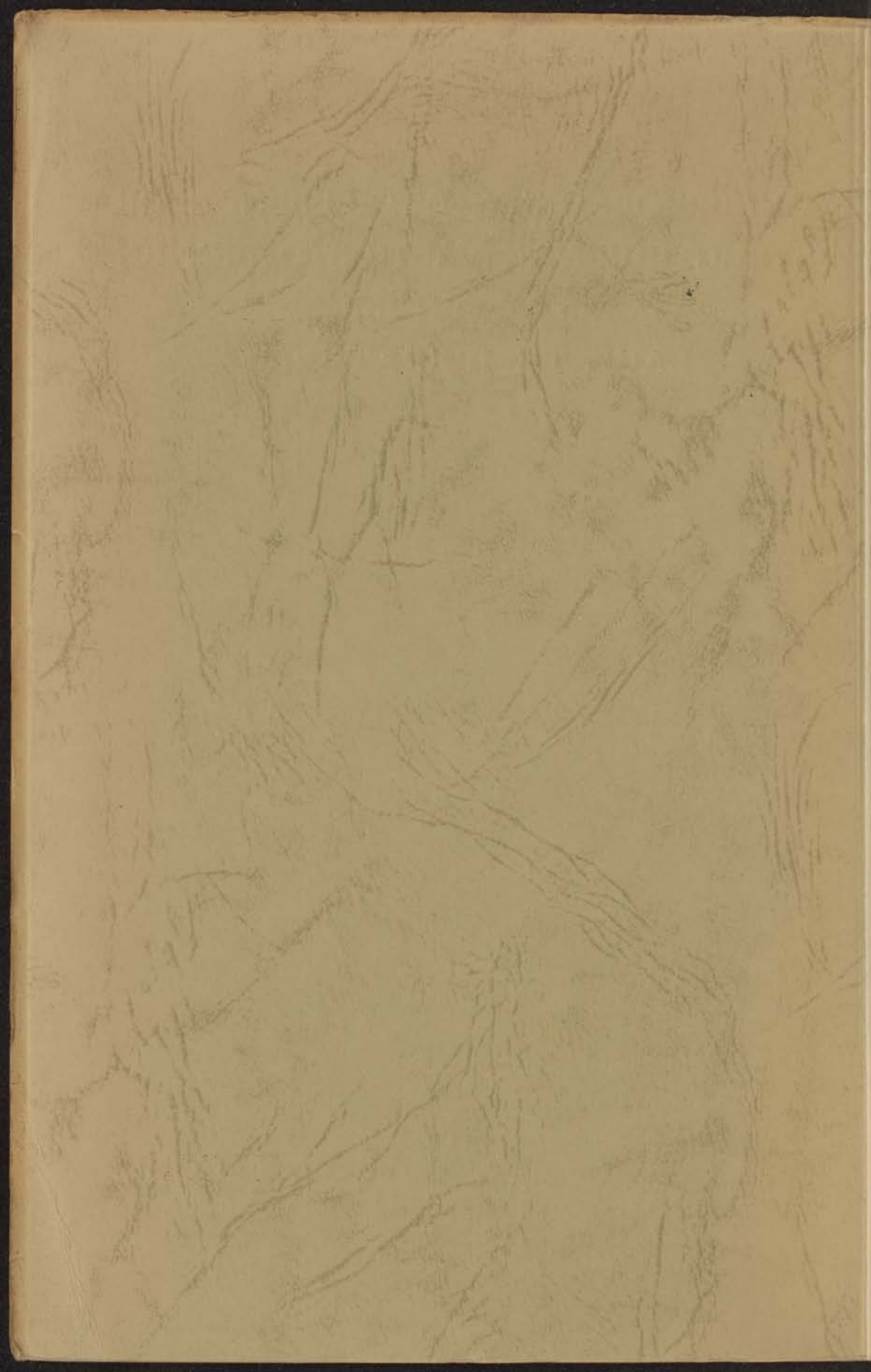


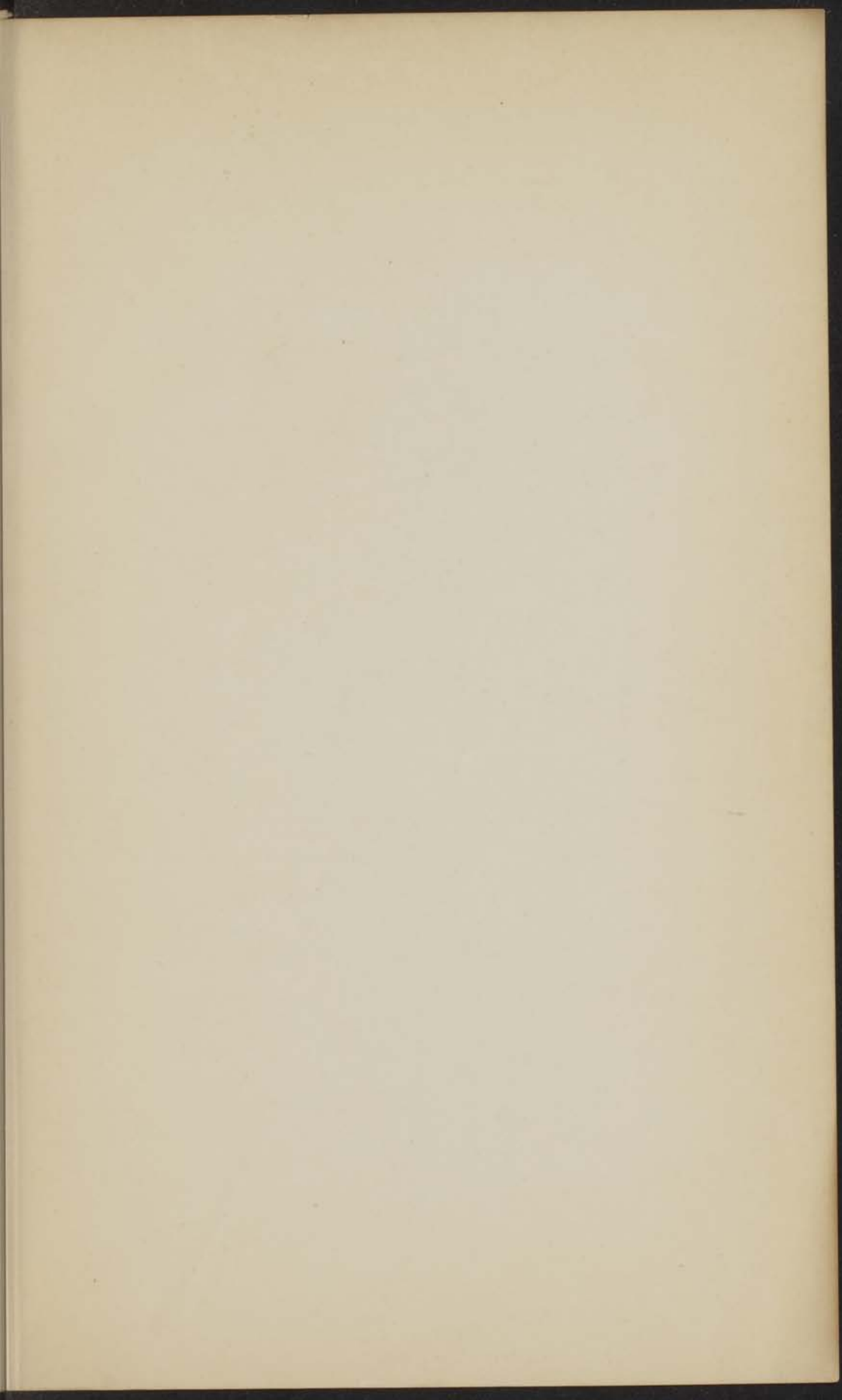
14T  
63

