leverde. De spanningsmeting geschiedde met een electrostatische voltmeter van Abraham—Villard, hetgeen mogelijk was doordat de spanning éézijdig gelijkgericht was met een kenotron, terwijl voor de afvlakking condensatoren en smoorspoelen zorgden.

Steeds was het midden der röntgenbuis geaard, zoodat tijdens het bedrijf der installatie, aan de camera gewerkt kon worden, hetgeen het instellen buitengewoon vergemakkelijkte.

b. *De röntgenbuis.*

De röntgenbuis was een demontabele Bouwers-buis, waarin wij over het algemeen met een koper-antikathode werkten, wanneer bij het onderzoek de Debije-Scherrer- of draaikristalmethode werd toegepast. Slechts in enkele gevallen werd chroom-, ijzer- of zilverstraling gebruikt. De buis werd gepompt door drie in serie staande pompen, waarvan de eerste een Hyvac-kapselpomp was, welke het voorvacuum voor een glazen kwikdampstraalpomp leverde en ten slotte werd het hoogvacuum door een kwikdiffusiepompe gevormd.

Om een zoo groot mogelijke pompsnelheid te verkrijgen werden de pompleidingen zoo kort, wijd en recht mogelijk gekozen. De inwendige diameter der leiding was ongeveer 2 cm. De kwikdamp uit de pompen werd door een rechte vloeibare luchtcooler tegen gehouden, terwijl de buis met een zeer groote glazen kraan met

een boring van 1.5 cm kon worden afgesloten, wanneer de installatie buiten bedrijf was, zoodat er ook dan geen kwik in kon komen. Door deze voorzorgen was de pompsnelheid in een punt bij de buis ongeveer 2 Liter per sec. en tijdens het bedrijf de druk 2×10^{-5} Tor., zoodat de installatie volkomen regelmatig functioneerde¹⁾.

De opening in de röntgenbuis, waar de X-stralen uittraden, werd met een dun metaalfolie afgesloten²⁾. Bij gebruik van koperstraling is het voor de eenvoud van het interferentiediagram van voordeel het β -spectrum te absorbeeren, hetgeen wij door het gebruik van nikkelfolie ter dikte van 0.02 à 0.05 mm bereikten. In andere gevallen namen wij meestal aluminiumfolie, daar dit het lichtste materiaal is, dat tevens sterk en vacuumdicht is. De enkele malen, dat wij met chroomstralen werkten, werd het weinig absorbeerende cellophaan als folie genomen. Het bezwaar van dit materiaal is, dat het waterdamp doorlaat. Toch gebruikten wij het bij deze weeke straling, want dan moest tevens de camera met de onder noot²⁾ vermelde constructie aan de buis verbonden en als vacuum-camera gebruikt worden. Immers bij deze groote golflengte wordt de absorptie in lucht al aanzienlijk, zoodat het vacuum thans het dubbele voordeel biedt van geringe absorptie en afwezigheid van waterdamp in de buis. Waterdamp draagt namelijk sterk bij tot het verstuiven van de wolfram gloeidraad, waardoor een dun wolfram neerslag op de antikathode ontstaat, hetgeen hinderlijke storingen geeft, die zich niet zoozeer uiten in karakteristieke W-straling, als wel in de absorptie van de gebruikte zachte chroom- of koperstraling.

Behalve de doorlaatbaarheid voor water, had het cellophaan bovendien nog de onaangename eigenschap, dat het op den duur

¹⁾ De pompsnelheid werd op de bekende wijze gemeten door een bepaald volume lucht van atmosferische druk door een nauw capillair naar de pomp te laten stroomen en op de plaats waar men de pompsnelheid wenscht te meten, met een Mac-Leod-manometer de druk af te lezen.

²⁾ Voor een fraaie constructie, waarbij een vacuum-camera bewegelijk aan de röntgenbuis bevestigd kan worden, doch waarbij slechts één folie noodig is, dat zoowel voor de afsluiting van de buis als voor de camera dient, zie dissertatie J. W. Köhler, Leiden 1934, p. 24. Door deze constructie is de mogelijkheid gegeven om steeds de plaats met maximale intensiteit van de röntgenbundel te gebruiken. Wij namen als criterium voor een goede instelling van de camera, de symmetrische verdeling van de lichtvlek op het fluorescentiescherm, om de schaduw van het preparaat.

bros werd onder invloed van de warmte of straling, zoodat groote voorzichtigheid moest worden in acht genomen bij het gebruik.

c. *De camera.*

De camera was voor een tweeledig gebruik geschikt en wel voor Debije-Scherrer- en voor draaikristalopnamen. Voor beide doeleinden moest het preparaat draaibaar zijn en speciaal om een verticale as, daar wij slechts z.g. „loodrechte” zône-diagrammen maakten en de röntgenbundel steeds horizontaal liep. Tevens moest het preparaat gecentreerd kunnen worden en een bepaalde richting in een kristal tot samenvalling kunnen worden gebracht met de draaiingsas. Aan deze eischen konden wij voldoen door op een messing konus *K*, zie fig. 2a, welke zuiver loopend in een gecentreerd konisch gat van de 2.5 cm dikke camerabodem past, een kruistafel *Kr* met er aan vast een goniometerkopje *G* te monteeren. Doordat de verbinding tusschen het goniometerkopje en kruistafel *Kr* door een zwaar loopende stalen pen *P*, in een messing buis *B* wordt bewerkstelligd, is ook nog de hoogte van het kristal regelbaar. Tenslotte kon het preparaat van buiten af gedraaid worden, doordat aan de konus, onder de camerabodem een snaarschijf bevestigd is, welke door een snaar met een langzaam loopende electromotor wordt rondgedreven. Het goniometerkopje kan, wanneer de deksel van de camera wordt afgenomen, van boven af met een steeksleuteltje worden bediend en de kruistafel met een schroevendraaier door een gat *C* onder de ruimte voor de filmhouders. Dit gat kan met een vlakke glazen plaat met vet worden afgesloten, en de bovenkant met de deksel, welke door drie klemmen met een rubber pakking ring wordt vastgeklemd. Door een gat *A*, diametraal tegenover de intredende stralenbundel gelegen, kan het apparaat worden vacuüm gezogen en kan tevens als kijkgat bij het instellen dienen. Met draaiend preparaat werd nog een vacuüm van 0.5 mm gehaald, hetgeen voor ons doel natuurlijk ruim voldoende was.

Door drie diaphragma's (zie tevens fig. 2b) treedt de röntgenbundel de camera binnen. De eerste twee bepalen de vorm van de bundel en de derde, welke iets wijder is, dient als scherm voor de strooi-straling, afkomstig van de rand van het tweede diaphragma.

Werd een poederdiagram gemaakt, dan was de vorm van het diaphragma meestal rond en de diameter was ongeveer tweemaal

de preparaatdikte. Bij een draaikristal opname werden soms spleetvormige diaphragma's gebruikt, wanneer de kristalvorm (b.v. naald- of plaatvorm) daartoe aanleiding gaf.

In de boven beschreven gevallen, waarin de camera vast aan de röntgenbuis moest worden verbonden, geschiedde dit met de wartelmoer *M*.

Tenslotte pasten in de camera op de twee trappen T_1 en T_2 , twee filmhouders, waarom heen de film werd gelegd, door twee rubberringen vastgetrokken. De houders zijn niet draaibaar, doordat een pen van de camera in een gleuf van de houder past, zoodat deze bij elke opname dezelfde stand inneemt. De eene houder heeft

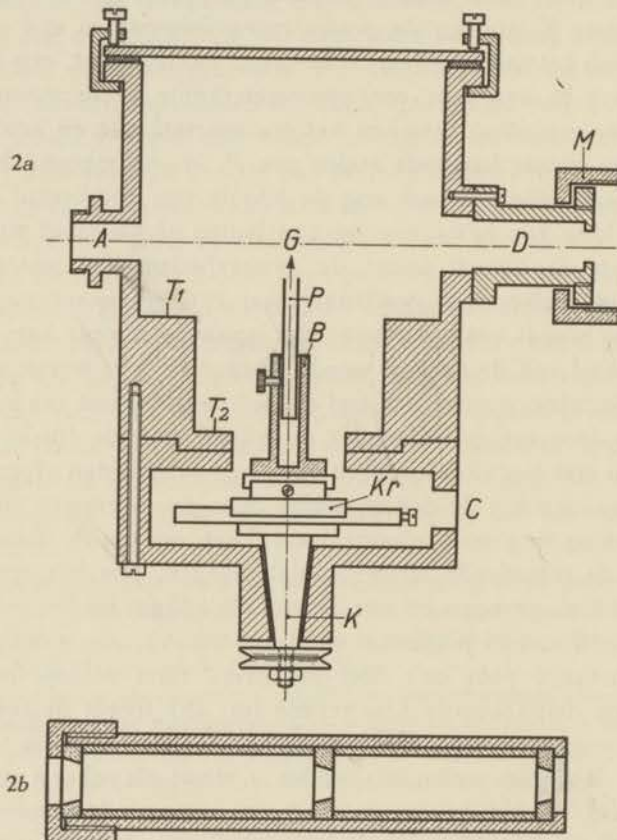


Fig. 2a en 2b. De camera.

een radius van 44.82 mm en laat een filmhoogte bloot van 2 cm. Zij dient voor het maken van de Debije-Scherrer-diagrammen, terwijl de andere houder met een radius van 25.2 mm voor het maken van draaikristalopnamen dient. De filmhoogte hierbij is 6 cm, zoodat over het algemeen nog een flink aantal zônes op de film kunnen komen.

De film werd steeds in een zwart papieren hoes¹⁾ verpakt en dan om de houder gelegd. Een z.g. „omgelegde film“²⁾, d.w.z. een film, die zoodanig om de houder is gelegd, dat de primaire bundel door het midden der film gaat, hoewel zij principieel beter is voor nauwkeurige identiteitsperiodebepalingen, gebruikten wij niet, omdat de constructie zooals wij die hier uitvoerden wat eenvoudiger was en bovendien omdat het bij een eerste poging tot indiceeren van het diagram van groot voordeel kan zijn, dat juist de kleine afbuigingshoeken, bij laag geïndiceerde vlakken behorend, nauwkeurig bekend zijn.

Om een zoo groot mogelijke precisie te verkrijgen en krimpfouten te vermijden, hielden wij de ontwikkel- en droogtijden uniform. De film werd tenslotte op een glazen lineaal tot op $\frac{1}{10}$ mm nauwkeurig uitgemeten. Een afleesfout van $\frac{1}{10}$ mm geeft in het Debije-Scherrer-diagram (radius 44.82 mm) bij een afbuigingshoek van 90° slechts een fout van $1 \frac{0}{100}$; bij de grootste door ons waargenomen afbuigingshoeken (160°) is de fout slechts $0.4 \frac{0}{100}$. De uitmeetlineaal was van te voren op een comperator gecontroleerd op eventueele onregelmatigheden, doch deze waren te verwaarloozen.

Een enkele maal hebben wij de film zelf onder de comperator uitgemeten, doch veel zin heeft dit niet, daar de lijnen zelf al dikker waren dan 0.1 mm. Bij een afbuigingshoek $2\vartheta = 90^\circ$ b.v., was de dikte ongeveer 0.2 mm en bij $2\vartheta = 160^\circ$, 0.5 mm. Bovendien zijn zwakke lijnen, die visueel nog gemakkelijk uitmeetbaar zijn, onder de comperator al niet meer goed te zien, zelfs niet bij kleine vergrooting ($5 \times$) van de comperator.

De breedte van de lijnen bij groote afbuigingshoek ontstond voor een groot deel, doordat de reflecties van K_{α_1} en K_{α_2} nog net niet gesplitst waren. Om de meetfout, die hierdoor ontstaat, zooveel

¹⁾ Steeds werd hetzelfde zwarte papier gebruikt, daar diktevariatie van het papier, de effectieve cameraradius beïnvloedt.

²⁾ A. E. v. Arkel, Physica 6, 64, 1926.

mogelijk te elimineeren, maten wij steeds het zwartingszwaartepunt uit. Als golflengte van het röntgenlicht nemen wij dan bij koperstraling:

$$\frac{2\lambda(K\alpha_2) + \lambda(K\alpha_1)}{3} = 1.5399$$

waarbij dus aan $K\alpha_2$ tweemaal zoo groot gewicht werd toegekend als aan $K\alpha_1$, daar de intensiteiten zich verhouden als resp. 2:1.

d. Belichtingsdata.

De spanning op de röntgenbuis bij gebruik van een koperantikathode, lag meestal bij 25 kV, daar volgens onze ervaring bij deze spanning het contrast op de film tusschen de continue zwarting der strooistraling en de plaatselijke zwarting der kristalreflecties zoo groot mogelijk was, zonder dat de belichtingstijden overdreven lang werden.

De electronenstroom door de buis bedroeg 10 à 20 mA, waarbij de grens voor de groote stroomsterkte door drie factoren gegeven werd, n.l. de levensduur van de gloeidraad, welke bij voortdurend bedrijf op 30 mA al klein werd; dan de temperatuur van het focus, want bij deze stroom kreeg de brandvlek soms gloeiende plekken, en tenslotte het rendement, daar bij nog grootere stroomen dan 30 mA de intensiteit van het röntgenlicht niet belangrijk meer toeneemt, als gevolg van de vermindering der afvlakking.

De belichtingstijden waren natuurlijk sterk afhankelijk van de aard van het bestraalde materiaal. Goud- en koperpoeder gaven na één of anderhalf uur bij 10 mA 25 kV een zeer duidelijke film. Bismuth daarentegen reflecteerde onder dezelfde omstandigheden blijkbaar veel slechter, daar deze films zeer zwak waren.

Dit onbegrepen verschijnsel is wel merkwaardig, daar toch ook bismuth evenals goud een zwaar metaal is en er ook geen *Bi*-absorptiekant in de buurt van 1.54 Å ligt. Experimenteel was de moeilijkheid echter goed te verhelpen, door het metaalpoeder sterk met parafine te verdunnen. Hierdoor wordt de indringingsdiepte van de röntgenstralen in het preparaat vergroot, zoodat tenslotte een grootere hoeveelheid bismuth in staat wordt gesteld te reflecteeren¹⁾. Bovendien boeken wij met deze werkwijze nog het voordeel, dat de absorptie bij alle afbuigingshoeken ongeveer even groot is, hetgeen vooral bij kleine hoeken van groot belang is. Door toepassing van deze verdunningsmethode konden wij dan ook met belichtingstijden van 1½ uur een sterke film verkrijgen.

¹⁾ H. Möller en A. Reis, Zs. f. Phys. Chem. A **139**, 425, 1928; B **2**, 317, 1929.

§ 3. *Het röntgenographisch onderzoek.*

Het röntgenographisch onderzoek van het legeringssysteem strekte zich in twee richtingen uit, en wel ten eerste naar een mogelijke sterke deformatie van het goudrooster door oplossing van bismuthatomen en ten tweede naar een intermetallische phase met een totaal ander kristalrooster. Vooral de tweede mogelijkheid zou het optreden van de suprageleiding der legeringen, althans eenigszins, begrijpelijk maken.

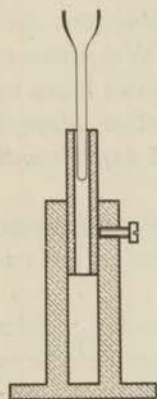


Fig. 3.

De eerste mogelijkheid, welke zich zou moeten uiten in een verplaatsing van de interferentielijnen, werd als volgt onderzocht. Wij brachten fijn goudpoeder in een glazen capillair van ongeveer 1 mm diameter en 0.005 mm wanddikte. Dit buisje was aan de onderzijde dicht gesmolten (fig. 3); bovenaan had het een trechtervormige opening van dikker glas, waardoor het vullen vergemakkelijkt werd. Het capillair was van te voren in een zacht voorverwarmd koperen buisje gestoken, dat aan de binnenwand van een weinig

zacht vloeibare piceïne voorzien was. Na afkoeling zat het glas goed vast geplakt, zoodat het met het koperen buisje in de zuiver passende bus op de kruistafel geschoven kon worden.

Van dit preparaat werd een opname gemaakt, terwijl de onderste helft van de film met lood werd bedekt. Daarna werd *in het zelfde* capillair de legering gebracht, waarvan dan een opname werd gemaakt op de nog blanke onderste helft van de film, terwijl nu de bovenste helft met lood werd afgedekt.

Het eenige wat dus in de camera gedaan moest worden was het wegnemen en opnieuw inzetten van het capillair met zijn koperen buisje. Daar dit zuiver in de bus paste en een hoogte variatie en dus daardoor een dikte variatie van het bestraalde preparaat-gedeelte was uitgesloten, door een op het buisje aangebracht merk, was elke plaatsverandering der Debije-Scherrer lijnen door instelfouten uitgesloten.

Daar op deze wijze op één film de twee opnamen vlak boven elkaar gemaakt werden, waren bovendien andere fouten van de

camera-instelling en het krimpen van de film geëlimineerd. Een lijnsverschuiving, door vervorming van het rooster, moest dus direct op het oog te zien zijn.

Op deze wijze werden telkens paarsgewijze diagrammen gemaakt van legeringen met een bismuth concentratie van 0 %, 2 %, 10 %, 20 %, 40 %, 82 % en 100 %.

Het resultaat was echter, dat de lijnen van het goudrooster, door bismuth bijmenging, in het geheel niet verschoven. Wel kwamen echter, naarmate het bismuthgehalte grooter werd, nieuwe lijnen op de film. Een vergelijking met een diagram van zuiver bismuth toonde, dat deze nieuwe lijnen slechts voor een deel aan bismuth waren toe te schrijven.

Het bleek dus, dat er, behalve de interferentielijnen behoorend bij goud en bismuth, nog geheel nieuwe lijnen optraden en wel van één of meer geheel andere kristalroosters.

Het aantal van deze nieuwe lijnen en hun intensiteiten werden grooter met het bismuthgehalte, van 10 % Bi tot het eutecticum 82 % toe. Tabel 1 geeft hiervan een overzicht, terwijl in figuur 4 de waargenomen lijnen in diverse diagrammen geschetst zijn.

In de laatste kolom der tabel zijn de lijnen van het nieuwe rooster nog eens apart opgenomen. (Zie tabel op pag. 13.)

De conclusie, welke uit dit onderzoek getrokken kan worden is dus, dat in het systeem goud-bismuth één of meer intermediaire fasen optreden met andere kristalroosters dan dat van goud en bismuth.

Hieruit volgt allereerst, dat het evenwichtsdiagram van Vogel¹⁾ onvolledig of fout is. De oorzaken waardoor hij de phase(n) over het hoofd gezien zal hebben, zullen in § 5 bij de behandeling van het evenwichtsdiagram besproken worden. Het is evenwel duidelijk, dat de kans om een phase bij een thermisch onderzoek niet te bemerken, groot is wanneer de smeltpunten der componenten ver uiteen liggen.

Het spreekt vanzelf, dat het verdere onderzoek uit moest maken, of de nieuwe optredende interferentielijnen, bij één of meer fasen behoren. Het zal echter blijken, dat al deze nieuwe lijnen bij één rooster passen, terwijl bovendien de phase chemisch kan worden gescheiden van zijn componenten.

¹⁾ Zie fig. 1 op pag. 2.

TABEL 1¹⁾

<i>Au</i>	<i>Bi</i>	10 ⁰ / ₀ <i>Bi</i>	20 ⁰ / ₀ <i>Bi</i>	40 ⁰ / ₀ <i>Bi</i>	82 ⁰ / ₀ <i>Bi</i>	<i>X</i>
	438		439	439	439	
			510	510	510	510
		598	598	598	598	598
611	607	611	611	611	607	
				627	627	627
	632				632	
709	704	708	708	708		
	728				728	
	776			776	776	
	891					
				902	902	902
		960	960	960	960	960
	989			989	989	
1027	1026	1026	1026	1026	1026	
		1055	1055	1055	1055	1055
	1122			1122	1122	
	1141			1141	1141	
1230		1230	1230	1230		
			1249	1249	1249	1249
			1267	1267	1267	1267
1297		1297	1297	1297		
	1350				1350	
	1381					
	1419				1419	
	1450				1450	
	1483				1483	
	1503				1503	
		1522	1522	1522	1522	1522
	1534					
	1618					
	1651					
1756		1756	1756	1756		
1825		1822	1822	1822	1822	1822

¹⁾ Deze opnamen werden met een andere camera gemaakt ($r = 54.9$). Gemakkelijkheidshalve reduceerden we de lijnsafstanden op die van de boven beschreven camera, om betere aansluiting te verkrijgen met de waarnemingen bij het structuuronderzoek.

