

ONDERZOEKINGEN VAN VAST-  
GEMAAKTE GASSEN MET BEHULP  
VAN RÖNTGENSTRALEN



J. W. L. KÖHLER



**BIBLIOTHEEK**  
**GORLAEUS LABORATORIA**

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



kast dissertaties





ONDERZOEKINGEN VAN VASTGEMAAKTE GASSEN MET  
BEHULP VAN RÖNTGENSTRALEN

THE GREAT BRITISH AND IRISH STEAM NAVIGATION COMPANY  
LIMITED

## STELLINGEN

---

### I.

Het structuuronderzoek van rhombische kristallen in poedervorm met behulp van röntgenstralen kan vergemakkelijkt worden door de uitzettingscoëfficiënten van de verschillende spacings te meten.

### II.

Bij precisieingen van tralieconstanten verdient de extrapolatiemethode in vele gevallen de voorkeur.

G. KETTMANN, Zs. f. Phys. 53, 198, 1929.

M. C. NEUBURGER, Zs. f. Krist. 85, 325, 1933.

### III.

De resultaten, die LEA bereikt heeft bij het beschieten van paraffine met neutronen, kunnen ongedwongen verklaard worden; de verklaring welke WALKE ervan geeft is overbodig ingewikkeld.

D. A. LEA, Nature, 133, 24, 1934.

H. J. WALKE, Nature, 134, 495, 1934.

### IV.

De beschouwingen, welke KETELAAR houdt, om de intensiteit der röntgenreflecties van  $\text{NaNO}_3$  boven  $275^\circ \text{C}$ . te verklaren, leveren geen afdoend bewijs voor het draaien van de  $\text{NO}_3$ -groep.

J. A. A. KETELAAR, Proefschrift Amsterdam 1933.

### V.

Een invariant geschreven vergelijking behoeft nog niet steeds aan de *natuurkundige* eisch van invariantie te voldoen; hierop wordt veelal niet voldoende de nadruk gelegd.

J. A. SCHOUTEN, J. of Math. and Phys. 10, 239, 1931.

J. A. SCHOUTEN en D. VAN DANZIG, Zs. f. Phys. 78, 639, 1932.

## VI.

Bij suprageleidende legeringen dient men te onderscheiden tusschen het veld, waarbij de weerstand begint terug te komen, en het veld, waarbij het magneetveld in de suprageleider begint in te dringen; bij vele beschouwingen zal het tweede veld een meer fundamenteele beteekenis hebben.

## VII.

Door beschouwing van het traagheidsmoment van een schijf, waarop langs de omtrek vliegwieltjes zijn aangebracht met de assen evenwijdig aan de schijfas, kan men begrijpelijk maken, dat de door HOLST en HULTHÉN voorgestelde wijze om het traagheidsmoment van een molecuul te berekenen, niet juist is.

W. HOLST en E. HULTHÉN, *Nature* **133**, 796, 1934.

## VIII.

De afleiding van de bewegingsvergelijkingen voor een puntvormige lading, die door BORN en INFELD wordt gegeven, is, van wiskundig standpunt bezien, niet bevredigend.

M. BORN en L. INVELD, *Nature* **132**, 1004, 1933.

M. BORN, *Proc. Roy. Soc. London A* **143**, 410, 1934.

## IX.

Wanneer een gloeidraad gevoed wordt met een gelijkstroom „ $a$ ”, waarover een wisselstroom „ $b \sin \omega t$ ” gesuperponeerd is ( $b < a$ ,  $\omega > 3000$ ), zal de oppervlaktehelderheid van de draad in eerste benadering een sinusvormige trilling uitvoeren met dezelfde frequentie; de amplitude van deze trilling is alleen een functie van de draaddikte, de gloeitemperatuur, de frequentie, en de waarde van „ $a \times b$ ”.



## X.

Het verschil tusschen het atoomvolume en het ionenvolume is bij metalen vaak een geschikte maat, om de vrije ruimte tusschen de atomen in het kristalrooster te beoordeelen.

O. K. RICE, J. Chem. Phys. I, 649, 1933.

U. DEHLINGER, Zs. f. Elektrochem. 38, 148, 1932.

W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Berlin 1934.

## XI.

Het is waarschijnlijk dat, wanneer men een foto-electrische cel gevoeliger maakt door toepassing van secundaire emissie, de verhouding  $\frac{\text{ruischspanning}}{\text{signaalspanning}}$  op een in de keten opgenomen weerstand ongunstiger zal worden.

W. SCHOTTKY, Ann. d. Phys. (5) 57, 541, 1918.

E. B. MOULLIN en H. D. M. ELLIS, J. Inst. El. Eng. 74, 323, 1934.

---

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text, appearing as several lines of a paragraph.

Third block of faint, illegible text, possibly a concluding sentence or a short section.

Fourth block of faint, illegible text at the bottom of the page.

ONDERZOEKINGEN VAN VASTGE-  
MAAKTE GASSEN MET BEHULP VAN  
RÖNTGENSTRALEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP  
GEZAG 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 DINSDAG 18  
DECEMBER 1934, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JACOB WILLEM LAURENS KÖHLER,

GEBOREN TE HENGELÓ (O.)

AMSTERDAM — 1934

N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERSMAATSCHAPPIJ





Aan mijn Ouders.  
Aan mijn Vrouw.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
LIBRARY

Het verschijnen van dit proefschrift biedt mij een welkome gelegenheid, U, Hoogleraren en Docenten der Wis- en Natuurkundige faculteit te danken voor het genoten onderricht.

Hooggeleerde KEESOM, ik zal het altijd als een groot voorrecht beschouwen, dat ik aan Uw laboratorium heb mogen werken. Gij zijt voor mij een voorbeeld geweest van werkkracht en doorzettingsvermogen. Gij hebt mij het wetenschappelijk en exact experimenteren geleerd. Gedurende de jaren, dat ik onder Uw leiding heb mogen werken, hebt gij steeds een groote belangstelling voor mijn onderzoek aan den dag gelegd. Uw college over lage temperaturen heb ik altijd met groote belangstelling gevolgd. Hiervoor, en voor de steun die ik verder van U mocht ondervinden, ben ik U groote dank verschuldigd.

Uw nagedachtenis, Hooggeleerde EHRENFEST, zal bij mij steeds in eere blijven. Uw kritische geest heeft mij tot nadenken gebracht. Uw boeiende colleges en Uw voortreffelijke colloquia heb ik altijd met groote vreugde gevolgd.

Voor Uw colleges, Hooggeleerde VAN DER WOUDE, ben ik U groote dank verschuldigd.

Hooggeleerde DROSTE, Uw colleges hebben mij inzicht gegeven in de exacte wiskunde. Van Uw college in de relativiteitstheorie heb ik zeer genoten.

Mijn collega's, in het bijzonder MOOIJ, VAN DEN BERG en TACONIS, dank ik voor de aangename samenwerking.

Groote dank ben ik verschuldigd aan de technische staf van het KAMERLINGH ONNES Laboratorium. Zijn kundige hulp is voor mij een groote steun geweest bij het uitvoeren der experimenten.

---

The first part of the report is devoted to a general survey of the situation in the country. It is followed by a detailed account of the work done during the year. The report concludes with a summary of the results and a list of recommendations.

The first part of the report is devoted to a general survey of the situation in the country. It is followed by a detailed account of the work done during the year. The report concludes with a summary of the results and a list of recommendations.

The first part of the report is devoted to a general survey of the situation in the country. It is followed by a detailed account of the work done during the year. The report concludes with a summary of the results and a list of recommendations.

The first part of the report is devoted to a general survey of the situation in the country. It is followed by a detailed account of the work done during the year. The report concludes with a summary of the results and a list of recommendations.

The first part of the report is devoted to a general survey of the situation in the country. It is followed by a detailed account of the work done during the year. The report concludes with a summary of the results and a list of recommendations.

The first part of the report is devoted to a general survey of the situation in the country. It is followed by a detailed account of the work done during the year. The report concludes with a summary of the results and a list of recommendations.

The first part of the report is devoted to a general survey of the situation in the country. It is followed by a detailed account of the work done during the year. The report concludes with a summary of the results and a list of recommendations.

The first part of the report is devoted to a general survey of the situation in the country. It is followed by a detailed account of the work done during the year. The report concludes with a summary of the results and a list of recommendations.

The first part of the report is devoted to a general survey of the situation in the country. It is followed by a detailed account of the work done during the year. The report concludes with a summary of the results and a list of recommendations.

The first part of the report is devoted to a general survey of the situation in the country. It is followed by a detailed account of the work done during the year. The report concludes with a summary of the results and a list of recommendations.



# INHOUD

---

## HOOFDSTUK I. Methode van onderzoek.

§ 1. Opstelling . . . . .	1
§ 2. IJking der kamera . . . . .	1
§ 3. Breedte van de lijnen . . . . .	3
§ 4. Eenige gevolgtrekkingen uit het voorgaande	12
§ 5. Extrapolatiemethode van KETTMANN . . .	16

## HOOFDSTUK II. Apparatuur.

§ 1. Kamera . . . . .	20
§ 2. Röntgenbuis . . . . .	26
§ 3. Kryostaat . . . . .	30

## HOOFDSTUK III. Onderzoek naar de kristalstructuur van chloor.

§ 1. Inleiding . . . . .	33
§ 2. Overzicht van het onderzoek . . . . .	34
§ 3. Berekening en constructie van Hull-Davey- grafieken . . . . .	38
§ 4. Resultaten . . . . .	43
§ 5. Conclusie . . . . .	43
§ 6. Een nieuwe methode van structuuronderzoek van rhombische kristallen . . . . .	46

## HOOFDSTUK IV. De tralieconstante van vast koolzuur.

§ 1. Inleiding . . . . .	49
§ 2. Experimenten . . . . .	51
§ 3. Toepassing van de methode van KETTMANN	57
§ 4. Berekening der intensiteiten . . . . .	65
§ 5. Discussie . . . . .	69

## HOOFDSTUK V. De uitzettingscoëfficiënt van vast koolzuur.

§ 1. Inleiding . . . . .	71
§ 2. Apparatuur . . . . .	71
§ 3. Resultaten . . . . .	73
§ 4. Discussie . . . . .	74
§ 5. Slotbeschouwingen . . . . .	75

Litteratuuropgave . . . . .	78
-----------------------------	----

---

INDEX

CONTENTS

1. Introduction

2. The first part of the work

3. The second part of the work

4. The third part of the work

5. The fourth part of the work

6. The fifth part of the work

7. The sixth part of the work

8. The seventh part of the work

9. The eighth part of the work

10. The ninth part of the work

11. The tenth part of the work

12. The eleventh part of the work

13. The twelfth part of the work

14. The thirteenth part of the work

15. The fourteenth part of the work

16. The fifteenth part of the work

17. The sixteenth part of the work

18. The seventeenth part of the work

19. The eighteenth part of the work

20. The nineteenth part of the work

21. The twentieth part of the work

22. The twenty-first part of the work

23. The twenty-second part of the work

24. The twenty-third part of the work

25. The twenty-fourth part of the work

26. The twenty-fifth part of the work

27. The twenty-sixth part of the work

28. The twenty-seventh part of the work

29. The twenty-eighth part of the work

30. The twenty-ninth part of the work

31. The thirtieth part of the work

32. The thirty-first part of the work

33. The thirty-second part of the work

34. The thirty-third part of the work

35. The thirty-fourth part of the work

36. The thirty-fifth part of the work

37. The thirty-sixth part of the work

38. The thirty-seventh part of the work

39. The thirty-eighth part of the work

40. The thirty-ninth part of the work

41. The fortieth part of the work

42. The forty-first part of the work

43. The forty-second part of the work

44. The forty-third part of the work

45. The forty-fourth part of the work

46. The forty-fifth part of the work

47. The forty-sixth part of the work

48. The forty-seventh part of the work

49. The forty-eighth part of the work

50. The forty-ninth part of the work

51. The fiftieth part of the work

## HOOFDSTUK I.

### Methode van onderzoek.

#### § 1. *Opstelling.*

Voor het onderzoek van gekristalliseerde gassen met behulp van röntgenstralen zijn we, zoolang de methoden tot het verkrijgen van éénkristallen ervan van voldoende grootte nog niet nader zijn uitgewerkt, vrijwel uitsluitend aangewezen op de methoden, waarbij een poedervormig preparaat met monochromatisch röntgenlicht bestraald wordt.

Wij hadden daarom voor ons onderzoek de keuze tusschen de methode van DEBIJE—SCHERRER<sup>1)</sup> \*) en de methode van SEEMANN—BOHLIN<sup>2)</sup>. Dat we de eerste gekozen hebben, wil niet zeggen dat de tweede minder geschikt is; we zullen integendeel nog zien, dat in sommige opzichten de methode SEEMANN—BOHLIN voordeelen heeft.

De bijzonderheden onzer opstelling worden in Hoofdstuk II behandeld; de opstelling week slechts in kleine onderdeelen van de normale af, bij welke een monochromatische röntgenbundel op een preparaat valt, dat zich in de as van een cilindrische kamera bevindt, en de gereflecteerde straling op een cilindrische film opgevangen wordt. De röntgenstralen worden door de roostervlakken  $d$  afgebogen over een hoek  $2\theta$ ; hiervoor geldt de bekende relatie van BRAGG:

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$

Het preparaat wordt vervaardigd door het te onderzoeken gas te laten kristalliseeren op een staafje, dat op lage temperatuur is, volgens de methode van DE SMEDT en KEESOM<sup>3)</sup>.

#### § 2. *Ijking der kamera.*

Indien we met een goed gecentreerd, oneindig dun, preparaat

---

\*) De getallen verwijzen naar de literatuuropgave achterin.

te doen hadden, zouden de reflectiehoeken onmiddellijk uit de afstanden van de interferentielijnen op de film berekend kunnen worden. In de practijk moeten er om verschillende redenen correcties worden aangebracht. Deze worden veroorzaakt door de volgende onvolkomenheden in de opstelling:

- a. De dikte van het preparaat.
- b. Het niet volkomen gecentreerd zijn van het preparaat.
- c. De absorptie van de straling in het preparaat.
- d. De dikte van de film en het zwarte papier, waarin de film verpakt is; met de helft hiervan moet de straal van de kamera gecorrigeerd worden.
- e. Het krimpen van de film tijdens het ontwikkelen en het drogen.

Vele onderzoekers brengen voor deze fouten correcties aan; wij komen hierop nog terug. Een groot deel van de moeilijkheden kunnen we echter vermijden door de kamera te calibreeren, d. w. z. door het maken van een opname van een stof, waarvan de kristalstructuur bekend is<sup>4</sup>). Voor dit doel werd te Leiden lange tijd van koolzuur gebruik gemaakt. De afstanden van de interferentielijnen op zulk een calibratiefilm werden op grafisch papier uitgezet tegen de bijbehorende netvlakafstanden. Op deze grafiek konden dan de netvlakafstanden van de onbekende stof direct afgelezen worden met een nauwkeurigheid van  $\pm 1\%$ .

Niet alle fouten echter worden door deze manier van werken opgeheven. Zoo kan een groot verschil in dichtheid en atoomnummer tusschen het calibratiegas en het onbekende gas belangrijke fouten te weeg brengen, wegens de verschillende indringingsdiepte van de röntgenstralen in het preparaat. Ook het krimpen van de film wordt hiermee niet geëlimineerd. Nog beter is het daarom, het te onderzoeken gas te mengen met het calibratiegas. Wij gelooven dat tegen deze methode in den regel geen bezwaren kunnen worden ingebracht<sup>\*</sup>). Natuurlijk moet men erop bedacht zijn, dat de beide gassen een mengkristal kunnen vormen; dit is gemakkelijk te controleeren door beide gassen afzonderlijk op te nemen. Is dit het geval, dan kunnen we de methode in dier voege wijzigen.

<sup>\*</sup>) KOLKMEYER en MOESVELD<sup>5</sup>) beschrijven echter een geval, waarbij door deze wijze van werken fouten optreden.



$b$  breedte 1<sup>e</sup> spleet  
 $R$  straal der kamera  
 $\delta_1$  verbredening van de lijn

Uit de figuur volgt dan onmiddellijk:

$$\delta_1 = \frac{R \cdot b}{A_1} \dots \dots \dots (1)$$

$\beta$ . *Verbreeding door de hoogte van het preparaat.*

Hiervoor leidt KURDJUMOF de volgende formule af:

$$\delta_2 = \frac{1}{l^2 \sin 2\theta} \{ a a_1 m^2 + (a k_1 + k a_1) m n + k k_1 n^2 \} \dots (2)$$

waarin

$a$  de afstand van de 1<sup>e</sup> spleet tot het preparaat.

$k$  „ „ „ „ 2<sup>e</sup> „ „ „ „

$l$  „ „ „ „ spleten

$2n$  de hoogte van de 1<sup>e</sup> spleet

$2m$  „ „ „ „ 2<sup>e</sup> „

$\delta_2$  de verbredening van de lijn door de hier besproken oorzaak, gemeten op de equator.

$$a_1 = 1 + \frac{a \cos 2\theta}{2R}; \quad k_1 = 1 + \frac{k \cos 2\theta}{2R}$$

Voorts geldt voor de totale energie die op het preparaat valt:

$$E = K \cdot \frac{m \cdot n}{l} \dots \dots \dots (3)$$

waarin  $K$  een constante voorstelt. Om goed te zien hoe  $\delta_2$  van  $\theta$  afhangt, kunnen we (2) beter in de volgende vorm schrijven:

$$\delta_2 = \frac{1}{l^2 \sin 2\theta} \left( \beta + \frac{\gamma}{2R} \cos 2\theta \right) \dots \dots (2a)$$

waarin  $\beta = (m + n)(am + kn)$  en  $\gamma = (am + kn)^2$ .

(2<sup>a</sup>) wordt oneindig voor  $2\theta=0^\circ$  en  $2\theta=180^\circ$ . Voor tusschenliggende waarden van  $\vartheta$  hangt het verloop van  $\beta$  en  $\gamma$  af.

$$\delta_2 = 0 \text{ voor } \cos 2\theta = -\frac{2R\beta}{\gamma} \dots \dots \dots (4)$$

$$\frac{d\delta_2}{d(2\theta)} = -\frac{1}{l^2 \sin^2 2\theta} \left( \beta \cos 2\theta + \frac{\gamma}{2R\beta} \right) \dots \dots (5)$$

$$\frac{d\delta_2}{d(2\theta)} = 0 \text{ voor } \cos 2\theta = -\frac{\gamma}{2R\beta} \dots \dots \dots (6)$$

We zien dat als (4) een oplossing heeft, deze bij (6) ontbreekt, en omgekeerd. Is  $2R\beta < \gamma$ , dan heeft (4) een oplossing; (5) is dan altijd negatief, d. w. z.  $\delta_2$  daalt monotoom van  $+\infty$  naar  $-\infty$ . Wanneer  $2R\beta > \gamma$  is, dan heeft (4) geen oplossing, (6) wel; de kromme van  $\delta_2$  verloopt dan van  $+\infty$  naar  $+\infty$  en heeft een positief minimum. Natuurlijk is voor ons alleen de absolute waarde van  $\delta_2$  van belang; uit het bovenstaande volgt dat het 2<sup>e</sup> geval iets gunstiger is dan het eerste. In het eerste geval wordt  $\delta_2$  wel is waar nul, maar om dit nulpunt wordt hij spoedig tamelijk groot, daar de afgeleide niet nul is; in het tweede geval is er echter een zeer vlak minimum.

Dit minimum kan nul worden als tegelijkertijd aan (4) en aan (6) voldaan wordt, dus voor  $2R\beta = \gamma$ , dus  $2\theta = 180^\circ$ . Dit is een bijzonder geval, omdat alleen hier  $\delta_2$  bij  $2\theta = 180^\circ$  niet oneindig wordt. Hier geldt dus

$$\delta_2 = \frac{(am + kn)^2}{l^2} \cdot \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin 2\theta} \dots \dots \dots (2b)$$

Indien men speciaal interferenties bij zeer groote afbuigingshoeken wil waarnemen, is dit verloop van  $\delta_2$  zeer gunstig; natuurlijk is hier de breedte van de lijnen bij kleine afbuigingshoeken niet een minimum. Voor een bepaalde intensiteit, dus voor  $m \cdot n = C_1$  zijn nu  $m$  en  $n$  bepaald, nl.:

$$n = \sqrt{C_1 \cdot \frac{a-2R}{2R-k}} \quad m = \sqrt{C_1 \cdot \frac{2R-k}{a-2R}}$$

en

$$\delta_2 = \frac{2RC_1}{(2R-k)(a-2R)} \cdot \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin 2\theta} \dots \dots \dots (2c)$$

KURDJUMOF lost nog het volgende probleem op: Gegeven een bepaalde  $\delta_2$  bij  $\theta_1$ ,  $a$ ,  $k$ ,  $R$  vast; hoe moeten we  $m$  en  $n$  kiezen, opdat de intensiteit, dus  $E$ , zoo groot mogelijk wordt. Wanneer men dit vraagstuk oplost voor afbuigingshoeken ( $2\theta_1$ ) tusschen  $50^\circ$  en  $90^\circ$ , doet zich het bezwaar voor, dat men de breedte der lijnen bij kleine afbuigingshoeken sterk vergroot, zonder dat de winst in het middengebied, waar de lijnen toch reeds smal zijn (zie de voorbeelden), zeer belangrijk is. Overigens luidt in de practijk het vraagstuk vaak anders. Daar is meestal gegeven, dat men in een bepaalde tijd een goede opname wil kunnen maken, terwijl gevraagd wordt, hoe  $m$  en  $n$  gekozen moeten worden, opdat de lijnen zoo smal mogelijk zijn. Zoo komen we tot het minimum-probleem:

$$E = K \cdot \frac{m \cdot n}{l} = \text{constant}, \quad \delta_2 = \text{minimum.}$$

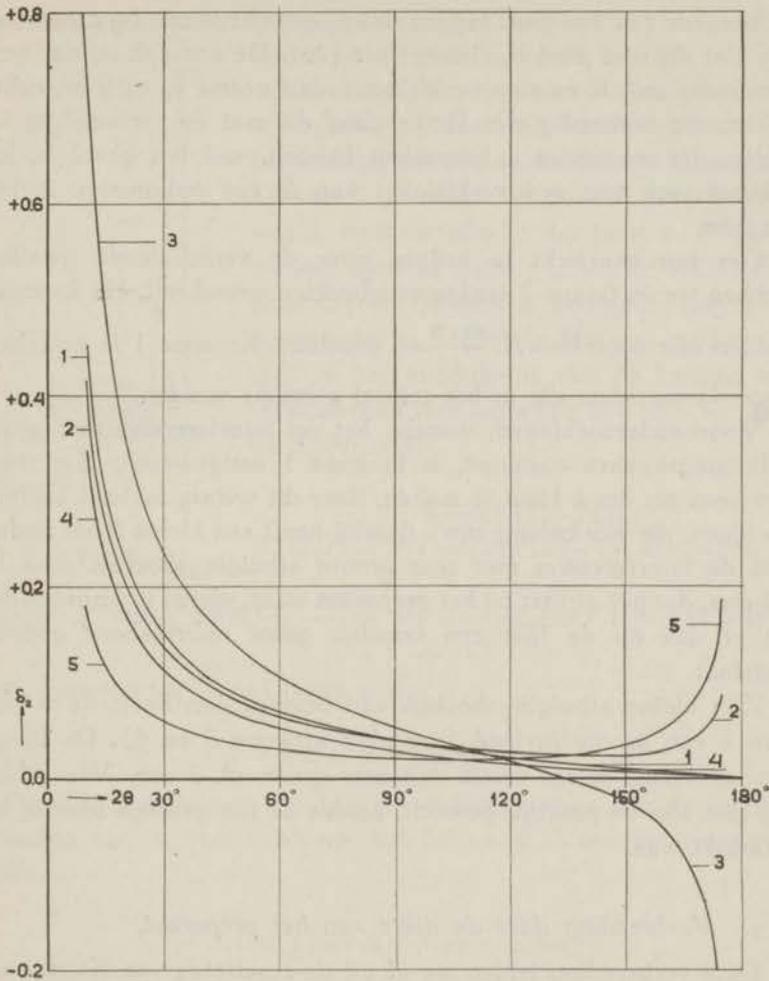
Lossen we dit op met de bekende regels van de differentiaalrekening, dan vinden we, als we weer  $m \cdot n = C_1$  stellen:

$$n = \sqrt[4]{C_1^2 \cdot \frac{aa_1}{kk_1}}; \quad m = \sqrt[4]{C_1^2 \cdot \frac{kk_1}{aa_1}} \dots (7)$$

$k_1$  kan negatief worden (voor  $2\theta > bg \cos \frac{2R\beta}{k}$ ), en dus de uitdrukking (7) imaginair. Dit komt omdat in dit gebied  $\delta_2$  nul en negatief kan worden; hiervoor heeft dus de bovenstaande berekening geen zin. Ook nu moet men oppassen, waar men de formule gebruikt; het best doet men dit bij kleine afbuigingshoeken; de lijnen in het middengebied worden hierdoor slechts weinig beïnvloed, alleen de lijnen met zeer groote afbuigingshoeken worden breeder; we hebben reeds een methode leeren kennen om deze lijnen smal te maken. (Zie vorige blz. vergl. (2b).