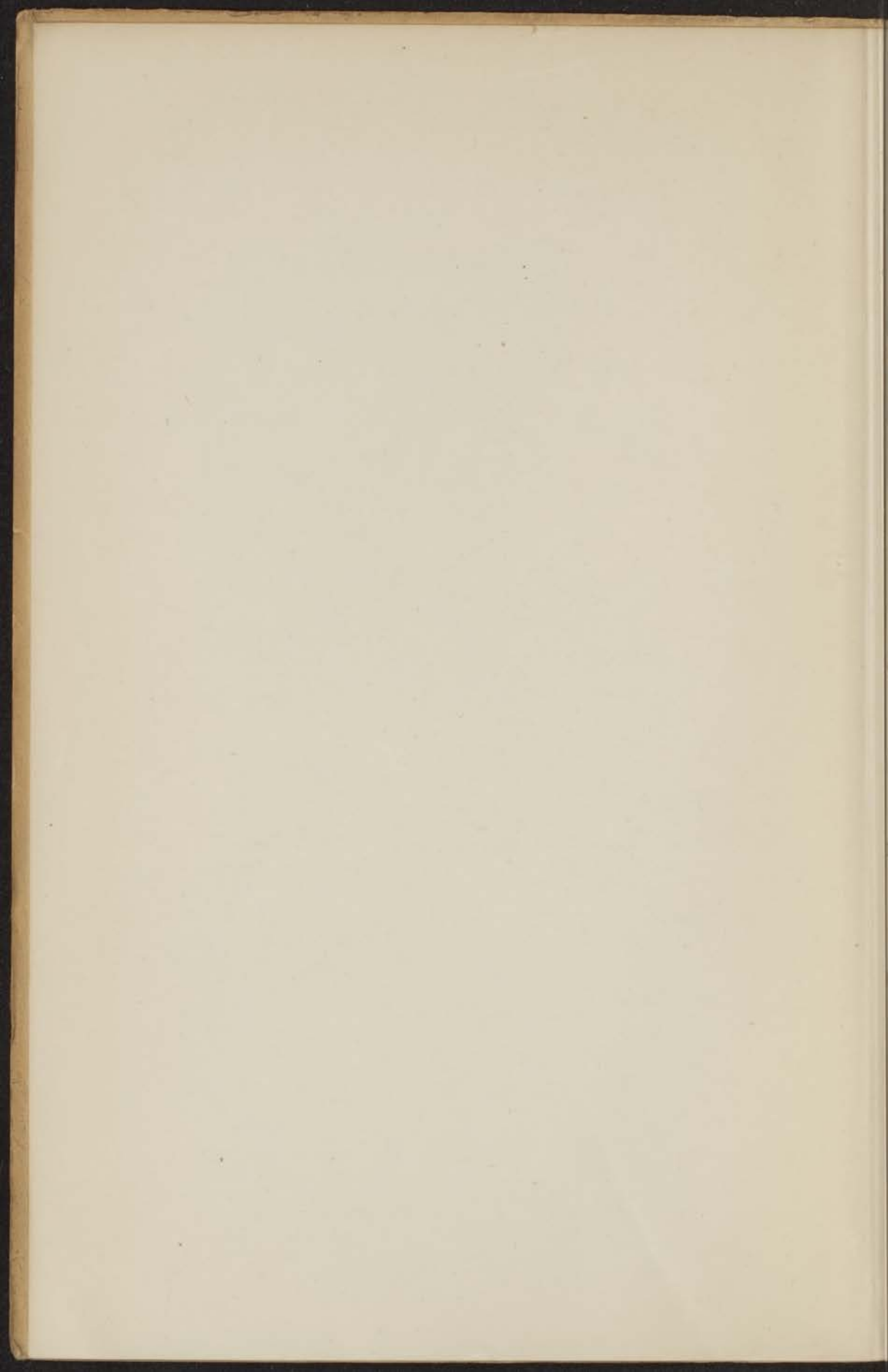
38

**ONDERZOEKINGEN BETREFFENDE DE  
STRUCTUUR VAN VASTE STOFFEN EN  