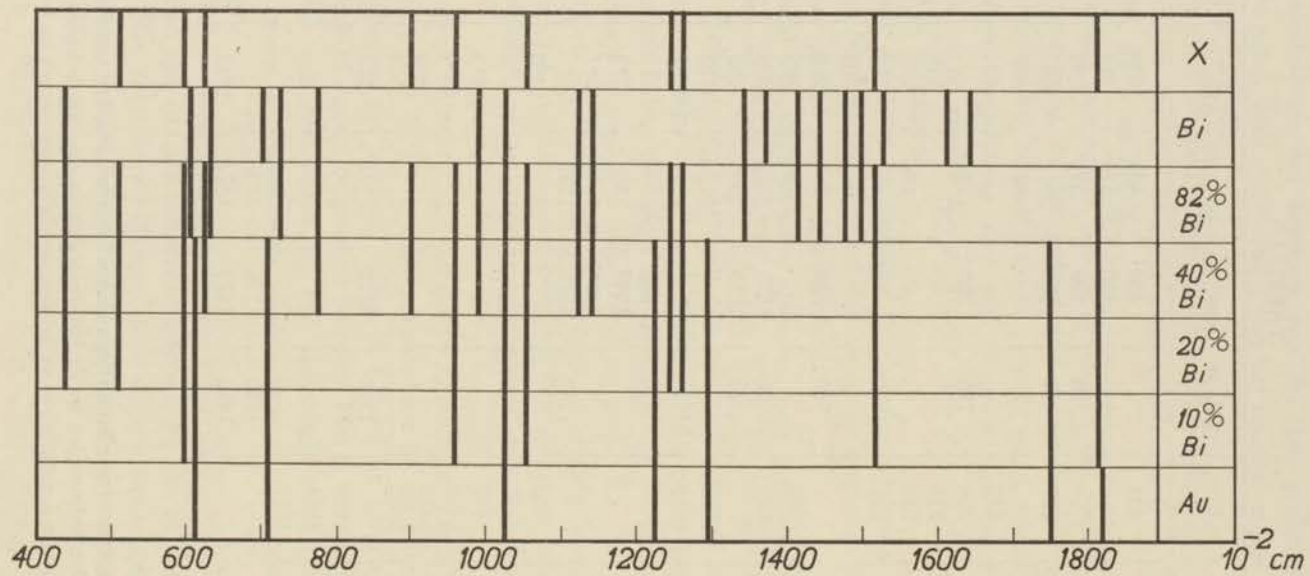


Fig. 4.

Hiermede is dus bewezen, dat in het systeem goud-bismuth, slechts één intermediaire phase optreedt, en, zooals blijken zal uit § 6, is deze phase verantwoordelijk voor de suprageleiding van de diverse door de Haas, van Aubel en Voogd onderzochte legeringen.

Bovendien geeft het een oplossing voor het feit, dat de mechanische eigenschappen van de alliaes zeer sterk afwijken van die der componenten. Het alliage met 40 % *Bi* b.v. is buitengewoon hard en bros; het verpulvert in tegenstelling met het uiterst plastische goud en het schilferende bismuth.

Het onderzoek naar de deformatie van het goudrooster heeft dus voor de vraag der suprageleiding zijn beteekenis verloren, zoodat de onaangename aanname van een sprongpuntsverhoging van $1.8^{\circ} K$ niet meer noodzakelijk is. Wel is echter opmerkelijk, dat het goudrooster niet in het minst vervormd wordt, hoewel Vogel toch een oplosbaarheid van 4 % *Bi* opgeeft. Bovendien verschillen de atoomradii der componenten ($r_{Au} = 1.44 \text{ \AA}$ en $r_{Bi} = 1.82 \text{ \AA}$) nog al wat, zoodat dit feit des te meer bevreemdt.

Bij de onderzoekingen omtrent de bouw van het evenwichtsdiagram is dit raadsel echter volkomen opgehelderd (zie § 5c).

§ 4. *Bereiding, chemische samenstelling en soortelijk gewicht der intermetallische phase.*

a. *Bereiding der nieuwe phase.*

Ter bereiding van de intermediaire phase(n) werden goud en bismuth gelegeerd in mengverhoudingen, liggend tusschen 70 en 82 % bismuth, dus bij het door Vogel opgegeven eutectische punt.

Daar het smeltpunt van bismuth bij 271° ligt en bij legeeren het smeltpunt nog daalt, kon het samensmelten in een vacuum gezogen buis van normaal zacht glas (verweekingspunt 450°) geschieden.

De legeringswarmte was, zoo op het oog, nog al klein.

Het zoo verkregen alliage werd in geconcentreerd salpeterzuur gekookt, waarbij het overtollige bismuth oploste, doch niet het gelegeerde bismuth, daar van het zoo behandelde eutecticum na ongeveer een half uur koken een goudgeel poeder overbleef en wat groote kristallen, welke niet van zuiver goud waren. Het poeder bestond eveneens uit kristalletjes, welke dezelfde vorm hadden als

de groote kristallen. Hieruit kon dus reeds worden afgeleid, dat wij zeer waarschijnlijk met slechts één phase te doen hadden.

Bijzondere aandacht werd aan het verkrijgen van enkele groote kristallen besteed, daar dit van belang was voor hoekmetingen aan de vlakken en voor het röntgenografisch structuuronderzoek. Hierbij bleek, dat, behalve aan de gewone eischen tijdens het afkoelen, als langzaam stollen en trilvrij staan, ook nog moest worden voldaan aan twee andere voorwaarden. En wel moest in de eerste plaats de temperatuur minstens 100° boven het smeltpunt van de legering worden opgevoerd en in de tweede plaats een betrekkelijk groot bad (ongeveer 2 cm^3) worden genomen.

De eerste voorwaarde zal misschien hierin haar uitleg vinden, dat bij deze hooge aanvangstemperatuur een groot aantal toevallige kristallisatiecentra vernietigd worden. Een verklaring van de tweede voorwaarde, dat als ervaringsfeit bekend is, kunnen wij niet geven, behalve dan in de vergrooting van de kans op een groot kristal. Merkwaardig is, dat het goudgehalte geen merkbare invloed op de kristalgrootte had.

Onder deze voorzorgen werkend, werden kristallen verkregen met een grootste afmeting van ongeveer 4 mm.

b. De chemische samenstelling.

Zooals bij de bereiding al bleek, loste een deel der legering niet in sterk salpeterzuur op. Om het materiaal in oplossing te verkrijgen moest het in koningswater gekookt worden, waarbij het dan nog betrekkelijk langzaam aangetast werd.

Bij het onderzoek naar de chemische samenstelling werden door Dr. C. Groeneveld ¹⁾ drie legeringen geanalyseerd, ontstaan uit alliages met bismuthgehalten van resp. 70 %, 78 % en 82 % Bi. Van elke legering werden zoowel het uitgewasschen poeder, als enkele van de groote kristallen geanalyseerd, waarbij groote nauwkeurigheid werd betracht bij de bepaling van het goudgehalte, terwijl als contrôle het bismuthpercentage diende ²⁾.

¹⁾ Hartelijk dank ik Dr. Groeneveld voor de zorgvuldige uitvoering van de analyse.

²⁾ Daar het bismuth neergeslagen werd als Bi_2S_3 , was de weging vrij gevoelig voor vochtigheidswisseling in de weegkast, zoodat deze bepaling minder nauwkeurig is dan die van het goud, dat metalliek kan worden neergeslagen.

De volgende resultaten werden verkregen :

I. Samenstelling 82 % bismuth, 18 % goud

3 kristallen	0.0540 ₂ gr.	gaven	0.0355 ₆ gr. Au
dus	65.8 % Au		
Poeder	0.0926 ₈ gr.	gaf	0.0605 ₂ gr. Au
dus	65.3 % Au		

II. Samenstelling 78 % Bi, 22 % Au.

3 kristallen	0.0482 gr.	gaven	0.0317 ₆ gr. Au
dus	65.7 % Au		
Poeder	0.0926 ₀ gr.	gaf	0.0604 ₈ gr. Au
dus	65.3 % Au		

III. Samenstelling 70 % Bi, 30 % Au.

3 kristallen	0.0363 ₅ gr.	gaven	0.0236 ₄ gr. Au
dus	65.0 % Au		
Poeder	0.1049 ₆ gr.	gaf	0.0684 ₁ gr. Au
dus	65.2 % Au		

Het bismuthgehalte der poeders was:

- I 34.4 % Bi
- II 34.9 % Bi
- III 34.4 % Bi

De te analyseren hoeveelheden bij de kristallen waren zeer klein. Hieraan is waarschijnlijk de vrij groote afwijking in het goudgehalte bij preparaat III te wijten. Bij de poeders, waar immers met grootere hoeveelheden kon worden gewerkt, is de onderlinge afwijking veel geringer, zoodat deze waarschijnlijk de juiste samenstelling aangeven. *Gemiddeld vinden wij dus voor het goudgehalte in de kristallen 65.5 % en in het poeder 65.3 %.* Het bismuthgehalte is gemiddeld 34.6 %.

Wij kunnen dus aannemen, dat de chemische samenstelling wordt vastgesteld door Au₂Bi, waaruit goud- en bismuthgehalten in gewichtsprocenten volgen van 65.3 % en 34.7 %, welke in voortreffelijke overeenstemming zijn met hetgeen experimenteel gevonden werd.

De conclusie welke hieruit te trekken valt is dus, dat er slechts één intermetallische phase optreedt, daar zoowel de kristallen als het

poeder dezelfde chemische samenstelling hebben en het kristal zeker homogeen is, dus naar alle waarschijnlijkheid ook het poeder¹⁾. Röntgenographisch is deze bewering bovendien bevestigd. (Hoofdstuk II, § 4.)

Over het al of niet bestaan van een kleine uitgebreidheid van het homogeniteitsgebied kan hier natuurlijk niets beslist worden, omdat wij steeds in overmaat bismuth werkten. Een analyse van de phase welke in overmaat goud vervaardigd was, is moeilijk uit te voeren, daar het zuivere goud lastig van de intermediaire phase te scheiden is. Hier kan dus alleen het röntgenographisch onderzoek uitsluitel geven (§ 5).

Indien het homogeniteitsgebied echter een behoorlijke uitgebreidheid had, zou in het preparaat III het goudgehalte groter moeten zijn²⁾, althans van enkele kristallen. De afwijking ligt echter juist naar de andere zijde.

c. Bepaling van het soortelijk gewicht.

Het soortelijk gewicht van het Au_2Bi werd met een pyknometer bepaald, waarvan de inhoud slechts weinig groter gekozen was dan het volume van het poeder. Hiermede werd bereikt, dat de temperatuur correcties voor het volume en soortelijk gewicht zoo klein mogelijk werden.

Het drogen voor de weging geschiedde in een exsiccator, daar in de droogstoof het poeder te veel oxydeerde.

Van 14.490₂ gr Au_2Bi bleek het volume 0.937₂ cm³ te zijn, zoodat het soortelijk gewicht bepaald werd op 15.46.

De soortelijke gewichten van goud en bismuth zijn resp. 19.26 en 9.80, waaruit additief een dichtheid voor Au_2Bi volgt van 16.1.

De afwijking van de additiviteit bedraagt dus 4%, hetgeen ongeveer vier maal de nauwkeurigheid van de experimenteele bepaling is.

¹⁾ Het is immers buitengewoon onwaarschijnlijk, dat het poeder een mengsel van meer phasen zou zijn, waarvan de resulterende samenstelling juist Au_2Bi was!

²⁾ De legering is nooit geheel in evenwicht, dus zou de samenstelling moeten varieeren.

§ 5. *Het evenwichtsdiagram en het metallografisch onderzoek van het systeem.*

Uit het voorgaande is wel duidelijk gebleken, dat het evenwichtsdiagram van het systeem goud-bismuth, voor zoover het tot nu toe bekend is ¹⁾, herzien moet worden.

Daar er slechts één intermediaire phase is, blijkens de chemische bereiding en analyse en de röntgenographische structuurbepaling (Hoofdstuk II), kan het onderzoek zich verder beperken tot het bepalen van drie gegevens. En wel: het homogeniteitsgebied van de intermetallische phase, zijn smeltpunt en het homogeniteitsgebied van de goudphase.

a. Het Homogeniteitsgebied van de Au₂Bi-phase.

Indien de Au₂Bi-phase een homogeniteitsgebied heeft, zal de lijnsafstand stammend van een bepaalde Debije-Scherrer-kegel variëren met de mengverhouding van het alliage, waarin deze phase zich bevindt.

In de twee limiet gevallen:

Evenwicht van de phase met overmaat goud, en

Evenwicht der phase met overmaat bismuth,

zal het röntgendiagram *scherpe lijnen* vertoonen, doch met *verschillende lijnsafstand*.

Deze twee limiet gevallen zullen echter eerst na zeer lang temperen optreden. In de practijk zijn de legeringen nooit geheel in evenwicht, zoodat dan in één alliage de intermediaire phase in verschillende samenstellingen zal voorkomen. Het gevolg is, dat de Debije-Scherrer-lijnen verbreedten en vervagen. Alleen zal van een legering met overmaat goud, het zwaartepunt der lijnen naar grootere lijnsafstand verschuiven ²⁾ en in een alliage met overmaat bismuth naar kleinere afstand.

In tabel 1 pag. 13 hebben wij deze afstanden bij verschillende samenstelling aan weerszijden van de mengverhouding 66.6 % Au, 33.4 % Bi gegeven.

Hier blijkt, dat de lijnen altijd op dezelfde plaats liggen en bovendien scherp zijn.

¹⁾ R. Vogel, l.c.

²⁾ Goud heeft de kleinste atoomradius.

Wij kunnen dus besluiten, dat het homogeniteitsgebied der Au_2Bi -phase uiterst klein moet zijn.

b. De bepaling van het smeltpunt van Au_2Bi .

Bij het beschouwen van het evenwichtsdiagram van Vogel (fig. 5) valt op, dat de liquidus van het goudpunt naar het eutectische punt loopend, vrijwel recht is. Het is dan ook begrijpelijk,

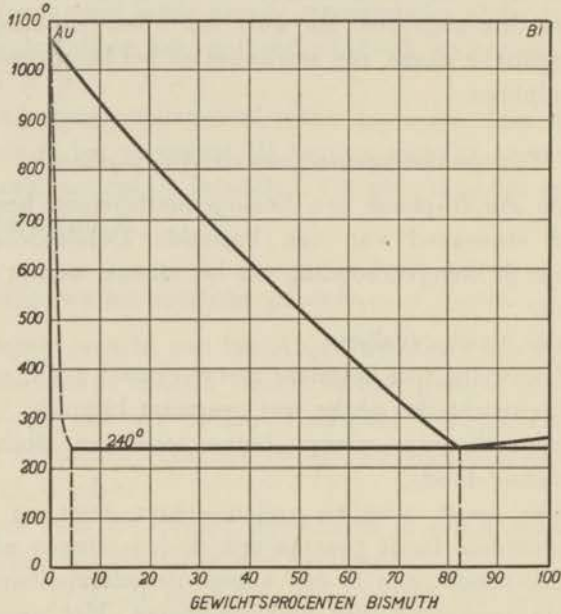


Fig. 5. Evenwichtsdiagram van het systeem goud-bismuth volgens R. Vogel.

dat hij daaruit concludeerde, dat er geen intermediaire phase in het systeem aanwezig was.

Het is echter ook zeer goed mogelijk, dat de verbindingswarmte van Au_2Bi zeer gering is.

In dat geval zal de knik buitengewoon moeilijk te constateeren zijn, vooral ook omdat de nauwkeurigheid van het experiment te lijden heeft, door het zeer groote temperatuurverschil in het smeltpunt van goud en het eutecticum. Aangezien ook uiteraard de materiaal hoeveelheden niet groot waren, was de kans klein, dat met

onze experimenten een dergelijke kleine knik te vinden zou zijn. De eenige mogelijkheid om *thermisch* het smeltpunt van de verbinding te vinden, was dus het bepalen van het smeltpunt van het Au_2Bi -poeder zelf, omdat dan het warmte-effect het grootst zou zijn.

Hiertoe werd in een kwartsbuis van 10 mm diameter en 30 cm lengte ongeveer 7 gr Au_2Bi -poeder gebracht. De buis kon vacuum worden gezogen om oxydatie te voorkomen. Tot in het centrum van het poeder stak een lang kwartscapillair, welke naar buiten was uitgevoerd. Hierin werd het platina-platinarhodium thermoelement aangebracht, zoodat het niet door bismuthdampen kon worden aangetast.

De gevoeligheid van het element was ongeveer 0.01 mV per graad en had een draaddikte van 0.13 mm en een weerstand van 17.2 Ω .

Met verschillende preparaten werd met een opwarmsnelheid van één à twee graden per minuut naar het smeltpunt gezocht, doch van een plotselinge vertraging in temperatuurverloop was geen spoor te ontdekken. Wel was bij het afkoelen, nadat alles gesmolten was geweest, zeer duidelijk het eutectische punt waar te nemen, waar wij 241° voor vonden, hetgeen dus in zeer goede overeenstemming is met de waarnemingen van Vogel.

Het blijkt dus dat inderdaad de verbindingswarmte klein is, voor zoover deze experimenten met kleine hoeveelheden daarover uitsluitel kunnen geven. Onze waarnemingen steunen dus die van Vogel, in dier voege, dat de liquiduslijn recht moet zijn. Thermisch is dus het smeltpunt niet te bepalen.

De eenige nauwkeurige methode welke overblijft om het smeltpunt te vinden, is het waarnemen van de verandering in het röntgendiagram onder en boven deze temperatuur. Alvorens echter opnamen van diverse Au_2Bi -poeders, die eenige tijd op bepaalde temperaturen getemperd waren, te maken, werd het smeltpunt op twee manieren geschat.

Bij de eerste methode werd gebruik gemaakt van het uiteenvallen der verbinding in goud en vloeistof, boven het smeltpunt. Bij afkoelen klontert het poeder dan samen en bovendien zal door het vrij gekomen bismuth de kleur veranderd zijn.

De laagst waargenomen temperatuur, waarbij na afkoelen het klonteren werd waargenomen, lag bij ongeveer 390°. Het verkleuren geschiedde al eerder, bij 369°.

De tweede methode berust op een metallographische schatting van het smeltpunt. Het zal namelijk van de samenstelling der legering afhangen welke component bij afkoelen van de smelt het eerst gaat uitkristalliseeren. Hebben we een preparaat met een zoodanige samenstelling, dat zijn stoltemperatuur boven het smeltpunt van de verbinding Au_2Bi ligt, dan zal primair goud uitkristalliseeren, daaromheen Au_2Bi en tusschen deze korrels tenslotte het eutecticum.

Ligt het stolpunt echter lager, dan zal primair Au_2Bi uitkristalliseeren en daaromheen het eutecticum. Dus in een dergelijk preparaat mag geen zuiver goud te zien zijn.

Er zijn echter gevaren aan deze methode verbonden. In de eerste plaats zou, indien de diffusiesnelheid van bismuth door de Au_2Bi -mantel groot is, de primair afgescheiden goudkorrel tot Au_2Bi gelegeerd kunnen worden, waardoor dus een te goudrijk mengsel nog geen primair goud zou vertoonen en de temperatuur voor het smeltpunt dus te hoog zou worden gevonden.

In de tweede plaats kan het voorkomen, dat indien juist de diffusiesnelheid gering en vooral de vormingssnelheid van de verbinding zeer klein is, toch primair nog goud wordt afgescheiden, hoewel bij langzame koeling dit volgens de samenstelling niet zou mogen geschieden.

Een derde onaangename omstandigheid, welke bijna altijd in het spel is, is de ontmenging in de vloeistof tijdens het uitkristalliseeren door het verschillend soortelijk gewicht der componenten. Hierdoor kan boven in het preparaat een totaal andere samenstelling ontstaan dan onderin. Het eenige middel hiertegen is schudden en roeren tijdens het afkoelen.

Van vier preparaten met de samenstellingen 63 %, 65 %, 67 % en 70 % bismuth werden de etsfiguren bekeken. De stolpunten bij deze samenstellingen behoorend zijn volgens de liquiduslijn van Vogel resp. 403° , 384° , 365° en 336° . Deze temperaturen liggen dus over het gebied verspreid, waarin de kleur- en constitutieverandering van het poeder plaats grijpen.

De etsfiguren van de legeringen met 70 % en 67 % bismuth (fig. 6)¹⁾ vertoonen geen goudinsluitsels, doch alleen de blauw-

¹⁾ Het zij mij vergund op deze plaats den Heer E. M. H. Lips hartelijk te danken voor zijn groote hulp, verleend bij het vervaardigen der etsfiguren.



Fig. 6. *Au-Bi* (67% *Bi*) 100 \times vergroot.

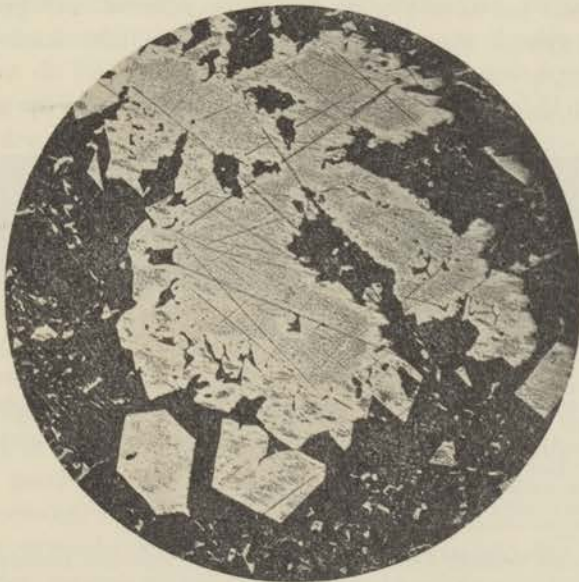


Fig. 7. *Au-Bi* (65% *Bi*) 100 \times vergroot.

witte, hier ankervormige Au_2Bi -kristallen en eutecticum. De twee andere alliaages vertoonen duidelijk goudkernen in de korrels (fig. 7). Wanneer dus de diffusiesnelheid, vormingssnelheid en ontmenging van geen invloed zijn, ligt het smeltpunt van Au_2Bi tusschen 365° en 384° , hetgeen zeer goed in overeenstemming is met de vorige schatting.

Ontmenging trad zeer zeker op, daar in de 65% en 67% Bi legeringen, de Au_2Bi -kristallen voor het grootste gedeelte aan één zijde van het preparaat lagen. Mogelijk kan de temperatuur dus nog hooger dan 384° liggen, hoewel niet veel, daar 390° zeker een bovenste grens is.