Uit (2c) zien we, dat  $\delta_2$  evenredig is het  $\frac{1}{2R-k}$ ; een kleine waarde van  $k$  is dus gunstig. In veel sterker mate geldt dit in het algemeene geval (zie fig. 2, kromme 5); dit is echter slecht te overzien, daar we, om te kunnen vergelijken,  $\frac{m \cdot n}{l}$  constant moeten houden.





- (1)  $R = 30$  mm,  $a = 125$  mm,  $k = 25$  mm,  $m = 0.900$  mm,  
 $n = 1.668$  mm,  $2R\beta = \gamma$ .
- (2)  $R = 30$  mm,  $a = 125$  mm,  $k = 25$  mm,  $m = 0.678$  mm,  
 $n = 2.20$  mm,  $\sigma_2$  is min. voor  $2\theta = 20^\circ$ .
- (3)  $R = 30$  mm,  $a = 125$  mm,  $k = 25$  mm,  $m = 1.5$  mm,  
 $n = 1.0$  mm.
- (4)  $R = 30$  mm,  $a = 125$  mm,  $k = 5$  mm,  $m = 1.225$  mm,  
 $n = 1.458$  mm,  $2R\beta = \gamma$ .
- (5)  $R = 30$  mm,  $a = 125$  mm,  $k = 5$  mm,  $m = 0.425$  mm,  
 $n = 3.54$  mm,  $\sigma_2$  is min. voor  $2\theta = 20^\circ$ .

Fig. 2.

Volgens (2) zou men zeggen dat  $\delta_2$  grooter wordt bij afnemende  $R$ ; dat dit niet juist is, zien we uit (2c). De oorzaak is, dat we  $k$  evenredig met  $R$  moeten verkleinen; dan neemt  $\delta_2$  toch af, echter zeker niet evenredig met  $R^{-1}$ ; daar dit met de verbreding der lijnen, die we onder  $a$  besproken hebben, wel het geval is, kan relatief toch van een verkleining van  $R$  een ongunstige invloed uitgaan.

Om een overzicht te krijgen over de verschillende gevallen, hebben we in figuur 2 eenige voorbeelden geteekend. De krommen gelden alle voor  $E = K \cdot \frac{m \cdot n}{l} = \text{constant}$ . Kromme 1 is geteekend voor de waarden, die in het toestel gebruikt werden.

Voor onderzoekingen, waarbij het op interferenties met groote afbuigingshoeken aankomt, is kromme 1 aangewezen. Hier heeft het geen zin om  $k$  klein te maken, daar dit weinig invloed heeft op de lijnen, die van belang zijn; daarbij heeft een kleine  $k$  het nadeel, dat de interferenties met zeer groote afbuigingshoeken door het scherm, dat het dichtst bij het preparaat staat, wordt tegengehouden, en er dus op de film een tamelijk groot onbruikbaar gedeelte ontstaat.

Zijn kleine afbuigingshoeken van belang, dan heeft de waarde van  $k$  een groote invloed (vergelijk kromme 3 en 4). De hoogte van de eerste spleet wordt dan zeer groot, nl. 7 mm. We hebben dit niet aan de practijk getoetst, omdat de röntgenbuis hiertoe niet geschikt was.

#### *$\gamma$ . Verbreding door de dikte van het preparaat.*

Deze verbreding leiden we af uit de resultaten van KURDJUMOF en NISHIYAMA. We geven ook hun berekening volledig, omdat daarbij een punt voor den dag komt, dat, daar het bij de berekening van de correcties vaak over het hoofd gezien wordt, blijkbaar niet algemeen bekend is.

We nemen aan, dat het preparaat de straling volkomen absorbeert, zoodat alleen de buitenzijde straalt (zie fig. 3). We gaan na, op welke wijze de verschillende punten van de omtrek aan de reflectie deelnemen; deze reflecteerende punten liggen op het stuk  $AB$ , waarbij  $A$  het raakpunt is van de straal uit de primaire

bundel, die aan het preparaat raakt,  $B$  het raakpunt van de analoge straal uit de gereflecteerde bundel.

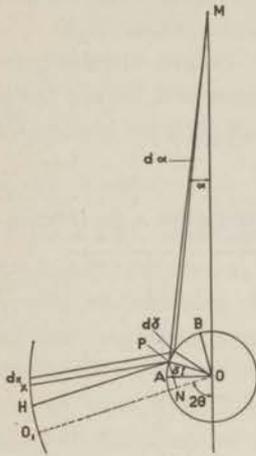


Fig. 3.

Voorloopig bezien we alleen het geval, dat er op het preparaat een bundel valt, die uit het midden van het eerste scherm divergeert. De straal, die door het punt  $P$  gereflecteerd wordt, treft de film in het punt  $x$ .  $P$  geven we aan door de hoek  $\gamma$ ,  $\angle \gamma = \angle AOP$ . Het punt  $O_1$  op de film is het punt waarin de gereflecteerde bundel de film zou treffen, indien in het middelpunt van de kamera een reflecteërend vlak aanwezig zou zijn. Volgens de figuur is nu

$$x = O_1H + Hx.$$

$$O_1H = PN = r \cos(2\theta - \gamma); Hx = Ra,$$

waarin  $\angle \alpha = \angle PMO = \frac{r \cos \gamma}{a}$ , als  $a = MO$  en  $r =$  straal prepara-

raat. Noemen we  $\frac{R}{a} = C$ , dan is dus:

$$x = r \{ \cos(2\theta - \gamma) + C \cos \gamma \} \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Om de breedte van de lijn te vinden, zoeken we de uiterste waarden van  $x$ . Het minimum ligt bij  $\gamma = 0$ . Voor het maximum geldt:

$$\frac{dx}{d\gamma} = 0 = r \{ \sin(2\theta - \gamma) - C \sin \gamma \},$$

en het reflecteërend punt in het maximum wordt bepaald door  $\gamma_1$  waarbij:

$$\operatorname{tg} \gamma_1 = \frac{\sin 2\theta}{C + \cos 2\theta}.$$

Nu moeten we nog de intensiteitsverdeling in de lijn beschouwen. De, door het vlakteelement  $d\gamma$  gereflecteerde, straling treft op de film het stuk  $dx$ . De intensiteit is dus evenredig met  $\frac{d\gamma}{dx}$ . Voorts

is ze evenredig met de helderheid van dat element, dus met  $\frac{da}{d\gamma}$ .

Voor de intensiteit vinden we dus:

$$J = A \left| \frac{da}{dx} \right| = A_1 \left| \frac{\sin \gamma}{\sin(2\theta - \gamma) - C \sin \gamma} \right| \dots (9)$$

We kunnen nu een kromme teekenen, die voor elke  $x$  de intensi-

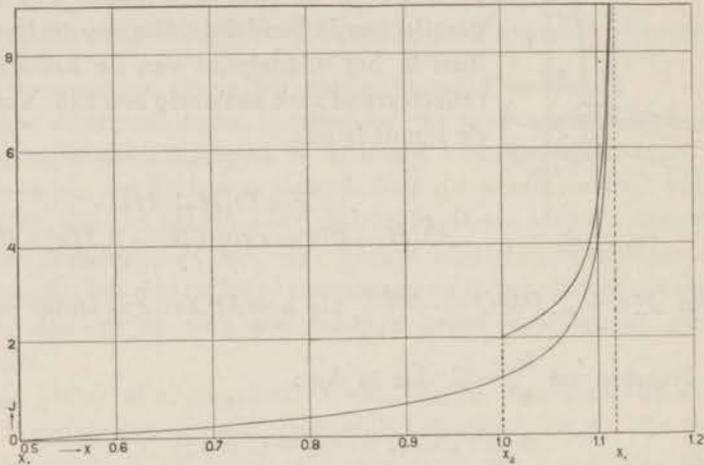


Fig. 4.

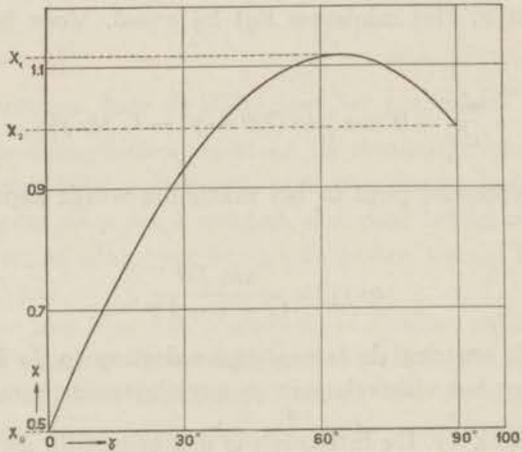


Fig. 5.

teit weergeeft (fig. 4); ter verduidelijking geven we tevens de  $x$ -,  $\gamma$ -kromme (fig. 5). Uit deze laatste zien we, dat bij toenemende  $\gamma$ ,  $x$  eerst toeneemt, daarna weer afneemt; de straling van twee verschillende punten van het preparaat treffen dus de film op de zelfde plaats. Hiermee wordt ook figuur 4 duidelijk. De intensiteit is nul tot de waarde  $x_0$  ( $\gamma=0$ ), neemt dan toe en wordt oneindig

bij  $x_1$ , waar  $tg \gamma_1 = \frac{\sin 2\theta}{C + \cos 2\theta}$ , en daalt dan weer tot het punt

$x_2$  ( $\gamma=2\theta$ ), waar de kromme eindigt. We zien, dat de grootste intensiteit tusschen  $x_1$  en  $x_2$  ligt, en tevens, dat we daar straling van verschillende deelen van het preparaat krijgen \*). De lijn op de film zal dus begrensd zijn door de punten  $x_1$  en  $x_2$ . In de literatuur wordt het maximum in de  $x$ ,  $\gamma$ -kromme en het sommeren der intensiteiten vaak over het hoofd gezien; hieruit vloeit voort, dat men dan het zwaartepunt van de lijn op de verkeerde plaats neemt, n.l. in het eerste geval in het midden van  $x_0 x_2$  (BUSSE, BRADLEY en JAY<sup>8</sup>), LIHL<sup>9</sup>), in het tweede geval in het midden van  $x_0 x_1$ . In werkelijkheid echter ligt het zwaartepunt midden tusschen  $x_1$  en  $x_2$ . Hieruit ziet men reeds, dat het toepassen van theoretische correcties een gevaarlijke onderneming is.

Uit het bovenstaande volgt, dat de breedte van de lijn gegeven is door het stuk  $x_1 - x_2 = \delta_3$ . Hiervoor kunnen we schrijven: \*\*)

$$\delta_3 = r (\sqrt{1 + 2C \cos 2\theta + C^2} - 1 - C \cos 2\theta) \quad (10)$$

Om te zien hoe  $\delta_3$  van  $\theta$  afhangt, berekenen we de afgeleide:

$$\frac{d\delta_3}{d(2\theta)} = -rC \sin 2\theta \left( \frac{1}{\sqrt{1 + 2C \cos 2\theta + C^2}} + 1 \right) \quad (11)$$

De extreme waarde ligt bij de hoek  $2\theta_1$ , waarbij  $\cos 2\theta_1 = -C/2$ ; dit is een zeer vlak maximum. In het maximum is de waarde van  $\delta_3$

$$\delta_3 = \frac{C^2}{2} \cdot r \quad (10a)$$

$\delta_3$  wordt nul voor  $2\theta=0^\circ$  en  $2\theta=180^\circ$ .

\*) Uit het feit, dat de berekende intensiteit oneindig wordt in  $x_1$ , mogen we niet afleiden, dat dit in werkelijkheid ook het geval is. Immers, we hebben een puntvormige stralenbron beschouwd, waarin de oppervlaktehelderheid oneindig is; daardoor krijgen we ook een oneindige intensiteit op de film.

\*\*\*) Bijna dezelfde formules werden reeds afgeleid door BIJL en KOLKMEYER<sup>7</sup>).

Van de dimensies van het focus van de röntgenbuis en de eerste spleet hangt het af, of we voor  $a$  de afstand van het focus tot het preparaat, of de afstand van de eerste spleet tot het preparaat moeten aannemen. Bij een economische opstelling, waarbij het geheele focus gebruikt wordt, zal het eerste het geval zijn.

We willen nu nog de relatieve invloed van de verschillende verbreedingen onderzoeken. In een zeer gunstig geval bevinden we ons, wanneer we over een röntgenbuis met lijnfocus beschikken, waarbij het focus evenwijdig aan het preparaat staat, en de straling onder een hoek van  $10^\circ$  van de antikathode wordt afgenomen. Voor  $R = 30$  mm,  $a_1 = 150$  mm en  $b = 0.2$  mm wordt dan volgens formule (1)  $\delta_1 = 0.04$  mm. Nemen we verder voor de straal van het preparaat  $0.5$  mm, dan wordt  $\delta_3 = 0.01$  mm, dus van dezelfde grootte-orde. In dit geval is het noodzakelijk om  $m$  en  $n$  goed te kiezen, omdat anders  $\delta_2$  gaat overheerschen (vergelijk figuur 2).

Hebben we geen lijnfocus, dan wordt  $b$  ongeveer 1 mm, en  $\delta_1 = 0.2$  mm. Uit figuur 2 zien we, dat de waarde van  $\delta_2$  dan veel minder belangrijk is; ook het preparaat kan dan veel dikker worden.

Dit alles geldt voor een sterk absorberend preparaat. Bij lichte stoffen bestaat de mogelijkheid, dat  $\delta_3$  veel grooter wordt dan  $\delta_1$  en  $\delta_2$ . Bij onze opnamen was dit niet het geval; dit wordt veroorzaakt door het feit, dat het gas wordt gecondenseerd op een metalen staafje, waardoor een groot gedeelte van het gas niet aan de reflectie kan deelnemen, omdat de straling door het staafje afgeschermd wordt; dit is niet goed te berekenen, omdat men dan de absorptie in rekening moet brengen, waarbij onoplosbare integralen voorkomen. De breedte van de lijnen was ongeveer 0.2 mm; dit is te verklaren uit het feit, dat onze röntgenbuis een rond focus heeft.

#### § 4. *Eenige gevolgtrekkingen uit het voorgaande.*

Uit de berekeningen volgt onmiddellijk de correctie op de lijnsafstanden voor de dikte van het preparaat. Als we aannemen dat het zwaartepunt van de lijn midden tusschen  $x_1$  en  $x_2$  ligt, volgt voor deze correctie:

$$\Delta = \frac{1}{2} r (1 + C \cos 2\theta + \sqrt{1 + 2C \cos 2\theta + C^2})$$

Dit is afgeleid voor het geval, dat de bundel divergeert van uit het midden van de eerste spleet. Laten we dit punt over de spleet

loopen, dan is de verbredening die we hierdoor krijgen naar beide zijden gelijk, zoodat het zwaartepunt op zijn plaats blijft. Op de zelfde wijze kunnen we uit de formules onder 3.  $\beta$  de correctie afleiden voor de hoogte van het bestraalde gedeelte van het preparaat.

De correctie, die we hier hebben afgeleid, nadert niet tot nul als  $2\theta$  tot  $180^\circ$  nadert, in tegenstelling met de resultaten van BRADLEY en JAY; zij wordt:

$$\text{Lim. } \Delta = r(1 - C).$$

Als  $C=1$  wordt dus de correctie nul, wat we ook onmiddellijk inzien. Voor  $C=1/2$  (normaal geval) wordt  $\Delta = 1/2 r$ ; de correctie op de afstand van twee corresponderende lijnen aan weerszijden van de film is dan  $r$ . Voor  $C=0$  mogen we de formules niet toepassen, omdat ze afgeleid zijn voor een divergente bundel. Deze feiten zullen we noodig hebben bij de bespreking van de extrapolatiemethode.

We willen nog op een verschijnsel wijzen, dat door de voorgaande beschouwingen verklaard kan worden. We hebben reeds gezien, dat de hoofdintensiteit van een lijn geleverd wordt door die punten, waarvoor  $\gamma$  bijna gelijk is aan  $2\theta$ . Voor kleine afbuigingshoeken komen dus de stralen, die op de linkerzijde van de film vallen, ook van de linkerzijde van het preparaat; voor groote afbuigingshoeken komen ze echter van het rechterdeel. We bekijken dit nu ook nog voor het geval dat een gas is gecondenseerd op een metalen staafje. Dan absorbeert het gas de straling zeer weinig, en het gedeelte van het preparaat, dat tot de reflectie bijdraagt, zal nu door het metalen staafje begrensd worden. Ook nu zal het preparaat voornamelijk op de boven beschreven wijze stralen. Echter is het stralende gedeelte niet meer beperkt tot het stuk  $AB$  (fig. 3). Het punt waar  $\gamma$  nul is, zal geen minimum voor  $x$  geven, maar ook punten met negatieve  $\gamma$  zullen tot de intensiteit bijdragen. Nu is direct in te zien, dat er ook in dit geval een extreme waarde van  $x$  zal kunnen ontstaan; hier zal dan weer de intensiteit oneindig worden en zullen stralen, die van verschillende deelen van het preparaat komen, op de zelfde plaats de film snijden; m.a.w. er zal daar ook een lijn ontstaan. Dit verschijnsel is bij kleine afbuigingshoeken reeds door DE SMEDT en KEESOM<sup>3)</sup> signaleerd en

door MÖLLER en REIS<sup>10)</sup> berekend; het zijn de z.g. parasitaire lijnen. Hetzelfde blijkt nu ook bij groote afbuigingshoeken te bestaan. Het merkwaardige is hier alleen, dat de goede lijn op de linkerzijde van de film van de rechterzijde van het preparaat komt, en de parasitaire lijn van de linkerzijde (zie fig. 6). We krijgen dus bij groote afbuigingshoeken een splitsing van de lijnen; daar

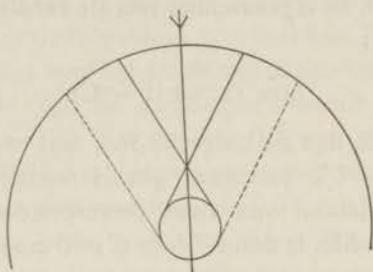


Fig. 6

er reeds een splitsing door de  $a_1$ - en  $a_2$ -reflecties is, geeft één kristalvlak aanleiding tot vier lijnen. Wij verkeerden in het ongunstige geval, dat de parasitaire splitsing even groot was als die van de  $a_1$  en  $a_2$ -reflectie; daardoor zijn op onze films enkele lijnen met groote afbuigingshoek in drieën gesplitst, wat in het begin tot verwarring aanleiding gaf.

Dat de hier gegeven verklaring van het verschijnsel juist is, hebben we experimenteel kunnen bewijzen. We hebben een film gemaakt, waarbij slechts één zijde van het preparaat belicht werd; dit was dus een halvescherm-opname, waarbij we echter het halvescherm niet dicht bij het preparaat konden plaatsen, wegens het kruisen der gereflecteerde bundels. Op de zijde van de film, die overeenstemde met de belichte zijde van het preparaat, stonden lijnen met een afbuigingshoek, kleiner dan  $90^\circ$ ; op de andere zijde die met een afbuigingshoek, grooter dan  $90^\circ$ . Bovendien stonden op de eerste zijde bij de groote afbuigingshoeken de veel minder scherpe parasitaire lijnen.

Er staan twee wegen open om dit verschijnsel te bestrijden.

1. Men maakt de preparaatdikte zoo gering, dat de parasitaire lijnen door het staafje worden afgeschermd. Bij lichte stoffen, dus bij de meeste gekristalliseerde gassen, is dit niet goed mogelijk.



omdat dan de intensiteit te gering wordt. We willen nog opmerken, dat halfschermopnamen voor de identificatie van lijnen zeer bruikbaar zijn; voor precisieingen zijn ze echter geheel ongeschikt.

2. Men gebruikt niet de methode DEBIJE-SCHERRER, maar de methode SEEMANN-BOHLIN<sup>11)</sup>. Zooals bekend, wordt bij deze methode het preparaat op de wand van de kamera aangebracht, waardoor automatisch de stralen van de verschillende deelen van het preparaat naar één punt van de film gefocuseerd worden. Het boven beschreven verschijnsel kan dan niet optreden, tenminste als het preparaat grooter is dan de röntgenbundel. Om groote nauwkeurigheid te bereiken moet men in dit geval het preparaat recht tegenover de spleet plaatsen, waardoor men op beide zijden van de film lijnen krijgt; de uitmeting is dan veel zekerder dan wanneer men maar aan één zijde lijnen heeft en van een ijkpunt gebruik maakt. Daar bij deze methode de intensiteit ook veel grooter is, dan bij de methode DEBIJE-SCHERRER, terwijl bij gelijke diameter der kamera de lijnen verder uiteenvallen, is deze methode voor dit onderzoek zeer aan te bevelen.

We willen nog de bezwaren bespreken, die er bestaan tegen het toepassen van berekende correcties.

a. Het is zeer bezwaarlijk een correctie aan te brengen voor het krimpen van de film. Het krimpen hangt sterk af van de wijze van bewaren van de films, het tijdsverloop tusschen de ontwikkeling en de uitmeting, en de atmosferische toestand. Wij hebben nog krimp kunnen vaststellen bij films, die maanden gelegen hadden. Dat de correctie echter wel mogelijk is, hebben KOLKMEYER en MOESVELD<sup>5)</sup> aangetoond bij hun precisieingen aan NaCl.

b. De correctie voor de dikte van het preparaat is slecht bekend, omdat de invloed van de absorptie van de straling in het preparaat moeilijk te berekenen is. Zeker is dit het geval bij het onderzoek van gecondenseerde gassen, zooals blijkt uit het volgende. De halfwaardedikte van koolzuur voor koperstraling is 0.12 mm, voor chroomstraling 0.045 mm. Toch zijn de reflecties van het staafje, waarop het gas gecondenseerd wordt, zeer sterk, zelfs bij een dikte van de kristallaag van 0.5 mm. We zien hieruit, dat het koolzuur niet een vaste kristallaag om het staafje vormt, maar een soort losse sneeuw. In dit geval is de absorptie in het geheel niet te berekenen.

We zullen nu een methode bespreken, waarbij al deze bezwaren niet optreden.

§ 5. *Extrapolatiemethode van KETTMANN.*

We bespreken nu een andere methode om films te berekenen, nl. de extrapolatiemethode van KETTMANN<sup>12</sup>). Hierbij gaan we als volgt te werk.

Voor de eenvoud nemen we aan dat we met een kubische stof te maken hebben. Indien de indiceering van de lijnen op de film bekend is, kunnen we uit elke lijn een waarde voor de tralieconstante berekenen, en wel zonder eenige correctie aan te brengen. De zoo verkregen tralieconstanten zullen niet de ware zijn. In een grafiek zetten we deze tralieconstanten uit tegen de bijbehorende lijnsafstanden of afbuigingshoeken en extrapoleren de verkregen kromme naar een afbuigingshoek van 180°. De ordinaat bij 180° is dan de juiste waarde van de tralieconstante.

*Bewijs.* Volgens de wet van BRAGG kunnen we schrijven :

$$a_0 = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\sqrt{\sum h_k^2}}{\sin \theta_k} \dots \dots \dots (12)$$

waarin  $a_0$  de tralieconstante,  $h_k$  de index van de beschouwde reflectie,  $\lambda$  de golflengte van het röntgenlicht en  $\theta_k$  de reflectiehoek beteekenen. Voor de ruwe tralieconstante, die we direct uit de lijnen berekenen, kunnen we schrijven

$$A_k = \frac{\lambda}{2} \frac{\sqrt{\sum h_k^2}}{\sin \theta'_k} \dots \dots \dots (13)$$

Stel nu  $\vartheta_k = \theta_k + \varkappa_k + e_k$ , waarin  $\varkappa_k$  de som van de systematische,  $e_k$  de som van de toevallige fouten voorstelt. Omdat we door de meetpunten een kromme trekken, worden de toevallige fouten geëlimineerd. Noem  $\bar{A}_k$  de tralieconstanten van de kromme, dus zonder de toevallige fouten. Uit (12) en (13) vinden we dan :

$$\bar{A}_k = a_0 (\cos \varkappa_k + \sin \varkappa_k \cdot \cotg \theta'_k) \dots \dots \dots (14)$$

Uit (14) volgt, wegens de kleinheid van  $\varkappa_k$

$$\bar{A}_k = a_0 (1 + \varkappa_k \cdot \cotg \theta'_k) \dots \dots \dots (14a)$$

Voor  $\theta = 90^\circ$  gaan (14) en (14a) over in

$$\text{Lim. } \bar{A}_k = a_0 \cdot \cos \kappa_{90}^\circ \dots \dots \dots (15)$$

en

$$\text{Lim. } \bar{A}_k = a_0 \dots \dots \dots (15a)$$

De fout, die we bij het extrapoleeren maken is dus gelijk aan  $a_0 - a_0 \cos \kappa_{90}^\circ$ ; het volgende staatje geeft ons een kijk op de grootte van deze fout.