VLOEISTOFFEN BIJ ZEER  
LAGE TEMPERATUREN**

**K. W. TACONIS**

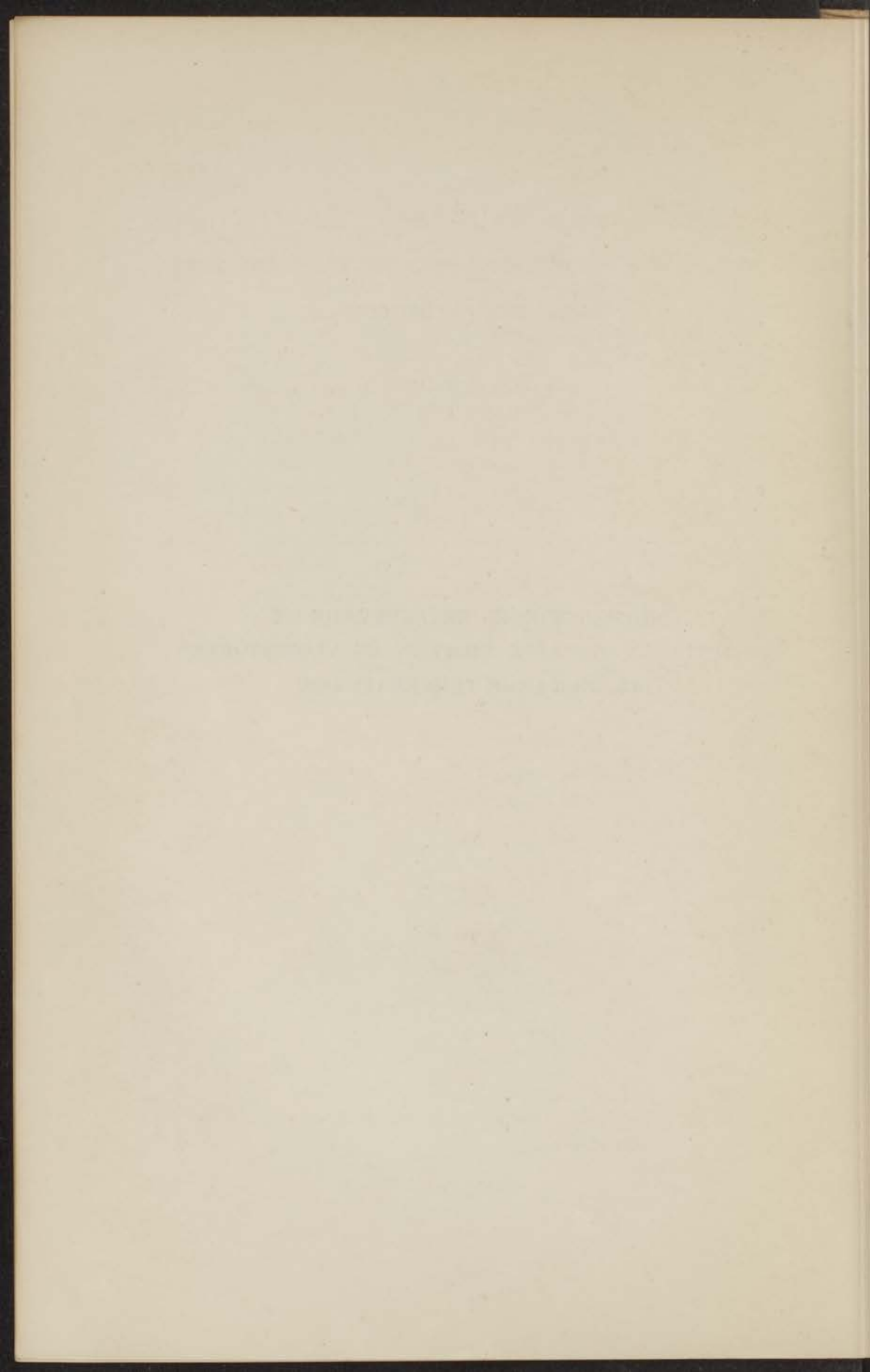








ONDERZOEKINGEN BETREFFENDE DE  
STRUCTUUR VAN VASTE STOFFEN EN VLOEISTOFFEN  
BIJ ZEER LAGE TEMPERATUREN.