De legeringen werden met koningswater geëetst, waarbij het bismuth steeds diep werd opgelost en als zwarte plekken in de figuur te zien is. Het Au_2Bi heeft een blauw-witte kleur en is in fig. 7 als een lichte rand om het grijze goud te zien. Bij directe beschouwing van de etsfiguur is de afscheiding tusschen het goud en de verbinding veel scherper en het kleuronderscheid groter, doch dit was photographisch niet vast te leggen. Het materiaal was bovendien buitengewoon moeilijk te polijsten, zoodat de reproductie door krassen ontsierd is.

Om nu tot een juiste smeltpuntsbepaling te komen werden kleine hoeveelheden Au_2Bi -poeder in vacuum 45 minuten op bepaalde temperatuur gehouden en daarna afgeschrikt. Indien het poeder boven het smeltpunt verhit is geweest, zal het röntgen-diagram geheel veranderd moeten zijn en niet meer alleen de Au_2Bi -lijnen toonen¹⁾.

Uit de Debije-Scherrer-diagrammen (fig. 8 en 9) is duidelijk



Fig. 8. Au_2Bi verhit tot 371° .

te zien, dat tusschen 371° en 376° het interferentiebeeld geheel verandert en bij de hoog verhitte preparaten het goud-diagram overheerscht²⁾.

Het smeltpunt van Au_2Bi is dus $373^\circ \pm 2^\circ$.

¹⁾ Hartelijk dank ik Dr. W. G. Burgers voor zijn bereidwilligheid om deze opnamen voor mij te maken.

²⁾ Als gevolg van de slechte reflectie van bismuth.

Deze temperatuur is in goede overeenstemming met de boven gemaakte schattingen. Het blijkt dus tevens, dat de diffusiesnelheid



Fig. 9. Au_2Bi verhit tot 376° .

van bismuth door Au_2Bi klein is, doch ook, dat de vormingssnelheid der verbinding vrij aanzienlijk is.

c. Het homogeniteitsgebied van de goud-phase.

Uit het feit, dat de eutectische kristallisatietijd nul was bij een samenstelling 96 % Au , 4 % Bi en van dat punt af de tijden lineair met de mengverhouding toenamen, concludeerde Vogel dat de goudphase een homogeniteitsgebied had tot 4 % bismuth. (Fig. 5, p. 20). Met de wetenschap, dat er nog een intermetallische phase optreedt, vervalt echter dit argument. Dan spreekt het vanzelf, dat de eutectische kristallisatietijd nul wordt bij een eindig bismuthgehalte; dat dit bij Vogel al bij 4 % Bi geschiedt, is een teeken zoowel van snelle afkoeling als van geringe diffusiesnelheid. Het laatste konden wij ook al vroeger constateeren. Bij groote diffusiesnelheid zou zelfs bij percentages bismuth kleiner dan 33 %, in het geheel geen eutectische kristallisatie bij 240° mogen optreden, daar dan alle bismuth in verbinding opgenomen wordt en dus bij 373° alles vast is geworden.

De kleurbeschrijving van deze 4 % Bi vaste oplossing in goud, welke Vogel geeft, komt volkomen overeen met hetgeen wij als kleur der verbinding waarnamen. Bovendien ondergingen, zooals reeds op pag. 12 opgemerkt werd, de goudlijnen niet de minste verplaatsing in de verschillende legeringen. De oplosbaarheid van bismuth in goud tot een percentage van 4 % mag dus in twijfel worden getrokken. Om dit punt nader te onderzoeken werden twee legeringen gemaakt met 0.2 % en 1.0 % bismuth. De metalen werden onder vacuum in een kwartsbuisje verhit tot 1150° in een molybdeenoven. Daarna werden zij 48 uur getemperd op 380° .

Deze temperatuur, vlak boven de solidus, werd gekozen omdat daar de oplosbaarheid, indien aanwezig, een maximale waarde heeft. Het bezwaar is natuurlijk, dat de diffusiesnelheid bij deze lage temperatuur gering is.

In de etsfiguur van beide preparaten (Fig. 10) zijn zeer duidelijk

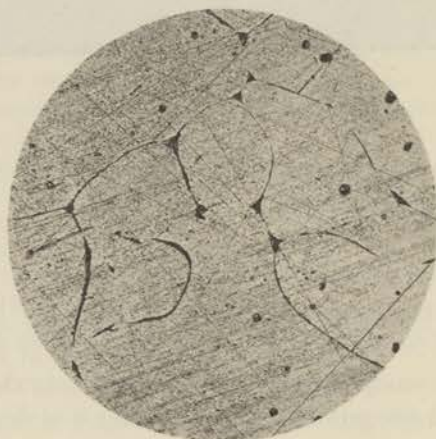


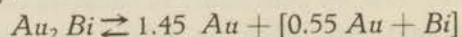
Fig. 10. *Au-Bi* (1% *Bi*) 75 × vergroot.

aderen van Au_2Bi te zien, liggend tusschen de goudkorrels. Deze figuren toonen een treffende overeenkomst met die van Andrews ¹⁾, welke evenals wij, tot de conclusie kwam, dat *bismuth uitermate weinig in goud oplost*.

Wij kunnen dus nu het volledige evenwichtsdiagram construeeren, aannemende de juistheid van de liquiduslijn van Vogel. Het resultaat geeft fig. 11.

Het systeem bestaat uit drie phasen, die geen van alle een meetbaar homogeniteitsgebied hebben. De verbinding Au_2Bi is dus een singuliere phase, die bij 373° inhomogeen smelt, dus uiteen valt in goud en een vloeistof van een mengverhouding 66% *Bi* + 34% *Au* (gewichtsprocenten).

De reactie, welke in punt C plaats grijpt, wordt voorgesteld door de vergelijking:



waarin de hoeveelheden in grammoleculen zijn uitgedrukt.

¹⁾ Andrews, *Engineering* 66, p. 411, 541 en 733, 1898.

In het Debije-Scherrer-diagram van de legering met 10 % *Bi* waren geen lijnen van het bismuthrooster te zien (Tabel 1,

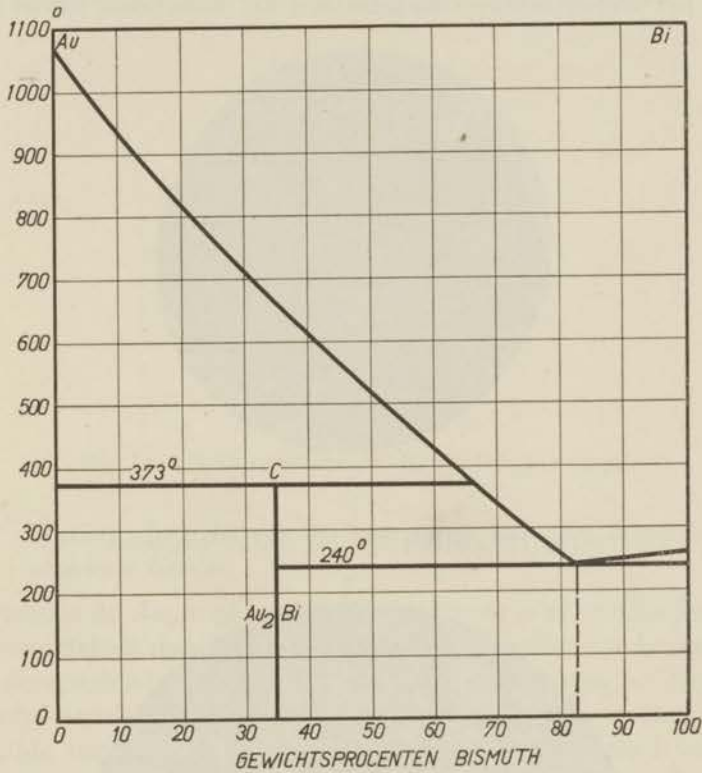


Fig. 11. Het evenwichtsdiagram van het systeem goud-bismuth.

pag. 13). Dit kon metallografisch worden bevestigd (Fig. 12) daar in het preparaat geen bismuth te zien was. Terwille van het kleurcontrast werd dit preparaat sterk oxydeerend geëet, zoodat nu het goud als witte plekken te zien is en de verbinding zwart.

De legering met 20 % *Bi* gaf wel bismuthlijnen in het röntgen-diagram. Dit alliage was dus volgens het evenwichtsdiagram niet in evenwicht. Waarschijnlijk was dit ook met het alliage van 40 % *Bi* het geval, daar hier wel buitengewoon veel bismuth te zien is (Fig. 13). Hierin zijn echter fraai de drie fasen naast elkaar te zien. Weer is het goud wit, dat door de verbinding (licht

geoxydeerd, dus grijs) wordt ingesloten. Tusschen deze korrels ligt zwart het bismuth.

In het Debije-Scherrer-diagram van het eutecticum waren geen

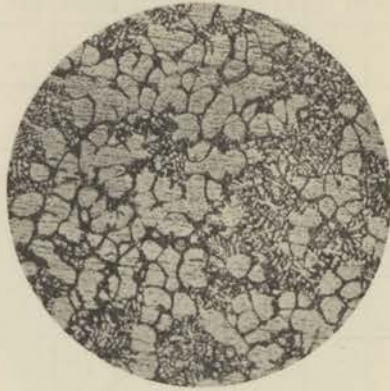


Fig. 12. *Au-Bi* (10% *Bi*) 150 \times vergroot.

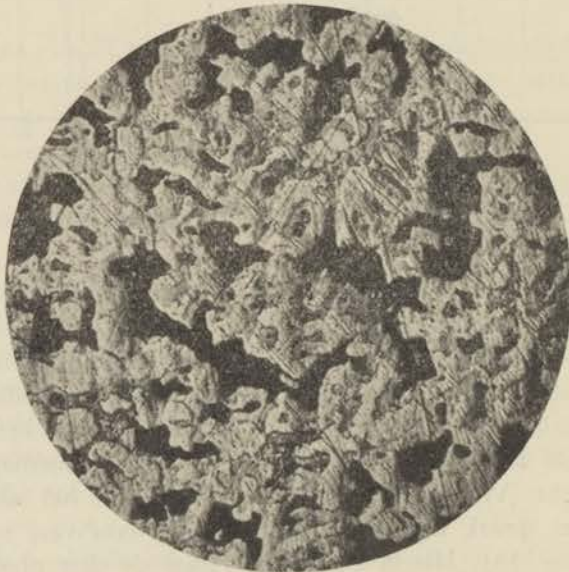


Fig. 13. *Au-Bi* (40% *Bi*) 250 \times vergroot.

goudlijnen meer te zien. Ook dit feit wordt metallographisch bevestigd in de etsfiguur (Fig. 14).

De verbinding is weer als lichte vlekken te zien, het bismuth zwart.

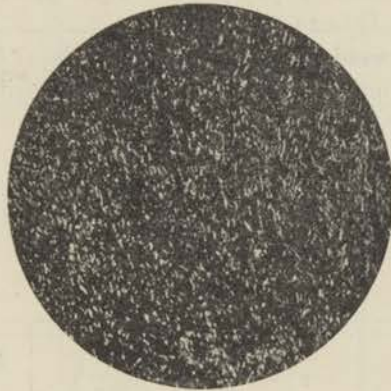


Fig. 14. *Au-Bi* eutecticum (82% *Bi*) 170 \times vergroot.

§ 6. *Meting der elektrische weerstand van Au₂Bi-poeder in vloeibaar helium.*

Doordat de *Au₂Bi*-phase uit het eutecticum is af te scheiden, lag de mogelijkheid open om experimenteel de hypothese te bevestigen, dat deze verbinding de suprageleider van het systeem is. Voor een volledig bewijs is dan bovendien nog noodig, dat de verbinding bij dezelfde temperatuur als de legeringen haar weerstand verliest.

De weerstandsmeting van het *Au₂Bi* werd bemoeilijkt door het feit, dat staafjes met een bij heliumtemperatuur nog goed meetbare weerstand practisch gesproken niet te maken zijn. Immers volgens het in § 5 besprokene zou het zéér lang duren eer de legering met 66.6 *at. proc Au* tot een homogeene staaf van *Au₂Bi* getemperd was. Verder zijn de kristallen te klein en de bevestiging van de potentiaal- en stroomdraden hieraan zou bovendien moeilijkheden geven.

De eenige mogelijkheid was dus een poederweerstand te maken. Hiertoe werd in een hard glazen buisje, dat voorzien was van vier ingesmolten platinadraden, welke als potentiaal- en stroomdraden dienst deden, bij kleine hoeveelheden het *Au₂Bi* poeder gedaan en telkens vastgestampt. Als maat voor de compactheid van het poeder

diende de elektrische weerstand, welke tenslotte de minimale waarde van ongeveer 0.5Ω bereikte. Daarna werd het buisje afgesmolten en in de cryostaat aangebracht.

De weerstand werd op de bekende wijze gemeten met een compensatiebank van Diesselhorst¹⁾.

De metingen leverden het resultaat, dat bij 1.84° de weerstand sterk begon te verminderen en bij 1.73° K het poeder suprageleidend was²⁾.

In tabel 2 zijn de waarnemingen weergegeven en in Fig. 15 het verloop van $\frac{R}{R_{4.2^\circ}}$. De temperaturen werden uit de dampdruk

TABEL 2

$T^\circ K$	p. mm	$\frac{R}{R_{4.2}}$	Meetstroom mA
4.22	760	1.000	10
3.7	454	1.000	10
3.5	361	0.999	10
2.62	100	0.990	10
2.38	60	0.979	10
2.01	25	0.972	10
2.01	25.06	0.969	6.5
1.90	18.02	0.953	6.5
1.86	15.54	0.924	6.5
1.78	12.36	0.437	6.5
1.74	10.86	0.067	6.5
1.74	10.86	0.020	6.5
1.73	10.51	0.000	6.5
1.77	11.92	0.042	0.25

¹⁾ Zs. f. Instr. Kunde 26, p. 297, 1906.

²⁾ W. J. de Haas en T. Jurriaanse, Comm. Leiden 220e, 1932.

berekend volgens metingen van W. H. Keesom, S. Weber en G. Nörgaard ¹⁾ en W. H. Keesom, S. Weber en G. Schmidt ²⁾.

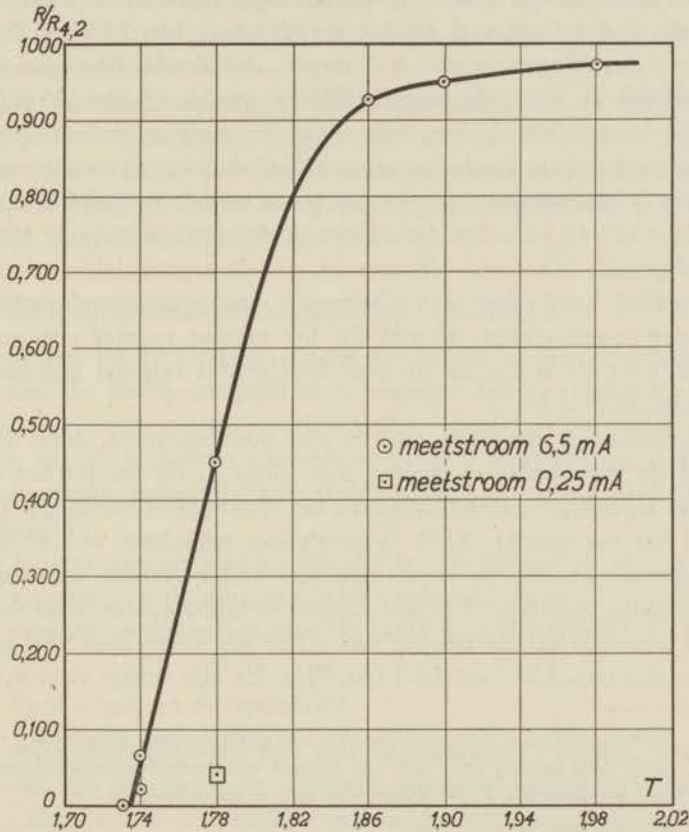


Fig. 15. Elektrische weerstand van Au_2-Bi -poeder tusschen $1.70^\circ K$ en $2^\circ K$.

Het is duidelijk, dat de weerstand niet bij $1.84^\circ K$ verdwenen kan zijn, zooals dat bij de legeringen werd gevonden. Immers hier werd niet in een homogeen materiaal, doch in een poeder weerstand gemeten, waardoor de stroombelasting in de contactpuntjes dus

¹⁾ W. H. Keesom, S. Weber en G. Nörgaard, Comm. Leiden 202b, 1929.

²⁾ W. H. Keesom, S. Weber en G. Schmidt, Comm. Leiden 202c, 1929.

zeer hoog werd, zoodat het magneetveld, dat de suprageleiding stoort, groot was. Bij kleine meetstroomsterkte ($\frac{1}{4}$ mA) was het poeder dan ook al bij een hoogere temperatuur suprageleidend¹⁾.

Het beste bewijs echter, dat het alliage bij 1.84° zijn weerstand verliest is, dat deze sterk begint te vallen tusschen 1.86° en 1.84° K.

Door deze experimenten is bewezen, dat de Au_2Bi -phase verantwoordelijk is voor de suprageleiding der goud-bismuth alliaages.

Wij vinden hierbij dus tevens het belangrijke feit, analoog aan de overgang van grauw- naar wit tin, dat het optreden van een andere kristalstructuur samen kan gaan met de mogelijkheid tot, of het bevorderen van, het ontstaan van de suprageleidende toestand.

Natuurlijk is het niet uitgemaakt, dat de suprageleiding van deze verbinding komt door een abnormale sprongpuntsverhooging van één der componenten, of wel dat het nieuwe rooster een gunstige factor voor de suprageleiding is, zonder dat een der componenten suprageleidend is.

Een sprongpuntsverhooging is zeer goed mogelijk, doch dan zou goud de suprageleider moeten zijn, daar in de tot nu toe onderzochte legeringen steeds bismuth het sprongpunt verhoogt²⁾, doch goud het verlaagt³⁾. 33 % Bismuth kan misschien wel, evenals in het geval van Bi_5Tl_3 waar ook een ander rooster optreedt, het sprongpunt minstens 1.8° verhoogen, waarbij echter weer bedacht moet worden, dat de sprong van 0.05° tot 1.84° zeer veel grooter is dan die van 2.37° tot 6.5° (Bi_5Tl_3). Er zijn echter twee typische

¹⁾ Extrapolatie naar meetstroomsterkte nul geeft volgens deze meting nog niet 1.84° , doch deze meting was door de geringe stroomsterkte onnauwkeurig. Het ware beter geweest met 2 mA te meten en dan te extrapoleren.

²⁾ Zie ook pag. 2.

Sn-Bi W. J. de Haas, Edm. v. Aubel en J. Voogd, Comm. Leiden 197b, 1929.

Pb-Bi W. J. de Haas, Edm. v. Aubel en J. Voogd, Comm. Leiden 197b, 1929.

Bi₅Tl₃ J. C. Mac Lennan, J. F. Allan en J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Can. III, Vol. 24, Sect. III, 1930.

.. .. Edm. v. Aubel, W. J. de Haas en J. Voogd, Comm. Leiden 193c, 1928.

³⁾ *Au-Pb* Mc Lennan, Allen en Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada, Serie 3, Vol. 24, Sect. III, 1930.

Au-Tl W. J. de Haas, Edm. van Aubel en J. Voogd, Comm. Leiden 197b.

verschillen van Au_2Bi met Bi_5Tl_3 . Ten eerste heeft de bismuth-thallium legering een groot homogeniteitsgebied, terwijl zooals wij zagen, Au_2Bi een singuliere kristalsoort is. Ten tweede is de magnetische halfwaarde van Au_2Bi (zie pag. 3) zeer klein, van dezelfde orde als de waarden bij zuivere metalen, terwijl die van Bi_5Tl_3 zeer veel grooter is.

Au_2Bi gedraagt zich dus wel uitzonderlijk en vanwege zijn groote gelijkenis in eigenschappen met zuivere elementen, zou de tweede onderstelling, dat Au_2Bi suprageleidend is, zonder dat dit in verband hoeft te staan met eventueele suprageleiding der componenten, zeer wel juist kunnen zijn.

§ 7. De diamagnetische susceptibiliteit van Au_2Bi .

Aangezien de verbinding Au_2Bi een totaal ander kristalrooster heeft dan de beide componenten, waaruit het is opgebouwd en ook het elektrische gedrag sterk afwijkt vergeleken met deze twee metalen, is het volkomen gerechtvaardigd te verwachten, dat ook de magnetische susceptibiliteit afwijkingen van de additiviteit zal vertoonen¹⁾.

Het belang van de meting ligt echter hoofdzakelijk in het feit, dat de grootte van de diamagnetische susceptibiliteit uitsluitsel kan geven over de aard van het kristalrooster (Zie Hoofdstuk II, § 7).

a. Apparatuur en meetmethode.

De susceptibiliteit werd met een balanstoestel gemeten. De beschrijving van dit apparaat is elders uitvoerig gegeven²⁾, zoodat we hier slechts kort het principe zullen uiteenzetten.

De kracht welke door het magneetveld op het preparaat wordt uitgeoefend wordt via een kwartsdrager op de eene arm van een balansjuk overgebracht. Deze kracht wordt door het moment, dat door twee loodrecht opelkaar staande solenoiden ontstaat, gecompenseerd. De eene spoel is aan de andere arm van het juk bevestigd,

¹⁾ Voor alliages van bismuth met niet isomorpe metalen is dit toch ook te verwachten of er nu een nieuwe phase optreedt of niet. Goetz en Focke, Phys. Rev. 45, p. 710, 1934.

²⁾ a. W. J. de Haas en P. M. van Alphen, Comm. Leiden 212a 1930.
b. P. M. van Alphen, Diss. Leiden 1933.

terwijl de tweede vast er om heen is opgesteld. De regelbare compensatiestroom is dan een maat voor de kracht op het preparaat. De invloed van het strooiveld der magneet op de balansspoel wordt door commuteren van de meetstroom door de in serie geschakelde spoelen, geëlimineerd. (Zie noot 2b, pag. 33.)