$1 - \cos \kappa_{90}^\circ$	$\pm \kappa_{90}^\circ$
1 0/0	8.1°
1 0/00	2.2°
0.1 0/00	0.6°
0.01 0/00	0.1°

We grijpen nu terug naar de resultaten, die we in § 4 verkregen hebben. Daar zagen we, dat de correctie voor een reflectiehoek van  $90^\circ$  een waarde heeft van:

$$\Delta = 2r(1 - C).$$

In ons geval is  $C = 0.2$  en  $2r = 1.7$  mm; voor  $\kappa_{90}^\circ$  vinden we dan  $40'$  en voor de fout  $0.1$  0/00; voor de meeste metingen is dit te verwaarloozen.

BRADLEY en JAY<sup>8)</sup> extrapoleeren ook de tralieconstanten, zij doen dit echter in afhankelijkheid van  $\cos^2 \theta$ ; dit gebeurt wegens het feit dat, volgens een formule die zij afleiden, de correctie voor de dikte en de excentriciteit van het preparaat afneemt met  $\cos^2 \theta$ ; men kan dan met een rechte lijn extrapoleeren, wat deze bewerking veel zekerder maakt.

Wij hebben dit door onze proeven niet kunnen bevestigen. Als wij de tralieconstanten uitzetten tegen de afbuigingshoeken is de kromme vrijwel recht vanaf  $\theta = 65^\circ$ . Vermoedelijk komt dat door het feit, dat BRADLEY en JAY niet de intensiteitsverdeling in de lijn in rekening gebracht hebben. Wij hebben daarom steeds volgens de afbuigingshoeken geëxtrapoleerd.

De correcties voor de andere fouten, die nog kunnen voorkomen, naderen alle tot nul. Voor een excentrisch preparaat is dit zonder meer in te zien. Indien we de film zoo in de kamera leggen, dat

de primaire bundel door het midden van de film in de kamera treedt, is dit ook het geval met fouten door een verkeerde diameter van de kamera (door de dikte van de film en het zwarte papier) en het krimpen van de film; immers dan naderen de lijnsafstanden tot nul als de reflectiehoek tot  $90^\circ$  nadert. Ligt de film normaal in de kamera, dan naderen deze fouten niet tot nul, en kan een verkeerde uitkomst het gevolg zijn. We hebben dit experimenteel kunnen verifiëren.

Zooals we in hoofdstuk IV zullen zien, hebben we deze methode op verschillende manieren getoetst; het resultaat was, dat zij, voor de bij ons eventueel mogelijke fouten, en bij de beschouwde nauwkeurigheid, geheel voldoet.

Bij deze methode worden alleen de lijnen gebruikt, waarvoor de nauwkeurigheid van het uitmeten het grootst is; deze nauwkeurigheid neemt toe met de tangens van de reflectiehoek, wat we onmiddellijk inzien door differentiatie van de relatie van BRAGG:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d},$$

waaruit volgt

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta l}{4R \cdot \operatorname{tg} \theta}$$

waarin  $l$  de afstand van corresponderende lijnen aan weerszijden van de film beteekent. Niet alle auteurs zijn het met deze wijze van werken eens; KOLKMEYER en MOESVELD b.v. prefereren het, ook de overige lijnen te gebruiken, al zijn die iets onzekerder in resultaat.

Als bezwaar tegen het gebruik van lijnen met groote afbuigingshoek wordt vaak aangevoerd, dat de grootere meetnauwkeurigheid door de grootere breedte der lijnen opgeheven wordt. De oorzaak hiervan zal meestal liggen in een verkeerde opname-techniek, wat onmiddellijk uit de beschouwingen van § 3 volgt. Bij ons was de breedte van de lijnen juist bij de groote afbuigingshoeken zeer gering ( $\pm 0.2$  mm). Alleen in het gebied, waar de  $a_1$ - en  $a_2$ -reflecties juist niet gescheiden waren, trad een verbreding op, waartegen principieel niets te doen is.

Een beperkende voorwaarde is het volgende: Het is zeer wenschelijk te beschikken over enkele reflecties met zeer groote

reflectiehoek, liefst één boven  $80^\circ$ . In veel gevallen is dit door een geschikte keuze van de golflengte van het röntgenlicht te bereiken; evenwel is de keuze niet groot; zoo is voor het onderzoek van koolzuur alleen koperstraling geschikt en geen andere; daar koperstraling door koolzuur vrij slecht gereflecteerd wordt, vordert dit tamelijk lange belichtingstijden. Ook wordt het direct veel lastiger bij niet-kubische stoffen<sup>13)</sup>. In theorie is het dan mogelijk, om ter bepaling van de lengte van een ribbe alleen de reflecties te gebruiken, die op deze ribbe betrekking hebben; echter zullen de reflecties van deze vlakken meestal zoo ver uitéén liggen, dat de toepassing van de methode illusoir wordt.

In die gevallen is men gedwongen om volgens één der andere methoden te werk te gaan, bv. door menging met een stof met een bekende structuur; ter verhooging van de nauwkeurigheid kan men toch voornamelijk de reflecties met groote afbuigingshoek gebruiken. De methode van KETTMANN kan dan dienen om ons zulk een stof te verschaffen.

## HOOFDSTUK II.

### Apparatuur.

#### § 1. Kamera.

De kamera, die we voor ons onderzoek gebruikt hebben, was een vacuümkamera met een straal van 30.13 mm. Eenige bijzondere maatregelen waren noodzakelijk om haar geschikt te doen zijn voor het onderzoek van gecondenseerde gassen bij lage temperaturen (zie fig. 7).

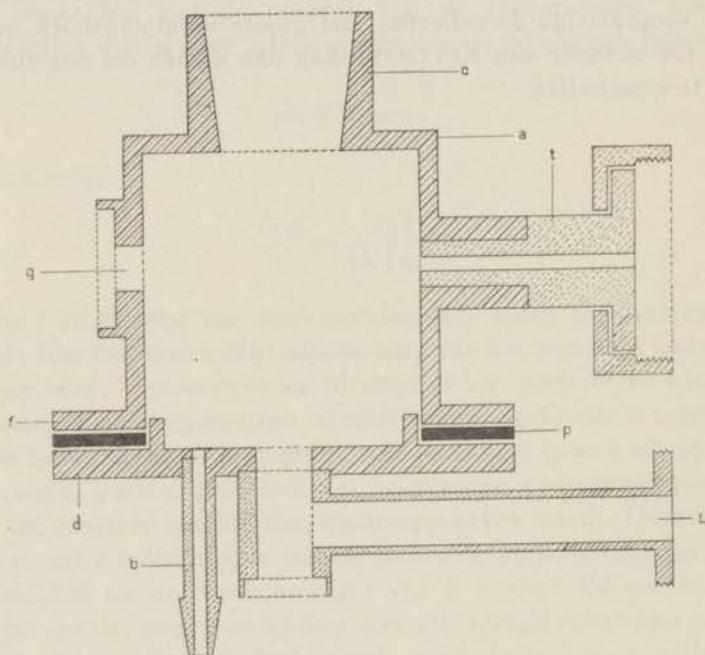


Fig. 7

De kamera bestaat uit een ijzeren cylinder (*a*), die aan de onderzijde open is en daar in een flens (*f*) eindigt. Hierop past een deksel (*d*), dat er met klemmen tegenaan gedrukt wordt, met

rubberpakking (*p*) ertusschen. In de bovenzijde zit een gat, dat naar buiten conisch verloopt (*c*) en waarin de conus van de later te beschrijven kryostaat past; met ramsay-vet ertusschen vormen deze conussen een vacuumdichte afsluiting. Aan de zijde waar de röntgenstralen de kamera binnentreden zit een tuit (*t*) met een flens met moer, om de kamera aan de röntgenbuis te bevestigen; in de tuit zitten de diafragma's om de röntgenbundel te begrenzen. In de tegenovergestelde zijde van de kamera zit een gat (*g*), om de röntgenstralen naar buiten te laten treden; in dit gat is een glaasje gekit, waardoor preparaat en straling waargenomen kunnen worden. De pompleiding (*l*) mondt uit in het deksel; hierin zit tevens een gat, afgesloten met een glaasje, om het preparaat te belichten, en een buisje (*b*) om het te onderzoeken gas toe te laten.

Voor het goed verlopen van de experimenten is een hoog vacuum in de kamera van het grootste belang. Het is niet alleen noodig dat de druk zeer laag is, maar ook mogen er zich geen stoffen met een hooge dampspanning in bevinden, daar deze dan tijdens de belichting op het preparaat neerslaan. In het begin werd hiervan tamelijk veel last ondervonden; het was soms noodig om vier dagen te pompen, om deze stoffen te verwijderen. Daarom werd tenslotte een zeer wijde pompleiding geconstrueerd, met een vochtvanger zoo dicht mogelijk bij de kamera; de pompduur werd hierdoor belangrijk verkort.

Van veel belang is de wijze van toelaten van het gas voor het verkrijgen van een goed preparaat. Men ziet een schema van de opstelling in fig. 8. De verbindingsbuizen van de voorraadbol met de kamera worden tegelijk met de kamera leeggepompt. Het toelaten van gas verloopt als volgt. Eerst wordt de kraan tusschen de kamera en de pompleiding gesloten. Dan wordt kraan (1) naar de kamera gesloten en een weinig gas door kraan (2) uit de voorraadbol in het buizensysteem (3) gelaten; de druk in deze buizen is afleesbaar op de verklikker (4). De kraan (1) wordt dan snel geopend, waardoor het gas op het koude staafje in de kamera condenseert. Dit wordt zoo lang herhaald, tot het preparaat de gewenschte dikte heeft bereikt. De grootte van de kristallen, die men op deze wijze krijgt, hangt sterk af van de snelheid, waarmee het gas wordt toegelaten. Men krijgt kleine kristallen wanneer men weinig gas zeer snel toelaat, groote, wanneer men veel gas langzaam

toelaat. Bovendien vormen zich bij het ééne gas veel gemakkelijker kleine kristallen dan bij het andere. Het is echter steeds te bereiken,

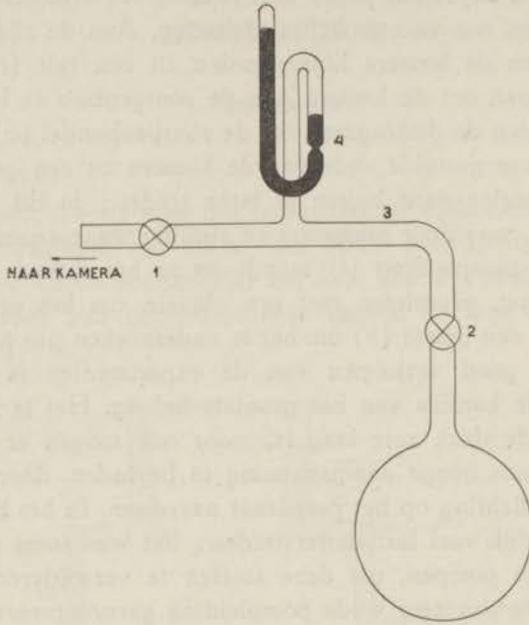


Fig. 8

dat de lijnen op de films volkomen homogeen zijn, zoodat het bij onze experimenten ook niet noodig was, het preparaat tijdens de opname te draaien. In het begin ondervonden we er nog last van, dat de kristallaag aan beide zijden van het staafje niet even dik was, zoodat de twee helften van de film niet even sterk belicht werden. Dit bleek hieraan te liggen, dat het gas van de zijkant de kamera binnenstroomde; de toelaatbuis is daarom zoo geplaatst, dat het gas in het midden, vertikaal van beneden naar boven stroomend, de kamera binnenkomt; het euvel is hiermee verholpen.

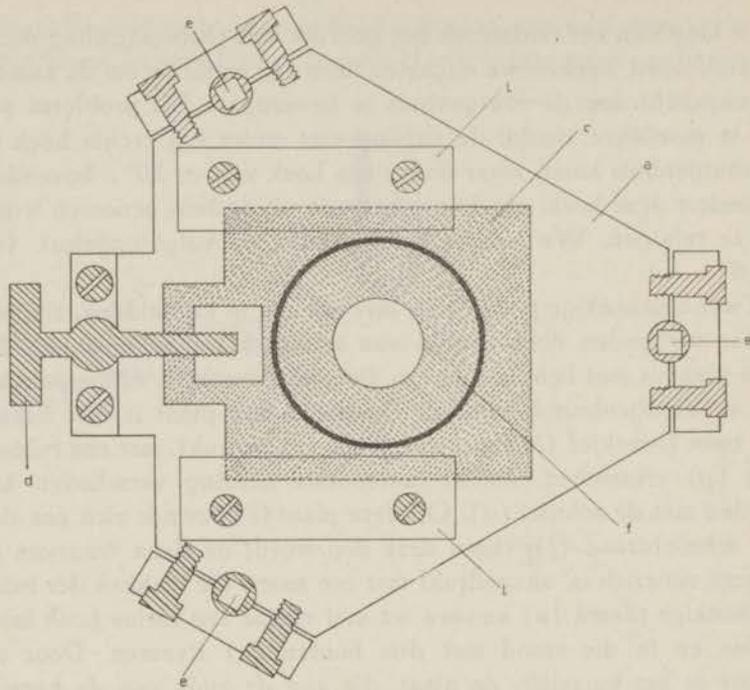
Vroeger werd de kamera altijd los voor de röntgenbuis geplaatst. Dit bracht noodzakelijk met zich mee, dat de röntgenstralen twee metaalfolien moesten passeeren, om het preparaat te bereiken, nl. het folie van de röntgenbuis en dat van de kamera. Zoolang we met koperstraling werkten was dit geen bezwaar, omdat deze straling door het folie niet belangrijk verzwakt werd. Daar echter



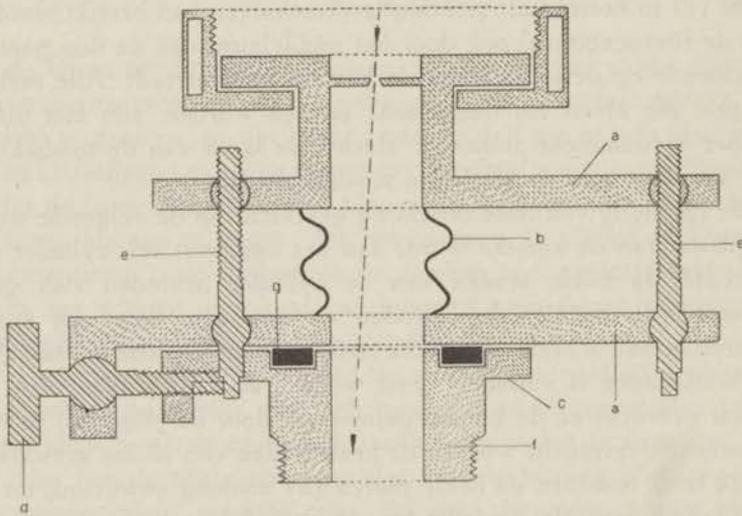
in de loop van het onderzoek het gebruik van chroomstraling noodzakelijk werd, hebben we uitgezien naar een methode om de kamera vacuumdicht aan de röntgenbuis te bevestigen. Dit probleem was des te moeilijker, omdat de straling niet onder een rechte hoek uit de röntgenbuis komt, maar onder een hoek van  $\pm 80^\circ$ ; bovendien verandert deze hoek, als de antikathode uit de buis genomen wordt om te reinigen. We hebben dit tenslotte als volgt opgelost. (zie fig. 9).

Twee driehoekige platen (*a*), met een gat in het midden, zijn aan elkaar verbonden door middel van een stuk tombakbuis (*b*). De ééne plaat is met behulp van een flens met moer en rubberpakking aan de röntgenbuis bevestigd. Op de andere plaat is met behulp van twee L-stukjes (*l*) een derde plaat (*c*) gedrukt, met een rubbering (*g*) ertusschen, die in horizontale richting verschoven kan worden met de schroef (*d*). Op deze plaat (*c*) bevindt zich een dop met schroefdraad (*f*); tegen deze dop wordt de flens, waarvan de kamera voorzien is, aangedrukt met een moer. De vlakken der beide driehoekige platen (*a*) kunnen we met elkaar een kleine hoek laten maken en in die stand met drie bouten (*e*) fixeeren. Door dit laatste is het mogelijk, de plaat, die aan de zijde van de kamera zit, loodrecht op de röntgenbundel te justeeren. Door tevens de plaat (*c*) in horizontale richting te verschuiven kan bereikt worden, dat de röntgenbundel ook door het middelpunt van de dop gaat en zodoende op de juiste wijze de kamera binnentreedt. Alle verbindingen, die af en toe losgemaakt moeten worden, zijn met plaatrubber vacuumdicht gemaakt; slechts de lasch van de tombakbuis aan de platen gaf in het begin moeilijkheden.

De instelling van deze inrichting geschiedt op de volgende wijze. In plaats van de kamera wordt aan het apparaat een cylinder geschroefd. In beide einden van de cylinder bevinden zich goed gecentreerde metalen kruisdraden en aan één zijde een stukje fluoresceerend scherm en een dik stuk loodglas. De afstand tusschen de kruisdraden is variabel. Eerst worden de kruisdraden dicht bij elkaar gebracht en de bundel gejusteerd, door de plaat (*c*) te verschuiven. Vervolgens worden de kruisdraden van elkaar verwijderd en de hoek tusschen de beide platen (*a*) zoolang gewijzigd, tot de schaduwen van de kruisdraden op het fluoresceerende scherm samenvallen. Daar de laatste kruisdraden verder van het focus van



Vooraanzicht



Bovenaanzicht

Fig. 9

de röntgenbuis verwijderd zijn dan het preparaat, is dit een zeer nauwkeurige manier van instellen. Is het apparaat éénmaal in orde, dan is opnieuw justeeren slechts noodig, als de antikathode van zijn plaats is geweest en dus de mogelijkheid bestaat, dat de richting van de röntgenbundel veranderd is.

Het metaalfolie, dat de röntgenbuis moet afsluiten, wordt tusschen de eerste flens en de röntgenbuis geperst. Daar ter plaatse is tevens het eerste diafragma aangebracht, om scherpe lijnen te krijgen.

Deze inrichting heeft ons zeer voldaan. De instelling van het preparaat in de bundel was altijd juist en goed reproduceerbaar, en daar het apparaat slechts zelden uit elkaar genomen moest worden, kwamen lekken practisch niet voor.

Men kan als een bezwaar aanvoeren, dat het preparaat zeer ver van het focus van de röntgenbuis verwijderd was, nl. 15 cm; dit bezwaar wordt echter grootendeels gecompenseerd door het feit, dat de lijnen zooveel scherper worden. Was de afstand kleiner geweest, dan zouden we fijnere diafragma's hebben moeten gebruiken.

De films werden, in zwart papier verpakt, met veeren tegen de binnenzijde van de kamera aangedrukt; deze veeren waren zeer zorgvuldig vervaardigd, zoodat het vlak aanliggen van de film tegen de kamerawand gewaarborgd was.

Voor het normale onderzoek werd de film op de gewone wijze in de kamera gelegd, nl. zoo, dat de röntgenbundel door het midden van de film uit de kamera treedt. Bij opnamen, waarbij de zeer groote afbuigingshoeken van belang waren, werd de methode van VAN ARKEL<sup>14)</sup> gevolgd, door de film zoo te leggen, dat de röntgenbundel door het midden van de film de kamera binnentreedt. Het lichtdicht afsluiten van de film was in dit geval iets lastiger. Dit werd als volgt gedaan: Zooals in de figuur (7) is aangegeven, is de kamera voorzien van een flens, waarmee de bevestiging met de röntgenbuis plaats vindt. In de as van de flens, en dus loodrecht op de kamerawand, is een gat geboord om de röntgenstralen door te laten. In dit gat werd een buisje geschoven met een doorsnede van 2 mm inwendig en 3 mm uitwendig. Aan de ééne zijde was om het buisje een ringetje gesoldeerd met een buitenmaat van 5 mm. In de film en het zwarte papier werd een gat geponst van 3 mm. Nadat de film in de kamera op haar plaats gelegd was, werd het

buisje er van binnen naar buiten doorgestoken en aan de buitenzijde aangetrokken; het ringetje bewerkte zodoende de lichtdichte afsluiting van de film. Op deze manier konden nog reflecties met zeer groote afbuiginghoeken worden waargenomen, nl. tot  $175^\circ$ . Voor het onderzoek volgens de methode van KETTMANN was dit van het grootste belang.

Het buisje fungeerde tegelijkertijd als het diafragma, dat het dichtst bij het preparaat staat. De diameter van het eerste diafragma was dezelfde als die van het gat in de röntgenbuis, nl. 3 mm; we hebben dit niet rechthoekig gemaakt, om de intensiteit niet te verkleinen; daar de breedte van het focus in de richting van de bundel  $\pm 1$  mm is, werd het focus niet afgeschermd en dus de buis zoo voordeelig mogelijk gebruikt. Natuurlijk zouden we, volgens de berekeningen in hoofdstuk 1, de hoogte van het eerste diafragma graag grooter gemaakt hebben. Dan hadden we echter het gat in de röntgenbuis moeten vergrooten, hetgeen tamelijk bezwaarlijk was, te meer, omdat dan het metaalfolie dikker had moeten worden, waarvan intensiteitsverlies het gevolg geweest zou zijn.

## § 2. Röntgenbuis.

Als röntgenbuis werd gebruikt de demontabele Bouwers-buis, type B. 1 van PHILIPS, met rond focus. Voor een beschrijving van de hoogspanningsinstallatie verwijzen wij naar de dissertatie van MOOIJ<sup>15</sup>). In het begin werd bijna uitsluitend gewerkt met koperstraling, die gefilterd werd met een nikkelfolie. Dit nikkelfolie bracht nog het belangrijke voordeel met zich mee, dat behalve de  $Cu-K\beta$ -lijn ook de  $W-La_1$ -lijn geabsorbeerd wordt; deze wolframlijn is afkomstig van het verstoven (verdampte) wolfram van de gloeidraad, dat op de antikathode gecondenseerd is. Toen we bij ons onderzoek met chroomstraling gingen werken, waarbij een aluminium-filter gebruikt werd, kregen we van deze wolframlijnen veel last.

Daar de oorzaak van het verdampen van de gloeidraad meestal in een onvoldoend vacuum in de buis gelegen is, werden de pomp-leidingen zoo wijd en zoo kort mogelijk gemaakt, waarbij de vochtvanger zoo dicht mogelijk achter de röntgenbuis geplaatst werd; dit laatste, omdat vooral sporen waterdamp zeer schadelijk zijn.

Wij verkregen op deze wijze wel eenige verbetering, maar het verschijnsel bleef nog steeds hinderlijk. Wij hebben vervolgens de pompsnelheid aan de röntgenbuis bepaald; deze bleek 1 L/sec te zijn; nader onderzoek wees uit, dat de pompsnelheid vlak boven de diffusiepomp 10 L/sec bedroeg. Wegens dit grootte verschil werd naar middelen uitgezien om hierin verbetering te brengen. De twee punten, die waarschijnlijk de grootste weerstand in de leiding uitmaakten, waren de kraan en de vloeibare-lucht-koeler, de rest van de buizen was reeds zoo wijd, dat de invloed ervan verwaarloosd kon worden.

Eerst werd geprobeerd om de kraan geheel weg te laten; het bleek echter dat de gloeidraad dan te veel gas opnam, als de buis buiten gebruik was. Ook het plaatsen van de kraan tusschen de pomp en de vochtvanger, om zodoende de vochtvanger zeer dicht bij de röntgenbuis te kunnen brengen, had geen succes, doordat het kwik uit de vochtvanger in de röntgenbuis kwam als niet met vloeibare lucht gekoeld werd, en dit kwik de gloeidraad aantastte. Daar het niet mogelijk was om van glas een kraan met een grootere doorlaatopening te vervaardigen, werd een metalen kraan geconstrueerd (zie fig. 10). Deze kraan behoort tot het type, waarbij de plug door de buitenlucht in het huis gedrukt wordt; daarom hebben we speciale voorzorgen moeten nemen om vastvreten van de plug in het huis te voorkomen. De volgende berekening verschafte ons een leiddraad bij de constructie.