Onderzoekingen betreffende de structuur  
van vaste stoffen en vloeistoffen bij zeer  
lage temperaturen

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN  
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN  
NATUURKUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSI-  
TEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DEN  
RECTOR-MAGNIFICUS, Dr J. A. J. BARGE,  
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER  
GENEESKUNDE, VOOR DE FACULTEIT  
DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VER-  
DEDIGEN OP WOENSDAG 6 JULI 1938,  
DES NAMIDDAGS TE 3 UUR,

DOOR

KRIJN WIJBREN TACONIS

GEBOREN TE JOURE.



N.V. BOEK- EN STEENDRUKKERIJ EDUARD IJDO — LEIDEN

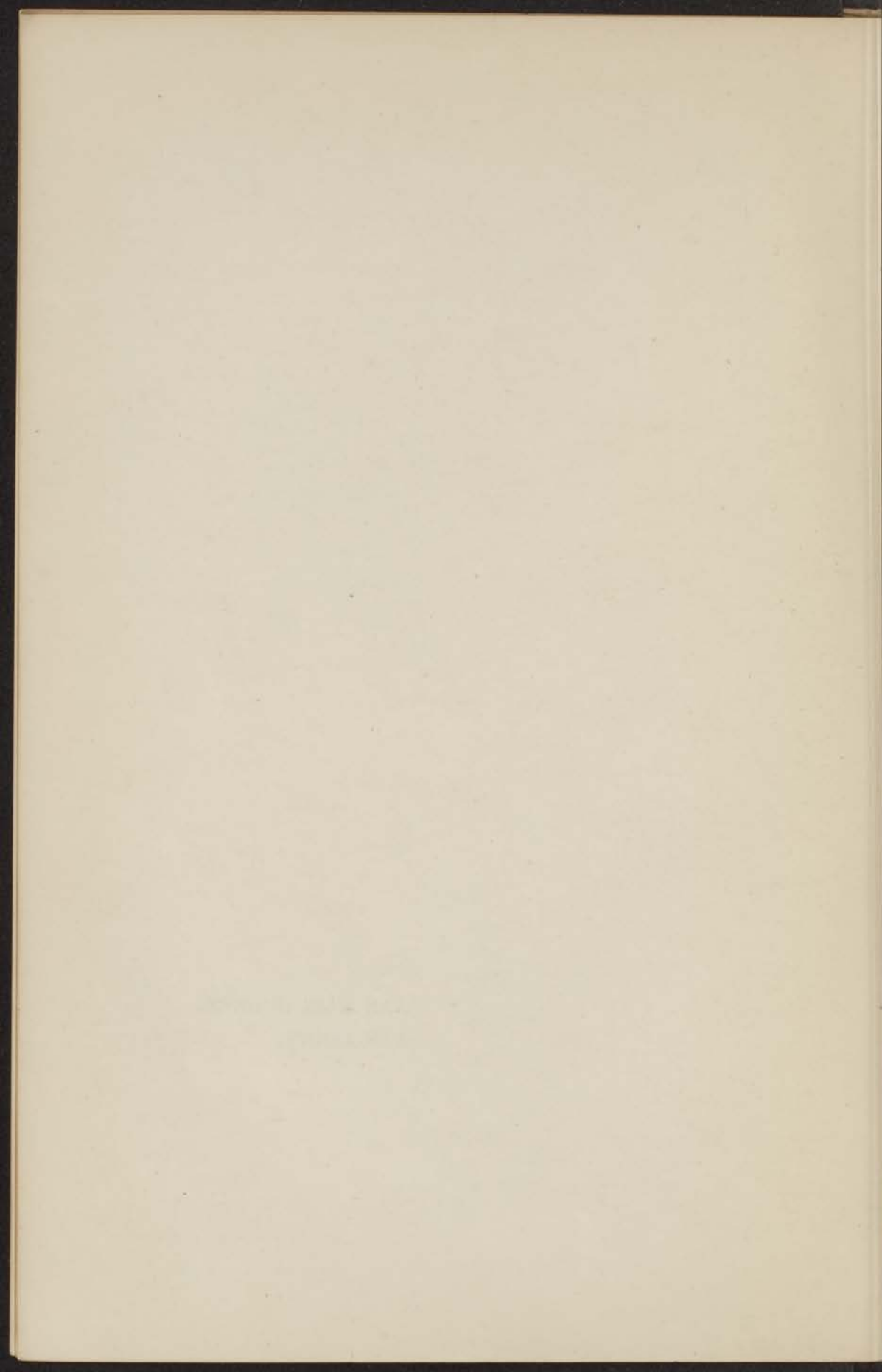
THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
RESEARCH REPORT