De meetmethode, welke wij bij dit experiment gebruikten, was de z.g. staafjesmethode van Gouy. Hierbij hangt het staafje met het ondereinde in het homogene deel van het veld (veldsterkte H) tusschen de poolschoenen der magneet. Het bovineinde is dan op een plaats met kleinere veldsterkte H' . De totale kracht K , door het veld op het staafje uitgeoefend, wordt dus voorgesteld door de bekende betrekking:

$$K = \frac{\chi}{2} \frac{m}{l} (H^2 - H'^2)$$

Hierin is l de lengte van het staafje, m de massa en χ de massasusceptibiliteit.

Het Au_2Bi -poeder, vervaardigd uit goud van Heraeus en bismuth van Hilger, werd in een dun kwartsbuisje gestampt. Een gaatje bovenin gaf verbinding met de ruimte in het toestel, zoodat, wanneer het heele apparaat werd leeggepompt, ook het preparaat geen zuurstof meer bevatte.

De susceptibiliteit van het buisje werd van te voren bij de diverse temperaturen en velden bepaald en als correctie bij de totaal gemeten kracht in rekening gebracht.

Het aanvankelijk gebruikte glazen buisje gaf geen reproduceerbare correcties. Misschien veranderde het glas van structuur door het herhaalde afkoelen en opwarmen. Bij lage temperaturen werd het glas bovendien paramagnetisch, waardoor de resulterende kracht met het toch al niet sterke diamagnetisme van het Au_2Bi , klein werd. De nauwkeurigheid leed sterk onder deze omstandigheden, zoodat wij tenslotte overgingen tot het gebruik van het kwartsbuisje, dat goed reproduceerbare metingen gaf. Kwarts is slechts zwak diamagnetisch.

b. IJzercorrectie.

Ons overigens zeer zuivere Au_2Bi -poeder bleek, hoewel weinig, toch nog eenig ijzer te bevatten. De correctie welke hiervoor op de gemeten susceptibiliteit χ_H

aangebracht moet worden, om de ware susceptibiliteit χ_{∞} te verkrijgen, volgt uit de betrekking¹⁾ :

$$\chi_H = \chi_{\infty} + \frac{\sigma}{H}$$

waarin σ een constante is welke van de hoeveelheid ijzer en haar permeabiliteit afhangt²⁾.

De gemeten susceptibiliteit heeft dus een hyperbolisch verloop, zoodat uit een reeks waarnemingen bij verschillende veldsterkten χ_{∞} berekend kan worden, waarbij men moet bedenken, dat de aangegeven betrekking slechts geldt voor velden, waarin het ijzer verzadigd is.

c. *De metingen*³⁾.

De lengte van het kwartsbuisje was 10.20 cm. De veldsterkte H' , aan het bovineinde, was te verwaarloozen, zoodat de kracht gegeven wordt door:

$$K = \frac{\chi}{2} \frac{m}{l} H^2$$

De massa van het poeder was 6.645 gram.

De resultaten zijn samengevat in de tabellen 3 tot en met 6, terwijl in de laatste kolom van elke tabel de ware susceptibiliteit, χ_{∞} , 10^6 gegeven is, welke met de ijzercorrectie σ berekend werd uit de gemeten susceptibiliteiten.

Wij zien, dat de diamagnetische susceptibiliteit toeneemt bij lagere temperaturen. Dit geeft tevens de zekerheid dat het materiaal niet of practisch niet door paramagnetische stoffen verontreinigd was en dus alleen ijzer zich als verontreiniging deed voelen.

Uit deze specifieke susceptibiliteit is de gemiddelde atoomsusceptibiliteit der legering te berekenen. In het algemeen wordt onder de atoomsusceptibiliteit het magnetisch moment van een gramatoom in een veld van één gauss verstaan. Dat is gelijk aan het product: specifieke suscept. \times atoomgewicht. Bij een legering

¹⁾ Honda, Ann. der Phys. 32, 1048, 1910.

²⁾ Eigenlijk geldt deze betrekking slechts voor de Faraday-methode. Voor onze methode behoort volgens E. Vogt (Ann. der Phys. 14, 6, 1934) aan het tweede lid der vergelijking nog een term $\frac{C}{H^2}$ toegevoegd te worden. Volgens v. Alphen (l.c.) en ook volgens onze eigen bevinding is deze term echter steeds te verwaarloozen.

³⁾ Hartelijk dank ik den Heer O. Guinau voor zijn groote behulpzaamheid bij deze metingen.

vermenigvuldigt men met het gemiddelde atoomgewicht, waarin dus de samenstelling verrekend is. In tabel 7 zijn deze waarden gegeven

TABEL 3
 $T = 289^\circ K$

H	$-\chi \cdot 10^6$	$\frac{\sigma = 0.66 \times 10^{-3}}{-\chi_\infty \cdot 10^6}$
10.89	0.070	0.139
13.60	0.088	
16.74	0.100	
19.40	0.106	
21.82	0.109	
24.22	0.112	

TABEL 4
 $T = 63.8^\circ K$

H	$-\chi \cdot 10^6$	$\frac{\sigma = 0.66 \times 10^{-3}}{-\chi_\infty \cdot 10^6}$
10.89	0.111	0.172
13.60	0.123	
16.74	0.133	
19.40	0.140	
21.82	0.142	
24.22	0.144	

en tevens de additief berekende atoomsusceptibiliteiten uit de waarden van goud en bismuth¹⁾.

Het is duidelijk, dat het groote homopolaire (Hoofdstuk II, § 7)

TABEL 5
 $T = 20.4^\circ K$

H	$-\chi \cdot 10^6$	$\frac{\sigma = 0.64 \times 10^{-3}}{-\chi_\infty \cdot 10^6}$
10.89	0.115	0.175
13.60	0.128	
16.74	0.140	
19.40	0.143	
21.82	0.144	
24.22	0.147	

TABEL 6
 $T = 14.2^\circ K$

H	$-\chi \cdot 10^6$	$\frac{\sigma = 0.65 \times 10^{-3}}{-\chi_\infty \cdot 10^6}$
10.89	0.115	0.177
13.60	0.130	
16.74	0.142	
19.40	0.144	
21.82	0.145	
24.22	0.147	

¹⁾ P. H. v. Alphen, Diss. Leiden 1933.

Met de veldafhankelijkheid van bismuth werd geen rekening gehouden.

diamagnetisme van bismuth geheel verloren is gegaan. De atoomsusceptibiliteit is slechts weinig grooter dan die van goud.

TABEL 7

$T^{\circ}K$	Au_2Bi		Au	Bi
	$-\chi_{at} \cdot 10^6$ Exp.	$-\chi_{at} \cdot 10^6$ Berekend	$-\chi_{at} \cdot 10^6$	$-\chi_{at} \cdot 10^6$
289	27.9 ₅	103.3	27.4	255.0
63.8	34.6	124.7	26.6	320.9
20.4	35.2	124.6	26.4	320.9
14.2	35.6	124.3	26.0	320.9

HOOFDSTUK II.

Het kristalstructuuronderzoek van Au_2Bi .

§ 1. *Morphologie en kristalsysteem.*

Het materiaal Au_2Bi is zeer hard en bros, in tegenstelling met de plasticiteit van goud en de splijtbaarheid van bismuth. De kristallen zijn op de breuk grijs-geel gekleurd, doch aan de buitenoppervlakte goud-geel, hetgeen waarschijnlijk komt doordat bij het uitwasschen met HNO_3 toch nog het bismuth oppervlakkig is opgelost.

Volgens de hoekmetingen zijn de kristallen betrekkelijk goed gevormde octaëders; andere vormen werden nooit waargenomen. Deze hoekmetingen waren echter niet zeer nauwkeurig uit te voeren, daar de kristalvlakken niet al te fraai waren, zoodat de waarnemingen een spreiding van ongeveer $10'$ tot $15'$ vertoonen. (Zie Tabel 8).

TABEL 8

Vlakken	Gemeten Hoek	Theor. Hoek
$(111) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$109^\circ 12'$	} $109^\circ 28'$
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$109^\circ 15'$	
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$109^\circ 20'$	
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$109^\circ 20'$	
$(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$70^\circ 49'$	} $70^\circ 32'$
$(111) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$70^\circ 55'$	

Het volledige bewijs, dat de kristallen inderdaad octaëders zijn, kon echter röntgenographisch gegeven worden (zie § 2), zoodat we hieruit kunnen concluderen, dat: *het kristalsysteem van Au_2Bi kubisch is.*

§ 2. *Röntgenographische contrôle op de bepaling van het kristalstelsel.*

De röntgenographische contrôle op de hoekmetingen aan de kristalvlakken, ter bepaling van het kristalstelsel, werd verkregen door drie draaidiagrammen, volgens de methode van Polanyi en Schiebold, om de drie octaëderassen te maken. Indien het kristal kubisch is moeten deze drie diagrammen dus identiek zijn.

Het kristal werd hiertoe zoo goed mogelijk met het goniometerkopje gejusteerd. De octaëder leent zich er niet goed toe, om dit op eenvoudige wijze nauwkeurig te doen, daar het kristal geen vlakken evenwijdig of loodrecht op de assen heeft. Doch een geringe dejustatie geeft slechts een kleine splitsing van de reflecties en praktisch geen verplaatsing evenwijdig aan de zonen. De kleine uitgebreidheid van de interferentievlekken, die hierdoor ontstaat, levert echter geen bezwaar op voor de beslissing over de identiteit der drie diagrammen.

Het bleek nu, dat inderdaad de drie diagrammen volkomen identiek waren, zoodat thans bewezen is, dat het kristalstelsel van Au_2Bi kubisch is.

§ 3. *Voorloopige bepaling van de grootte der elementair-cel.*

Ter bepaling van de grootte der elementair-cel diende het draaidiagram om $[100]$, want uit de zoneafstanden van de draaidiagrammen om de kristallographische assen, is de lengte der elementair-ribben te berekenen.

Wanneer namelijk σ de hoek tusschen de secundaire straal en het equatorvlak is, n het zonennummer, λ de golflengte van het röntgenlicht en $a_{[hkl]}$ de identiteitsperiode in de richting van de as, dan geldt voor het geval, dat de primaire straal loodrecht op de draaiingsas staat:

$$\sin \sigma = \frac{n \lambda}{a_{[hkl]}}$$

Hieruit is dus met de bekenden λ , σ en n , de identiteitsperiode a te berekenen. Bovendien werden de plaatsen der reflecties uitgemeten, om op de becijfering van het Debije-Scherrer-diagram een contrôle te hebben.

Bij dit experiment werd de camera met 25.2 mm radius gebruikt

en koper $K\alpha$ -straling. Van de vierde zône maten wij alleen de zône-afstand uit doch niet de plaats der reflecties zelf, daar hun ligging toch niet nauwkeurig genoeg bepaald kon worden om ze later met de Debije-Scherrer-lijnen te identificeeren. Bij deze interferenties was namelijk de invloed van de onnauwkeurigheid in de zône afstanden door de dejustatie te groot.

De uitmetingen van het draaidiagram zijn in tabel 9 gegeven, waarin de lettersymbolen de volgende beteekenis hebben:

$2a_n$ is de afstand van de zône $+n$ tot $-n$, $2b_n$ de afstanden langs de equator gemeten, van de reflecties in de n^e -zône; ϑ_n en l_n de resp. hierbij behorende reflectiehoek van Bragg en lijnsafstand omgerekend op het Debije-Scherrer-diagram van de camera met 44.8 mm radius. Tenslotte is a de ribbelengte van de elementaire cel.

We vinden dus een gemiddelde waarde van $7.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$ voor de identiteitsperiode in de assenrichtingen. De nauwkeurigheid is voldoende om het poederdiagram te kunnen becijferen. Bovendien zijn de 19 reflecties van het draaidiagram, door de omrekening op de lijnsafstanden voor de Debije-Scherrer-camera te identificeeren met lijnen uit het poederdiagram, zoodat daarvan al direct één Miller-index vastgelegd wordt. Deze index wordt namelijk bepaald door het nummer van de zône, waaruit de reflectie stamt.

§ 4. *Het Debije-Scherrer-diagram.*

Om tot een nauwkeurige bepaling van de vlakkenafstanden en de identiteitsperiode te komen, werden poederdiagrammen vervaardigd.

a. *De ijking van de camera.*

Daar de dikte en excentriciteit van het preparaat, de afwijking van de cilindervorm van de filmhouder en het krimpen van de film, de lijnsafstanden sterk beïnvloedden, moest de camera geijkt worden. Hiertoe werden in *hetzelfde* dunwandige glazen capillairtje achtereenvolgens diverse ijksubstanties en het Au_2Bi poeder gebracht en daarvan werden opnamen gemaakt.

Als ijksubstantie werden zware metalen genomen om onder zoo-veel mogelijk dezelfde absorptie invloeden te werken als bij het Au_2Bi .

TABEL 9

0 ¹⁾			I			II			III			IV		
2a ₀ = 0			2a ₁ = 99		a = 7.9 ³⁾	2a ₂ = 217		a = 7.75	2a ₃ = 368		a = 7.8	2a ₄ = 590		a = 8.1
2b ₀ ²⁾	4θ ₀	l ₀ ²⁾	2b ₁	4θ ₁	l ₁	2b ₂	4θ ₂	l ₂	2b ₃	4θ ₃	l ₃			
290	66°7'	517	537	123°18'	965	299	80°42'	631	473	75°40'	592	a _{gem.} = 7.9		
593	135°35'	1060	856	194°30'	1522	481	115°48'	906	682	123°0'	962			
631	143°37'	1123	1019	230°36'	1804	706	162°8'	1269	870	159°54'	1251			
907	206°30'	1615	1210	272°42'	2133	830	187°48'	1469	1320	194°24'	1521			
985	224°26'	1755				1003	223°56'	1752						
1070	237°9'	1910												

1) zône nummer.

2) b en l in tiende millimeters.

3) Ångstrom-eenheden.

In de eerste plaats viel het bij uitstek geschikte bismuth in de termen, daar van dit metaal de interferentiefiguur zeer rijk aan lijnen is. Bovendien is de ribbe door Goetz en Hergenrother¹⁾ uiterst nauwkeurig bepaald. Verder kwamen nog goud en zilver in aanmerking, daar deze metalen bij groote afbuigingshoeken nog sterke reflecties hebben. Bij bismuth waren daar geen lijnen meer te zien door de betrekkelijk zwakke intensiteit, die deze films steeds hadden²⁾.

Voor het zilver moest zeer zuiver materiaal gebruikt worden daar de meestal aanwezige kleine koperverontreinigingen groote veranderingen in de roosterconstante geven³⁾.

Voor bismuth volgde uit $d_{111} = 3.9453 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ ¹⁾ en de quadratische vorm van het trigonale systeem⁴⁾:

$$d = \frac{a \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}}{\left\{ \sin^2 \alpha (h^2 + k^2 + l^2) - 4 \sin^2 \frac{\alpha}{2} \cos \alpha (hk + kl + hl) \right\}^{1/2}} \quad \alpha = 87^\circ 34'$$

dat $a = 6.5606 \pm 0.0002 \text{ \AA}$.

Uit deze waarde der ribbe werden de andere vlakkenafstanden berekend. Dezelfde berekening werd voor goud uitgevoerd, dat een ribbelengte van 4.065 \AA heeft en voor zilver met $a = 4.079$.

Uit deze vlakkenafstanden en de gemeten cameraradius, welke 44.82 mm was, volgen direct de theoretische lijnsafstanden. Het verschil tusschen de waargenomen en berekende lijnsafstanden geeft dus de correcties bij die bepaalde afbuigingshoeken.

1) Goetz en Hergenrother, Phys. Rev. **40**, p. 137, 1932.

2) Hier was verdunnen met een lichte substantie niet mogelijk! Zie pag. 10.

3) T. Barth en G. Lunde, Zs. f. Phys. Chem. **127**, 113, 1927.

4) In verschillende handboeken staan hinderlijke fouten in de quadratische vorm van het trigonale systeem en wel:

1. Handbuch der Exp. Phys. Bd. VII₂, pag. 221 (artikel van H. Ott). Hier

moet in de quadratische vorm staan $(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) \cos^2 \frac{\alpha}{2} - (h_1 h_2 + h_2 h_3 + h_3 h_1) \cos \alpha$ in plaats van het plusteeken tusschen de beide termen.

2. H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik.

Op pag. 277 is $a = 2r \sin \frac{\alpha}{2}$, waarin r de romboëderribbe voorstelt, ingevoerd.

In de quadratische vorm (zie boven) is echter a al de ribbe en stelt $b = 2a \sin \frac{\alpha}{2}$ de transformatie op hexagonale assen voor.

In Tabel 10 zijn de ijkingen samengevat en in de laatste kolom is de gemiddelde correctie gegeven. Wij zien, dat de grootste afwijking in de correcties der lijnsafstanden slechts 0.2 mm van het gemiddelde bedraagt. Over het algemeen is de afwijking echter 0.1 mm, hetgeen onze uitmeetnauwkeurigheid is. De fout in de ijking kan dus hoogstens 1⁰/₁₀₀ bedragen bij een aflezingshoek van 90°.

Een tweede manier om de bovengenoemde fouten te elimineeren is de z.g. extrapolatie methode. Hiervoor zijn verschillende hieronder beschreven werkwijzen aangegeven.

Wanneer de ribbelengte a_ϑ berekend wordt uit de ongecorrigeerde, gemeten vlakkenafstanden met Braggsche reflectiehoek ϑ , dan zal volgens Kettmann¹⁾ de hierbij gemaakte fout tot nul naderen, bij extrapolatie van a_ϑ naar de waarde bij $\vartheta=90$. Hij vindt namelijk voor de waarde a_K volgend uit de K^e reflectie

$$a_K = a_0 (\cos \varepsilon_K + \sin \varepsilon_K \cot g \vartheta_K)$$

waarin ε_K de grootte der systematische fout bij de K^e reflectie is. Deze extrapolatie is echter slechts geoorloofd, indien de systematische fouten tot nul naderen bij $\vartheta=90^\circ$, want dan pas geldt het postulaat:

$$\lim_{\vartheta=90^\circ} a_K = \lim_{\vartheta=90} a_0 \cos \varepsilon_\vartheta = a_0.$$

Aan deze voorwaarde is voldaan, door de fout, welke ontstaat door een excentriciteit van het preparaat, want deze nadert met $\cos^2 \vartheta$ tot nul²⁾. Over de invloed van de absorptie op de verplaatsing van het zwartingszwaartepunt in de interferentielijnen, bestaat eenige tegenspraak in de litteratuur³⁾, doch van veel belang is deze factor voor ons niet, daar de fout hierdoor veroorzaakt bij $\vartheta=90^\circ$ hoogstens één preparaat dikte bedraagt. Van ons capillair was de diameter ongeveer 1 mm, zoodat de afwijking slechts 19' zou zijn.

1) G. Kettmann, Zs. f. Phys. 53, 198, 1929.

2) Bradley en Jay, Proc. Phys. Soc. London 44, 563, 1932.

3) Volgens Bradley en Jay (zie vorige noot) zou ook deze fout met $\cos^2 \vartheta$ tot nul naderen, doch een bewijs van Köhler, (Diss. Leiden 1934) weerlegt dit feit. Deze zwartingszwaartepuntsverschuiving blijft bij $\vartheta=90^\circ$ dus een eindige waarde behouden.

TABEL 10

Bismuth				Goud				Zilver				Cor.
<i>d</i>	<i>l</i> _{theor.}	<i>l</i> _{exp.}	Cor.	<i>d</i>	<i>l</i> _{theor.}	<i>l</i> _{exp.}	Cor.	<i>d</i>	<i>l</i> _{theor.}	<i>l</i> _{exp.}	Cor.	gem.
3.274	424	438	14									14
2.364	593	607	14									14
				2.347	597	611	14	2.356	595	609	14	14
2.270	618	632	14									14
				2.033	695	709	14	2.039	693	707	14	14
1.865	762	776	14									14
1.637	877	891	14									14
1.488	974	989	15									15
1.441	1010	1026	16					1.443	1008	1024	16	16
				1.437	1012	1027	15					16
1.328	1106	1122	16									16
1.310	1124	1141	17									17
1.258	1180	1198	18									17
				1.226	1215	1230	15	1.230	1210	1226	16	17
				1.174	1281	1297	16	1.178	1275	1292	17	17
1.138	1332	1350	18									18
1.116	1363	1381	18									18
1.091	1402	1419	17									18
1.072	1433	1450	17									18
				0.933	1737	1756	19	0.936	1729	1748	19	19
				0.909	1807	1825	18	0.912	1798	1817	19	19
				0.830	2126	2145	19	0.832	2114	2132	18	19

d = vlakkenafstand in Ångstrom-eenheden.

*l*_{theor.} de hieruit berekende lijnsafstand in 1/10 mm.

*l*_{exp.} is de waargenomen lijnsafstand.

Hierdoor wordt de ribbe voor nog minder dan 0.1^{0/00} beïnvloed, hetgeen voor deze experimenten van geen beteekenis is.

De andere systematische fouten daarentegen naderen zeker niet tot nul. Dit komt hoofdzakelijk doordat wij geen omgelegde film gebruikten. Immers dan nadert bij $\vartheta = 90^\circ$ de fout door een te groote of te kleine aanname van de cameraradius niet tot nul en evenmin de lijnsverplaatsing door het krimpen der film. Wij zullen dan ook zien, dat de extrapolatiewaarde der ribbe sterk afhankelijk is van deze systematische fouten.

b. Het Debije-Scherrer-diagram.