Gegeven was de maat van de kleinste doorlaatopening, dus van de onderzijde der plug; over de helling van de conus en de hoogte konden we nog willekeurig beschikken (zie fig. 10). Noem de straal van de kleinste doorsnede  $r$ , de hoogte  $h$  en de halve tophoek  $\theta$ . De druk op het bovenvlak is dan evenredig met

$$(r + h \cdot \operatorname{tg} \theta)^2$$

De totale wrijving van de plug in het huis is dus evenredig met

$$\frac{(r + h \cdot \operatorname{tg} \theta)^2}{\sin \theta}$$

Deze functie heeft voor de gebruikte waarden van  $r$  en  $h$  een minimum bij  $9^\circ$ ; voor kleinere waarden van  $\theta$  neemt zij sterk toe.

Wij hebben daarom de helling van de plug  $9^\circ$  gemaakt, bij een hoogte van 85 mm en een doorsnede van 40 mm.

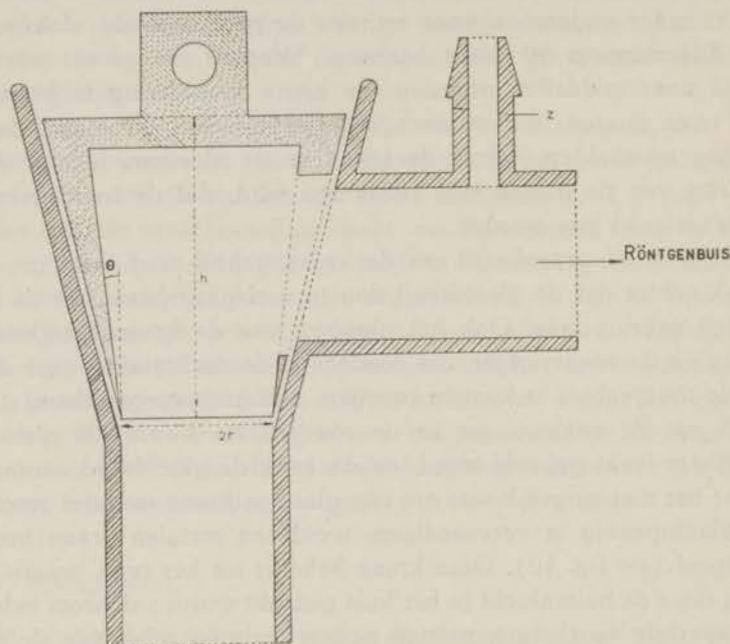


Fig. 10

De kraan werd met de röntgenbuis verbonden door middel van een metalen buis (40 mm inwendig) met een flens ( $f$ ) met moer. Vlak voor de röntgenbuis is een zijleiding ( $z$ ) aangebracht, die naar de MacLeod voert, langs een kwikvanger; de druk, die we daar meten, is wel is waar niet precies de druk in de röntgenbuis, maar op deze wijze wordt zij zoo goed mogelijk benaderd.

Voorloopig werd de kraan op de draaibank zoo zuiver mogelijk pas gedraaid. De kraan sloot toen onmiddellijk zeer goed af en bleef ook goed tijdens het gebruik; daarom hebben wij de plug niet meer in het huis ingeslepen. Als kranenvet hebben we een zeer taai soort gummievet gebruikt; elk ander vet werd tijdens het gebruik weggeperst. Om te voorkomen dat klodders vet, die bij het draaien der kraan vaak in de opening van de plug terecht komen, door röntgenstralen getroffen zouden worden, werd de opening in de

plug grooter gemaakt dan de diameter van de verbindingsbuis met de röntgenbuis.

Bij het construeeren van een kwikvanger, die zoo weinig mogelijk weerstand in de leiding veroorzaakt, moest een compromis gesloten worden: Immers enerzijds moet de weerstand zoo groot zijn, dat zeker geen kwik in de röntgenbuis komt, anderzijds moet de weer-

stand voor het gas zeer gering zijn. Door probeeren hebben we tenslotte de geschikte vorm gevonden (zie fig. 11). Essentieel is, dat de diameter van de bol, waarin de vloeibare lucht gegoten wordt, grooter is dan die van de verbindingsbuis met de diffusiepomp. Door de insnoering van de buitenwand bij (a) aan de onderzijde telkens wat sterker te maken, werd een toestand bereikt, waarbij alleen kwik condenseert op de bol, terwijl het bovenste gedeelte van het reservoir voor vloeibare lucht geheel helder blijft. De vloeibare lucht verkookt vrij snel; de oorzaak hiervan ligt voornamelijk in de warmtestraling uit de diffusiepomp, die op deze wijze moeilijk af te schermen is; ook het feit dat de koeler niet verzilverd kan worden, werkt ongunstig.

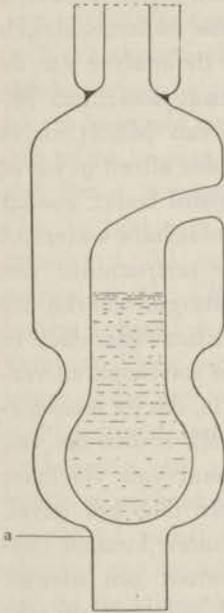


Fig. 11

Van deze pompinstallatie werd tenslotte de pompsnelheid bepaald; deze bedroeg ca. 4.5 L/sec, dus inderdaad zeer hoog. Wij

gelooven dat dit vrijwel het maximum is voor een leiding met vochtvanger en kraan, die beide noodzakelijk zijn. Een vergroting van het vermogen der pomp kan deze pompsnelheid maar zeer weinig verhoogen.

Het verdampen van de gloeidraad is met deze installatie praktisch gesproken verdwenen. Wel wordt de antikathode nog zwart; daar echter de films geen spoor van wolframlijnen vertoonen, kan dit geen wolfram zijn; waarschijnlijk is het verdampt rubber van de pakkingen.

De röntgenbuis kon na deze verbetering een veel grootere belasting verdragen. Terwijl deze vroeger maximaal 12—15 mA bij 25 KV was, kon zij nu zonder bezwaar tot 25—30 mA bij 25 KV opgevoerd

worden. De stabiliteit was ook belangrijk verbeterd. Daar de afvlakking van de hoogspanning bij grootere stroomsterkte slechter wordt, werden de condensatoren van de installatie vergroot.

### § 3. *Kryostaat.*

Wij hebben reeds vermeld, dat het preparaat werd vervaardigd door het te onderzoeken gas te condenseeren op een metalen staafje, dat met de koelvloeistof verbonden was. Bij onze onderzoekingen hebben we steeds de kryostaat gebruikt, die voor de analyse van de structuren van vast neon en vaste waterstof benut was; een beschrijving ervan vindt men in het proefschrift van MOOIJ en in Comm. N<sup>o</sup>. 186. Deze kryostaat had het nadeel, dat alleen gewerkt kon worden bij temperaturen, waarbij de koelvloeistof kookt, zoodat we hiermee het gebied tusschen vaste stikstof en vloeibare waterstof niet konden overbruggen. Voorts konden we de temperatuur van het staafje niet bepalen. Bij de zeer lage temperaturen, waarbij het apparaat tot nu toe gebruikt werd, was dit geen bezwaar, daar in dat temperatuurgebied de warmtegeleiding van de roodkoperen ver-

bindingsstaaf zoo groot is, dat de temperatuur van het staafje gelijk is aan die van het bad. Bij het kookpunt van vloeibare lucht is dit echter zeker niet het geval, waardoor belangrijke fouten kunnen ontstaan. Wij hebben daarom een nieuwe kryostaat geconstrueerd, waarmee op elke gewenschte temperatuur kan worden ingesteld en waarbij deze temperatuur ook gemeten kan worden.

Het principe van deze kryostaat is hetzelfde als van de vorige (zie fig. 12, waar de onderzijde afgebeeld is). De kryostaat is ingericht voor het werken met vloeibare waterstof, en bestaat dus nu uit twee mantels, één voor vloeibare waterstof en één voor vloeibare lucht. De onderzijde bestaat weer uit een stelsel nieuw-zilver

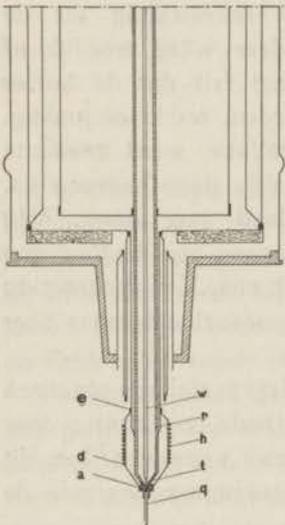


Fig. 12

buizen, die de vacuumruimte van de kryostaat afsluiten en de waterstofmantel verbinden met de metalen conus, waarop de kamera past



en die op kamertemperatuur is. Het staafje ( $q$ ), waarop het gas gecondenseerd wordt, is nu echter niet door middel van een roodkoperen massieve staaf met de koelvloeistof verbonden, maar door een holle rood- of geelkoperen buis. Dit is gedaan om de warmtegeleiding te verminderen en dus het snelle verkoken van de koelvloeistof tegen te gaan, als het staafje op hogere temperatuur is. Deze buis ( $r$ ) eindigt aan de onderzijde in een dunner gedeelte ( $a$ ), waaraan het staafje gesoldeerd is. Vlak boven deze soldeerplaats bevindt zich een thermo-element ( $t$ ) van koper-constantaan; de toeleidingsdraden ervan ( $w$ ) worden door de buis ( $r$ ) naar buiten gevoerd. De buis is opgevuld met kapok, om convectie van het zich er in bevindende gas tegen te gaan. Om de buis ( $r$ ) is een dun buisje ( $d$ ) geschoven, dat aan  $r$  is vastgesoldeerd op de plaats waar  $r$  in  $a$  overgaat. Op dit buisje is een stookspiraal ( $h$ ) gewikkeld van, met zijde geïsoleerd, 0.1 mm dik, manganiendraad; de weerstand van de spiraal is 250 Ohm. De toeleidingsdraden hiervan worden naar buiten gevoerd door de losse conus, die de kamera met de kryostaat verbindt. Door een stroom door deze stookspiraal te sturen kan de temperatuur van het staafje verhoogd worden; wordt met vloeibare lucht gekoeld, dan geeft een stroom van 300 mA een temperatuurverhoging van  $\pm 100^\circ$ . De draad mag slechts in één laag op het buisje gewikkeld worden, daar anders de warmte niet snel genoeg afgevoerd wordt en de draad te warm wordt. Daar het thermo-element aan de onderzijde van het dunne gedeelte ( $a$ ) bevestigd is, zal dit de temperatuur van het staafje goed weergeven, omdat we kunnen aannemen dat vanaf dat punt geen warmtestrooming meer plaats vindt.

Deze apparatuur heeft zeer goed voldaan zolang de temperatuur nog zoo laag was, dat het te onderzoeken gas nog geen dampspanning had. Was dit wel het geval, dan ontstonden moeilijkheden, die voortkwamen uit het feit, dat andere deelen van het apparaat een lagere temperatuur hadden dan het staafje; daardoor destilleerde het gas naar de koudste plaats over. Voornamelijk zal dit het buisje ( $e$ ) geweest zijn, dat aan de onderzijde met de buis ( $r$ ) en aan de bovenzijde met de vloeibare-lucht-mantel verbonden is; immers tijdens het stoken blijft de buis ( $r$ ) koud, en dus ook dit buisje. We hebben dit later nog kunnen verhelpen door het buisje ( $d$ ) weg te laten en de stookspiraal direct om de buizen ( $r$ )

en (e) te wikkelen; het stoken is hierdoor ook veel effectiever geworden.

Zooals reeds boven opgemerkt werd, is voor het goed functioneeren van de kryostaat de warmtegeleiding van de buis (*r*) van overwegend belang. Maken we deze te gering, dan condenseert het gas zeer slecht op het staafje en worden er te groote kristallen gevormd; dit was eerst het geval, toen de buis (*r*) nog van nieuw-zilver was. De toestand was toen ook zeer labiel, omdat een geringe toename van de druk in de kamera de temperatuur van het staafje snel deed toenemen. Is het geleidingsvermogen van de buis te groot, dan verkookt de koelvloeistof zeer snel en hebben we zeer groote energieën noodig om het staafje op te warmen. Bij ons onderzoek hebben we voor de opnamen van koolzuur bij  $-180^{\circ}$  C. een roodkoperen buis met  $\pm 1$  mm wanddikte genomen; voor de metingen bij waterstoftemperaturen werd een geelkoperen buis gebruikt.

Om de temperatuur te kunnen meten, moest het thermo-element geijkt worden; dit kon vrij ruw geschieden, daar we de temperatuur slechts tot op één graad nauwkeurig behoeven te kennen. Als ijkpunten namen we de kookpunten van waterstof, stikstof en zuurstof; door deze punten kon reeds zeer goed een kromme gelegd worden. Ter contrôle hebben we op de volgende wijze nog enkele punten vastgelegd. Bij de temperatuur van vloeibare lucht werd koolzuur op het staafje gecondenseerd. Vervolgens werd opgestookt, totdat het koolzuur een meetbare dampspanning kreeg, waardoor de temperatuur van het staafje bepaald kon worden, daar de dampspanningslijn van koolzuur bekend is<sup>16</sup>). Zoo hebben we ook in dit temperatuurgebied ( $\pm -100^{\circ}$  C.) ijkpunten gekregen. De op deze wijze bereikbare nauwkeurigheid was voor ons doel ruimschoots voldoende. Het thermo-element werd natuurlijk ook benut om de temperatuur tijdens de opname constant te houden.

Groote dank zijn we verschuldigd aan Mr. WISMEIER, Mr. KUIPERS en Mr. OUWERKERK voor hun bekwame technische hulp.

## HOOFDSTUK III.

### Onderzoek naar de kristalstructuur van chloor.

#### § 1. *Inleiding.*

In September 1931 bereikte ons een verzoek van T. E. STERN, Cambridge, om een onderzoek naar de kristalstructuur van vast chloor in te stellen.

Volgens kristal-optisch onderzoek van WAHL<sup>17)</sup> kristalliseert chloor in het rhombische systeem. Dit wordt ook waarschijnlijk gemaakt door het feit, dat jodium eveneens rhombisch is.<sup>18)</sup> Wij konden dus reeds aan het begin verwachten, dat wij voor zeer groote, zoo niet onoverkomelijke moeilijkheden zouden komen te staan, in verband met het feit dat wij alleen de poedermethode konden gebruiken.

Het is gewenscht bij het onderzoek de temperatuur zoo laag te kiezen, dat de te onderzoeken stof een zeer lage dampspanning heeft; anders wordt de warmtegeleiding van het gas in de kamera zoo groot, dat de koelvloeistof spoedig verkookt. Daar de dampspanning van chloor bij  $-160^{\circ}$  C. 0.0015 mm *Hg* is,<sup>19)</sup> hebben we onze experimenten uitgevoerd bij de temperatuur van vloeibare lucht.

Het chloor werd bereid uit kaliumpermanganaat en zoutzuur. Om het chloor voldoende te zuiveren, werd het ontwikkelde gas geleid door waschflesschen met water, kaliumpermanganaat (tegen zoutzuurdampen) en geconcentreerd zwavelzuur (tegen water). Vervolgens werd het chloor eenige malen overgedestilleerd, waarbij de middelste fractie afgezonderd werd. Wij ondervonden veel moeilijkheden met kranen en manometers, omdat chloor het kranenvet en het kwik spoedig aantast. De manometers werden daarom met sterk zwavelzuur gevuld; bij de kwikveiligheid was dit zonder meer niet mogelijk; hiervoor werd een speciaal apparaat gemaakt, waarin boven het kwik een laagje sterk zwavelzuur staat; in dit apparaat kan het chloor normaal in het geheel niet, en bij eventueele

doorslag van de veiligheid slechts met zeer weinig kwik in aanraking komen.

Er werden proeven genomen om de kranen te smeren met sterk zwavelzuur, met  $HPO_3$  en met  $P_2O_5$ . Het bleek dat de viscositeit van de vloeistoffen niet groot genoeg was; als we de leidingen leegpompten, werd het smeermiddel tusschen de kraan uit gezogen. Met  $P_2O_5$  draaiden de kranen zeer slecht. Ook kranen met kwikbakjes (het kwik vervangen door sterk zwavelzuur) voldeden niet. Daarom werd het chloor bewaard in een aantal bolletjes, die voorzien waren van een bolcapillair. Deze bestaat uit een buis, die de voorraadbol met het apparaat verbindt, en waarin een dunwandig glazen bolletje gesmolten is, dat de bol van het apparaat scheidt. In een zijspuit aan deze buis ligt een stalen kogel. Wil men het gas gebruiken, dan laat men de stalen kogel met behulp van een magneet op het dunwandige bolletje vallen, waardoor dit breekt. Op deze manier kan men het chloor zoo lang bewaren als men wil en komt het gas alleen maar tijdens het zeer korte oogenblik van het toelaten in de kamera met het kranenvet in aanraking. De voorraadbolletjes werden steeds, zoodra voldoende chloor gecondenseerd was, verwijderd, om verdere inwerking van het chloor op het kranenvet uit te sluiten. De afdichting van de kraan naar de kamera bleef op deze wijze even lang goed als normaal het geval is. Omdat na het toelaten van het gas, de kraan naar de kamera afgesloten werd, bestond geen kans, dat zwavelzuur uit de manometer op het preparaat overdestilleerde.

Een andere bereidingswijze van chloor is de verhitting van goudchloride; het gas is dan buitengewoon zuiver, als tenminste het goudchloride zuiver is. Daar dit laatste lastig te bereiken is, hebben we haar niet gebruikt.

## § 2. *Overzicht van het onderzoek.*

Bij deze experimenten hebben we uitsluitend de oude kryostaat gebruikt. Begonnen werd met drie opnamen met koperstraling. De kamera was hierbij geijkt, door met behulp van een opname van koolzuur de correcties voor de verschillende lijnsafstanden te bepalen. Voor de tralieconstante van koolzuur namen we de waarde  $5.63 \text{ \AA}$ , welke door verschillende onderzoekers opgegeven wordt<sup>20</sup>). De resultaten zijn vereenigd in tabel I. Men ziet, dat de films zeer

weinig lijnen vertoonen, tenminste voor een rhombische stof. Dit wijst in de richting van een symmetrische structuur, waarbij veel systematische uitdoovingen voorkomen, b.v. een vlakgecentreerde; de structuur van jodium maakt dit ook zeer waarschijnlijk.

Met de uit deze films berekende vlakkenafstanden werden de Hull-Davey-grafieken<sup>21)</sup> van MACLENNAN en WILHELM<sup>22)</sup> afgezocht (we bespreken dit procedee nader in § 3); we konden echter geen structuur met systematische uitdoovingen vinden. De oorzaak hiervan zochten wij in een fout in de correcties op de lijnsafstanden, wegens het groote verschil in absorptievermogen van koolzuur en chloor (zie de opmerkingen hierover in hoofdstuk I, § 4). We hebben daarom een onderzoek ingesteld over de waarde van de correcties bij verschillende preparaatdikte; zie hiervoor hoofdstuk IV; het bleek, dat de correcties inderdaad van de preparaatdikte afhangen. Daarom werden nieuwe opnamen gemaakt met een zeer geringe preparaatdikte (0.03 mm), zoodat een verschil in absorptie geen invloed op de lijnsafstanden meer kon hebben. Op deze nieuwe films kwam een lijn voor met een kleine afbuigingshoek, die op de eerste films niet aanwezig was. Op een latere film, gemaakt met groote preparaatdikte, verscheen deze lijn weer; het wegblijven op de eerste films is niet verklaard.

Met de nieuwe gegevens werden opnieuw de Hull-Davey-grafieken afgezocht, ook nu zonder resultaat. Het werd duidelijk dat op deze wijze slechts resultaat verkregen kan worden, als de vlakkenafstanden van laaggeïndiceerde vlakken bekend zijn; immers in dat gebied is het verschil van de vlakkenafstanden van opvolgende kristalvlakken het grootst, waardoor de mogelijkheid tot éénduidige indicering toeneemt. Nu worden de reflecties van deze vlakken sterk in het preparaat geabsorbeerd, omdat de absorptie bij kleine afbuigingshoek zeer groot is (zie MÖLLER en REIS<sup>10)</sup>). Daarom werd overgegaan tot het gebruik van röntgenstraling met een grootere golflengte, i.c. chroomstraling, om de afbuigingshoeken te vergroten. Hieraan was tevens het voordeel verbonden, dat de vlakkenafstanden op een nieuwe, onafhankelijke, wijze werden bepaald, zoodat kon worden uitgemaakt, of de toegepaste correcties (die alleen van de afbuigingshoek kunnen afhangen, en niet van de golflengte, tenminste als de preparaatdikte klein genoeg is) juist waren. Voorts is de bepaling van de spacings met chroomstraling

nauwkeuriger, wegens de grootere afbuigingshoeken (de nauwkeurigheid is evenredig met  $tg \theta$ ).

Om het toestel voor het gebruik van chroomstraling geschikt te maken werd de kamera aan de röntgenbuis bevestigd, zooals beschreven is in hoofdstuk II, § 1; de röntgenbuis werd afgesloten met een aluminiumfolie van 0.01 mm dikte; we hebben nog een proef genomen met cellophaan; na enkele opnamen werd dit bros, waardoor het scheurde. De straling werd niet gefilterd om de intensiteit niet te verminderen; daar de spacings van chloor reeds door de koperopnamen bekend waren, konden de  $\beta$ -reflecties gemakkelijk herkend worden.

De opnamen met chroomstraling gaven bij kleine afbuigingshoeken eenige lijnen te zien, die we bij het onderzoek met koperstraling niet waargenomen hadden. Evenwel vertoonden opnamen van chloor, dat op een staafje met een andere vorm (zie voor de bespreking van de vorm van het staafje hoofdstuk IV, § 2, c) gecondenseerd was, deze lijnen weer niet. Wij hebben geen gelegenheid gehad deze kwestie nog nader te onderzoeken. Bij het onderzoek met chroomstraling hebben we dus niet met zekerheid nieuwe lijnen kunnen waarnemen; wel werd de nauwkeurigheid van de metingen verhoogd.

De uit deze films berekende vlakkenafstanden van chloor weken af van die, welke met koperstraling verkregen waren. Hieruit volgde, dat er iets met de correcties niet in de haak moest zijn. Een uitgebreid onderzoek werd hierover ingesteld (zie hoofdstuk IV); het resultaat was, dat een andere waarde voor de tralieconstante van koolzuur gevonden werd, nl.  $5.575 \text{ \AA}$ . De, met de nieuwe ijking van de kamera berekende, spacings stemden voor beide golflengten goed overeen; ook opnamen van chloor, dat op het nieuwe staafje gecondenseerd was, gaven dezelfde resultaten. We konden ze als voldoende betrouwbaar beschouwen, om er een volledig onderzoek met behulp van Hull-Davey-grafieken mee te beginnen. De tabellen I, II en III bevatten de definitieve resultaten van de diverse films. Een kritische beschouwing leert ons nog het volgende.

De spacing  $4.03 \text{ \AA}$  komt voor op films, die met chroomstraling gemaakt zijn, van chloor op het oude staafje. Op twee films met het nieuwe staafje komt hij niet voor.

TABEL I. VLAKKENAFSTANDEN VAN CHLOOR. Cu-straling.  $\lambda = 1.53865 \text{ \AA}$ .

$l_{gem.}$ 0.1 mm.	Corr. 0.1 mm.	$l_{gecorr.}$ 0.1 mm.	$d$ $\text{\AA}$ .
309	26	283	3.25 <sup>5</sup>
326	26	300	3.07 <sup>5</sup>
371	26	345	2.68
405	26	379	2.45
462	26	436	2.14
545	27	518	1.82
563	27	536	1.76
580	27	553	1.71
585	27	558	1.70
645	27	618	1.54 <sup>5</sup>
665	27	638	1.50
670	27	643	1.49

TABEL II. VLAKKENAFSTANDEN VAN CHLOOR. Cr-K $\alpha$ -straling.  $\lambda = 2.28631 \text{ \AA}$ .

$l_{gem.}$ 0.1 mm.	Corr. 0.1 mm.	$l_{gecorr.}$ 0.1 mm.	$d$ $\text{\AA}$ .
368	26	342	4.03
450	26	424	3.36 <sup>5</sup>
479	26	453	3.07
548	27	521	2.69
601	27	574	2.45 <sup>5</sup>
688	27	661	2.16
830	24	806	1.820
854	23	831	1.774
865	23	842	1.755
899	22	877	1.697
1006	17	989	1.544
1047	15	1032	1.496

TABEL III. VLAKKENAFSTANDEN VAN CHLOOR. Cr-K $\beta$ -straling.  $\lambda = 2.08144 \text{ \AA}$ .