BY  
[Faint text, likely author name]

RECEIVED  
[Faint text, likely date]

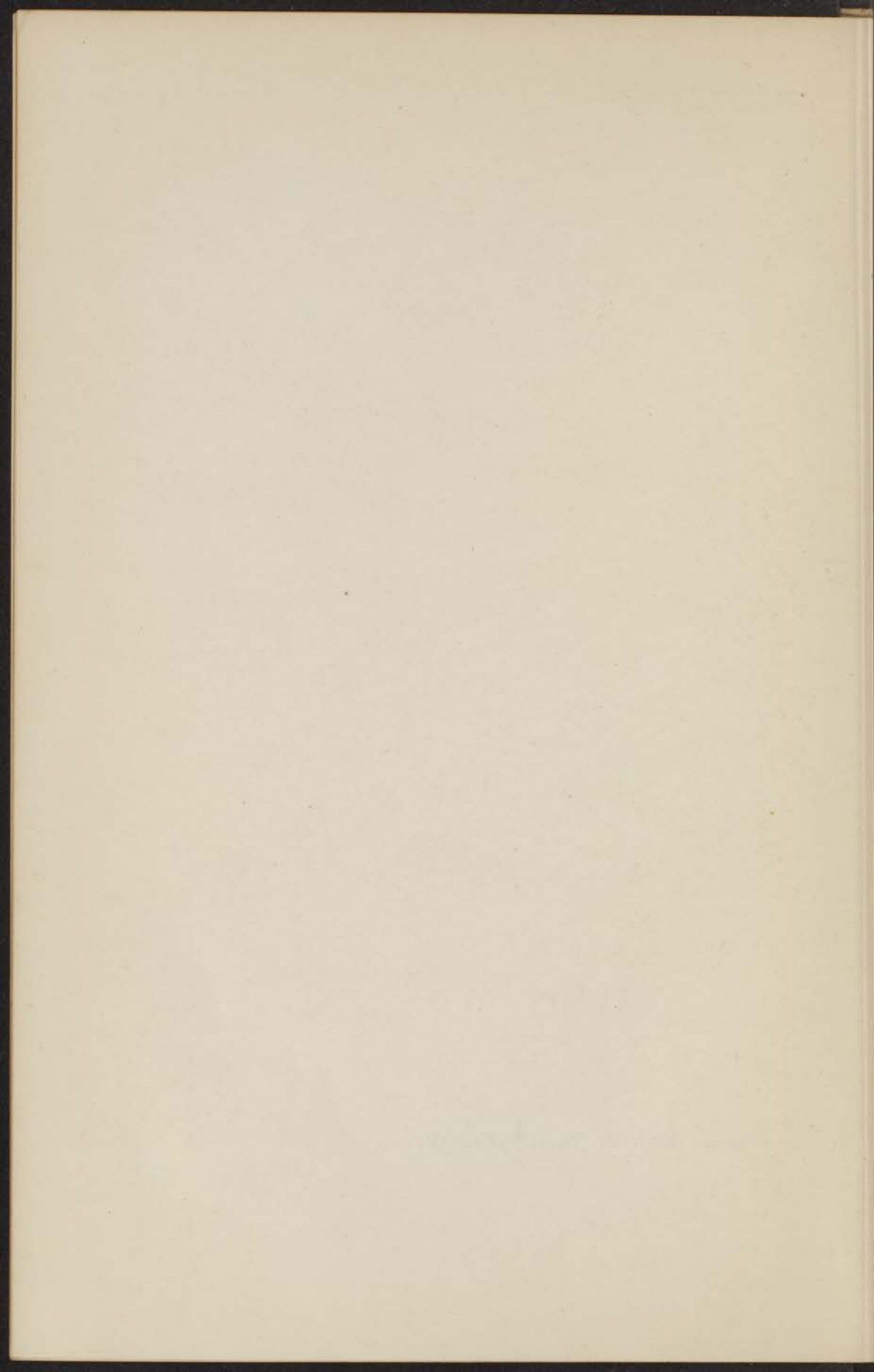
AAN MIJN OUDERS.