Om zooveel mogelijk homogene lijnen te verkrijgen, werd het Au_2Bi poeder in een agathen mortier verpulverd en het preparaat tijdens de opname gedraaid.

In Tabel 11 zijn de resultaten samengevat. In de eerste kolom staan de gemeten lijnsafstanden, in de tweede kolom de met tabel 10 gecorrigeerde lijnsafstanden; daarnaast de hieruit volgende vlakkenafstanden. In de vierde kolom is de becijfering van het diagram gegeven, die uit de voorloopige ribbelengte van $a = 7.9 \text{ \AA}$ en de

quadratische vorm voor het kubische systeem $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ volgt.

Tevens is bij elke lijn de op het oog geschatte intensiteit vermeld.

In de laatste kolom tenslotte staan de waarden van de ribbe der elementair-cel, berekend uit de vlakkenafstanden en hun becijfering. Voor de gemiddelde waarde der identiteitsperiode vinden we dus:

$$a = 7.942 \pm 0.002 \text{ \AA}.$$

In tabel 12 en fig. 16 zijn de gegevens samengevat, welke voor de extrapolatiemethode noodig zijn. Hieruit is duidelijk te zien, hoe groot de afwijking kan zijn welke door een systematische fout gemaakt wordt. De linkerhelft der tabel geeft de vlakkenafstanden en de $\cos^2 \vartheta$ uit de gemeten lijnsafstanden berekend, voor een cameraradius van 44.82 mm. De rechter helft voor een radius van 45.12 mm. Hier werd namelijk rekening gehouden met de dikte (0.3 mm) van het zwarte papier waarin de film verpakt was.

In figuur 16 is a_g tegen $\cos^2 \vartheta$ uitgezet. Hierdoor ontstaat een rechte lijn, welke makkelijk te extrapoleren is. Uit deze figuur

TABEL 11

l	$l_{corr.}$	d	hkl	J	a
510	496	2.814	202	3	7.95
598	584	2.404	311	10	7.97
627	613	2.292	222	5	7.940
728	714	1.983	400	1	7.932
902	887	1.620	422	3	7.938
960	945	1.529	511.333	7	7.944
1055	1039	1.404	440	7	7.942
1198	1182	1.255	620	2	7.938
1249	1232	1.212	533	5	7.947
1267	1250	1.197	622	5	7.940
1337	1320	1.146	444	1	7.939
1470	1452	1.061	642	3.5	7.939
1522	1504	1.034	553.731	8	7.942
1607	1588	0.994	800	3	7.952
1746	1727	0.937	822.660	2.5	7.954
1800	1781	0.918	751.555	8	7.950
1820	1801	0.911	662	6	7.942
1897	1878	0.888	840	1	7.942
2060	2041	0.846	664	2	7.937
2130	2112	0.833	931	10	7.946
2262	2244	0.810	844	15	7.936

blijkt dus, dat de extrapolatiewaarde in het eene geval ($a=7.92_g$) veel kleiner is dan in het tweede ($a=7.93_g$) waar de aangenomen

cameraradius vrijwel de juiste waarde heeft. Blijkbaar is hier de systematische fout, van $\vartheta = 57^\circ$ of $\cos^2 \vartheta = 0.2966$ af klein, daar de lijn dan al vrij horizontaal loopt.

TABEL 12

$r = 44.82 \text{ mm.}$			$r = 45.12 \text{ mm.}$		
$d_{\text{exp.}}$	a_{ϑ}	$\cos^2 \vartheta$	$d_{\text{exp.}}$	a_{ϑ}	$\cos^2 \vartheta$
2.740	7.749	0.9212	2.757	7.797	0.9222
2.346	7.782	0.8927	2.363	7.838	0.8942
2.245	7.777	0.8826	2.260	7.829	0.8843
1.945	7.780	0.8440	1.960	7.840	0.8461
1.595	7.814	0.7674	1.606	7.868	0.7702
1.508	7.836	0.7396	1.517	7.882	0.7431
1.386	7.841	0.6918	1.394	7.883	0.6954
1.240	7.843	0.6161	1.249	7.900	0.6203
1.198	7.855	0.5883	1.206	7.908	0.5929
1.184	7.853	0.5781	1.192	7.907	0.5832
1.134	7.856	0.5394	1.141	7.904	0.5448
1.051	7.864	0.4654	1.058	7.917	0.4712
1.024	7.865	0.4365	1.030	7.911	0.4426
0.985	7.880	0.3898	0.990	7.920	0.3961
0.929 ₅	7.887	0.3159	0.934	7.925	0.3221
0.911 ₅	7.894	0.2882	0.917	7.929	0.2966
0.905	7.890	0.2782	0.910	7.933	0.2845
0.883	7.898	0.2405	0.886	7.934	0.2467
0.843	7.907	0.1676	0.846	7.937	0.1733
0.829	7.908	0.1395	0.832	7.936	0.1450
0.807	7.910	0.0924	0.810	7.936	0.0975

De dikte van het preparaat en het krimpen van de film hebben bij deze afbuigingshoeken dus nog slechts een zeer geringe invloed.

Deze hoogste extrapolatiewaarde $a=7.939 \text{ \AA}$ kunnen we dus als goede benadering van de juiste waarde aannemen, daar hier

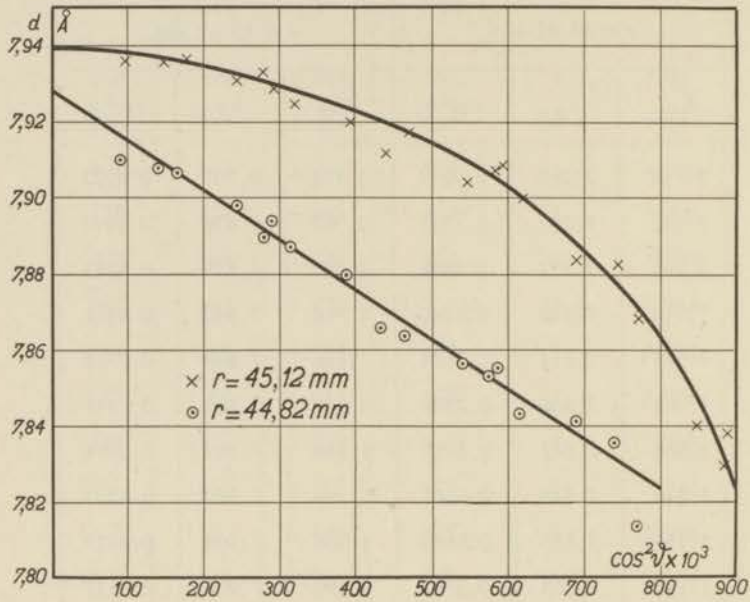


Fig. 16. Extrapolatie van $d \vartheta$ naar $\vartheta = 90^\circ$.

aan de voorwaarde voldaan is, dat de systematische fouten tot nul naderen bij $\vartheta = 90^\circ$.

De afwijking van de waarde, welke wij met de correctiemethode vonden, bedraagt dus 0.003 \AA of wel 0.4 ‰ .

Ook werd nog een opname gemaakt met omgelegde film¹⁾.

Op deze film komt nog een lijn met hogere index voor dan op de vorige film kon waargenomen worden. Het preparaat was zeer dun, ongeveer 0.3 mm , zoodat ook de α_1 en α_2 reflecties gesplitst voorkwamen. Onderstaande tabel geeft de waarnemingen van de interferentielijnen der acht grootste afbuigingshoeken. De reflectie van (840) werd wel waargenomen, doch was niet nauwkeurig uit te meten, daar ze zeer zwak was.

¹⁾ Dr. W. G. Burgers was zoo vriendelijk deze opname voor mij te maken. Ik mag hem op deze plaats daarvoor hartelijk dank zeggen.

Uit deze waarde van a_g werd door extrapolatie voor $\vartheta = 90^\circ$ de juiste waarde berekend. Wij vonden dan :

$$a = 7.942$$

hetgeen in voortreffelijke overeenstemming is met de andere waarnemingen. De onzekerheid in de grootte van de uitkomst ten bedrage van 0.002 Å mag dus wel gerekend worden aan de hooge kant te zijn, temeer daar de α_1 en α_2 reflecties

TABEL 13

l	ϑ	hkl	Cu_k	a
231	81°48'	862	α_2	7.940
257	80°52'	862	α_1	7.940
504	72°7'	844	α_2	7.938
517	71°41'	844	α_1	7.934
626	67°47'	931	$\alpha_1\alpha_2$	7.934
690	65°30'	664	$\alpha_1\alpha_2$	7.938
904	57°55'	662	$\alpha_1\alpha_2$	7.923
923	57°14'	555.751	$\alpha_1\alpha_2$	7.929

zeer scherp waren (een lijndikte van ongeveer 0.2 mm) waardoor bij deze afbuigingshoek door uitmeting en preparaatdikte samen slechts een fout van 0.05 $\frac{0}{100}$ ontstaat!

c. De contrôle op de becijfering van het poederdiagram.

De contrôle op de becijfering van het Debije-Scherrer-diagram werd, zooals onder *a* reeds werd besproken, in het zónennummer der overeenkomstige reflecties in het draaidiagram gevonden. In tabel 14 zijn de lijnsafstanden uit het poederdiagram (l_p) vermeld en degene welke uit het draaidiagram volgen (l_D): benevens de bijbehorende Miller-indices en het zónennummer (Z), dat dus met één van de indices moet overeenstemmen.

Uit deze tabel blijkt, dat de lijnsafstanden van poeder- en draaidiagram goed overeenkomen, niettegenstaande de betrekkelijke grofheid van deze laatste.

De derde en meest toegepaste wijze om tot een indicering te

komen en wel met behulp van de Hull-Davey grafieken ¹⁾ is hier zeker niet eenduidig. De reden hiervan is, dat de reflecties van de vlakken met grootste onderlinge afstand op de film ontbreken. Om dan tot een samenvalling te komen van de op een

TABEL 14

l_p	l_D	hkl	Z	l_p	l_D	hkl	Z
510	517	202	0	1470	1469	642	2
598	592	311	3	1522	1521	553.731	3
627	631	222	2	1522	1522	553.731	1
902	906	422	2	1607	1615	800	0
960	962	511.333	3	1746	1752	822.660	2
1055	1060	440	0	1746	1755	822.660	0
1198	1201	620	0	1800	1804	751.555	1
1249	1251	533	3	1897	1910	840	0
1267	1269	622	2	2133	2133	931	1

papierstrook uitgezette logarithmen der vlakkenafstanden en de kurven voor de diverse indices, moet men de strook in het lijnenrijke gebied der grafiek brengen, zoodat dan wel altijd een samenvalling mogelijk is ²⁾).

§ 5. *Het aantal atomen per elementair-cel.*

Nu het volume V van de elementair-cel bekend is, bovendien de dichtheid ρ en de chemische samenstelling, is het aantal Au_2Bi complexen per cel n te berekenen.

Immers :

$$n = V \rho \frac{L}{M}$$

¹⁾ A. W. Hull en W. P. Davey, Phys. Rev. 17, 266 en 549, 1921.

²⁾ Bij een eerste poging tot indiceeren, toen ook nog niet bekend was, dat het systeem zuiver kubisch was, deed zich deze moeilijkheid gevoelen.

waarin L het getal van Loschmidt is, 6.061×10^{23} , en M de som der atoomgewichten van het complex.

Wij vinden:

$$(7.942)^3 \cdot 10^{-24} \frac{15.46 \times 6.061 \times 10^{23}}{2 \times 1972 + 209.0} = 7.8$$

dat is dus 8 Au_2Bi complexen per cel.

Omgekeerd is hieruit de röntgenographische dichtheid te berekenen. Daarvoor vinden we $\rho = 15.90$, hetgeen in goede overeenstemming is met de pyknometrisch bepaalde dichtheid (zie pag. 20).

§ 6. Het translatie-rooster.

Bij de beschouwing van de waargenomen reflecties, valt dadelijk op, dat slechts vlakken voorkomen met ongemengde indices, d. w. z. vlakken met slechts even of slechts oneven indices. Hiermede zou een vlakkengecentreerd rooster in overeenstemming zijn, doch,

TABEL 15

n	$[hkl]$	$2a_n$	$\sin \sigma_n$	$\frac{\sin \sigma_n [110]}{\sin \sigma_n [100]}$
1	100	99	0.195	1.43
	110	146	0.278	
2	100	217	0.396	1.40
	110	334	0.553	

n = zönonummer; $\sin \sigma_n$ hoek der secundaire straal met het equatorvlak
 $2a_n$ de dubbele zöneafstand.

hoewel de kans zeer gering is, zouden door toevallige omstandigheden de intensiteit der reflecties met gemengde indices zeer zwak kunnen zijn. Om zekerheid te verkrijgen werd een draadiagram om [110] als as gemaakt. Immers indien het rooster vlakkengecentreerd is, dan is de identiteitsperiode in de [110] richting een factor $\sqrt{2}$ kleiner. En dus moet volgens de betrekking

$$\sin \sigma_n = \frac{n\lambda}{a_{[hkl]}} \text{ het quotient } \frac{\sin \sigma_n [110]}{\sin \sigma_n [100]} = \sqrt{2} \text{ zijn.}$$

Is het rooster eenvoudig kubisch of ruimtegecentreerd, dan is de verhouding $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Het is uit tabel 15 zonder meer duidelijk, dat de verhouding inderdaad de grootte $\sqrt{2}$ heeft. *Dus is het translatie rooster kubisch vlakkegecentreerd.*

§ 7. *Bepaling van atoomplaatsing en ruimtegroep.*

De vraag naar de klasse van het kristal is in dit geval tamelijk moeilijk te beantwoorden, daar de octaëder in drie klassen voorkomt. Deze klassen zijn: 0_h , 0 en T_h^1 .

Wel is waar werd van verschillende vlakken van een kristal de etsfiguur bekeken voor zoover deze duidelijk te zien was. Het was namelijk door de buitengewone hardheid en brosheid van het materiaal en de kleine afmetingen van het kristal zeer moeilijk de vlakken te polijsten. Uit de etsfiguur (gelijkzijdige driehoeken evenwijdig aan de ribben der octaëder) zou besloten kunnen worden tot een holoëdrie. Overtuigend was dat echter niet.

Van deze drie klassen staan acht vlakkegecentreerde ruimtegroepen ter beschikking. Het zijn: T_h^3 , T_h^4 , 0^3 , 0^4 , 0_h^5 , 0_h^6 , 0_h^7 , en 0_h^8 , waarvan 0_h^8 nog als mogelijkheid vervalt, daar in deze ruimtegroep slechts puntplaatsingen van 16,32 en hogere talligheid voorkomen. Vier en twintig atomen zijn dus nooit te plaatsen.

Zonder van intensiteitsrekening gebruik te maken, is ook nog 0_h^6 uit te sluiten. Deze ruimtegroep heeft behalve twee achttallige ook nog twee 24-tallige puntplaatsingen. In zooverre komt 0_h^6 dus nog in aanmerking, doch de reflecties van $(h h l)$ moeten uitgedoofd zijn, indien h en l oneven zijn²⁾. Op de film werden echter wel degelijk dergelijke reflecties waargenomen: (311) , (511) enz.

Over blijven dus:

$$T_h^3, T_h^4, 0^3, 0^4, 0_h^5 \text{ en } 0_h^7.$$

Deze zes ruimtegroepen kunnen, wat betreft hun atoomplaatsingsmogelijkheden, in twee groepen verdeeld worden en wel in de eene groep (I) T_h^3 , 0^3 en 0_h^5 en in de andere (II) T_h^4 , 0^4 en 0_h^7 . De

¹⁾ Voor de kristalklassen werden de symbolen van Schoenflies gebezigd, in de schrijfwijze van Niggli.

²⁾ Uitdoovingstabellen o.a. K. Herrmann, Zs. f. Krist. 68, 295, 1928.

drie bij elkaar geplaatste ruimtegroepen hebben telkens dezelfde atoomplaatsingen en verschillen dus alleen in zooverre van structuur, dat de atomen een andere symmetrie moet worden toegeschreven in een overigens volkomen identiek rooster.

In groep I zijn slechts op twee manieren 24 atomen te plaatsen. Dit zijn de plaatsingen 24c en 24a¹⁾.

Deze 24-tallige rangschikkingen zouden wijzen op een statische verdeling der goud- en bismuthatomen. Dit nu is vrij onwaarschijnlijk, daar immers de constante chemische samenstelling en de vaste plaats der röntgenreflecties wezen op een onoplosbaarheid van extra goud of bismuth in het rooster, zoodat hieruit alleen al geconcludeerd zou kunnen worden, dat het Au_2Bi een intermetallische ver-

¹⁾ De symbolen der puntplaatsingen stammen uit:

E. W. G. Wyckoff, The analytical expression of the results of the theory of space-groups.

Wij geven hier de plaatsingen met hun symbolen, welke nog gebruikt zullen worden.

$$8f \ 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \ 000 \quad 8g \ \frac{1}{2}00, \ 0\frac{1}{2}0, \ 00\frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2},$$

$$\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \ \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \ \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4} \quad \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \ \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \ \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}.$$

$$16b \ \frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}, \ \frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{1}{8}, \ \frac{5}{8}\frac{1}{8}\frac{5}{8}, \ \frac{1}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8}, \quad 16c \ \frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{7}{8}, \ \frac{7}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8}, \ \frac{3}{8}\frac{7}{8}\frac{1}{8}, \ \frac{3}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8},$$

$$\frac{1}{8}\frac{7}{8}\frac{7}{8}, \ \frac{5}{8}\frac{3}{8}\frac{7}{8}, \ \frac{5}{8}\frac{7}{8}\frac{3}{8}, \ \frac{1}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8}, \quad \frac{1}{8}\frac{5}{8}\frac{1}{8}, \ \frac{1}{8}\frac{1}{8}\frac{5}{8}, \ \frac{5}{8}\frac{1}{8}\frac{1}{8}, \ \frac{5}{8}\frac{5}{8}\frac{5}{8},$$

$$\frac{7}{8}\frac{1}{8}\frac{7}{8}, \ \frac{3}{8}\frac{5}{8}\frac{7}{8}, \ \frac{3}{8}\frac{1}{8}\frac{3}{8}, \ \frac{7}{8}\frac{5}{8}\frac{3}{8}, \quad \frac{7}{8}\frac{3}{8}\frac{1}{8}, \ \frac{1}{8}\frac{7}{8}\frac{3}{8}, \ \frac{3}{8}\frac{1}{8}\frac{7}{8}, \ \frac{5}{8}\frac{3}{8}\frac{3}{8},$$

$$\frac{7}{8}\frac{7}{8}\frac{1}{8}, \ \frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{1}{8}, \ \frac{3}{8}\frac{7}{8}\frac{5}{8}, \ \frac{7}{8}\frac{3}{8}\frac{5}{8}, \quad \frac{7}{8}\frac{5}{8}\frac{7}{8}, \ \frac{7}{8}\frac{7}{8}\frac{5}{8}, \ \frac{5}{8}\frac{7}{8}\frac{7}{8}, \ \frac{3}{8}\frac{3}{8}\frac{5}{8}.$$

$$24a \ u00; \ u + \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}, \quad 0; \ u + \frac{1}{2}, \ 0, \ \frac{1}{2}; \ u\frac{1}{2}\frac{1}{2};$$

$$\bar{u}00; \ \frac{1}{2} - u, \ \frac{1}{2}, \quad 0; \ \frac{1}{2} - u, \ 0, \ \frac{1}{2}; \ \bar{u}\frac{1}{2}\frac{1}{2};$$

$$0u0; \ \frac{1}{2}, \quad u + \frac{1}{2}, \ 0; \ \frac{1}{2}, \ u, \ \frac{1}{2}; \ 0, \ u + \frac{1}{2}\frac{1}{2};$$

$$0\bar{u}0; \ \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} - u, \ 0; \ \frac{1}{2}, \ \bar{u}, \ \frac{1}{2}; \ 0, \ \frac{1}{2} - u, \ \frac{1}{2};$$

$$00u; \ \frac{1}{2}\frac{1}{2}u; \ \frac{1}{2}, \quad 0, \ u + \frac{1}{2}; \ 0, \ \frac{1}{2}, \ u + \frac{1}{2};$$

$$00\bar{u}; \ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{u}; \ \frac{1}{2}, \quad 0, \ u - \frac{1}{2}; \ 0, \ \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2} - u.$$

$$24c \ \frac{1}{4}\frac{1}{4}0, \ \frac{3}{4}\frac{3}{4}0, \ \frac{3}{4}\frac{1}{4}0, \ \frac{3}{4}\frac{3}{4}0; \quad 24h \ \frac{1}{4}00, \ \frac{1}{2}\frac{3}{4}\frac{1}{2}, \ \frac{3}{4}\frac{1}{2}0, \ 0\frac{3}{4}\frac{1}{2},$$

$$0\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \ 0\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \ 0\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \ 0\frac{3}{4}\frac{3}{4}; \quad 0\frac{1}{4}0, \ \frac{3}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}\frac{3}{4}0, \ \frac{3}{4}0\frac{1}{2},$$

$$\frac{1}{4}0\frac{1}{4}, \ \frac{3}{4}0\frac{1}{4}, \ \frac{1}{4}0\frac{3}{4}, \ \frac{3}{4}0\frac{3}{4}, \quad 00\frac{1}{4}, \ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{4}, \ \frac{1}{4}\frac{1}{2}0, \ \frac{1}{2}0\frac{3}{4},$$

$$\frac{1}{2}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \ \frac{1}{2}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \ \frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \ \frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4}00, \ \frac{1}{2}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}\frac{1}{4}0, \ \frac{1}{2}0\frac{1}{4},$$

$$\frac{3}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{4}, \ \frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{4}, \ \frac{3}{4}\frac{1}{2}\frac{3}{4}, \ \frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{3}{4}, \quad 0\frac{3}{4}0, \ \frac{1}{4}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \ 0\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \ 0\frac{1}{2}\frac{3}{4},$$

$$\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}, \ \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}, \ \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}. \quad 00\frac{3}{4}, \ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{4}, \ \frac{1}{4}0\frac{1}{2}, \ 0\frac{1}{2}\frac{1}{4}.$$

binding is, waar dus goud- en bismuthatomen ieder in een andere groep van kristallografisch gelijkwaardige punten liggen.