$l_{gem.}$ 0.1 mm.	Corr. 0.1 mm.	$l_{gecorr.}$ 0.1 mm.	$d$ $\text{\AA}$ .
336	26	310	4.03
437	26	411	3.06 <sup>5</sup>
500	27	473	2.67 <sup>5</sup>
749	26	723	1.818
808	25	783	1.698

$l_{gem.}$  = lijnsafstand, gemeten op de film; corr. = correctie;  $l_{gecorr.}$  = gecorrigeerde lijnsafstand;  $d$  = vlakkenafstand.

Met koperstraling vonden we de spacings  $1.76 \text{ \AA}$ ,  $1.71 \text{ \AA}$  en  $1.70 \text{ \AA}$ , met chroomstraling echter  $1.774 \text{ \AA}$ ,  $1.755 \text{ \AA}$  en  $1.698 \text{ \AA}$ . Het is niet duidelijk, waaraan dit verschil te wijten is. Daar bij de opnamen met chroomstraling de lijn  $1.774$  zeer zwak was ten opzichte van  $1.755$ , werd voor de berekening  $1.76 \text{ \AA}$  aangenomen en om dezelfde reden voor de tweede spacing  $1.70 \text{ \AA}$ . Misschien zouden opnamen, waarbij het chloor op een rond staafje gecondenseerd is, hierover opheldering kunnen geven. Bij andere gassen hebben we een dergelijk verschijnsel nooit waargenomen.

Koperstraling levert de vlakken met afstanden  $1.50 \text{ \AA}$  en  $1.49 \text{ \AA}$ , chroomstraling echter  $1.496 \text{ \AA}$ ; bovendien is bij koperstraling de reflectie  $1.49 \text{ \AA}$  de sterkste voor een dun preparaat, voor een dik preparaat echter  $1.50 \text{ \AA}$ ; bij de berekening werd van dit vlak geen gebruik gemaakt.

Overigens hebben de vlakken met afstanden kleiner dan  $\pm 2 \text{ \AA}$  weinig invloed bij het structuuronderzoek; een structuur wordt voornamelijk door de vlakken met lage indicestripels vastgelegd; voor de kleine spacings is altijd wel een indiceering te vinden, waarvoor de berekende en gemeten waarden goed overeenstemmen.

Voor het nu volgende structuuronderzoek werden daarom slechts de volgende spacings gebruikt; wij hebben ze verkregen door het gemiddelde van de waarden uit de drie tabellen te nemen.

3.26	2.45	1.76?
3.07	2.15	1.70?
2.68	1.82	1.54 <sup>4</sup>

### § 3. Berekening en constructie van Hull-Davey-grafieken.

Zoals we reeds in § 2 vermeld hebben, werden bij het eerste onderzoek de Hull-Davey-grafieken gebruikt, die door MACLENNAN gepubliceerd zijn. Hieraan was voor alle zekerheid een onderzoek van de grafieken voor het tetragonale, hexagonale en rhomboëdrische stelsel <sup>23)</sup> voorafgegaan, waarop geen goede samenvalling verkregen werd. Het onderzoek voor het rhombische stelsel verloopt op de volgende wijze.

De grafieken geven voor alle vlakken van het rooster de afhankelijkheid van de vlakkenafstand van de waarde der assenverhou-



ding. Noemen we de ribben van de elementaircel  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , dan kunnen we  $a:b:c = a:1:\gamma$  stellen. Voor de vlakkenafstand van een stelsel vlakken met het indicestripel  $hkl$  kunnen we dan schrijven

$$d_{hkl} = \frac{b}{\left(\frac{h^2}{a^2} + k^2 + \frac{l^2}{\gamma^2}\right)^{1/2}} = \frac{b}{Q_{hkl}^{1/2}} \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (16)$$

Nemen we van beide zijden de logaritmie, dan wordt  $b$  een additieve constante, zoodat we voorloopig niets met de absolute grootte van de elementaircel te maken hebben. We krijgen dus:

$$\log d_{hkl} = -\frac{1}{2} \log Q_{hkl} + \log b. \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (17)$$

We maken nu een grafiek voor een vaste waarde van  $\gamma$  en teekenen daarin de lijnen voor  $\frac{1}{2} \log Q_{hkl}$  in afhankelijkheid van  $a$ , dus voor elke combinatie  $hkl$  één lijn. Op een papierstrook zetten we nu in dezelfde logaritmische schaal de vlakkenafstanden uit, die uit de films berekend zijn. We schuiven nu de strook zoo lang over de grafiek, tot de lijnen erop samenvallen met de krommen op de grafiek. Dit beteekent dan, dat alle gemeten spacings aan (16) voldoen voor een zelfde waarde van  $a$ ,  $\gamma$ , en  $b$ , dus dat we een mogelijke structuur gevonden hebben. De indicering van de lijnen en de waarden van de assenverhoudingen kunnen dan direct afgelezen worden; uit de waarden van de spacings volgen door berekening de waarden van de ribben van de elementaircel.

De grafieken van MACLENNAN waren gemaakt voor waarden van  $\gamma$  van 0.7 tot 1.5, opklimmend met 0.1. Nu bleek al spoedig, dat de lijnen van twee opvolgende grafieken ten opzichte van elkaar zooveel verschoven waren, dat hiertusschen nog vele mogelijkheden bestonden, die zoo niet gevonden werden. Om een uitdrukking te vinden voor het toelaatbare verschil in de  $\gamma$ -waarden van twee opvolgende grafieken, moeten we de grootste verschuiving berekenen, die toelaatbaar is in verband met de dikte der lijnen, en dus met de nauwkeurigheid bij het afzoeken van de grafieken. We moeten dus de verandering van  $\log Q_{hkl}$  met  $\gamma$  onderzoeken:

$$\frac{d(\log Q_{hkl})}{d\gamma} = \frac{-2 \cdot \frac{l^2}{\gamma^3}}{\frac{h^2}{a^2} + k^2 + \frac{l^2}{\gamma^2}} \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (18)$$

Deze uitdrukking is het grootst voor  $h=k=0$ , en wordt dan:

$$\frac{d(\log Q_{hkl})}{d\gamma} \max. = -\frac{2}{\gamma} \dots \dots \dots (19)$$

De grootste verschuiving der lijnen, als we van een grafiek voor  $\gamma_1$  overgaan naar een grafiek voor  $\gamma_2$  is dus:

$$\Delta(\frac{1}{2} \log Q_{hkl}) = \log \gamma_1 - \log \gamma_2. \dots \dots \dots (20)$$

De toelaatbare verschuiving kunnen we, rekening houdend met de dikte der lijnen, stellen op 1 mm. Voor de teekeningen, die voor het gebruik fotografisch zes maal verkleind worden, is deze verschuiving 6 mm. Op de teekeningen was een waarde van  $\frac{1}{2} \log Q_{hkl}$  van 0.001 gelijk aan 1 mm. Toelaatbaar is dus  $\log \gamma_1 - \log \gamma_2 = 0.006$ . Hieruit volgt, dat de waarde van  $\gamma$  voor opvolgende grafieken in het beschouwde gebied 0.01 mag verschillen. Voor het gebied, dat de grafieken van MACLENNAN bestrijken, moeten er dus tien maal zoo veel grafieken zijn.

Wegens het tijdroovende werk van het maken van deze grafieken, werd naar middelen uitgezien om dit werk te bekorten, zonder het onderzoek te schaden. Het voor de hand liggende middel is het weglaten van een aantal lijnen; deze komen in de hoogere orden zoo dicht bij elkaar, dat een onderzoek op die plaats geen zin heeft, omdat vrijwel elke ligging van de papierstrook een samenvalling beteekent. De volgende berekening verschaftte inzicht, hoever we daarmee konden gaan. Voor de dichtheid van een stof kunnen we schrijven:

$$\rho = \frac{M \cdot n \cdot 1.65 \times 10^{-24}}{a \cdot \gamma \cdot b^3} \dots \dots \dots (21)$$

waarin  $n$  het aantal moleculen per elementaircel,  $M$  het moleculairgewicht en  $\rho$  de dichtheid beteekenen. De dichtheid van chloor bij  $-185^\circ$  C. is volgens metingen van HEUSE<sup>24</sup>) 2.12; voor  $n$  moeten we een schatting maken; jodium heeft vier moleculen per cel, het is dus in eerste instantie het beste, dit ook voor chloor aan te nemen; dit is ook zeer waarschijnlijk omdat we zoo weinig lijnen gevonden hebben, wat erop wijst, dat ze laag geïndiceerd moeten

worden. Deze waarden substitueeren we in (21), waardoor deze vergelijking overgaat in:

$$b^3 = \frac{2.674}{a \cdot \gamma} \dots \dots \dots (22)$$

Voor elke combinatie van  $a$  en  $\gamma$  kunnen we nu berekenen, hoe groot  $b$  moet zijn, opdat hieruit de goede waarde van de dichtheid volgt. We zagen reeds boven, dat uit een bepaalde ligging van de papierstrook direct de waarde van  $b$  berekend kan worden. Omgekeerd volgt uit de waarde van  $b$ , die we volgens (22) berekenen, een bepaalde ligging van de papierstrook voor bepaalde  $a$  en  $\gamma$ . Deze stand bepalen we nu nader.

We zagen reeds, dat een samenvalling van de lijnen op de strook en op de grafiek beteekent, dat alle spacings aan (16) voldoen voor bepaalde  $a$ ,  $\gamma$  en  $b$ . We kunnen dus op de grafiek een lijn teekenen waarmee een bepaalde spacing  $A$  op de papierstrook moet samenvallen, wil hieruit de goede waarde van  $b$  volgen. Volgens (17) zijn de absciswaarden van de punten van deze lijn gegeven door  $\log b - \log A (= \frac{1}{2} \log Q_{hkl})$ .

Voor deze spacing  $A$  kunnen we nu zeer goed de kleinste spacing nemen, die we nog voor het onderzoek willen gebruiken. We kunnen dan alle lijnen van de grafiek, die links van de lijn  $\log b - \log A$  liggen, weglaten. Hierdoor wordt een zeer rationeele besparing verkregen, daar we slechts die lijnen teekenen, die we voor het onderzoek noodig hebben, terwijl tevens op alle grafieken de besparing dezelfde is.

We willen er voor alle duidelijkheid nog op wijzen, dat deze besparing verkregen is door de beperkende voorwaarde te gebruiken, die de waarde van de dichtheid ons oplegt, wanneer we voor het aantal der moleculen in de elementaircel een bepaalde waarde hebben aangenomen. Deze beperking is natuurlijk tamelijk willekeurig; een andere mogelijkheid bestond echter niet, daar we reeds door de aanname van 8 moleculen per cel in het gebied komen, waar de spacings zoo dicht bij elkaar liggen, dat het constateeren van een samenvalling onmogelijk is. Deze besparing geeft geen vermindering van het aantal mogelijke samenvallingen, voor het gegeven aantal moleculen per cel, eventueel een vermeerdering. Dit is geen bezwaar, omdat een mogelijke structuur berekend wordt.

nadat ze grafisch is opgespoord; de structuren, die met de kleine spacings te slecht blijken te kloppen, kunnen we dan weglaten.

Wij namen bij het teekenen der grafieken voor  $A$  de waarde  $1.76 \text{ \AA}$ , hetgeen tamelijk willekeurig is. In de practijk bleek, dat de samenvalling voornamelijk bepaald wordt door de spacings, die grooter zijn dan  $2 \text{ \AA}$ . We zouden dus bij dezelfde nauwkeurigheid een grootere besparing verkregen hebben, als we hadden gesteld  $A=2.15$ . De lijn  $\log b - \log A$  op de grafiek is niet recht; om oponthoud te vermijden werd inplaats daarvan een rechte getrokken door de punten, behorende bij de grootste en kleinste waarde van  $a$ ; blijven we met het punt  $A$  altijd rechts van de lijn, dan is het zeker goed. Natuurlijk moet men het punt  $A$  niet met de lijn laten samenvallen, maar ook een klein gebied er omheen onderzoeken, in verband met een mogelijke fout in de dichtheid.

Een andere mogelijkheid om het werk belangrijk te bekorten wordt ons door de volgende overweging aan de hand gedaan. Het doel van het onderzoek is, een geschikte combinatie der assen  $a$ ,  $b$ , en  $c$  te vinden, en we doen dit door zoowel  $a$  als  $\gamma$  in een bepaald interval te varieeren. Nu is er van de assen altijd één de grootste en één de kleinste. Door geschikte keuze van de letters

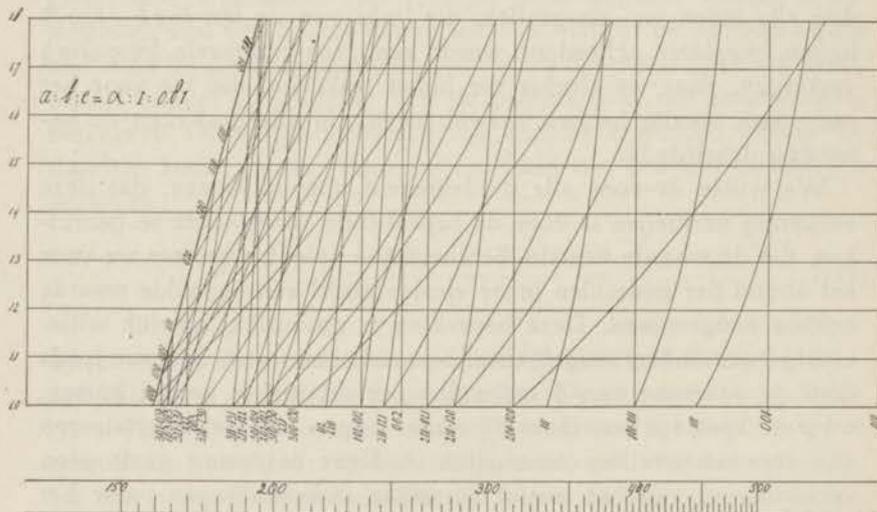


Fig. 13. Hull-Davey-grafiek voor het rhombische stelsel  $\gamma=0.81$ .

kunnen we dus elke combinatie zoo beschrijven, dat  $a$  grooter dan 1, en  $\gamma$  kleiner dan 1 is. In plaats van  $a$  en  $\gamma$  in hetzelfde interval te varieeren, kunnen we dus  $a$  altijd grooter dan 1 en  $\gamma$  altijd kleiner dan 1 houden; we krijgen dus van elke grafiek de helft, en de helft van het aantal grafieken. Elke combinatie komt dan op de grafieken slechts éénmaal voor, en niet meer malen, zooals vroeger. Deze reductie gaf de belangrijkste tijdbesparing, wat wel hieruit blijkt, dat het berekenen en teekenen van een grafiek eerst drie dagen, later slechts een halve dag kostte.

We hebben grafieken gemaakt voor  $\gamma$  tusschen 0.6 en 1.00, en  $a$  tusschen 1.00 en 1.80, in totaal 40 stuks. Zij werden voorzien van een logarithmische schaal om een maatstaf voor het uitzetten van de spacings op de papierstrook te hebben; daarna werden ze fotografisch verkleind, waarbij speciaal tegen verteekening gewaakt werd. Van de grafieken geven we een voorbeeld in fig. 13.

#### § 4. Resultaten.

Met de gemeten waarden der spacings werden nu de grafieken afgezocht; we vonden een groot aantal gevallen, waarbij een goede samenvalling aanwezig was. Dit aantal kon na definitieve berekening tot tien gereduceerd worden, door de gevallen, waarbij de kleine spacings slecht met de berekende samenvielen, weg te laten. Deze mogelijke structuren zijn verzameld in tabel IV. Met de bestaande gegevens is een verdere reductie van het aantal niet mogelijk.

#### § 5. Conclusie.

Bezien we de tabel nader, dan blijkt dat geen der mogelijke structuren systematische uitdoovingen bezit. In verband met het geringe aantal lijnen en met de structuur van jodium betwijfelen we zeer, of één dezer structuren de juiste is. We hebben dan ook van verdere intensiteitsdiscussie afgezien, omdat we met zekerheid kunnen voorspellen, dat hiermee geen resultaat te bereiken is. Vragen we ons af, op welke wijze men nog wel tot een resultaat zou kunnen komen, dan blijven de volgende mogelijkheden over.

1. Het is mogelijk de nauwkeurigheid bij het bepalen der spacings een factor tien te vergrooten, waardoor we meer mogelijk-

TABEL IV.

Structuren, waaraan de waargenomen spacings van chloor voldoen.										
$d_{gem}$ 0.1 mm	Structuur No. 1		Structuur No. 2		Structuur No. 3		Structuur No. 4		Structuur No. 5	
	$hkl$	$d_{ber}$ 0.1 mm	$hkl$	$d_{ber}$ 0.1 mm	$hkl$	$d_{ber}$ 0.1 mm	$hkl$	$d_{ber}$ 0.1 mm	$hkl$	$d_{ber}$ 0.1 mm
4.03	—	—	—	—	200	4.01	—	—	—	—
3.26	011	3.26	011	3.26	111	3.26	011	3.26	300	3.26
3.07	111—300	3.07	111	3.06	020	3.07	111	3.08	111	3.07
2.68	211	2.66	310	2.68	211	2.67 <sup>5</sup>	211	2.68	211	2.70
2.45	021	2.44	021	2.45	220	2.44	301	2.45	400	2.44 <sup>5</sup>
2.15	221	2.15	221—300	2.14 <sup>5</sup>	221	2.13 <sup>5</sup>	320	2.15 <sup>5</sup>	320	2.15
1.82	012	1.81 <sup>5</sup>	{ 420 131	{ 1.82 1.82 <sup>5</sup>	230	1.82 <sup>5</sup>	{ 112 420	{ 1.82 1.82 <sup>2</sup>	112	1.82
1.76	202	1.75 <sup>5</sup>	500	1.76 <sup>8</sup>	411	1.76	031	1.76	501	1.75
1.70	231	1.71	510	1.70 <sup>2</sup>	302	1.70	501	1.70	131	1.69 <sup>5</sup>
1.54 <sup>4</sup>	{ 430 222 600	{ 1.55 <sup>2</sup> 1.53 <sup>5</sup> 1.53 <sup>0</sup>	{ 312 520	{ 1.54 <sup>2</sup> 1.54 <sup>9</sup>	{ 040 510	{ 1.53 <sup>5</sup> 1.55 <sup>1</sup>	222	1.54 <sup>0</sup>	222	1.53 <sup>5</sup>
	$a = 1.450$ $\gamma = 0.600$ $b = 6.335 \text{ \AA}$ $\rho = 2.13 \text{ g/cm}^3$		$a = 1.375$ $\gamma = 0.588$ $b = 6.435 \text{ \AA}$ $\rho = 2.185 \text{ g/cm}^3$		$a = 1.308$ $\gamma = 0.718$ $b = 6.140 \text{ \AA}$ $\rho = 2.17 \text{ g/cm}^3$		$a = 1.600$ $\gamma = 0.660$ $b = 5.905 \text{ \AA}$ $\rho = 2.15 \text{ g/cm}^3$		$a = 1.702$ $\gamma = 0.681$ $b = 5.740 \text{ \AA}$ $\rho = 2.14 \text{ g/cm}^3$	
	$d_{gem} =$ gemeten vlakkenafstand; $d_{ber} =$ berekende vlakkenafstand									

TABEL IV (Vervolg).

Structuren, waaraan de waargenomen spacings van chloor voldoen.										
$d_{gem}$ 0,1 mm	Structuur No. 6		Structuur No. 7		Structuur No. 8		Structuur No. 9		Structuur No. 10	
	$hkl$	$d_{ber}$ 0,1 mm	$hkl$	$d_{ber}$ 0,1 mm	$hkl$	$d_{ber}$ 0,1 mm	$hkl$	$d_{ber}$ 0,1 mm	$hkl$	$d_{ber}$ 0,1 mm
4.03	—	—	200	3.98	011	4.03	—	—	—	—
3.26	011	3.26	210	3.26	200	3.24 <sup>5</sup>	300	3.26	020	3.26
3.07	020	3.07	201	3.07	020	3.07	020—111	3.07	120	3.04
2.68	211	2.68	120	2.67 <sup>5</sup>	002	2.68	211	2.70	211	2.68
2.45	301	2.44	021	2.45	012	2.46	400	2.44	121	2.45 <sup>5</sup>
2.15	221	2.14	112—311	2.15	300	2.16	221	2.14 <sup>4</sup>	320	2.13 <sup>5</sup>
1.82	{ 031	1.81	401	1.84	131	1.83	012	1.81 <sup>5</sup>	411	1.81
	{ 510	1.81								
	{ 012	1.83								
1.76	202	1.78 <sup>5</sup>	031	1.76	320	1.76 <sup>5</sup>	131—202	1.77	231	1.75
1.70	{ 212	1.71	312	1.70 <sup>2</sup>	302	1.68 <sup>5</sup>	{ 421	1.71	122—500	1.70
	{ 501	1.69 <sup>5</sup>					{ 212	1.70		
1.54 <sup>4</sup>	430	1.54 <sup>6</sup>	421	1.54 <sup>5</sup>	023	1.54 <sup>5</sup>	040—222	1.53 <sup>5</sup>	{ 501	1.57 <sup>0</sup>
									{ 511	1.52 <sup>3</sup>
	$a = 1.540$ $\gamma = 0.625$ $b = 6.140 \text{ \AA}$ $\rho = 2.09 \text{ g/cm}^3$		$a = 1.400$ $\gamma = 0.851$ $b = 5.680 \text{ \AA}$ $\rho = 2.14 \text{ g/cm}^3$		$a = 1.055$ $\gamma = 0.873$ $b = 6.140 \text{ \AA}$ $\rho = 2.12 \text{ g/cm}^3$		$a = 1.591$ $\gamma = 0.620$ $b = 6.140 \text{ \AA}$ $\rho = 2.09 \text{ g/cm}^3$		$a = 1.300$ $\gamma = 0.630$ $b = 6.520 \text{ \AA}$ $\rho = 2.08 \text{ g/cm}^3$	
$d_{gem}$ = gemeten vlakkenafstand; $d_{ber}$ = berekende vlakkenafstand										

heden zullen kunnen weglaten, omdat de berekende spacings niet binnen de waarnemingsnauwkeurigheid met de gemeten spacings overeenstemmen.

2. We kunnen trachten, een nog grootere spacing te meten, door gebruik te maken van zachtere röntgenstraling, b.v. aluminiumstraling, of door vermindering van de absorptie van de reflecties met kleine afbuigingshoek. MÖLLER en REIS<sup>25)</sup> hebben erop gewezen, dat verdunning van de te onderzoeken stof met een zeer lichte indifferente stof de intensiteit van de straling bij kleine afbuigingshoek belangrijk doet toenemen; dit werd experimenteel door KÜSTNER<sup>26)</sup> bevestigd. In ons geval zou het mengen van chloor met koolzuur misschien succes kunnen hebben. Dit wordt natuurlijk illusoir, als er geen laaggeïndiceerd netvlak bestaat, dat een behoorlijke reflectie-intensiteit geeft.

3. Het aantal grafieken kan nog belangrijk worden uitgebreid. Dit is echter een zeer tijdroovende weg, welke daarbij niet tot een éénduidig resultaat zal voeren, zooals we uit het voorgaande kunnen besluiten.

4. Men kan één der rekenmethoden toepassen, die voor het rhombische geval zijn uitgewerkt (RUNGE<sup>27)</sup>). Hiervoor is het zeer nauwkeurig bekend zijn van de spacings een eerste vereischte.

5. Men kan trachten een éénkristal te maken. Gelukt dit, dan is de kans om een éénduidige oplossing te vinden zeer groot.

Uit dit onderzoek is wel gebleken, dat het gebruik van Hull-Davey-grafieken in het rhombische geval meestal aanleiding geeft tot groote meerduidigheid. Moet men er om andere redenen van gebruik maken, dan zijn het bekend zijn van de dichtheid, zeer nauwkeurige metingen der spacings, en reflecties van laaggeïndiceerde vlakken een gebiedende eisch.