We zullen dan ook kunnen aantonen, dat deze atoomplaatsingen intensiteiten zouden geven, welke niet in het minst overeenstemmen met de waargenomene.

Allereerst vervalt de rangschikking 24c, daar deze b.v. ook in O_h^6 voorkomt, zoodat weer ($h h l$) met h en l oneven uitgedoofd zouden moeten zijn, hetgeen zeker niet het geval is.

De andere plaatsing, 24a, heeft één vrijheidsgraad. De parameter kan echter aanzienlijk beperkt worden door rekening te houden met de atoomradius. De afstanden, welke de begrenzingen geven zijn $[[u00]] - [[0u0]]$ en $[[0u0]] - [[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, 0]]$. Wanneer we de begrenzing door de kleinste radius, dus die van goud met 1.44 Å, bepalen om zooveel mogelijk bewegingsvrijheid over te laten, vinden we dus in het geval van de afstand $[[u00]] - [[0u0]]$ voor u : $u=0.25_6$, voor het andere geval $u=0.24_0$. De eenige mogelijkheid is dus nog eventueel $u=0.25$, waardoor wij op de bijzondere plaatsing 24h uitkomen. In dit rooster heeft elk punt een coördinatiegetal 8, zoodat dan voor de atoomradius 1.40 Å gerekend moet worden, hetgeen $u=0.25$ juist mogelijk maakt.

Deze atoomplaatsing geeft echter evenmin overeenstemming met het experiment, immers 24h komt ook weer in O_h^6 voor, zoodat ook deze mogelijkheid om dezelfde uitdoovingsredenen kan worden uitgesloten.

Hiermede zijn dus de ruimtgroepen T_h^3 , O^3 en O_h^5 uitgesloten.

De intensiteitsrekening is dus vereenvoudigd tot het onderzoeken van de combinaties van 8f, 8g, 16b en 16c in de ruimtgroepen T_h^4 , O^4 en O_h^7 daar dit de eenige mogelijkheden zijn tot het plaatsen van 24 atomen.

De vier combinaties, welke hieruit volgen, vallen in twee afdeelingen uiteen. De twee groepeerings in elke afdeeling verschillen slechts hierin, dat het geheele rooster over een halve ruimtediagonaal wordt verschoven, hetgeen op de intensiteiten natuurlijk geen invloed heeft.

In de eene afdeeling vallen de combinaties 8g, 16c en 8f, 16b; in de tweede afdeeling 8f, 16c en 8g, 16b. Om tusschen deze twee afdeelingen te beslissen moet een intensiteitsrekening worden uitgevoerd.

De berekening der intensiteiten geschiedde volgens de bekende formule:

$$J = A_g \frac{n(1 + \cos^2 2\vartheta)}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} S_{[hkl]}^2$$

Hierin is A_g de absorptiefactor, ϑ de reflectiehoek, n de vlakkenmultipliciteit en $S_{[hkl]}$ de structuurfactor. Door de vorm $\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$ werd rekening gehouden met de polarisatiefactor, Lorentzfactor en Bijvoetfactor. Met de warmtefactor $e^{-B\sin^2\vartheta}$ werd geen rekening gehouden.

Voor onze stof, het zware Au_2Bi -poeder, is de absorptieformule van Claassen ¹⁾ en Rusterholz ²⁾ bij uitstek geschikt, daar deze auteurs de absorptie voor een cilindervormig preparaat met zeer groote absorptiecoëfficiënt berekenen.

$$A_g = \int_0^{2\vartheta} \frac{\sin \Phi \sin (2\vartheta - \Phi)}{\sin \Phi + \sin (2\vartheta - \Phi)} d\Phi$$

Voor het strooiendvermogen der goud- en bismuthatomen werden de atoomfactoren volgens James en Brindley genomen ³⁾.

De intensiteiten, welke met deze gegevens berekend werden geven voor de plaatsingen 8g, 16c en 8f, 16b echter geen overeenstemming met het experiment (zie tabel 16).

De andere mogelijkheid geeft tenslotte blijkens de zeer goede overeenstemming met de waargenomen intensiteiten de juiste atoomplaatsing. Tabel 17 geeft naast de vlakken indicering, waarbij slechts ongemengde indices zijn opgenomen, achtereenvolgens de experimenteele intensiteit J_E en de berekende J_B .

De twee intensiteiten, voorzien van een ster, waren moeilijk te schatten, daar op een normaal belichte film deze zwartingen al reeds zoo zwaar waren, dat zij niet meer als maat voor de intensiteiten konden dienen. Onderbelichte films toonden echter duidelijk aan, dat (931) zeker even sterk was als (311) en (844) veel sterker intensiteit had.

¹⁾ A. Claassen, Phil. Mag. 9, 57, 1930.

²⁾ A. Rusterholz, Zs. f. Phys. 63, 1, 1930.

³⁾ James en Brindley, Phil. Mag. 12, 81, 1931; Zs. f. Krist. 78, 470, 1931.

Overigens deed zich bij deze twee hoog geïndiceerde lijnen nog een onaangename omstandigheid voor. Een zorgvuldig gemaakte film van een zeer dun verstoven laagje Au_2Bi -poeder op een glasstaafje, gaf abnormaal kleine intensiteiten voor de laatste filmhelft. Vooral voor (931) en (844). Een dikke laag, met zelfde preparaat

TABEL 16
8g, 16c en 8f, 16b

hkl	Exp. Int.	Theor. Int.
202	3	2.5
311	10	10
222	5	4
331	0	5
422	3	1
511.333	7	0
440	7	4
531	0	2

diameter, gaf echter de in de tabel aangegeven groote zwartingen.

Waarschijnlijk is dit toe te schrijven aan het feit, dat een dun verstoven laagje niet meer voldoet aan de vordering van de absorptie-formule, dat $\mu \sim \infty$ moet zijn. Dat zou beteekenen, dat dan bij kleine afbuigingshoeken, waar anders de absorptie zich het sterkst doet voelen, thans abnormaal groote zwartingen optreden, hetgeen natuurlijk op het zelfde neerkomt als een zwak gezwarte filmhelft bij groote afbuigingshoeken.

Wanneer we dan ook de berekening uitvoeren, zonder de absorptie in rekening te brengen en deze uitkomsten vergelijken met de intensiteiten van de film met dun bestoven preparaat, dan is de overeenkomst weer goed.

We kunnen dus besluiten, dat Au_2Bi kristalliseert in het kubische systeem met een vlakkengecentreerd rooster in één van de ruimtegroepen T_h^4 , O_h^4 of O_h^7 met de atoomplaatsingen:

$$\begin{array}{l}
 Bi \left\{ \begin{array}{l} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \quad 0 0 0 \\ \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \end{array} \right. \\
 \\
 Au \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{8} \frac{3}{8} \frac{7}{8}, \quad \frac{7}{8} \frac{1}{8} \frac{5}{8}, \quad \frac{3}{8} \frac{7}{8} \frac{1}{8}, \quad \frac{3}{8} \frac{5}{8} \frac{3}{8}, \\ \frac{1}{8} \frac{5}{8} \frac{1}{8}, \quad \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{5}{8}, \quad \frac{5}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8}, \quad \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}, \\ \frac{7}{8} \frac{3}{8} \frac{1}{8}, \quad \frac{1}{8} \frac{7}{8} \frac{3}{8}, \quad \frac{3}{8} \frac{1}{8} \frac{7}{8}, \quad \frac{5}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8}, \\ \frac{7}{8} \frac{5}{8} \frac{7}{8}, \quad \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{5}{8}, \quad \frac{5}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8}, \quad \frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{5}{8}. \end{array} \right.
 \end{array}$$

Welke der drie ruimtegroepen uitverkoren is, kan niet met zekerheid worden uitgemaakt, daar er twijfel omtrent de klasse bestaat.

TABEL 17
8f, 16c en 8g, 16b

<i>hkl</i>	J_c	J_b	<i>hkl</i>	J_c	J_b
111	—	0	711.551	0	1
200	—	0	640	0	0
220	30	18	642	35	28
311	100	81	731.553	80	87
222	50	30	800	30	33
400	10	6	733	0	1
331	0	2	644.820	0	0
420	0	0	822.660	25	27
422	30	32	751.555	80	112
511.333	70	66	662	60	73
440	70	75	840	10	18
531	0	0	911.753	0	3
600.442	0	0	842	0	0
620	20	16	664	20	30
533	50	43	931	100*	200
622	50	56	844	150*	390
444	10	4			

Het röntgenonderzoek kan hier geen uitsluitsel over geven. Het meest waarschijnlijk is echter 0_h^7 , daar het aannemelijk is de atomen een zoo groot mogelijke symmetrie toe te schrijven.

§ 8. *Bespreking van de structuur.*

De structuur van de verbinding Au_2Bi wordt in het structuurbericht van Ewald en Hermann vermeld onder het structuurtype C15. Het rooster heeft een bouw welke zeer veel overeenkomst vertoont met het Spinelltype (A_2BO_4). Wanneer namelijk de zuurstof uit dat rooster wordt weggelaten en dus het metaalatom beschouwd wordt, blijft juist het Au_2Bi -rooster over.

Een andere beschrijvingswijze welke misschien meer het ontstaan van de verbinding beschrijft, is als volgt te geven.

Het goudrooster kan men opgebouwd denken uit tetraëders, waarvan de hoekpunten worden gevormd door de basispunten van het kristal. Indien men nu slechts om de andere basisgroep bezet denkt¹⁾, dus om de andere tetraëder in de drie translaterichtingen, dan zijn dit juist de atoomplaatsingen van het goud in de verbinding Au_2Bi .

De overige atomen van het goudrooster kunnen ook tot tetraëders worden samengevoegd en nu zoo, dat elk atoom hoekpunt is van twee tetraëders²⁾. Wanneer nu nog elk van deze viervlakken vervangen wordt door een bismuthatoom in het zwaartepunt, dan is het rooster van Au_2Bi ontstaan³⁾. De bismuthatomen liggen dan in een diamant-configuratie.

Uit deze opbouw van het Au_2Bi -kristal volgt, dat de ribbelengte ongeveer twee maal de identiteitsperiode van goud zal moeten zijn. Nu is $2a_{Au} = 8.140 \text{ \AA}$ en $a_{Au_2Bi} = 7.942$, zoodat de onderstelling juist blijkt te zijn. De contractie van 0.198 \AA is volkomen begrijpelijk daar 16 goudatomen door 8 bismuthatomen worden vervangen, welke hoewel zij wat grotere atoomradius hebben, toch niet de-

¹⁾ Zie fig. 17 de volle cirkels.

²⁾ In fig. 17 de leege cirkels.

³⁾ Elk punt van de goud-tetraëders is hoekpunt van twee viervlakken. Dus wanneer vier atomen tot één zwaartepunt versmelten, zal toch het aantal atomen slechts met de helft verminderen, zoodat er 8 bismuthatomen in plaats van 16 goudatomen komen.

zelfde plaatsruimte noodig zullen hebben¹⁾). Bovendien is het coördinatiegetal van goud van 12 tot 6 gedaald, hetgeen ook invloed heeft op de atoomradius²⁾).

De opbouw van het rooster is gegeven in fig. 18, waarin de

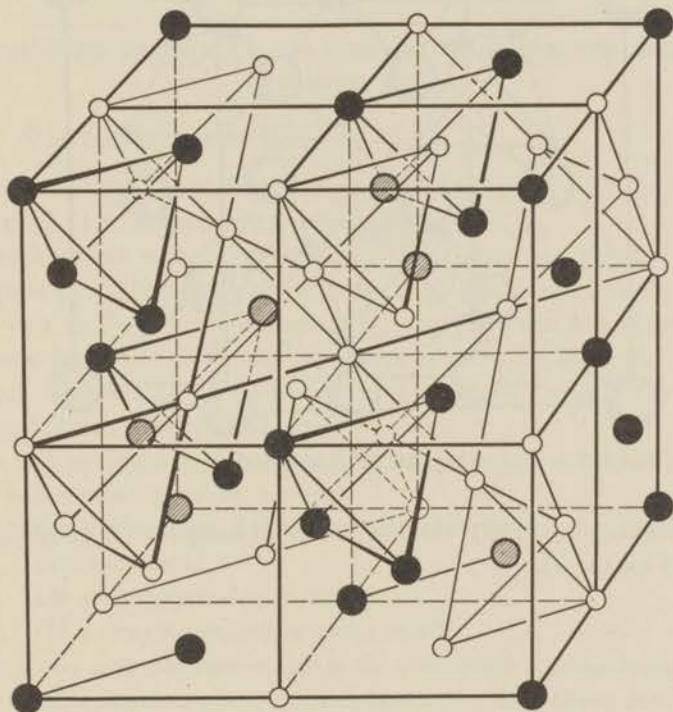


Fig. 17. Goudkristal, opgebouwd uit tetraëders.

zwarte cirkels weer de goudatomen en de leege cirkels bismuthatomen voorstellen.

In dit gecompliceerde metaalrooster heeft elk bismuthatoom dus vier *Bi*-buren op een afstand van 3.438 Å en twaalf goudatomen op 3.285 Å. Elk goudatoom heeft zes goudburen op een afstand van 2.807 Å en zes bismuthatomen weer op 3.285 Å. Van een gelaagde opbouw of een kettingvorming is geen sprake; het is een zuiver drie dimensionaal coördinatie-rooster.

Wanneer we de laag geïndiceerde vlakken bezien, blijkt dat

¹⁾ Zie ook pag. 63.

²⁾ Zie b.v. Goldschmidt, Trans. Farad. Soc. 25, 283, 1929.

evenwijdig aan (100) en (111) om de andere goud- en bismuth-
vlakken liggen en geen gemengde vlakken voor komen; deze zijn

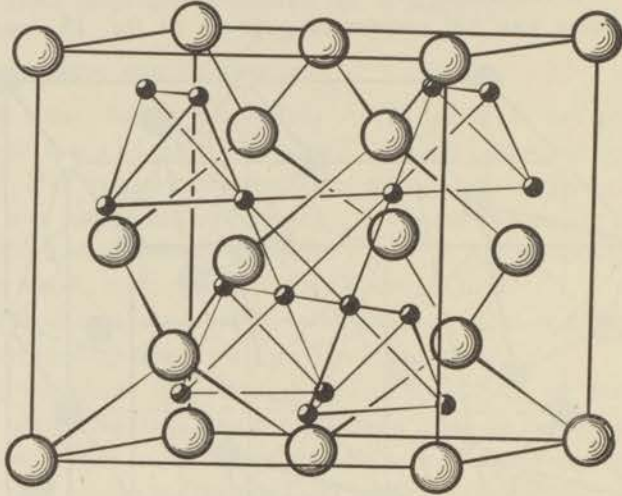


Fig. 18. Au_2Bi -kristal.

wel aanwezig bij (110) vlakken, doch gemengde- en goudvlakken
wisselen elkaar af.

HOOFDSTUK III.

Vergelijking van Au_2Bi met metaalverbindingen van hetzelfde structuurtype.

§ 1. *Structuurovereenkomsten.*

Behalve Au_2Bi kristalliseeren nog Cu_2Mg ¹⁾, W_2Zr ²⁾, Bi_2K ³⁾ en Au_2Pb ⁴⁾ in hetzelfde structuurtype⁵⁾.

De elementen van de verbindingen A_2B zijn van de meest uiteenloopende aard. Het merkwaardigste is wel, dat het bismuth zoowel in *A*- als in *B*-positie voorkomt. Het ontstaan van het rooster kan dan ook lang niet altijd worden gedacht als voortkomende uit een kubisch vlakkengecentreerd rooster. (Nòch *W* nòch *Bi* kristalliseeren kubisch vlakkengecentreerd).

Nu zijn er drie hoofdfactoren bekend welke bepalend kunnen zijn voor een metaalstructuur, en wel:

- 1e. De verhouding der aantallen atomen van de verschillende componenten.
- 2e. De afmetingen der atomen.
- 3e. De valentie-electronen-concentratie.

Men zou nog als vierde factor de polarisatie eigenschappen van de atomen kunnen nemen, doch deze vinden hun uiting reeds in de atoomradius-variatie, welke zij te voorschijn roepen.

De eerste twee factoren zijn uitvoerig door Goldschmidt⁶⁾ besproken voortbouwend op de ideeën van W. L. Bragg, welke een kristal opgebouwd denkt als een opstapeling van harde bollen.

1) J. B. Friauf, Journ. Am. Chem. Soc. **49**, 3107, 1927; H. Arnfeld, A. Runquist en A. Westgren, Zs. f. Anorg. Chem. **175**, 43, 1928.

2) A. Claassen en W. G. Burgers, Zs. f. Krist. **86**, 100, 1933.

3) E. Zintelen Harder, Zs. f. Phys. Chem. **16**, 206, 1932.

4) H. Perlitz, Act. Comm. Univ. Dorpat, A **27**, 11, 3, 1934.

5) Volgens een mededeeling van F. Laves en K. Löhberg (Gött. Nachr. **1**, 59, 1934) zouden ook de verbindingen Be_2Cu en $NiZnMg$ de zelfde kristalstructuur hebben.

6) Goldschmidt, Trans. Farad. Soc. **25**, 253, 1929.

Met deze hypothese berekende hij de atoomradiï¹⁾, welke dan een bepalende factor voor het structuurtype worden. De opbouw van het kristal wordt dus geheel geometrisch gedacht. Thans ontwikkelt de school van Niggli²⁾ een geheel topologische structuuranalyse.

De derde factor, de valentie-electronen-concentratie (V.E.C.) is eerst door Hume-Rothery³⁾ voor de β -typen en later door Westgren en Phragmen⁴⁾ voor de γ - en ε -typen als bepalend gevonden. Vooral deze laatste factor heeft vrijwel een geheel experimenteel karakter en uit zich slechts in enkele structuurtypen.

Wij zullen nu nagaan welke factoren hier geleid kunnen hebben tot de vorming van de complexe structuur der vier bovengenoemde verbindingen, waarbij de eerste factor geen verder betoog behoeft.

Voor de verdere geometrische opbouw moeten de interatomaire afstanden in de roosters beschouwd worden, waarbij slechts drie afstanden van belang zijn en wel l_{AA} , l_{AB} en l_{BB} .

Een overzicht van deze afstanden geeft tabel 18, waarin tevens de atoomradius r_A en r_B , uit l_{AA} en l_{BB} berekend, gegeven is en ter vergelijking de atoomradiï volgens Goldschmidt, met tusschen haakjes er achter de coördinatietallen waarvoor deze radiï gelden.

Bij de vergelijking van $r_A + r_B$ en l_{AB} valt dadelijk op, dat steeds $r_A + r_B < l_{AB}$. Wanneer wij dus de atomen als harde bollen denken, is het rooster in alle vier de gevallen uit een pakking van A -atomen en los daarvan, uit een pakking van B -atomen opgebouwd⁵⁾. De twee op zichzelf vast gepakte roosters zweven dus binnen elkaar.

Het is natuurlijk zeer goed mogelijk, dat de atomen sterk gepolariseerd zijn; kalium b.v. polariseert zeker gemakkelijk. Dan zou men zich kunnen voorstellen, dat de bollen vervormd zijn tot ellipsoïden met hun lange as in de A - B -richting, zoodat de A - en B -atomen toch weer tegen elkaar aan liggen.

Vervolgens ziet men, dat de berekende atoomradiï in het geheel niet overeenstemmen met de waarden van Goldschmidt, hun coördinatietal in aanmerking nemende.

¹⁾ Goldschmidt, Zs. f. Phys. Chem. 133, 397, 1928; Fortschr. Min. Krist. u. Petrografie 15, 973, 1931.

²⁾ Zie b.v. P. Niggli, Zs. f. Krist. 65, 391, 1927; 68, 404, 1928.

³⁾ Hume-Rothery, Journ. Inst. Metals 35, 295, 1926.

⁴⁾ Westgren en Phragmen, Trans. Farad. Soc. 25, 379, 1929.

⁵⁾ Behalve de Zr -atomen die geheel los liggen.

TABEL 18

A_2B	$a \text{ \AA}$	$X-Y$	$l \text{ \AA}$	$r \text{ \AA}$	r_G [n]	$r_A + r_B$
Au_2Bi	7.942	$Au-Au$	2.807	1.404	1.44 [12] 1.40 [8] 1.38 [6] ¹⁾	3.123
		$Au-Bi$	3.285			
		$Bi-Bi$	3.438	1.719	1.82 [12] 1.74 [6] ¹⁾ 1.60 [4] ²⁾	
Cu_2Mg	7.029	$Cu-Cu$	2.485	1.242	1.28 [12] 1.24 [8] 1.23 [6] ¹⁾	2.762
		$Cu-Mg$	2.915			
		$Mg-Mg$	3.044	1.522	1.60 [12] 1.55 [8] 1.42 [4] ²⁾	
W_2Zr	7.61	$W-W$	2.690	1.345	1.41 [12] 1.35 [6] ¹⁾	2.995
		$W-Zr$	3.155			
		$Zr-Zr$	3.295	1.650	1.60 [12]	
Bi_2K	9.501	$Bi-Bi$	3.359	1.680	1.74 [6] ¹⁾ 1.55 [3]	3.737
		$Bi-K$	3.938			
		$K-K$	4.114	2.057	2.36 [12] 2.29 [8] 2.08 [4] ²⁾	
Au_2Pb	7.912	$Au-Au$	2.797	1.399	1.40 [8] 1.38 [6] ¹⁾	3.111
		$Au-Pb$				
		$Pb-Pb$	3.425	1.712	1.74 [12] 1.69 [8]	

¹⁾ Berekend uit het ervaringsfeit, dat een overgang van [12] naar [6] een contractie tengevolge heeft van 4⁰/₀.

²⁾ De overgang van [12] naar [4] geeft een contractie van 12⁰/₀.

De *A*-atomen hebben een coörd. getal [6] en wanneer we ook nog rekening houden met de dichtbij gelegen *B*-atomen, [6] + [6]. Zoo heeft *B* het coörd. getal [4] + [12], waarbij bedacht moet worden, dat de invloed op de radii door de onderlinge ligging der *A*- en *B*-atomen kleiner is, dan door het buerschap van de gelijksoortige atomen.

Het spreekt wel eenigszins vanzelf, dat deze radii wijzen op een onregelmatige vervorming der atomen, aangezien de verhouding der radii gebracht moet worden op 1.225¹⁾, welke bepaald is door de geometrische opbouw van het rooster.

TABEL 19

A_{2B}	r_B/r_A
Au_2Bi	1.26
Cu_2Mg	1.25
W_2Zr	1.13
Bi_2K	1.29
Au_2Pb	1.21

In tabel 19 is de verhouding der *A*- en *B*-radii voor de vier verbindingen gegeven van de onvervormde atomen. Deze verhouding is vrij constant. Zeker veel constanter dan in vele andere structuurtypen het geval is.

*Het is dus wel zeker, dat de atoomafmetingen een hoofdfactor vormen in de bouw van het rooster*²⁾.

Natuurlijk zijn zij niet eenduidig bepalend voor het structuurtype, want dan zouden verbindingen als $MgNi_2$, $MgZn_2$

en Cu_2Cd enz. op dezelfde wijze kristalliseeren.

Uit de grootte-verhouding der constitueerende atomen, is nog weer eens duidelijk te zien hoe men inderdaad kan denken, dat in het vlakken gecentreerde rooster twee *A*-atomen door één *B*-atoom worden vervangen. Immers de verhouding der

$$\text{atoomvolumia } \frac{V_B}{V_A} \sim \left(\frac{r_B}{r_A} \right)^3 \approx 2.$$

Wij komen nu tot de laatste ons bekende factor, welke de structuur bepalen kan en wel de valentie-electronen-concentratie. Het is een bekend feit, dat in zeer vele alliages een bepaald structuurtype

¹⁾ De afstand der *A*-atomen is $0.354 \times a$, der *B*-atomen $0.4335 \times a$ (a = ribbe elementair-cel). De verhouding is dus 1.225.

²⁾ E. Zintl en A. Harder (Zs. f. Phys. Chem. B 16, 206, 1932) zagen reeds dat de radiusverhouding bij Cu_2Mg en Bi_2K dezelfde was. F. Laves (Gött. Nachr. 1, 59, 1934) vond dit onafhankelijk van mij, ook voor de andere bovengenoemde verbindingen en tevens nog voor Be_2Cu en $NiZnMg$. Ook hij merkt op dat de *A*- en *B*-roosters binnen elkaar zweven.

optreedt, wanneer het aantal valentie-electronen per atoom door de mengverhouding te variëren, een bepaalde grootte heeft gekregen ¹⁾).

Een dergelijke regelmaat is in de verbindingen van het Au_2Bi type ten eenenmale niet te vinden. Immers goud éénwaardig nemende en bismuth 3-waardig, geeft een valentie-electronen-concentratie (voortaan *V.E.C.* genoemd) van $\frac{5}{3}$. In Cu_2Mg vinden we met het 2-waardige *Mg*, en *Cu*: 1-waardig $V.E.C. = \frac{4}{3}$, of *Cu* 2-waardig nemend, hetgeen overigens nooit gevonden is in dit soort beschouwingen, $V.E.C. = \frac{5}{3}$. En zoo geven ook W_2Zr , Bi_2K en Au_2Pb allen totaal verschillende concentraties, zelfs met de meest gedwongen aannamen omtrent de valenties.

Ook met de aanname van een eventueele nulwaardigheid, zooals dat in de β - en γ -structuren aan *Fe*, *Ni*, *Co*, *Rh*, *Os* en *Pt* toegeschreven moet worden ²⁾, kan niets bereikt worden.

Bovendien behooren geen der constitueerende elementen van de door ons besproken verbindingen tot deze groep van elementen, welke allen in de achtste kolom van het periodiek systeem liggen.

Het ziet er dus naar uit, dat de valentie-electronen-concentratie in deze verbindingen geen belangrijke rol speelt. Eenigszins begrijpelijk is dit wel wanneer wij de beschouwingen van F. Laves ³⁾ volgen. Hierbij wordt een nader verband gelegd tusschen de roosterbouw en de *V.E.C.*, doordat in elke structuur een bindingscomplex te vinden is, dat een aantal bindingen der elementair-cel heeft, gelijk aan het aantal valentie-electronen per cel.

Een bindingscomplex wordt gevonden door de punten van een *homogeen* roostercomplex, d.w.z. de punten van een rooster van gelijkwaardige punten, te verbinden. In een binaire verbinding zal men over het algemeen twee homogene roostercomplexen vinden. Eén daarvan kan men meestal als geraamte van het rooster opvatten waar binnen, in de holten, de andere atoomsoort ligt. B.v. zal in het β -messing het zinkrooster, met zijn groote atomen, zeker het geraamte vormen en de kleinere koperatomen zullen in de holten liggen. De

¹⁾ Zoo treedt bij zeer vele binaire en zelfs tertiaire legeringen het z.g. β -structuurtype op bij een valentie-electronen-concentratie $\frac{3}{2}$, de γ -structuur bij $\frac{2}{3}$ en de ϵ -structuur bij $\frac{7}{4}$.

²⁾ W. Ekman, Zs. f. Phys. Chem. 12, 57, 1931.

³⁾ F. Laves, Göttinger Nachrichten 1932, N^o. 5, S. 519.

rekening verloopt dan als volgt. Elk Zn -atoom heeft een coörd. getal [6] en per cel is één Zn aanwezig, dus van elke cel gaan 6 bindingen uit, welke dubbel geteld zijn, dus 3 bindingen per cel. In elke cel liggen 2 atomen, dus per atoom is het aantal bindingen $3/2$, hetgeen juist de *V.E.C.* van het rooster is, immers koper is 1-waardig en zink 2-waardig.

In het geval van de verbindingen, welke wij bespreken, is het om te beginnen al onduidelijk, wat het geraamte van het rooster is. Immers zoowel het *A*-, als het *B*-rooster zijn stijf gepakt. Wel is waar heeft het *A*-rooster meer atomen, doch de *B*-atomen zijn grooter. Nu kunnen wij dus probeeren welke van de twee roosters als geraamte opgevat, een eventueele overeenkomst geven met een normaal aan te nemen *V.E.C.* Ook de mogelijkheid van een *A-B*-binding moet worden beschouwd.

In tabel 20 is in de laatste kolom opgegeven het aantal bindingen

TABEL 20

<i>X</i>	[<i>n</i>]	<i>r</i>	<i>c</i>
<i>A</i>	[6]	16	$6/3$
<i>B</i>	[4]	8	$2/3$
<i>AB</i>	[6], [12]	16, 8	$12/3$
<i>A + B</i>	[6]: [4]	16: 8	$8/3$
<i>A + AB</i>	[6]: [6], [12]	16: 16, 8	$18/3$
<i>B + AB</i>	[4]: [6], [12]	8: 16, 8	$14/3$
<i>A + B + AB</i>	[6]: [4]: [6], [12]	16: 8: 16, 8	$20/3$

A + B beteekent, dat zoowel *A* als *B* voor de opbouw worden meegeteld.

AB geeft aan, dat met de *AB*-binding rekening is gehouden.

per atoom, in de eerste kolom de atoomsoort, welke als geraamte-bouwsteen wordt opgevat; in de tweede kolom zijn coörd. getal en in de derde kolom het aantal van zijn gelijkwaardige atomen per cel.

Zelfs is met deze veelheid van getallen geen overeenstemming met normale valenties voor Au_2Bi en Bi_2K te bereiken, W_2Zr , Cu_2Mg en Au_2Pb slechts indien *W* 4-waardig, *Zr* 4-waardig, en *Cu* en *Pb*

2-waardig worden genomen. Dan zou bij W_2Zr de AB -binding maatgevend zijn, terwijl bij Cu_2Mg de A -binding op de voorgrond treedt en bij Au_2Pb daarentegen de $A + B$ -binding. De WZr -binding is wel zeer merkwaardig, daar volgens de röntgendata de afstand tusschen Wolfram- en Zirkonium-bollen zoo groot is, dat er nog ruimte overblijft, van polarisatie verschijnselen afgezien.

In ieder geval is dus op geenerlei wijze een vaste regel voor de $V.E.C.$ te vinden waaraan alle vijf verbindingen voldoen. De redenen waarom hier geen bepaalde $V.E.C.$ gevonden wordt, zijn niet duidelijk.

Experimenteel is wel bewezen, dat in alliages met zeer onedele componenten¹⁾, waarschijnlijk met als oorzaak de groote polariseerbaarheid, de regel van Hume-Rothery doorbroken wordt. In onze verbindingen is echter slechts Kalium zeer onedel te noemen. Magnesium voldoet in $AgMg$ wel en in $MgTl$ niet aan deze regel, doch zelfs met W_2Zr en Au_2Bi alleen is al geen bepaalde $V.E.C.$ te vinden.

We kunnen misschien toch nog iets zeggen over de bouw van het rooster.

Het zal uit het volgende blijken, dat het rooster dat hier beschouwd wordt, eenigszins neigt naar metaal-homopolariteit²⁾. Dat het niet echt metaal-homopolair is, zien we aan het feit, dat het bismuth in beide verbindingen niet meer aan de z.g. (8- N) regel van Hume-Rothery voldoet. (N is het groepnummer van het element in het

¹⁾ E. Zintl en G. Brauer, Zs. f. Phys. Chem. 20, 245, 1933.

²⁾ Men kan volgens Bernal de metaalroosters naar hun binding indeelen. De bindingstypen zijn:

1. Zuivere metaalbinding, welke phenomenologisch gekenmerkt is door de groote plasticiteit, het groote oplossingsvermogen voor andere metalen, de ongerichtheid der binding (hooge coörd.getallen en hoog geleidingsvermogen).
2. De homopolaire metaalbinding, gekarakteriseerd door de brosheid van het materiaal, groot diamagnetisme.
3. De ionen-metaalbinding, gekarakteriseerd door zijn geleidingsvermogen en laag coörd.getal.

Het spreekt vanzelf, dat een zuivere indeeling van alle metalen en legeringen in deze drie groepen niet mogelijk is, daar vele overgangsstadia bestaan.

Meer uitgebreid is deze stof behandeld door:

J. D. Bernal, Metallwirtschaft 9, 983, 1930; Trans. Farad. Soc. 25, 367, 1929.

Theoretisch door: Slater, Phys. Rev. 35, 509, 1930; 36, 57, 1930 en F. Hund, Zs. f. Phys. 74, 1, 1932.

periodiek systeem). De metalen van de vierde tot en met die van de zevende groep trachten hun schaal van 8 electronen vol te maken door $8-N$ buren in het kristalrooster te nemen en met elk van deze buren een homopolaire binding aan te gaan.

Zoo heeft bismuth, dat in de vijfde groep ligt, drie buren waarmee het homopolair gebonden is (groot diamagnetisme). Dit karakter is nu in KBi_2 en Au_2Bi geheel verloren, want in KBi_2 heeft het zes buren en in Au_2Bi vier. Ook het diamagnetisme is klein, van dezelfde orde als dat van goud¹⁾. Dat wijst dus ook op een verloren gaan van metaalhomopolariteit.

Andere feiten daarentegen geven weer aan, dat de vijf verbindingen toch nog lang geen zuivere metaalverbindingen zijn en nog wel homopolaire eigenschappen bezitten.

In de eerste plaats de buitengewone brosheid. Van Au_2Bi is dit reeds vermeld. Volgens onze bevinding zijn ook W_2Zr , Au_2Pb en Bi_2K zeer bros en tenslotte vertoonen de legeringen van Cu en Mg een maximale brosheid in de buurt van de samenstelling 70 % Cu — 30 % Mg ²⁾.

Een tweede aanwijzing is de kleine uitgebreidheid van het homogeniteitsgebied van alle vijf de A_2B -fasen. Immers Cu_2Mg heeft een homogeniteitsgebied van slechts 1.63 %³⁾, W_2Zr ⁴⁾, Bi_2K ⁵⁾, Au_2Pb ⁶⁾ en Au_2Bi zijn singuliere kristalsoorten. Het rooster verzet zich tegen vervorming. De binding wordt dus verstoord door atomen op een verkeerde plaats; waaruit dus blijkt, dat de bindingen gericht zijn, zooals ook al uit de lage coörd. getallen volgt.

Samenvattend zouden we dus, Bernal volgend, kunnen zeggen, dat de hier besproken structuur een bindingstype heeft, dat waarschijnlijk tusschen zuiver metallisch en homopolair-metallisch in ligt.

De indeeling welke wij hier gevolgd hebben is zeker aan critiek blootgesteld,

¹⁾ Van Cu_2Mg zijn de magnetische data te onzeker om conclusies te trekken over de ware grootte der susceptibiliteit. Waarschijnlijk waren de legeringen ijzerhoudend.

W. G. Davies en E. S. Keeping, Phil. Mag. 7, 145, 1929.

²⁾ O. Boudouard, Comptes Rendues 135, 794, 1902.

³⁾ Sederman, Phil. Mag. 18, 343, 1934.

⁴⁾ A. Claassen en W. G. Burgers, Zs. f. Krist. 86, 100, 1933.

⁵⁾ E. Zintl en Harder, Zs. f. Phys. Chem. 16, 206, 1932.

⁶⁾ H. Perlitz, Act. Comm. Univ. Dorpat A 27. 11, 3, 1934.

en wel hoofdzakelijk omdat aan de groep van legeringen, welke de regel van Hume-Rothery volgt, geen speciale plaats is toe te kennen. Dehlinger¹⁾ geeft dan ook een indeeling, waarin deze groep een eigen plaats inneemt²⁾.

§ 2. *Het elektrisch geleidingsvermogen van de verbindingen Cu_2Mg , W_2Zr en Au_2Pb bij lage temperaturen.*

Wegens de groote overeenkomst in de kristalstructuur van de verbindingen Cu_2Mg , W_2Zr , Bi_2K en Au_2Pb alsook Be_2Cu en $NiZnMg$ ¹⁾ met Au_2Bi , welke in het voorgaande gebleken is, lag het voor de hand het elektrisch geleidingsvermogen van deze legeringen bij lage temperaturen te onderzoeken. Daar immers Au_2Bi een supra-geleider is, was het niet uitgesloten, dat ook de andere verbindingen dit zouden kunnen zijn, gezien de groote invloed van de kristalstructuur (wit tin, grauw tin).

a. *Vervaardiging der legeringen Cu_2Mg , W_2Zr en Au_2Pb .*

Het vervaardigen van een koper-magnesium legering brengt groote moeilijkheden met zich mede, daar magnesium alle materialen als glas en porcelein sterk aantast. Wel is bekend, dat een roetlaag beschermend kan werken, doch hierin is een groot gevaar gelegen, daar op deze wijze zich in kleine hoeveelheden carbiden kunnen vormen, welke misschien suprageleiding zouden kunnen veroorzaken. Tenslotte werd een tamelijk groote hoeveelheid zeer zuiver koper (Bureau of Standards) en magnesium ($3 \times$ gesublimeerd) in een kwartsbuis onder enkele centimeters kwikdruk argon, gelegeerd. Het kwarts, dat hierbij werd aangetast, barstte na afkoeling kapot en liet op de legering een zeer harde dunne donkerbruine laag achter. Deze laag werd afgeslepen, waarna de legering werd afgeëttst, opnieuw in kwarts gesmolten en in een dun capillair ge-

¹⁾ U. Dehlinger, Zeitsch. Phys. Chem. (B) 22, 45, 1934; Zeitsch. Metallkunde 26, 227, 1934.

²⁾ Jones geeft voor de V.E.C.-regels der γ - en ϵ -fasen nog een mogelijke verklaring, berustend op de theorie van Bloch. Een behandeling van de vijf verbindingen volgens zijn werkwijze geeft echter geen oplossing van de vraag, waarom de betrokken elementen verbindingen vormen met de Cu_2Mg -structuur.

H. Jones, Proc. Roy. Soc. 144, 225, 1934; Proc. Roy. Soc. 147, 396, 1934.

³⁾ De röntgenographische structuurbespreking van deze twee laatste verbindingen is nog niet verschenen, zoodat de juistheid hiervan niet gecontroleerd kan worden.

spoten. Bij deze handeling werd het kwarts weinig aangetast daar het magnesium ditmaal homogeen in de vloeistof verdeeld was. Het dunne staafje, dat op deze wijze ontstond werd wederom afge-

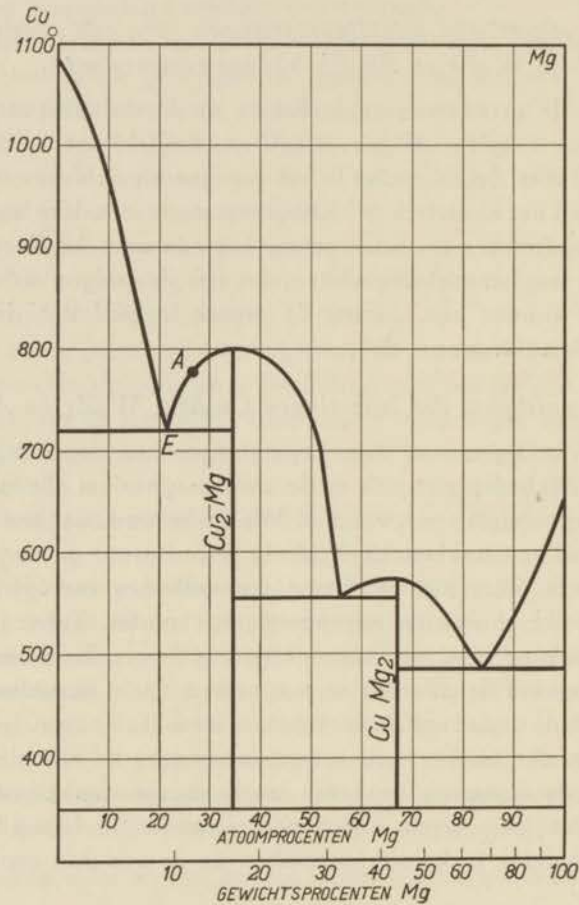


Fig. 19. Evenwichtsdiagram van het systeem koper-magnesium.

slepen en geëst en daarna van potentiaal en stroomdraden voorzien. Voor de mengverhouding van het koper en magnesium waarvan uitgegaan werd, was het evenwichtsdiagram van het systeem ¹⁾ een leidraad (zie fig. 19). Deze verhouding werd gekozen op 12

¹⁾ R. Sahmen, Zs. f. Anorg. Chem. 57, 31, 1908.

gewichtsproc. Mg , zoodat bij afkoeling van de smelt de kristallisatie bij A begint en in het eutectische punt E eindigt. De legering bevat dan slechts zuiver koper en de verbinding Cu_2Mg .

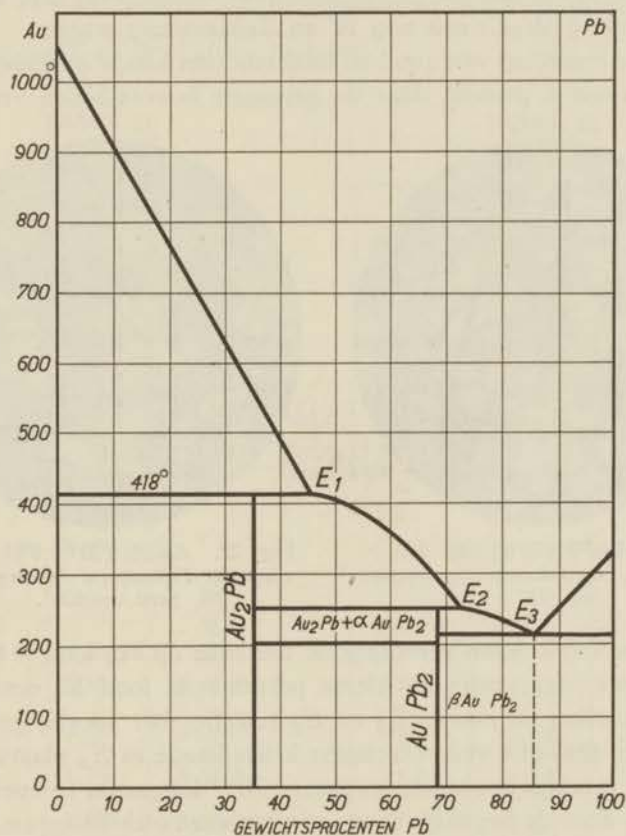


Fig. 20. Evenwichtsdiagram van het systeem goud-lood.