#### § 6. *Een nieuwe methode van structuuronderzoek van rhombische kristallen.*

Tenslotte willen wij hier nog wijzen op een methode (voor zover wij weten, nog niet eerder aangegeven), waarmee het principieel mogelijk is, de structuur te bepalen van rhombische kristallen met behulp van DEBIJE-SCHERRER-opnamen. Deze methode bestaat hierin, dat we bij twee verschillende temperaturen van de stof in



kwestie een DEBIJE-SCHERRER-diagram maken. Door vergelijking van beide opnamen is het in principe mogelijk, van alle spacings de uitzettingscoëfficiënt te bepalen (voorloopig spreken we niet over de nauwkeurigheid van deze meting). Rhombische kristallen hebben in de richting der verschillende assen verschillende uitzettingscoëfficiënten. Kennen we die, dan kunnen die van de afstanden der kristalvlakken onmiddellijk berekend worden, door de kwadratische vorm (16) voor twee temperaturen op te schrijven. Alle spacings zullen dus verschillende uitzettingscoëfficiënten hebben (natuurlijk kunnen er toevallige samenvallingen plaats hebben). Echter zullen 1<sup>e</sup>- en hogere-orde-reflecties van één vlak dezelfde uitzettingscoëfficiënt bezitten. Deze vlakken kunnen we dus reeds onmiddellijk afzonderen. Verder zullen de vlakken met de grootste en evenzoo die met de kleinste uitzettingscoëfficiënt (indien er niet te veel uitdoovingen zijn), loodrecht op een as staan. Zoo hebben we een mogelijkheid om althans één assenverhouding te bepalen. Het verdere onderzoek kan dan plaats vinden met de Hull-Davey-grafiek voor die assenverhouding, waarbij de uitzettingscoëfficiënten van de verschillende vlakken een welkome contrôle op het resultaat kunnen vormen. Door geschikte discussie van het materiaal kan dit onderzoek nog belangrijk vereenvoudigd worden. Vinden we, om een voorbeeld te noemen, de kleinste uitzettingscoëfficiënt bij een tamelijk kleine spacing, dan kunnen we besluiten, dat dit een hogere-orde reflectie is van een vlak, waarvan de eerste orde uitgedoofd is.

Deze methode biedt eenige eigenaardige voordeelen.

a. Ze is juist zeer geschikt bij structuren, die weinig uitdoovingen geven. Deze structuren zijn bij het normale onderzoek het moeilijkst.

b. Men kan gebruik maken van reflecties met groote afbuigingshoek. Deze zijn, zooals we zagen in § 3, bij het onderzoek met Hull-Davey-grafieken niet te gebruiken. Zeer vaak bestaan bij de hooggeïndiceerde reflecties minder uitdoovingen. De uitzettingscoëfficiënt ervan kan met een redelijke nauwkeurigheid bepaald worden. Met normale hulpmiddelen is dit bij reflecties met kleine afbuigingshoek nauwelijks te bereiken. Het gebruik van verschil-

lende golflengten kan het aantal nauwkeurig bepaalde uitzettingscoëfficiënten willekeurig opvoeren.

c. De methode is bij uitstek geschikt voor die gevallen, waar het maken van een éénkristal practisch gesproken tot de onmogelijkheden behoort (bv. de rhombische modificatie van zuurstof).

Natuurlijk zijn er gevallen te bedenken, waar ook deze methode illusoir wordt. Indien er te veel uitdoovingen optreden, kunnen we zelfs op een dwaalspoor geraken, nl. in het geval dat alle reflecties van het vlak, dat loodrecht op de as met de grootste of kleinste uitzettingscoëfficiënt staat, uitgedoofd zijn. Bij kleine uitzettingscoëfficiënten zal het vaak moeilijk zijn, de vereischte nauwkeurigheid te bereiken; hiervoor zouden speciale methoden uitgewerkt moeten worden. In dit opzicht zullen vastgemaakte gassen nog de minste moeilijkheden opleveren, omdat bij die stoffen de uitzettingscoëfficiënt zeer groot is.

Wij hebben helaas geen gelegenheid meer gehad deze methode op de proef te stellen, maar wilden haar toch vermelden, omdat schijnbaar hopelooze gevallen er misschien mee tot een oplossing gebracht kunnen worden.

## HOOFDSTUK IV.

### De tralieconstante van vast koolzuur.

#### § 1. *Inleiding.*

Zoals we in hoofdstuk III zagen, hebben we bij het onderzoek van chloor moeilijkheden ondervonden bij het bepalen der spacings. Deze moeilijkheden kwamen voort uit het feit, dat de resultaten van films, die we met koperstraling gemaakt hadden, niet overeen kwamen met de resultaten van latere opnamen, die met chroomstraling vervaardigd waren. We hebben een uitgebreid onderzoek ingesteld om de oorzaak van dit verschijnsel op te sporen.

Ook op andere wijze was ons reeds duidelijk geworden, dat er iets met de ijking van de kamera niet in den haak moest zijn, en wel door het volgende feit. Op de films komen, behalve de reflecties van de te onderzoeken stof, nog andere lijnen voor. Daar we het gas condenseeren op een metalen staafje (gemaakt van koper of zilver), zullen we op de films ook reflecties te zien krijgen, die van dit staafje afkomstig zijn. Op dezelfde wijze als we tot nu toe de correcties op de lijnsafstanden berekenden uit de reflecties van het koolzuur (zie hoofdstuk I), hebben we ook de correcties bepaald uit de reflecties van het staafje. Hierbij moest rekening gehouden worden met het feit, dat de tralieconstante van zilver alleen bij kamertemperatuur bekend was; voor de berekening werden daarom de stroostralingsfilms gebruikt, d.w.z. films, die bij kamertemperatuur vervaardigd waren om uit te maken, welke reflecties op de films niet van de te onderzoeken stof afkomstig waren. Voor de tralieconstante van zilver namen we de waarde  $4.0776 \text{ \AA}^{28}$  aan. De correcties nu, die we op deze wijze berekenden, kwamen niet met die van het koolzuur overeen (tralieconstante  $5.63 \text{ \AA}$ , zie § 5). Dit verschijnsel was ons reeds bekend; we hebben het geweten aan het feit, dat de dikte van de laag koolzuur op het staafje vrij groot was, i.c. 0.3 mm.

We hebben nu een aantal opnamen gemaakt met verschillende preparaatdikte, tot 0.03 mm toe. De resultaten zijn vereenigd in

TABEL V.  
CORRECTIES VAN ZILVER EN KOOLZUUR.

Oud staafje, Cu-K $\alpha$ -straling.

$l_{ber}$  = berekende lijnsafstand (tralieconstante  $CO_2 = 5.63 \text{ \AA}$ ), in 0.1 mm

$l_{gem}$  = gemeten lijnsafstand, bij verschillende preparaatdikte, in 0.1 mm

$hkl$	$l_{ber}$	$l_{gem}$ prep. = 0.15 mm	corr. prep. = 0.15 mm	$l_{gem}$ prep. = 0.03 mm	corr. prep. = 0.03 mm
111	283	312	29	311	28
200	328	358	30	357	29
210	368	399	31	398	30
Ag. 111	394.7	420	25 <sup>5</sup>	420	25 <sup>5</sup>
211	405	438	33	434	29
Ag. 200	458.9	483 <sup>5</sup>	24 <sup>5</sup>	483 <sup>5</sup>	24 <sup>5</sup>
220	471	504	33	500	29
222	585	619	34	616	31
320	611	644	33	640	29
321	637	670	33	667	30
Ag. 220	667.6	690	22 <sup>5</sup>	690	22 <sup>5</sup>
400	685	715	30	714	29
331	758	789	31	787	29
Ag. 311	801.7	820 <sup>5</sup>	19	820 <sup>5</sup>	19
421	802	832	30	830	28
332	825	855	30	853	28
Ag. 222	844.8	862 <sup>5</sup>	17 <sup>5</sup>	862 <sup>5</sup>	17 <sup>5</sup>
520	981	1005	24	1002	21
521	1004	1028	24	1025	21
Ag. 400	1023.5	1014	9.5	1014	9 <sup>5</sup>
440	1049	1070	21	1070	21
531	1119	1139	20	1138	19
Ag. 331	1145.1	1150 <sup>5</sup>	5 <sup>5</sup>	1150 <sup>5</sup>	5 <sup>5</sup>

tabel V. Het blijkt, dat de correcties inderdaad van de preparaatdikte afhankelijk zijn. Echter verschillen de correcties, die we uit de koolzuur-opnamen kunnen afleiden zelfs voor de kleinste preparaatdikte, waarbij nog behoorlijke films te maken zijn, nog steeds van die, welke uit de reflecties van het zilver berekend zijn.

Als mogelijke oorzaken konden we nog de volgende, eventueel bestaansbare, foutenbronnen aanwijzen.

a. De mogelijkheid bestaat, dat het staafje tijdens de opnamen bij kamertemperatuur en die van vloeibare lucht niet op precies dezelfde plaats in de kamera zit; dit zou eventueel mogelijk zijn door scheeftrekken van de roodkoperen staaf bij het afkoelen.

b. Het gebruikte zilver zou niet volmaakt zuiver geweest kunnen zijn.

c. Het is mogelijk dat de stralen van het staafje en van het preparaat niet van hetzelfde punt komen.

d. De dikte van de kristallaag kan nog altijd te groot zijn.

e. De gebruikte waarde van de tralieconstante van koolzuur kan niet goed zijn.

Wij hebben het onderzoek voortgezet met als doel voor oogen, deze mogelijke fouten successievelijk te elimineeren.

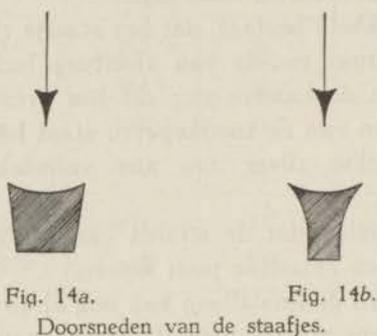
## § 2. Experimenten.

a. Om de, in § 1, a genoemde, mogelijkheid te onderzoeken, hebben we de tralieconstante van zilver bij de temperatuur van vloeibare lucht gemeten (zie § 3), waarvoor we  $4.0638 \text{ \AA}$  gevonden hebben. Nu was het mogelijk geworden, de correcties te bepalen uit de reflecties van zilver, die op de koolzuurfilms voorkwamen. De correcties voor de lijnen van het zilver bij lage temperatuur kwamen evenwel binnen de meetnauwkeurigheid met die van het zilver bij kamertemperatuur overeen. Omdat nu de correcties van zilver en koolzuur vergeleken zijn voor lijnen op dezelfde film, kan een verplaatsing van het staafje niet de oorzaak van de slechte overeenstemming zijn.

b. Er werd een staafje gemaakt van zilver, dat vrijwel spectroscopisch zuiver was\*). Opnamen hiermee toonden aan, dat de verschillen niet opgeheven waren.

\*) Het staafje was gemaakt van zilver, dat geleverd was door de „Zilverfabriek” te Voorschoten.

c. De bezwaren, genoemd in § 1, *b* werden vermeden, door de vorm van het staafje anders te kiezen. De vorm van het oude staafje is aangegeven in fig. 14<sup>a</sup>; we zien hieraan, dat het zou kunnen voorkomen, dat de stralen van het preparaat niet uitgaan van de scherpe rand, maar van een punt van de zijvlakken; zeker is dit het geval, als het kristallaagje te dik genomen wordt. Het



nieuwe staafje had de vorm van fig. 14<sup>b</sup>; de randen waren nu zoo scherp mogelijk gemaakt (0.1 mm), en zóóver uitstekend, dat het er achter liggende deel van het preparaat niet door röntgenstralen getroffen kon worden.

Met dit staafje maakten we eenige opnamen met chroomstraling, wederom met een preparaatdikte van 0.03 mm; de lijnen op de films waren nu veel scherper, waaruit blijkt, dat de bovengenoemde onderstelling ten deele juist is. De resultaten zien we in tabel VI; de correcties voor de koolzuurlijnen verschillen nog steeds van die voor de zilverlijnen.

Hieruit kunnen we besluiten, dat dit punt niet de oorzaak van de gevonden afwijkingen kan zijn.

*d.* Nu moeten we nog de mogelijkheid onder oogen zien, dat de dikte van het preparaat toch nog te groot was. Zeer waarschijnlijk is dit niet; opnamen met verschillende, doch zeer geringe preparaatdikte waren geheel identiek, en deze dikte is een grootteorde kleiner dan het weg te werken verschil in de correcties.

We hebben daarom eenige opnamen gemaakt van NaCl. Hiervoor werd chemisch zuiver keukenzout genomen, waarvoor in de röntgenspectroscopie de tralieconstante  $5.6280 \text{ \AA}$  <sup>29)</sup> is aangenaam. Om

TABEL VI.  
CORRECTIES VAN ZILVER EN KOOLZUUR.  
Nieuw staafje, Cr-K $\alpha\beta$  straling.

<i>hkl</i>	$l_{ber}$ 0.1 mm	$l_{gem}$ 0.1 mm	corr. 0.1 mm	<i>hkl</i>	$l_{ber}$ 0.1 mm	$l_{gem}$ 0.1 mm	corr. 0.1 mm
111 $\beta$	287	428	41	Ag. 200 $\alpha$	705.9	743	37
111 $\alpha$	426	468	42	220 $\alpha$	726	771	45
200 $\alpha$	496	539	43	320 $\beta$	865	908	43
210 $\beta$	505	549	44	321 $\beta$	905	949	44
Ag. 111 $\beta$	543.0	581	38	222 $\alpha$	925	968	43
210 $\alpha$	559	602	43	Ag. 220 $\beta$	956.3	986	29 <sup>5</sup>
Ag. 111 $\alpha$	601.3	640	38 <sup>5</sup>	320 $\alpha$	974	1015	41
211 $\alpha$	618	661	43	321 $\alpha$	1024	1062	38
Ag. 200 $\beta$	634.8	673	38	Ag. 220 $\alpha$	1085.7	1110	24 <sup>5</sup>

hiervan een opname te kunnen maken, werd het staafje eenigszins vettig gemaakt, en het keukenzout er met een penseel voorzichtig op aangebracht. De dikte van het laagje werd op deze wijze ongeveer 0.05 mm, dus vrijwel gelijk aan de gebruikte dikte bij de koolzuur-opnamen. De films werden gemaakt met koperstraling en chroomstraling. In tabel VII geven we een voorbeeld van de resultaten.

We zien, dat de correcties voor de lijnen van het keukenzout volkomen overeenstemmen met de correcties voor de lijnen van het zilver, en tevens, dat deze correcties niet van de golflengte van het gebruikte röntgenlicht afhangen. Hieruit blijkt, dat te groote dikte van het preparaat niet de oorzaak van de gevonden afwijkingen kan zijn, en dat de correcties voor een, op deze wijze, aangebracht, preparaat met de correcties van het staafje overeenstemmen.

e. Als laatste mogelijkheid blijft dus de conclusie over, dat de tralieconstante van koolzuur een andere waarde heeft. Uit het boven beschreven onderzoek volgt, dat we voor de lijnen van het

TABEL VII.  
CORRECTIES VAN ZILVER EN KEUKENZOUT.  
Nieuw staafje,  $Cr-K\alpha\beta$ -straling.

$hkl$	$l_{ber}$	$l_{gem}$	corr. 0.1 mm	$hkl$	$l_{ber}$	$l_{gem}$	corr. 0.1 mm
111 $\alpha$	427	462	35	222 $\beta$	824	858	34
200 $\beta$	449	486	37	311 $\alpha$	876	909	33
200 $\alpha$	496	533	37	222 $\beta$	926	958	32
Ag. 111 $\beta$	543.0	581	38	Ag. 220 $\beta$	956.3	986	29 <sup>5</sup>
Ag. 111 $\alpha$	601.3	640	38 <sup>5</sup>	400 $\beta$	986	1016	30
Ag. 200 $\beta$	634.8	673	38	Ag. 220 $\alpha$	1085.7	1110	24 <sup>5</sup>
220 $\beta$	653	691	38	400 $\alpha$	1126	1149	23
Ag. 200 $\alpha$	705.9	743	37	420 $\beta$	1155	1176	21
220 $\alpha$	726	762	36	Ag. 222 $\beta$	1196.9	1218	21

preparaat de correcties voor de lijnen van het staafje mogen gebruiken, mits de preparaatdikte klein genoeg is. We hebben daarom voor beide staafjes grafieken voor de correcties gemaakt, en deze gebruikt bij de berekening van de films van koolzuur. Hierbij werden ook die films berekend, die vervaardigd waren, toen het oude staafje nog in gebruik was, daar door het voorgaande onderzoek (onder c.) was komen vast te staan, dat dit niet het minste bezwaar opleverde. De resultaten zijn verzameld in de tabellen VIII, IX en X; in de zesde kolom vindt men de tralieconstanten, die we uit elke lijn kunnen berekenen.

Voor elke film hebben we het gemiddelde der uitkomsten berekend, rekening houdend met het feit, dat de meetnauwkeurigheid toeneemt met de tangens van de reflectiehoek (hoofdstuk I). In tabel XI geven we een overzicht van het resultaat van de verschillende films.



TABEL VIII.  
 KOOLZUUR OP NIEUW STAAFJE.  
 Chroomstraling.

$hkl$	$l_{gem}$ 0.1 mm	corr. 0.1 mm	$l_{corr}$ 0.1 mm	$d$ Å	$a_0$ Å
111 $\beta$	428	37	391	3.215	5.569
111 $\alpha$	468	37	431	3.217	5.572
200 $\alpha$	539	37 <sup>5</sup>	501 <sup>5</sup>	2.785	5.571
210 $\beta$	549	37 <sup>5</sup>	511 <sup>5</sup>	2.489	5.565
210 $\alpha$	602	38	564	2.497	5.583
211 $\alpha$	661	38 <sup>5</sup>	622 <sup>5</sup>	2.282	5.589
220 $\alpha$	771	36	735	1.968	5.566
321 $\beta$	908	32	876	1.546	5.574
321 $\beta$	949	31	918	1.489	5.570
222 $\alpha$	968	30	938	1.608	5.570
320 $\alpha$	1015	28	987	1.546	6.576
321 $\alpha$	1062	26 <sup>5</sup>	1035 <sup>5</sup>	1.492	5.581

TABEL IX.  
 KOOLZUUR OP OUD STAAFJE.  
 Chroomstraling.

$hkl$	$l_{gem}$ 0.1 mm	corr. 0.1 mm	$l_{corr}$ 0.1 mm	$d$ Å	$a_0$ Å
111 $\beta$	418	27	391	3.215	5.569
111 $\alpha$	458	27	431	3.217	5.572
200 $\beta$	481	27	454	2.786	5.572
200 $\alpha$	528	27	501	2.787	5.577
210 $\beta$	538	27	511	2.492	5.572
210 $\alpha$	591	27	564	2.497	5.583
211 $\alpha$	649	28	621	2.275	5.570
220 $\alpha$	757	23	734	1.973	5.572
222 $\beta$	854	19	835	1.608	5.570
320 $\beta$	894	18	876	1.546	5.574
321 $\beta$	935	17	918	1.489	5.570
222 $\alpha$	954	16	938	1.608	5.570
320 $\alpha$	1001	15	986	1.547	5.579
321 $\alpha$	1050	14	1036	1.491	5.580

TABEL X.  
KOOLZUUR OP OUD STAAFJE.  
Koperstraling.

$hkl$	$l_{gem}$ 0.1 mm	corr. 0.1 mm	$l_{corr}$ 0.1 mm	$d$ Å	$a_0$ Å
111	311	25	286	3.221	5.580
200	357	25	332	2.785	5.571
210	398	25	373	2.487	5.562
211	434	25	409	2.275	5.572
220	500	24	476	1.969	5.569
222	616	24	592	1.607	5.567
320	640	23	617	1.547	5.580
321	667	23	644	1.489	5.570
400	714	22	692	1.396	5.585
331	787	20	767	1.277	5.571
421	830	19	811	1.218	5.580
332	853	18	835	1.189	5.575
520	1002	10	992	1.036	5.580
521	1025	9	1016	1.018	5.576
440	1070	8	1062	0.985 <sup>5</sup>	5.575
531	1138	5	1133	0.942 <sup>2</sup>	5.574

TABEL XI.

Films	Staafe	Straling	Tralieconstante Å
I, II, III	1	$Cu-K\alpha$	$5.575^0 \pm 0.001$
IV, V, VI	1	$Cr-K$	$5.575^2 \pm 0.001$
VII, VIII, IX	2	$Cr-K$	$5.574^0 \pm 0.003$

§ 3. *Toepassing van de methode van KETTMANN.*

Daar de, door ons gevonden, waarde van de tralieconstante afwijkt van die, welke vroeger gevonden is, leek het ons gewenscht, dit resultaat nog op andere wijze te verifieeren. Daartoe hebben we de extrapolatie-methode van KETTMANN toegepast.

Bij het gebruik van deze methode was het oude staafje, waarop het gas werd neergeslagen, niet erg geschikt, omdat bij dat staafje bij afbuigingshoeken, die grooter zijn dan  $90^\circ$ , twee strooicentra gaan optreden, wat tot verdubbeling van de lijnen aanleiding geeft. Daarom hebben we hiervoor ronde staafjes genomen (zilver 0.9 mm, koper 0.4 mm). Om de lijnen zoo scherp mogelijk te maken werd weer een vrij dun preparaat gebruikt. De bundel der röntgenstralen werd om de zelfde reden zoo goed mogelijk parallel gemaakt; zie hiervoor de beschouwingen in hoofdstuk I. De scherpte van de lijnen met groote afbuigingshoek was zeer goed; de breedte was  $\pm 0.2$  mm, dus voor uitmeting tot op 0.1 mm nog ruimschoots voldoende, daar de  $\alpha_1$ - en  $\alpha_2$ -reflecties gescheiden waren. De lijnen met kleine afbuigingshoek waren tamelijk breed; dit was geen bezwaar, omdat ze toch niet gebruikt werden. De kamera werd veranderd, zooals in hoofdstuk II beschreven is; de film werd in de kamera gelegd volgens de methode van VAN ARKEL.

Het leek ons wenschelijk, ons eerst van de juistheid van de methode van KETTMANN te overtuigen, alvorens haar op het koolzuur toe te passen. Hiertoe werd een opname van zilver gemaakt; om een reflectie met een groote afbuigingshoek te krijgen, gebruikten we nikkelstraling ( $\lambda K\alpha_1 = 1.65467 \text{ \AA}$ ,  $\lambda K\alpha_2 = 1.65860 \text{ \AA}$ ,  $\lambda K\beta = 1.49669 \text{ \AA}$ ). De gegevens vindt men in tabel XII, de extrapolatie in fig. 15. Het resultaat is:

$$\text{Tralieconstante van Ag. bij } 17^\circ \text{ C} = 4.0779 \pm 0.0004 \text{ \AA}.$$

Deze waarde stemt goed overeen met die, welke SACHS en WEERTS<sup>28</sup>) bepaald hebben. De reflectie van het vlak 422 heeft een afbuigingshoek van  $170^\circ$ ; maken we op dit punt van de film een meetfout van 0.1 mm, dan beteekent dit een verschil in de tralieconstante van  $0.0003 \text{ \AA}$ .

We hebben eveneens de tralieconstante bepaald bij de temperatuur van vloeibare lucht (tabel XII). Hiervoor vinden we:

$$\text{Tralieconstante van Ag. bij } -190^\circ \text{ C} = 4.0638 \pm 0.0004 \text{ \AA}.$$

Voor de uitzettingscoëfficiënt tusschen  $17^{\circ}\text{C}$  en  $-190^{\circ}\text{C}$  berekenen we hieruit  $17 \times 10^{-6}$ ; de metingen van KEESOM en Mej. JANSEN<sup>30)</sup> leveren voor deze waarde  $17.0 \times 10^{-6}$ , dus een zeer goede overeenstemming.

TABEL XII.

TRALIECONSTANTE VAN ZILVER BIJ  $17^{\circ}\text{C}$ . EN  $-190^{\circ}\text{C}$ . $l$  = lijnsafstand,  $a_0$  = tralieconstante.

$17^{\circ}\text{C}$			$-190^{\circ}\text{C}$		
$hkl$	$l$ 0.1 mm	$a_0$ Å	$hkl$	$l$ 0.1 mm	$a_0$ Å
331 $\beta$	757	4.0539	331 $\beta$	752	4.0415
400 $\alpha$	733	4.0564	400 $\alpha$	728 <sup>s</sup>	4.0454
420 $\beta$	715	4.0560	420 $\beta$	710 <sup>s</sup>	4.0456
331 $\alpha_1$	572	4.0663	331 $\alpha_1$	565 <sup>s</sup>	4.0552
331 $\alpha_2$	567	4.0672	331 $\alpha_2$	560 <sup>s</sup>	4.0558
422 $\beta$	535	4.0697	422 $\beta$	527	4.0572
420 $\alpha_2$	512	4.0704	420 $\alpha_1$	503 <sup>s</sup>	4.0574
420 $\alpha_2$	506	4.0707	420 $\alpha_2$	497 <sup>s</sup>	4.0576
511 $\beta$	361	4.0742	511 $\beta$	348	4.0606
422 $\alpha_1$	129	4.0770	422 $\alpha_1$	84	4.0632
422 $\alpha_2$	101	4.0774			
Resultaat der extrapolatie 4.0779 Å			Resultaat der extrapolatie 4.0638 Å		

Voor de definitieve bepaling van de tralieconstante van koolzuur werden drie films gebruikt; één ervan was gemaakt met ijzerstraling, de beide andere met koperstraling. Eén der films, die met koperstraling gemaakt waren, hebben we zeer lang (12 uur) moeten belichten, omdat daarbij een zeer dun preparaat gebruikt werd.