Voor het vervaardigen van de wolfram-zirkoon legering werd een overmaat van zirkoon uit de gasphase ¹⁾ op een gloeiende wolframdraad neergeslagen ²⁾. Van de zoo geprepareerde draad werd

¹⁾ A. E. v. Arkel en J. H. de Boer, Zs. f. Anorg. Chem. **148**, 345, 1925.
J. H. de Boer en J. D. Fast, Zs. f. Anorg. Chem. **153**, 1, 1926; **187**, 177, 1930.

²⁾ Hartelijk dank ik Dr. J. H. de Boer voor het prepareren van de draad en Dr. W. G. Burgers voor de röntgenographische controle.

met een mengsel van vloeizuur en zoutzuur zoveel *Zr* afgeëtsd tot de juiste gewichtsverhouding $2W, 1Zr$ bereikt was. Daarna werd de draad 18 uren op ongeveer 1800° getemperd en röntgenographisch gecontroleerd. Deze contrôle toonde aan, dat behalve de verbinding W_2Zr ook nog *W* en *Zr* aanwezig waren.

Aan de legering van goud en lood moesten hooge homogeniteits-eischen worden gesteld, daar de geringste hoeveelheden vrij lood,

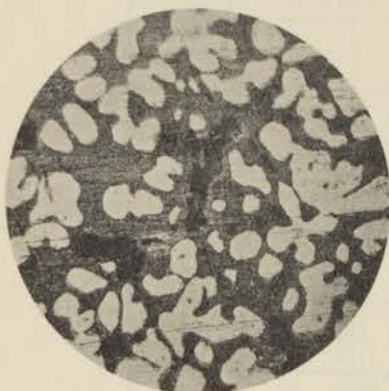


Fig. 21. *Au-Pb* (20% *Pb*) 100 \times vergroot. Onvoldoende getemperd op 400° .

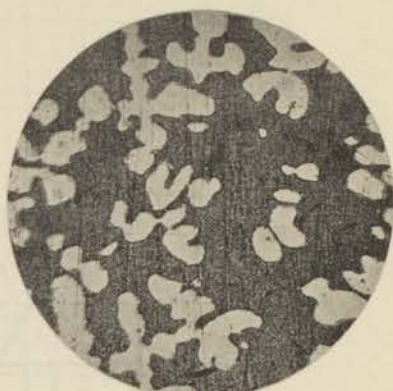


Fig. 22. *Au-Pb* (20% *Pb*) 100 \times vergroot. Homogeen. $3\frac{1}{2}$ dag getemperd op 400° .

suprageleiding kunnen veroorzaken. De kans op vrij lood is betrekkelijk groot, daar zelfs bij kleine percentages lood bij eenigszins snelle afkoeling de punten E_1 en E_2 (zie fig. 20) voorbij gelopen worden en tenslotte een eutectische kristallisatie in E_3 plaats heeft. Daar het moeilijk is om van ongeveer 700° langzaam te koelen zal dus altijd door de bepaalde vorm van het evenwichtsdiagram¹⁾ vrij lood ontstaan. Door temperen gedurende $3\frac{1}{2}$ dag op 400° C was echter een legering van 20% *Pb* geheel homogeen geworden (fig. 21 en 22)²⁾. Een legering met 5% *Pb* behoefde slechts 2 dagen getemperd te worden. Het smelten der metalen geschiedde in een vacuum gezogen kwartsbuis, het temperen eveneens in vacuum, doch in een zacht glazen buisje.

¹⁾ R. Vogel, Zs. f. Anorg. Chem. 45, 11, 1905.

²⁾ In de figuren is het vrije lood samen met $AuPb_2$ zwart, Au_2Pb grijs en goud wit. De legering met 20% *Pb* werd moeilijk door koningswater, dat tevens etsmiddel was, aangetast.

b. Resultaten der metingen.

Het resultaat der metingen in vloeibaar helium is vastgelegd in de tabellen 21—24, waarbij $\frac{R_T}{R_0}$ de verhouding der weerstanden bij de temperatuur T en 0° Celsius beduidt.

TABEL 21
Cu-Mg (12⁰/₀ Mg)

p mm. Hg	T	$\frac{R_T}{R_0}$
765	4.23	0.701
447	3.69	0.699
10.92	1.74 ₅	0.695
3.43	1.47	0.703

TABEL 22
W₂Zr

p mm. Hg	T	$\frac{R_T}{R_0}$
765	4.23	0.0304
447	3.69	0.0290
10.92	1.74 ₅	0.0238
3.43	1.47	0.0235

TABEL 23
Au-Pb (5⁰/₀ Pb)

p mm. Hg	T	$\frac{R_T}{R_0}$
447	3.69	0.0547
208.5	3.09	0.0551
10.92	1.74 ₅	0.0569
3.43	1.47	0.0549

TABEL 24
Au-Pb (20⁰/₀ Pb)

p mm. Hg	T	$\frac{R_T}{R_0}$
765	4.23	0.102
447	3.69	0.102
10.92	1.74 ₅	0.101
3.43	1.47	0.102

Uit deze tabellen blijkt, dat de weerstand der vier legeringen in het onderzochte temperatuurgebied nagenoeg constant is. De restweerstand is alle zeer hoog, zooals dat steeds bij legeringen het geval is.

Het is duidelijk, dat in de verbinding Au_2Pb de suprageleiding van het lood geheel verstoord is. Wel is waar kunnen wij weer een groote sprongpuntsverlaging van het lood aannemen, daar goud in alle onderzochte gevallen het sprongpunt verlaagt (zie pag. 32).

doch veel zin heeft dit niet, de grootte van de sprong en de kristalstructuurverandering in aanmerking nemende.

(Dat de *Au-Pb*-preparaten hun weerstand behouden, geeft nog een extra bewijs voor de homogeniteit van het materiaal.)

§ 3. Het elektrisch geleidingsvermogen van Bi_2K .

a. Het vervaardigen der legeringen.

Het legeren van bismuth en kalium moest met eenige voorzichtigheid geschieden, daar de verbindingswarmten in dit systeem zeer groot zijn (zie fig. 23). Om deze effecten zooveel mogelijk te omzeilen, werd eerst het bismuth in een pyrex glazen buis, met

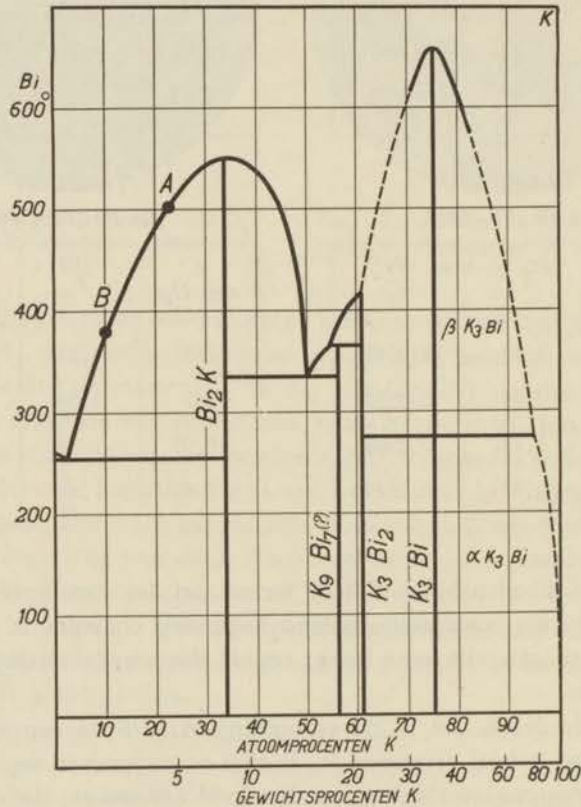


Fig. 23. Evenwichtsdiagram van het systeem bismuth-kalium.

onderaan de vol te spuiten capillair, gesmolten. Dit geschiedde onder enkele tientallen *Tor.* argon tegen het verdampen. Daarna werd het kalium, dat nog op kamertemperatuur in een zijbuisje lag, er bij geschud. De temperatuur werd vervolgens tot ongeveer 600° opgevoerd en het argon afgepompt, waarna ook het capillair vacuum werd gezogen en tenslotte weer argon toegelaten, waardoor de vloeistof in het capillair werd gespoten.

Op deze wijze werden twee legeringen gemaakt. De eerste bevatte 2 gewichtsproc. kalium. Het materiaal was afkomstig van de Firma *Kahlbaum*. De tweede legering bevatte 5 gewichtsproc. kalium en was vervaardigd uit bismuth van de Firma *Hilger* en 4 maal overgedestilleerd kalium-*Kahlbaum*.

Beide staafjes bevatten dus, analoog aan de *Cu-Mg*-legering, slechts zuiver bismuth en de verbinding Bi_2K . Immers volgens het evenwichtsdiagram¹⁾ (zie fig. 23) zal de smelt bij de mengverhouding 2 en 5 gewichtsproc. kalium, bij *B* resp. *A* beginnen uit te kristalliseeren en in het eutectische punt *E* eindigen.

b. Resultaten der metingen.

De resultaten der weerstandsmeting in vloeibaar Helium aan de weerstand *Bi-K* (2 % K) zijn gegeven in tabel 25²⁾.

Wij zien hieruit, dat bij 3.63° binnen 0.1° de weerstand tot op een twintigste van zijn waarde vermindert. Bij nog lagere temperaturen wordt de weerstand onmeetbaar klein en de legering is supra-geleidend geworden.

De thermische overgangskromme (zie fig. 24) heeft een lange voet. Dit zou te wijten kunnen zijn aan de geringe hoeveelheid verbinding welke in deze legering aanwezig kan zijn (10 at. proc. Kalium!). Daardoor zullen de Bi_2K -gebieden slechts met dunne kanaaltjes onderling verbonden kunnen zijn. De hooge stroombelasting, welke hierdoor in deze Bi_2K -kanaaltjes ontstaat, veroorzaakt een sterke magnetische verstoring der suprageleiding, zoodat de weerstand pas bij lagere temperatuur volledig zal verdwijnen.

(Bij deze meting was de meetstroom hoog, 200 mA, zoodat een dun kanaaltje extra zwaar belast werd.)

¹⁾ D. P. Smith, *Zs. f. Anorg. Chem.* 56, 109, 1907.

²⁾ Hartelijk dank ik Mevrouw Casimir—Jonker voor haar hulp bij deze metingen.

TABEL 25
 Bi-K (2% K)
 6-2-1935

p mm. Hg	T	$\frac{R_T}{R_0}$
765	4.23	0.1156
44.69	3.69 ₂	0.1141
417.48	3.63 ₁	0.1092
407.47	3.60 ₈	0.0778
397.32	3.58 ₆	0.0170
387.87	3.56 ₅	0.0085
367.67	3.52	0.0048
208.47	3.08 ₈	0.0027
30.86	2.08 ₆	0.0011
14.67	1.83 ₂	0.00018
10.05	1.72 ₂	0.00006
3.43	1.47 ₇	0.00000

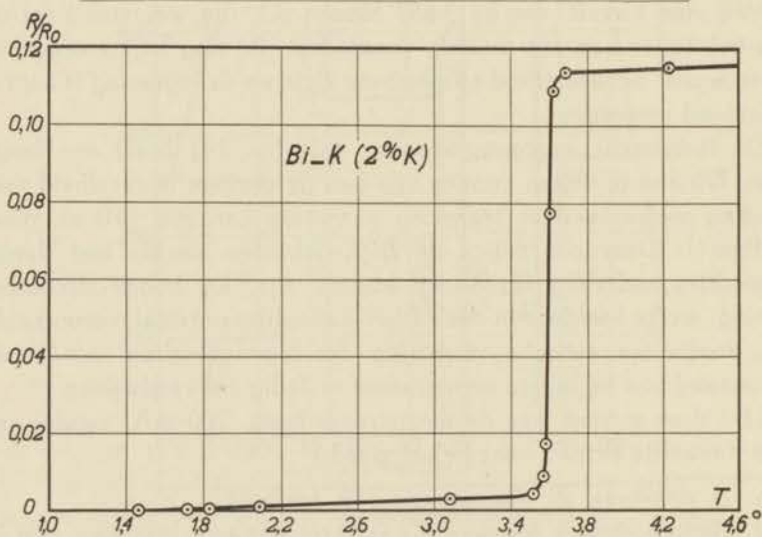


Fig. 24.

Het was dus wenschelijk de meting te herhalen aan een legering, waarin meer Bi_2K aanwezig was.

Daartoe werd de bovengenoemde legering $Bi-K$ (5 % K) vervaardigd.

TABEL 26
 $Bi-K$ (5 % K)
14-3-1935

p mm. Hg	T	$\frac{R_T}{R_{4.2}}$
760	4.21	1.000
471	3.74	0.999
425	3.65	0.999
419	3.63	0.997
409	3.61	0.992
400	3.59	0.912
395	3.58	0.743
390	3.57	0.678
383	3.56	0.493
351	3.48	0.436
348	3.47 ₅	0.434
329	3.43	0.424
281	3.31	0.405
200	3.06	0.399
109.5	2.87	0.391
3.5	1.47 ₂	0.384

TABEL 27
 $Bi-K$ (2 % K)
14-3-1935

p mm. Hg	T	$\frac{R_T}{R_{4.2}}$
760	4.21	1.000
471	3.74	0.995
409	3.61	0.862
399	3.59	0.252
329	3.43	0.0465
109.5	2.87	0.0318
3.5	1.47 ₂	0.0178

De meetresultaten van deze weerstand zijn samengevat in tabel 26. Tevens werd, ter contrôle, $Bi-K$ (2 % K) hermeten (zie tabel 27).

Wij zien dus uit deze tabellen dat ook de weerstand van $Bi-K$ (5 % K) bij ongeveer dezelfde temperatuur (slechts 0.02° lager dan

bij *Bi-K* (2 % K) sterk vermindert; doch tegen de verwachting in, blijft een groote restweerstand over. Toch is hiervoor wel een verklaring te geven.

Bij de beschouwing van tabel 27 ziet men, dat de „voet” van *Bi-K* (2 % K) niet meer, zooals bij de vorige meting (zie tabel 25), bij 1.7° K verdwenen is, doch dat de legering tot bij de laagst gemeten temperatuur een kleine restweerstand behouden heeft.

Zeer waarschijnlijk is dit te wijten aan oxydatie van de verbinding *Bi₂K*, waarmede dan tevens het gedrag van *Bi-K* (5 % K) verklaard is. Want in de eerste plaats was in deze legering meer *Bi₂K* aanwezig, en dus minder tegen oxydatie beschermend bismuth. In de tweede plaats had *Bi-K* (2 % K) een vrijwel aaneengesloten glas-mantel, welke het metaal voor inwerkingen van buiten af vrijwaarde en *Bi-K* (5 % K) had deze niet; zij was dan ook aan de oppervlakte aangetast.

We kunnen dus concluderen, dat de intermetallische verbinding Bi₂K bestaande uit twee, tot nu toe niet suprageleidend bevonden metalen¹⁾, suprageleidend wordt bij 3.6° K.

We hebben hier met een aan het *Au₂Bi* volkomen analoog geval te doen. Ook *Bi₂K* is een singuliere kristal-soort en het was dus interessant, ook van deze verbinding de magnetische halfwaarde te meten, welke naar alle waarschijnlijkheid eveneens klein zou zijn (zie pag. 3).

Een grove meting kon dit vermoeden bevestigen (zie tabel 28).

TABEL 28
Bi-K (2 % K)

<i>H</i> gauss	$\frac{W_H}{W_{4.2}}$	<i>T</i>
140	0.0318	1.47 ₂
186	0.0372	
280	0.845	
350	1.000	

¹⁾ Bismuth is tot 0.05° gemeten (N. Kürti en F. Simon l.c.), kalium tot 1.2° (W. Meissner en B. Voigt, Ann. der Phys. 7, 761, 1930).

Wegens tijdgebrek, was het helaas niet mogelijk een volledige magnetische overgangskromme te meten. Het aantal meetpunten is echter voldoende voor een goede schatting.

Wij zien namelijk uit de resultaten, dat de weerstand de helft van zijn waarde heeft teruggekregen door een veld van ongeveer 250 gauss, bij een temperatuur welke 2.1° onder het sprongpunt is gelegen. Inderdaad is dus ook dit een zeer kleine magnetische halfwaarde.

Het is duidelijk dat deze experimenten niet als geëindigd mogen worden beschouwd. Immers de val van de weerstand bij het sprongpunt is niet van dien aard, dat nauwkeurige waarden van de sprongpuntstemperatuur en magnetische halfwaarde kunnen worden opgegeven. Daarvoor moet het experiment worden herhaald met legeringen, welke zorgvuldiger geprepareerd zijn.

§ 4. Conclusie.

Het is gebleken, dat de intermetallische verbindingen Au_2Bi en Bi_2K suprageleidend zijn, hoewel hun componenten niet of eerst bij zeer lage temperaturen suprageleidend worden.

Au_2Pb daarentegen blijft zijn weerstand behouden tot $1.47^\circ K$, niettegenstaande lood bij $7.2^\circ K$ suprageleidend wordt.

In beide gevallen beïnvloedt het kristalrooster de suprageleiding op voorloopig oncontroleerbare wijze.

Een verklaring der bovengenoemde feiten is in twee richtingen te zoeken.

Ten eerste is de mogelijkheid niet uitgesloten, dat speciaal het Cu_2Mg -kristalroostertype dezer intermetallische verbindingen, bevorderend is voor de suprageleiding. Vóór deze hypothese pleiten Au_2Bi en Bi_2K , er tegen Au_2Pb . Weerstandsmetingen bij nog lagere temperaturen zouden hierover uitsluitsel kunnen geven.

Ten tweede is het misschien nog mogelijk, dat *atomaire* eigenschappen van bismuth, welke gunstig zijn voor de suprageleiding, onderdrukt worden door het kristalrooster van het zuivere element, doch in een ander rooster, b.v. in Bi_2K en Au_2Bi ¹⁾, tot uiting kunnen komen.

¹⁾ Ook de intermetallische phase Bi_5Tl_3 in het $Bi-Tl$ systeem geeft een steun aan deze veronderstelling (zie pag. 3), hoewel dit geval niet zoo duidelijk is.

Dit zal eenerzijds kunnen worden uitgemaakt door een nog eventueel te vinden suprageleiding van Cu_2Mg , W_2Zr en Au_2Pb bij iets lagere temperaturen dan 1.47° , waardoor de bevoorrechte positie der twee legeringen met bismuth vervalt; anderzijds door meer legeringen met bismuth te onderzoeken, en daarbij hoofdzakelijk intermetallische fasen.

Summary.

To understand the supraconductivity of the alloys of the two non-supraconductive metals gold and bismuth, an X-ray-investigation of the system *Au-Bi* is made. A supraconductive compound *Au₂Bi* having the same vanishing-point temperature as the alloys is found to exist.

The newly determined equilibrium diagram consists of three phases, *Au*, *Au₂Bi* and *Bi*, without measurable homogeneity range. The melting point of the compound is 373° C.; its diamagnetic susceptibility is $\chi_{290^\circ} = -0.139 \times 10^{-6}$ at room temperature and $\chi_{14^\circ} = 0.177 \times 10^{-6}$ at the temperature of solid hydrogen.

The crystal structure of *Au₂Bi* is found to be of the *Cu₂Mg*-type. A study of the atomic radii of the components of compounds *A₂B* with the same crystal structure (*Au₂Bi*, *Cu₂Mg*, *Bi₂K*, *W₂Zr* and *Au₂Pb*) shows that the ratio $\frac{r_A}{r_B} \approx 1.25$ is a determining factor for this type of crystal. Other factors, such as for example a valency-electron-concentration-rule could not be detected.

Measurements of the electrical resistance of *Cu₂Mg*, *Bi₂K*, *W₂Zr* and *Au₂Pb* at low temperatures were made to investigate whether or not supraconductivity is a property of the crystal-lattice under consideration. *Bi₂K* is supraconductive with a vanishing-point temperature of about 3.60° K; *Cu₂Mg*, *W₂Zr* and *Au₂Pb* are not supraconductive down to a temperature of 1.5° K.

The first part of the paper discusses the general principles of the theory of the structure of the atom. It is shown that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics, and that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics. The second part of the paper discusses the application of the theory of the structure of the atom to the study of the structure of the atom. It is shown that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics, and that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics. The third part of the paper discusses the application of the theory of the structure of the atom to the study of the structure of the atom. It is shown that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics, and that the structure of the atom is determined by the laws of quantum mechanics.

Erratum.

Bij het afdrucken bleken de figuren 8, 9 en 13 in duidelijkheid te kort te schieten. Een betere reproductie is hieronder gegeven.



Fig. 8. Au_2Bi verhit tot 371° .



Fig. 9. Au_2Bi verhit tot 376° .

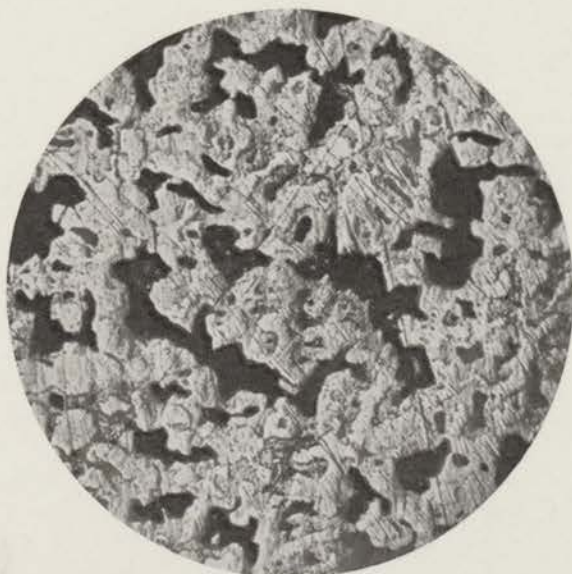


Fig. 13. $Au-Bi$ (40% Bi) 250 \times vergroot.