De indicering van de lijnen op de film, die met ijzerstraling gemaakt was, verliep zeer gemakkelijk. De intensiteiten van de

lijnen, afkomstig van de vlakken tot en met het vlak (531) waren bekend door de onderzoeken van DE SMEDT en KEESOM<sup>31)</sup> en

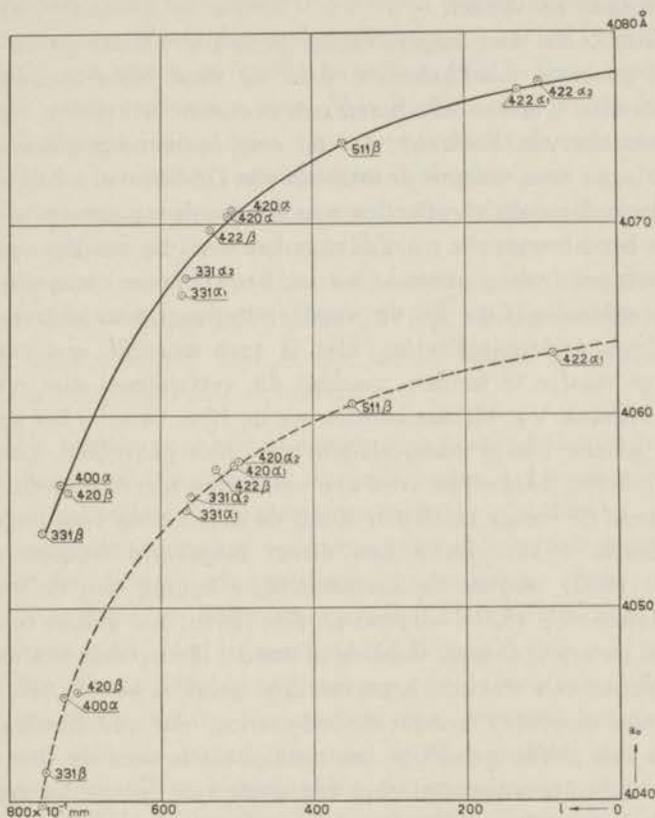


Fig. 15.

Bepaling van de tralieconstante van zilver met de extrapolatie-methode van KETTMANN. Getrokken kromme  $17^{\circ}\text{C}$ , gestippelde kromme  $-190^{\circ}\text{C}$ .

van KRÜNER<sup>32)</sup>. De reflecties van de vlakken (440) en (531) zijn sterk vergeleken met de naburige lijnen; van de vlakken, die ertusschen liggen, zijn nooit reflecties waargenomen. Voor de laatste lijn op de film (d. w. z. de lijn met de grootste afbuigingshoek, dus op de film de binnenste) hadden we de keuze tusschen de indiëeringen (440) en (531). Daar uit de laatste mogelijkheid een tralieconstante van  $5.85 \text{ \AA}$  zou volgen (de geëxtrapoleerde waarde zou nog grooter zijn), wat volgens de voorgaande, en tevens de

vroegere onderzoekingen, veel te groot is, stond de indiceering van die lijn met (440) geheel vast. De indiceering van de andere lijnen volgde nu vanzelf.

De films, die met koperstraling gemaakt waren, gaven in dit opzicht grootere moeilijkheden, daar op deze films nieuwe lijnen voorkwamen. Om van alle lijnen een overzicht te krijgen, werd een film gemaakt van koolzuur, dat op een dunwandig glazen buisje neergeslagen was, volgens de methode van DE SMEDT en KEESOM<sup>31)</sup>. Het bleek dat enkele reflecties van het koolzuur samenvielen met die van het zilverstaafje; om deze reden werd bij één der opnamen, die met koperstraling gemaakt waren, het koolzuur neergeslagen op een koperstaafje. Ook bij dit staafje vonden coincidenties plaats, echter met andere reflecties. Het is zeer moeilijk, een materiaal voor het staafje te vinden, waarbij dit verschijnsel niet optreedt. (zie hoofdstuk V). Helaas konden we de film, waarbij het koolzuur op het glazen buisje neergeslagen was, niet gebruiken, omdat de lijnen te breed waren (zie voor een verklaring hiervan hoofdstuk I).

Volgens de vorige metingen stond de indiceering vast tot en met de reflectie (531). Deze kan direct uitgebreid worden tot de reflectie (620) wegens de karakteristieke ligging van de vier volgende lijnen; op (531) volgend nl. drie lijnen, met gelijke tusschenruimten, en een lijn op de dubbele afstand; theoretisch zijn mogelijk de reflecties van vlakken, waarvan  $\Sigma h^2$  gelijk is aan 36, 37, 38, 40 (39 is niet mogelijk), zoodat de indiceering hier ondubbelzinnig is.

Door een zelfde gelukkige omstandigheid is voor de drie lijnen, die nu volgen, eveneens slechts één wijze van indiceeren mogelijk, en wel met (622), (630), en (631). Deze lijnen hebben gelijke tusschenruimten, zoodat ze van opvolgende vlakken afkomstig moeten zijn (telkens één vlak overslaan is zeker niet goed). Nu staan in dit gebied slechts de vlakken ter beschikking, waarvoor  $\Sigma h^2$  gelijk is aan 44, 45, 46, of 48, 49, 50 (47 is weer niet mogelijk). Daar de laatste combinatie tot een veel te groote waarde van de tralieconstante voert, blijft de eerste als eenig mogelijke indiceering over.

Op de films staan nu nog twee stellen lijnen ( $a_1$ - en  $a_2$ -reflecties), die geïndiceerd moeten worden. Na ampele overweging zijn we tot het besluit gekomen, dat we aan deze reflecties de indiceeringen (551) en (640) moeten toekennen. Men zou ook (640) en (641)

kunnen voorstellen. Deze laatste mogelijkheid hebben we om de volgende redenen verworpen.

1. Zooals reeds ter sprake is gekomen, vallen eenige lijnen van het koolzuur samen met die van het zilverstaafje, nl. (521) valt samen met (400) van zilver, en (630) bijna met (422). Deze beide indiceringen staan volkomen vast. We kunnen dus uit de bekende tralieconstante van zilver bij  $-190^{\circ}\text{C}$  ( $4.0638 \text{ \AA}$ ) de tralieconstante van koolzuur berekenen: dit zal niet volkomen goed zijn, daar er dan geen rekening mee gehouden wordt, dat de preparaten niet even dik zijn; echter zal het wel een kijk op de groote-orde van de tralieconstante geven. Op deze wijze vinden we voor de tralieconstante van koolzuur  $5.578 \text{ \AA}$  en  $5.571 \text{ \AA}$ ; hiermee is de waarde van de tralieconstante  $5.63 \text{ \AA}$ , die uit de laatste indicering zou volgen, in het geheel niet te vereenigen.

2. We hebben voor alle in aanmerking komende lijnen de intensiteiten berekend (zie voor de bijzonderheden § 4); om een eventuele onjuistheid in de parameterwaarde te elimineeren, werden de berekeningen uitgevoerd voor verschillende waarden ervan. Deze berekeningen leveren de volgende intensiteiten: (551): sterk, (640): even sterk tot halve sterkte van (551), afhankelijk van de parameterwaarde, (641): zeer sterk. Wanneer we nu voor de laatste lijn op de film de indicering (641) aannamen, dan zou (551) dus zeker ook te zien moeten zijn, wat niet het geval is; tevens zou dan de laatste lijn veel sterker moeten zijn dan de voorlaatste, terwijl in werkelijkheid de intensiteit er ongeveer de helft van is. We willen hier nog opmerken, dat voor alle lijnen op de film een zeer goede overeenstemming tusschen gevonden en berekende intensiteiten bestaat, zoodat dit overigens in de structuuranalyse ongebruikelijke argument hier onzes inziens wel mag worden gebruikt.

3. Daar de indicering vaststaat tot en met de lijn (631), kunnen we reeds tot die lijn een kromme teekenen van de tralieconstanten in afhankelijkheid van de lijnsafstanden. Nemen we nu voor de indicering de eerste mogelijkheid, dan verloopt deze kromme ook verder geheel vloeiend, terwijl de andere mogelijkheid een scherpe knik zou geven. De krommen voor het zilverstaafje vertoonen deze

knik in het geheel niet, ook niet bij andere justering en andere dikte van het staafje.

Wij meenen, dat door de bovenstaande beschouwingen de indicering van de laatste lijnen met (551) en (640) voldoende gefundeerd is.

Zoals we reeds in hoofdstuk I besproken hebben, worden door de extrapolatie verschillende fouten in de opstelling geëlimineerd. Toch hebben we getracht hier nog grootere zekerheid over te krijgen, door onder verschillende omstandigheden opnamen te maken. Van de twee opnamen, die met koperstraling gemaakt zijn, vervaardigden we er één met een dun preparaat (film van 3 Juli '33), en de andere met een dik preparaat (9 October '33); bij de eerste opname was het staafje zorgvuldig in het midden van de kamera gejusteerd, bij de tweede was het opzettelijk iets uit het midden geplaatst. Om verder nog een eventueele fout in de kameradiameter te elimineeren, werden de films nogmaals berekend, doch met een verkeerde kameradiameter, n.l. 3% te hoog en te laag. Hiermee worden meteen fouten door het krimpen van de films verwijderd, evenals fouten in de uitmeetliniaal; de niet-systematische fouten worden reeds verwijderd, doordat door de meetpunten een kromme getrokken wordt. Het niet juist bepalen van het zwaartepunt van een lijn, is een fout, die dezelfde gevolgen heeft als een verkeerde kameradiameter; overigens heeft men hierbij een zeer goede contrôle door het feit, dat de  $a_1$ - en  $a_2$ -reflecties op dezelfde kromme moeten liggen. Op dit punt hebben we in het begin moeilijkheden ondervonden door het optreden van parasitaire lijnen (zie hoofdstuk I).

De gegevens over de films, die met koperstraling gemaakt zijn, hebben we verzameld in de tabellen XIII en XIV; de extrapolaties ziet men in de figuren 16 en 17.

In de figuren zijn de krommen, die met een verkeerde kameradiameter berekend zijn, gestippeld aangegeven. We zien, dat het aannemen van een verkeerde diameter niet de minste invloed op de uitkomst heeft; omdat een fout hierin, (veel kleiner dan de hier opzettelijk gemaakte) gemakkelijk kan insluipen, door het aanbrengen van een verkeerde correctie voor de dikte van het zwarte papier en de film, is dit voor de zekerheid van de uitkomst van



TABEL XIII.

TRALIECONSTANTE VAN CO<sub>2</sub>. Film van 3 Juli 1933.

<i>hkl</i>	<i>l</i> 0.1 mm	<i>a</i> <sub>0</sub> in Å	
		berekend met straal 29.77 mm	berekend met straal 30/0 te hoog
531	734	5.571	5.511
611	660	5.572	5.525
620	608	5.572	5.533
622	493	5.571	5.546
630 α <sub>1</sub>	463	5.570	5.549
630 α <sub>2</sub>	456	5.570	5.550
631 α <sub>1</sub>	430	5.571	5.552
631 α <sub>2</sub>	422	5.570	5.553
444	353	5.571	5.559
551 α <sub>1</sub>	205	5.571	5.568
551 α <sub>2</sub>	187	5.571	5.568
640 α <sub>1</sub>	123	5.573	5.571
640 α <sub>2</sub>	90	5.572 <sup>6</sup>	5.572
Geëxtrpoleerd		5.575	5.575

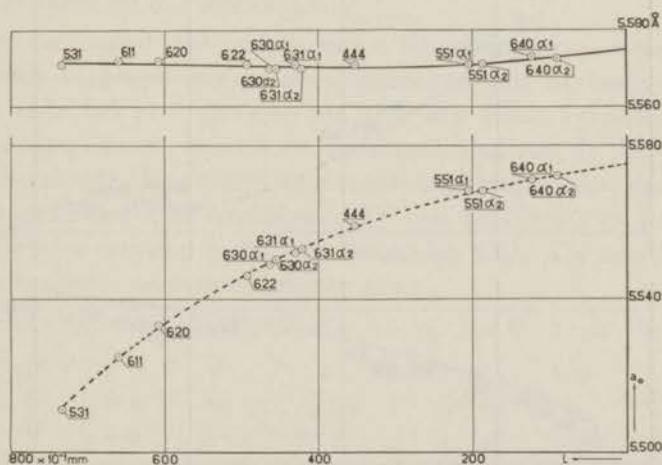


Fig. 16.

Bepaling van de tralieconstanten van koolzuur met de extrapolatiemethode van KETTMANN. Film van 3 Juli 1933.

TABEL XIV.  
TRALICONSTANTE VAN CO<sub>2</sub>. Film van 9 October 1933.

<i>hkl</i>	<i>l</i> 0.1 mm	<i>a</i> <sub>0</sub> in Å	
		berekend met straal 29.77 mm	berekend met straal 30/0 te laag
531	722 <sup>5</sup>	5.540	5.641
600	699	5.543	5.637
610	674 <sup>5</sup>	5.545	5.631
611	649 <sup>5</sup>	5.547	5.626
620	598	5.551	5.617
622	486	5.557	5.602
630	454	5.559	5.597
631	421	5.561	5.593
551 <i>a</i> <sub>1</sub>	202	5.569	5.576
551 <i>a</i> <sub>2</sub>	185	5.570	5.576
640 <i>a</i> <sub>1</sub>	122	5.572	5.575
640 <i>a</i> <sub>2</sub>	91	5.573	5.575
Geëxtraporeerd		5.575	5.575

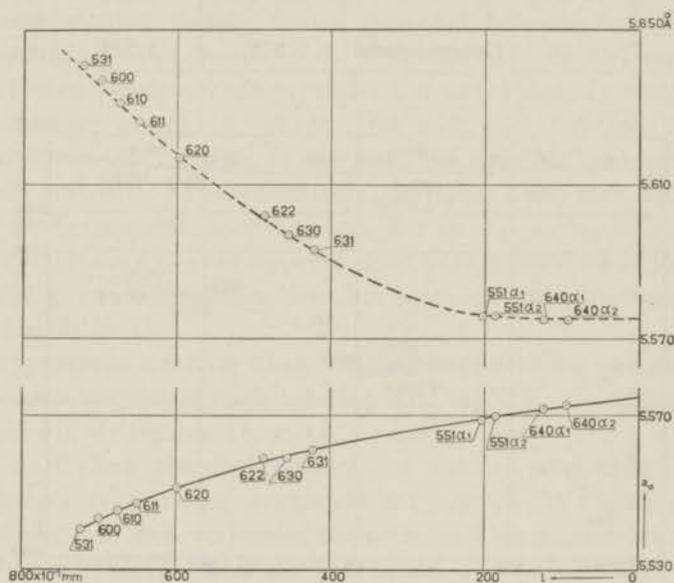


Fig. 17.

Bepaling van de tralieconstanten van koolzuur met de extrapolatiemethode van KETTMANN. Film van 9 October 1933.

groot belang. Voorts heeft ook de excentriciteit van het preparaat geen invloed op de uitkomst. Ook hier vinden we dus, evenals uit de opname van zilver, dat de methode van KETTMANN geheel aan de verwachtingen voldoet.

We hebben de resultaten van de drie films vereenigd in tabel XV.

TABEL XV.  
TRALIECONSTANTE VAN CO<sub>2</sub>. METHODE VAN KETTMANN.

Datum	Staafe	Straling	Dikte van de laag mm	Tralieconstante Å
13 April 1932	Ag. 0.9 mm	Fe-K $\alpha\beta$	0.1	5.575 $\pm$ 0.003
3 Juli 1933	Ag. 0.7 mm	Cu-K $\alpha$	0.15	5.575 $\pm$ 0.002
9 October 1933	Cu. 0.4 mm	Cu-K $\alpha\beta$	0.7	5.575 $\pm$ 0.002
Gemiddelde:				5.575 $\pm$ 0.002

De gemiddelde fout is bepaald door de mogelijke fout in de uitmeting van de laatste lijnen te stellen op 0.2 mm. Daar de lijnen goed scherp waren, is deze schatting aan de veilige kant.

#### § 4. Berekening der intensiteiten.

Daar het aantal der waargenomen lijnen door het voorgaande onderzoek vergroot was en de intensiteiten van de hoog-geïndiceerde reflecties zeer gevoelig zijn voor een kleine verandering in de parameterwaarde, hebben we de intensiteiten van de lijnen nogmaals berekend. Uit de grofste intensiteitseffecten volgt, dat koolzuur kristalliseert in de ruimtgroep  $T_h^6$  (zie DE SMEDT en KEESOM, l.c.). De elementaircel bevat vier moleculen CO<sub>2</sub>. De coördinaten van de koolstof- en zuurstofatomen zijn:

$$\begin{aligned} \text{C-atomen: } & 0, 0, 0 \quad ; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \quad ; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \quad ; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad ; \\ \text{O-atomen: } & u, u, u \quad ; \quad -u, -u, -u \quad ; \\ & \frac{1}{2}-u, -u, \frac{1}{2}+u \quad ; \quad \frac{1}{2}+u, u, \frac{1}{2}-u \quad ; \\ & \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, -u \quad ; \quad \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+u, u \quad ; \\ & -u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u \quad ; \quad u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+u. \end{aligned}$$

Voor de berekening der intensiteiten werd de volgende uitdrukking gebruikt:

$$I = Q \cdot v \cdot |S|^2.$$

Hierin beteekenen :

$$Q = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2 \sin^2 \theta \cdot \cos \theta}, \quad v = \text{vlakkenmultipliciteit,}$$

$$S = \text{structuurfactor, nl. } S = \sum_j F_j \cdot e^{2\pi i \cdot (hx_j + ky_j + lz_j)},$$

waarin  $F_j$  de atoomfactor van het  $j^{\text{de}}$  atoom is.

De berekeningen zijn uitgevoerd voor verschillende waarden van de parameter  $u$ , nl. voor  $u=39/360$ ,  $40/360$ ,  $41/360$ ,  $42/360$  en  $45/360$ . De vroeger bepaalde waarde van de parameter is  $u=39/360$ . Bij de eerste voorloopige berekeningen om de waarde van  $u$  vast te leggen werden voor de atoomfactoren de waarden 6 en 8 gebruikt, d.i. het aantal electronen van de koolstof en zuurstofatomen. Nadat de berekening uitgevoerd, en de waarde van  $u$  bepaald was, werd ze nog eens herhaald, nu echter met de atoomfactoren, die door BRINDLEY<sup>33)</sup> berekend zijn. Wel zijn er metingen verricht over de atoomfactoren van koolstof en zuurstof<sup>34)</sup>; de verschillende waarnemingen wijken echter sterk van elkaar af; daar de waarden van BRINDLEY er ongeveer tusschen liggen, hebben we die de voorkeur gegeven.

We hebben de sterkte der lijnen op de films visueel geschat en daarbij slechts lijnen, die dicht bij elkaar liggen, vergeleken. Zie voor de resultaten tabel XVI. Daar deze schatting echter zeer grof

TABEL XVI.  
INTENSITEITEN VAN CO<sub>2</sub> VOOR VERSCHILLENDE PARAMETERWAARDEN

$hkl$	Intensiteiten voor $u =$					$I$ waarge- nomen	$u =$ 42/360 $F_j$ naar BRINDLEY
	39/360	40/360	41/360	42/360	45/360		
111	100	100	100	100	100	zs	100
200	26	24	22	20	14	m	14
210	45	50	55	60	80	s	57
211	44	47	51	54	65	s	45
220	12	12	12	12	13	z	5
221-300	2	2	2	1	1	—	0.4
310	—	—	—	—	—	—	—
311	1	1	0	0	0	1	0.0

TABEL XVI (Vervolg).

INTENSITEITEN VAN CO<sub>2</sub> VOOR VERSCHILLENDE PARAMETERWAARDEN

<i>hkl</i>	Intensiteiten voor <i>u</i> =					<i>I</i> waarge- nomen	<i>u</i> = 42/360 <i>F<sub>j</sub></i> naar BRINDLEY
	39/360	40/360	41/360	42/360	45/360		
222	4	4	4	4	5	zz	1
302	28	28	28	28	25	m	13
312	36	37	38	39	45	m	17
400	4	5	5	6	7	z	3
410-332	4	3	2	1	0	zzz	0.3
411	2	2	1	1	0	—	0.2
331	14	16	19	22	34	z-m	6
420	2	2	3	4	9	zz	0.8
421	14	16	18	21	28	z-m	6
332	6	8	9	11	14	z	3
422	4	5	5	6	7	zz	1
430-500	3	2	1	1	0	—	0
431-510	3	2	2	1	0	—	0.2
333-511	3	2	1	1	0	—	0.2
520-432	23	24	27	30	35	z-m	5
521	14	15	17	19	23	z	3
440	25	29	33	36	44	z-m	6
522-441	2	2	1	1	0	—	0
433-530	1	1	1	0	0	—	0
531	38	43	46	48	53	m	7
600-442	12	11	10	10	9	zz	1
610	5	6	8	9	13	zz	1
611-532	35	36	36	37	40	z-m	5
620	3	4	5	6	8	zz	1
621-443-540	15	9	7	4	0	—	0.5
541	3	3	2	1	0	—	0
533	2	1	1	0	0	—	0
622	7	8	8	9	11	zz	1
630-542	19	24	30	37	61	z	4
631	24	28	32	35	44	z	4
444	4	6	8	10	14	zz	1
632-700	14	19	13	8	0	zzz	0.7
543-550-710	14	10	6	3	0	—	0
551-711	208	212	214	215	215	s	24
640	205	185	160	131	47	m	11

zs: zeer sterk; s: sterk; m: middel sterk; z: zwak; zz: zeer zwak.

is, en het zeker mogelijk is, kleine intensiteitsverschillen van dicht bij elkaar liggende lijnen te constateeren, hebben we aan de tabel der intensiteiten nog een lijst van de meest karakteristieke kenmerken toegevoegd, met vermelding van de parameterwaarde, waartoe ze leiden. Deze kenmerken zijn de volgende:

1. (410) is sterker dan (400). Voor  $u$  volgt  $\pm 42/360$
2. (331) is gelijk aan, of sterker dan (421)  $u = \pm 42/360$
3. (332) is veel sterker dan (422).  $u = 42/360$
4. (600) is gelijk aan, of sterker dan (610).  $u \leq 42/360$
5. (620) is zichtbaar, (621) niet.  $u \geq 42/360$
6. (622) is goed zichtbaar, sterker dan, of gelijk aan (620); (621) niet zichtbaar.  $u \geq 42/360$
7. (630) zeer weinig sterker dan (631).  $u = \pm 42/360$
8. (444) is sterker dan (632).  $u \geq 42/360$
9. (632) is sterker dan (543) (nauwlijks zichtbaar).  $u = 42/360$
10. (640) is sterker dan (551) $a_2$ , dus sterker dan  $1/2$  (551) $a_1$ .  
 $u = 42/360$ .

Men ziet uit deze lijst, dat een zeer goede overeenstemming tusschen gemeten en berekende intensiteiten bestaat voor de parameterwaarde  $u = 42/360$ . Deze waarde is eenigszins anders, dan die welke vroeger gevonden werd; we kunnen dit hieraan toeschrijven, dat de hooggeïndiceerde reflecties veel gevoeliger zijn voor een kleine verandering in de parameter dan de laaggeïndiceerde, omdat de  $e$ -machten grootere veelvouden van  $u$  bevatten. Voor de laaggeïndiceerde lijnen is er goede overeenstemming voor beide parameterwaarden ( $39/360$  en  $42/360$ ); voor de hooggeïndiceerde lijnen is  $42/360$  de aangewezen waarde.

Berekenen we nu de intensiteiten nogmaals voor de parameterwaarde  $42/360$ , doch nu met de atoomfactoren van BRINDLEY, dan vinden we de intensiteiten, die in de laatste kolom van tabel XVI staan. Men ziet, dat de verhouding van dicht bij elkaar liggende lijnen hierdoor niet merkbaar veranderd is; wel is het intensiteitsverloop over de geheele film belangrijk gewijzigd. De overeenstemming met de werkelijkheid is nu inderdaad zeer goed, ook als we kijken naar lijnen, die ver uit elkaar liggen. Zoo is b.v. (200) even sterk als (302); (531) is sterker dan (331) en deze weer sterker dan (220); hier is de afstand op de film zeer groot. Alleen het

stijgen van de intensiteiten bij grootere afbuigingshoek is eenigszins geringer, dan de berekeningen verlangen; dit moet zeer waarschijnlijk aan de invloed van de temperatuur geweten worden (zie ook hoofdstuk V). We moeten echter bedenken, dat we aan deze vergelijking geen al te groote waarde kunnen toekennen, daar in het geheel geen correctie werd aangebracht voor de absorptie van de straling van het preparaat. Deze absorptie zal echter gering zijn, zooals te concludeeren is uit het feit, dat de reflecties van het staafje zoo sterk zijn. Daarom werd er bij de berekening der intensiteiten geen rekening mee gehouden.

Nemen we voor de waarde van de parameter  $u=42/360$  aan, dan vinden we voor de afstand C—O de waarde  $1.13 \text{ \AA}$ .

### § 5. *Discussie.*

Uit de resultaten, die we in § 2 en § 3 gekregen hebben, leiden we voor de definitieve waarde van de tralieconstante van koolzuur bij  $-190^\circ \text{ C}$  af:

$$5.575 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

Daar we deze metingen verricht hebben met de oude kryostaat, hebben we de temperatuur van het koolzuur tijdens de opname moeten afleiden uit de temperatuur van de koelvloeistof. Door de eindige warmtegeleiding van de roodkoperen staaf kan deze schatting niet anders dan ruw zijn. Daar de uitzettingscoëfficiënt van vast koolzuur volgens de metingen van MAASS en BARNES<sup>35)</sup> in dit gebied zeer groot is, is ook de onzekerheid in de uitkomst tamelijk groot. Wel hebben we dit resultaat kunnen gebruiken om de kamera te ijken voor het onderzoek van vast chloor, daar voor die metingen dezelfde kryostaat en dezelfde koelvloeistof gebruikt werden.

De tralieconstante van koolzuur heeft reeds verscheidene malen een punt van onderzoek uitgemaakt. We geven hier een kort overzicht.

1. DE SMEDT en KEESOM<sup>31)</sup>. Resultaat  $5.63 \text{ \AA}$ , methode DEBIJE—SCHERRER. De correcties op de lijnsafstanden werden afgeleid uit de formule  $\Delta = r \cos \vartheta$ , waarin  $r$  de straal van het preparaat is. Deze formule kon slechts als een eerste benadering gelden.

2. KRÜNER<sup>32</sup>). Resultaat  $5.63 \text{ \AA}$ , methode SEEMAN—BOHLIN. De indiceering van de reflecties met groote afbuigingshoek is aan twijfel onderhevig; de intensiteit van de, op deze wijze geïndiceerde, lijnen komt in het geheel niet met de berekende overeen.

3. MARK en POHLAND<sup>36</sup>). Resultaat  $5.62 \text{ \AA}$ , methode DEBIJE—SCHERRER. Als gemiddelde der waarnemingen wordt opgegeven  $5.60 \text{ \AA}$ . Uit de, in de publicatie opgegeven, afbuigingshoeken hebben wij de tralieconstante berekend; voor de opname met koperstraling vinden we  $5.575 \text{ \AA}$ , voor die met ijzerstraling  $5.525 \text{ \AA}$ , en voor die met chromstraling  $5.605 \text{ \AA}$ . Het is niet na te gaan, op welke wijze de correcties werden bepaald.

4. MACLENNAN en WILHELM<sup>37</sup>). Resultaat  $5.76 \text{ \AA}$ .

Ons resultaat wijkt dus vrij sterk van dat der vroegere waarnemers af. Echter bestaan bij die resultaten vrij groote onderlinge verschillen, terwijl de waarden, die wij met verschillende methoden bepaald hebben, zeer goed overeenstemmen.

Uit de, door ons bepaalde, waarde van de tralieconstante, volgt voor de dichtheid van koolzuur bij  $-190^{\circ} \text{ C}$  de waarde 1.68, als we voor het getal van AVOGADRO de waarde  $6.06 \times 10^{23}$  aannemen. De door DEWAR<sup>38</sup>) gemeten waarde is 1.63; MAASS en BARNES vonden bij het kookpunt van zuurstof 1.67, HEUSE<sup>24</sup>) bij het kookpunt van waterstof 1.70. Onze metingen zijn dus goed met de beide laatste waarden in overeenstemming.



## HOOFDSTUK V.

### De uitzettingscoëfficiënt van vast koolzuur.

#### § 1. *Inleiding.*

In het vorige hoofdstuk hebben we het onderzoek over de tralieconstante van vast koolzuur bij het kookpunt van vloeibare lucht beschreven. We merkten daar reeds op, dat wegens de groote uitzettingscoëfficiënt en het niet goed bekend zijn van de temperatuur, de mogelijke fout in de uitkomst nog betrekkelijk groot was. We hebben daarom het onderzoek voortgezet en metingen verricht bij eenige goed gedefinieerde temperaturen.

#### § 2. *Apparatuur.*

Bij deze experimenten werd de, in hoofdstuk II beschreven, nieuwe stookkryostaat gebruikt. We hebben getracht onze metingen over een zoo groot mogelijk temperatuurgebied uit te strekken. Koolzuur wordt vast bij  $-78.5^{\circ}$  C.; we mochten dus hopen, dat we vanaf deze temperatuur tot het kookpunt van waterstof zouden kunnen meten. Wel is waar is de dampspanning van koolzuur bij  $-120^{\circ}$  C. reeds 6 mm Hg; daar de koelvloeistof in dit geval vloeibare lucht was, zou een snel verkoken ervan geen bezwaar geweest zijn. We hebben daarom getracht bij  $-110^{\circ}$  C. een opname te maken. Dit mislukte eerst, omdat tijdens de belichting het koolzuur van het staafje wegdampte naar een koudere plaats; zie hiervoor hoofdstuk II, § 3. Tenslotte is het ons gelukt een opname van 6 uur te maken van een preparaat van  $\pm 2.5$  mm dikte; op de film was echter geen enkele lijn van koolzuur te zien. We zijn daarom onze metingen van de andere kant af begonnen, d.w.z. we zijn uitgegaan van  $-185^{\circ}$  C. en hebben bij elke volgende opname de temperatuur wat verhoogd. Tot  $-160^{\circ}$  C. toe kregen we toen in de normale tijd nog goed belichte films; daarboven begon de intensiteit zeer snel af te nemen, en het is ons niet gelukt een film te vervaardigen bij  $-155^{\circ}$  C. De eenige oorzaak, die we hiervoor

kunnen opgeven, is de warmtebeweging in het kristalrooster; we hebben steeds gecontroleerd of de kristallaag niet wegdampde en hebben deze voor de zekerheid zeer dik genomen, zoodat hier geen fout kan schuilen. Een zelfde verschijnsel hebben we reeds vroeger meegemaakt bij het onderzoek naar de kristalstructuur van vaste waterstof<sup>39</sup>); bij  $4.5^{\circ}$  K. kregen we toen, ondanks een belichting van 8 uur, een zeer zwakke film, terwijl het resultaat bij  $2^{\circ}$  K. bij een belichting van  $4\frac{1}{2}$  uur zeer behoorlijk was. We hebben daarom niet verder geprobeerd bij hooge temperatuur een film te krijgen.

We hebben voor dit onderzoek alleen de methode van KETTMANN gebruikt; de, in hoofdstuk IV beschreven, onderzoekingen hebben voldoende aangetoond, dat de methode geheel voldoet. Daarbij komt, dat de verschuiving van de lijnen op de films door de uitzetting van het rooster alleen goed meetbaar is bij de lijnen met groote afbuigingshoeken; bij  $-185^{\circ}$  C. bedraagt deze verschuiving 1.4 mm voor  $10^{\circ}$  temperatuurverschil. Nu kunnen we bij deze groote afbuigingshoeken niet de methode der correcties toepassen, daar de preparaatdikte groot moet zijn om een behoorlijke intensiteit te krijgen; daarom is de extrapolatiemethode aangewezen.

Moeilijkheden deden zich voor door het feit, dat de reflecties van het staafje, waarop het koolzuur werd gecondenseerd, soms samenvielen met die van het koolzuur. We hebben daarom geprobeerd een staafje van ander materiaal te gebruiken; in verband met de ligging der lijnen kwamen hiervoor nikkel en platina in aanmerking. Het bleek echter, dat de warmtegeleiding van deze beide metalen niet groot genoeg is, zoodat geen koolzuur op het staafje kristalliseerde. Daarom hebben we nog een proef genomen met een vernikkeld koperstaafje; ook dit had geen succes, omdat, als de nikkellaag zoo dun was, dat het gas behoorlijk condenseerde, de koperreflecties nog zichtbaar waren, terwijl, bij een dikke laag, de warmtegeleiding te gering was. We hebben ons daarom met een koperstaafje tevreden gesteld; zeer bezwaarlijk was het niet, daar, afhankelijk van de temperatuur, hoogstens twee reflecties samenvielen.

De temperatuur van het preparaat werd bepaald met behulp van een thermo-element, zooals beschreven is in hoofdstuk II, § 3. De opnamen werden alle gemaakt met koperstraling, omdat dit de eenige straling is, die een reflectie met een groote afbuigingshoek geeft, n.l. de reflectie (640). Door de inkrimping van het rooster

verdwijnt deze reflectie bij zeer lage temperatuur van de film; bij  $-208^{\circ}\text{C}$ . is dit reeds het geval met de  $a_2$ -reflectie. Gelukkig is ook de direct erop volgende reflectie (551) zeer intensief, zoodat de nauwkeurigheid der metingen bij het kookpunt van waterstof hierdoor niet beïnvloed werd. Wel was het gebruik van koperstraling ongunstig voor de intensiteit van de films; een belichting van 6 uur (25 KV, 25 mA) was noodig om behoorlijk uitmeetbare films te vervaardigen.

### § 3. Resultaten.

We behandelen hier niet de volledige uitwerking van de films, daar dit in het vorige hoofdstuk voldoende is toegelicht. De resultaten van acht films, gemaakt bij verschillende temperaturen, zijn verzameld in tabel XVII. Voor de golflengte van koperstraling werd gebruikt de waarde  $Ka_1: \lambda = 1.53736 \text{ \AA}$ ,  $Ka_2: \lambda = 1.54122 \text{ \AA}^{40}$ .

TABEL XVII.

TRALIECONSTANTE VAN KOOLZUUR BIJ VERSCHILLENDE TEMPERATUREN.

Films	Temperatuur °K.	Tralieconstante Å
7, 20 Febr. 1934. . . . .	20.4	5.542
27 Maart 1934*) . . . . .	35	5.546
16 Febr. 1934 . . . . .	65	5.560
15 .. 1934 . . . . .	86	5.574
14 .. 1934 . . . . .	94	5.581
13 .. 1934 . . . . .	111	5.597
23 .. 1934*) . . . . .	114	5.602

\*) Voor het uitvoeren van deze experimenten betuigen we de Heer K. W. TACONIS, phil. nat. cand., onze hartelijke dank.

§ 4. *Discussie.*

In fig. 18 hebben we de tralieconstanten uitgezet tegen de absolute temperatuur. Met behulp van de methode van de kleinste kwadraten hebben we getracht door de meetpunten een kromme te leggen. Het bleek dat de punten binnen de meetnauwkeurigheid voldoen aan de vergelijking:

$$a_0 = 5.540 + 4.619 \times 10^{-6} \cdot T^2.$$

Deze kromme is eveneens in de figuur aangegeven. Tevens hebben we met kruisjes de resultaten van MAASS en BARNES<sup>35)</sup> opgeteekend; we hebben daarbij de dichtheden, die zij gemeten hebben, omgerekend in tralieconstanten; voor het getal van AVOGADRO namen we  $6.06 \times 10^{23}$ . We zien, dat de kromme ook vrij goed door deze punten gaat, tenminste in het gebied, waarvoor de kromme berekend is; we kunnen niet verwachten, dat een formule, zoals we hier hebben afgeleid, voor het heele temperatuurgebied geldt, waarin het koolzuur vast is. Voor

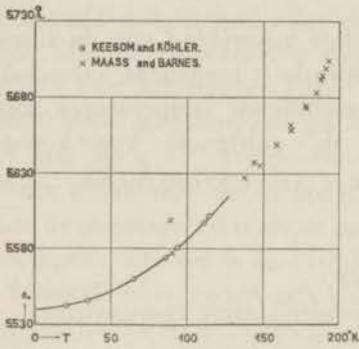


Fig. 18

de dichtheid bij  $20.4^\circ \text{K}$ . vinden we 1.706; HEUSE<sup>24)</sup> vond langs directe weg 1.70.

We kunnen uit onze metingen onmiddellijk de waarde van de uitzettingscoëfficiënt bij verschillende temperaturen afleiden. Deze is:

$$\alpha = \frac{9.238 \times 10^{-6}}{a} \cdot T = 1.66 \times 10^{-6} \cdot T.$$

Verder leiden we nog de volgende waarden af voor koolzuur bij het absolute nulpunt:

Tralieconstante .....	5.540 Å.
Afstand C—O .....	1.12 Å.
Dichtheid .....	1.708 g/cm <sup>3</sup> .
Mol. volume .....	25.76 cm <sup>3</sup> .

## § 5. Slotbeschouwingen.

a. Over de afhankelijkheid van de uitzettingscoëfficiënt van de temperatuur is nog weinig exact bekend <sup>41)</sup>. GRÜNEISEN <sup>42)</sup> gaf als experimenteele regel:  $\frac{\alpha}{c_p} = \text{const.}$ , voor een bepaalde stof. Deze regel blijkt bij vele metalen en bij diamant goed te voldoen. Later kon GRÜNEISEN deze regel theoretisch afleiden en verkreeg toen de volgende betrekking <sup>43)</sup>:

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{E}{Q_0 - kE},$$

waarin  $V =$  volume,  $V_0 =$  volume bij  $0^\circ \text{K}$ ,  $E =$  inwendige energie,  $Q_0 =$  een warmtehoeveelheid, groot vergeleken met  $E$ , en  $k =$  constant. Een analoge formule werd langs geheel andere weg door DEBIJE <sup>44)</sup> afgeleid. Bij lage temperatuur, dus voor kleine  $E$ , gaat deze uitdrukking in de oude regel van GRÜNEISEN over. De formule werd door verschillende onderzoekers <sup>41)</sup> op de proef gesteld, in de laatste tijd door KEESOM <sup>45)</sup>, door metingen aan koper en zilver. Deze vond, dat de formule voor gemiddelde temperaturen zeer goed voldoet, maar dat bij zeer lage temperaturen afwijkingen optreden. De warmte-inhoud werd daarbij berekend volgens de wet van DEBIJE.

Om bij het koolzuur de theorie aan de praktijk te kunnen toetsen, zouden we de soortelijke warmte moeten kennen. Helaas is deze slechts gemeten van  $80^\circ \text{K}$ . tot het smeltpunt <sup>46)</sup>. Dit is dus juist niet het gebied, dat wij bestrijken. Indien de regel van GRÜNEISEN ook voor koolzuur geldt, zouden we verwachten, dat  $c_p$  lineair van de temperatuur afhangt. Dit is boven  $80^\circ \text{K}$ . inderdaad ongeveer het geval. Van koolzuur is de  $\theta$  van DEBIJE niet bekend. We kunnen de waarde schatten aan de hand van de formule van LINDEMANN <sup>47)</sup>:

$$\theta_s = 119 \sqrt{\frac{T_s}{M \cdot V_0^{2/3}}}$$

waarin  $T_s =$  smeltpunt,  $M =$  mol. gewicht,  $V_0 =$  mol. volume bij  $0^\circ \text{K}$ ., en  $\theta_s =$  de waarde van  $\theta$  bij het smeltpunt. De waarde van  $\theta$  bij het absolute nulpunt is  $\pm 16\%$  hooger. Hiervoor vinden we dan  $\theta = \pm 103$ . Daar de  $T^3$ -wet slechts geldt tot  $T = \frac{\theta}{12} = 9^\circ \text{K}$ .,

behoeft het ons niet te verwonderen, dat we voor de uitzettingscoëfficiënt geen  $T^3$ -wet gevonden hebben, omdat we slechts tot  $20^\circ$  K. gemeten hebben.

Het is dus met de beschikbare gegevens niet mogelijk na te gaan of koolzuur aan de regel van GRÜNEISEN voldoet. De resultaten maken wel waarschijnlijk, dat de uitzettingscoëfficiënt nul wordt bij  $T=0$ , overeenkomstig de wet van NERST.

b. De methode, die we hier gebruikt hebben, om de uitzettingscoëfficiënt te meten is principieel niet nieuw, daar ze, tenminste bij kubische stoffen, een verkapte dichtheidsmeting is. Zij biedt enkele voordeelen tegenover de meer gebruikelijke methoden.

1. Bij de metingen wordt alleen de temperatuur van de te onderzoeken stof veranderd en niet van de rest van de meetapparatuur. Hierdoor verkrijgen we het voordeel, dat in het geheel geen correcties noodig zijn voor temperatuurverschillen van vergelijkingslichamen of voor de dichtheidsverschillen van het omringende gas (zoals bij de interferentiemethoden). De nauwkeurigheid kan betrekkelijk hoog opgevoerd worden door het gebruik van speciale kamera's (b.v. SEEMANN-BOHLIN) met groote diameter, andere registratiemethode, enz.

2. Bij een bepaalde temperatuur kunnen we de tralieconstante willekeurig vaak bepalen, waardoor de nauwkeurigheid verhoogd kan worden.

3. Speciaal voor gecondenseerde gassen is de methode zeer geschikt. De eenige andere methode, die in aanmerking komt, is de meting van dichtheden. Deze metingen zijn echter zelden betrouwbaar. Dit zelfde geldt voor alle stoffen, die slechts in poedervorm te onderzoeken zijn.

4. Voor het meten van de uitzettingscoëfficiënt van niet-kubische stoffen is geen éénkristal noodig. Metingen aan deze stoffen zijn zeer gewenscht, omdat het materiaal nog zeer spaarzaam is.

Een bezwaar is het feit dat, zoals we boven zagen, op deze wijze niet gemeten zal kunnen worden tot het smeltpunt, omdat daar geen

DEBIJE-opnamen gemaakt kunnen worden. Natuurlijk is het niet zeker dat dit bij andere gassen ook het geval zal zijn. Het lijkt moeilijk het plotseling verdwijnen der lijnen bij een geringe temperatuurverhoging alleen door de temperatuurbeweging van het rooster te verklaren<sup>48)</sup>. Ook JAMES<sup>49)</sup> heeft opgemerkt, dat de intensiteitsvermindering bij hooge temperatuur veel sneller plaats vindt dan bij lage temperatuur. Daar de intensiteit der reflecties samenhangt met de  $\theta$  van DEBIJE, zou in dit temperatuurgebied ook een abnormaliteit in de soortelijke warmte, uitzettingscoëfficiënt en compressibiliteit kunnen bestaan. Tot nu toe is dit bij koolzuur nog niet gevonden.

## LITTERATUUROPGAVE.

- 1) P. DEBIJE en P. SCHERRER, Phys. Zs. **18**, 291, 1917.
- 2) H. SEEMANN, Ann. d. Phys. (4), **59**, 455, 1919.  
H. BOHLIN, Ann. d. Phys. (4), **61**, 430, 1920.
- 3) J. DE SMEDT en W. H. KEESOM, Comm. Phys. Lab. Leiden Suppl. N<sup>o</sup>. 53<sup>a</sup>, 1924.  
J. DE SMEDT, W. H. KEESOM en H. H. MOOIJ, Comm. Phys. Lab. Leiden N<sup>o</sup>. 203<sup>a</sup>, 1930.
- 4) J. DE SMEDT, W. H. KEESOM en H. H. MOOIJ, Comm. Phys. Lab. Leiden N<sup>o</sup>. 202<sup>a</sup>, 1929.
- 5) N. H. KOLKMEYER en A. L. TH. MOESVELD, Zs. f. Krist. **80**, 63, 1931.
- 6) G. KURDJUMOF, Zs. f. Phys. **43**, 921, 1927.  
W. BUSSE, Zs. f. Phys. **63**, 227, 1930 en **66**, 285, 1930.  
Z. NISHIYAMA, Science Rep. Tokyo Imp. Univ. **21**, 364, 1932.
- 7) A. J. BIJL en N. H. KOLKMEYER, Kon. Akad. A'dam, **27**, 352, 1919.
- 8) A. J. BRADLEY en A. H. JAY, Proc. Phys. Soc. London **44**, 563, 1932.
- 9) F. LIHL, Zs. f. Krist. **83**, 193, 1932.
- 10) H. MÖLLER en A. REIS, Zs. f. physik. Chem. A. **139**, 425, 1928.
- 11) J. WEIGLE en H. SAINE, Arch. Sc. Phys. et Nat (5), **14**, 1932.
- 12) G. KETTMANN, Zs. f. Phys. **53**, 198, 1929.
- 13) W. STENZEL en J. WEERTS, Zs. f. Krist. **84**, 20, 1932.
- 14) A. E. VAN ARKEL, Physica **6**, 64, 1926.
- 15) H. H. MOOIJ, Proefschrift Leiden, 1931.
- 16) F. HENNING en H. STOCK, Zs. f. Phys. **4**, 226, 1921.
- 17) W. WAHL, Proc. Roy. Soc. London A. **88**, 348, 1913.
- 18) P. M. HARRIS, F. MACK en F. C. BLAKE, J. Am. Chem. Soc. **50**, 1583, 1928.
- 19) F. A. HENFLEIN, G. VON ROSENBERG en A. MUCHLINSKI, Zs. f. Phys. **11**, 1, 1922.
- 20) Zie hoofdstuk IV.
- 21) A. W. HULL en W. P. DAVEY, Phys. Rev. (2), **17**, 266 en 549, 1921.
- 22) J. C. MACLENNAN en J. O. WILHELM, Trans. Roy. Soc. Canada Section May, 1927.
- 23) H. MARK, Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926.  
H. OTT, Handb. d. Exp. phys. Bd VII/2. Structuurbestimmung mit Röntgenstrahlen. Leipzig 1928.
- 24) W. HEUSE, Zs. f. physik. Chem. A. **147**, 226, 1930.
- 25) H. MÖLLER en A. REIS, Zs. f. physik. Chem. B. **2**, 317, 1929.
- 26) H. KÜSTNER, Phys. Zs. **23**, 257, 1922.
- 27) C. RUNGE, Phys. Zs. **18**, 509, 1917.
- 28) G. SACHS en J. WEERTS, Zs. f. Phys. **60**, 481, 1931.



- 29) M. SIEGBAHN, Spectroscopie der Röntgenstrahlen, blz. 42, Berlin 1931.
- 30) W. H. KEESOM en Mej. A. F. J. JANSEN, Comm. Phys. Lab. Leiden, N<sup>o</sup>. 185c, 1927.
- 31) J. DE SMEDT en W. H. KEESOM, Comm. Phys. Lab. Leiden. Suppl. N<sup>o</sup>. 53a, 1924.
- 32) H. KRÜNER, Zs. f. Krist. 63, 275, 1926.
- 33) R. W. JAMES en G. W. BRINDLEY, Phil. Mag. (7) 12, 81, 1931.
- 34) E. O. WOLLAN, Phys. Rev. (2) 35, 1019, 1930.  
FROMMANN, Phys. Rev. (2) 36, 1330, 1930.  
A. F. P. J. CLAASSEN, Proefschrift. Amsterdam, 1926.  
F. PONTE, Phil. Mag. (7) 4, 195, 1927.  
A. H. ARMSTRONG, Phys. Rev. (2) 34, 1115, 1929.  
K. LONSDALE, Proc. Roy. Soc. London A 123, 494, 1929.
- 35) O. MAASS en W. H. BARNES, Proc. Roy. Soc. London A. 111, 224, 1926.
- 36) H. MARK en E. POHLAND, Zs. f. Krist. 64, 113, 1926.
- 37) J. C. MACLENNAN en J. O. WILHELM, Trans. Roy. Soc. Canada Section 111, (3) 19, 51, 1925.
- 38) J. DEWAR, Chem. News 85, 277, 1902 en 91, 216, 1905.
- 39) W. H. KEESOM, J. DE SMEDT en H. H. MOOIJ, Comm. Phys. Lab. Leiden, N<sup>o</sup>. 209d, 1930.
- 40) H. MARK, Verwendung der Röntgenstrahlen, enz. (zie noot 23).
- 41) E. GRÜNEISEN, Handb. d. Phys. Bd. 10, Berlin 1926.  
S. VALENTINER, Handb. d. Exp. phys. Bd. 8/2, Leipzig, 1929.
- 42) E. GRÜNEISEN, Ann. d. Phys. (4) 26, 211, 1908.
- 43) E. GRÜNEISEN, Ann. d. Phys. (4) 39, 257, 1912.
- 44) P. DEBIJE, Vorträge über der kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, Leipzig en Berlin 1914.
- 45) W. H. KEESOM, Comm. Phys. Lab. Leiden Suppl. N<sup>o</sup>. 61c, 1927.
- 46) A. EUCKEN en F. HAUCK, Zs. f. physik. Chem. A 134, 161, 1928.
- 47) F. A. LINDEMANN, Phys. Zs. 11, 609, 1910.
- 48) H. OTT, Handb. d. Exp. phys. Bd. VII/2, hoofdstuk II, § 8.
- 49) R. W. JAMES, Phil. Mag. (6) 49, 585, 1925.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is too light to transcribe accurately.