AAN JANNY.





Promotor Prof. Dr. W. H. KEESOM.



# I N H O U D.

Inleiding . . . . .	Blz. 1
---------------------	--------

## HOOFDSTUK I.

### Vaste stoffen.

#### A. Methode.

§ 1. Inleiding . . . . .	3
§ 2. Gebruikte methode . . . . .	6

#### B. Apparatuur.

§ 3. Kamera . . . . .	11
§ 4. Röntgenbuis . . . . .	15
§ 5. Cryostaat . . . . .	17

#### C. Chloor.

§ 6. Inleiding . . . . .	18
§ 7. Bereiding . . . . .	20
§ 8. Eénkristaldiagram . . . . .	20
§ 9. Elementaireel . . . . .	23
§ 10. Ruimtegroep . . . . .	27

#### D. Aethyleen.

§ 11. Inleiding . . . . .	32
§ 12. Eénkristaldiagrammen . . . . .	33
§ 13. Ruimtegroep . . . . .	39

#### E. Zuurstof.

§ 14. Inleiding . . . . .	41
§ 15. Eénkristaldiagrammen . . . . .	42
§ 16. Resultaat . . . . .	44

#### F. Stikstof.

§ 17. Inleiding . . . . .	46
§ 18. Eénkristaldiagram . . . . .	47

## HOOFDSTUK II.

Blz.

**Vloeistoffen.**

A. Overzicht.	
§ 1. Interpretatie van diffractieringen . . . . .	50
§ 2. Thermodynamische beschouwingen . . . . .	55
B. Apparatuur.	
§ 3. Cryostaat, kamera . . . . .	58
C. Tweeatomige vloeistoffen.	
§ 4. Inleiding . . . . .	61
§ 5. Resultaten . . . . .	64

## HOOFDSTUK III.

**Vloeibaar Helium.**

§ 1. Inleiding . . . . .	68
§ 2. Metingen . . . . .	73
§ 3. Discussie . . . . .	75

## HOOFDSTUK IV.

**Vast Helium.**

§ 1. Inleiding . . . . .	86
§ 2. Apparatuur . . . . .	87
§ 3. Eerste conclusies uit de opnamen . . . . .	91
§ 4. Nadere beschouwingen van de diagrammen . . . . .	94
§ 5. Beschouwing betreffende de hexagonale structuur . . . . .	99
Stellingen . . . . .	103

---

## INLEIDING.

---

Dit proefschrift bevat het verslag van een aantal onderzoekingen betreffende de structuur van stoffen bij lage temperaturen, welke in de afgelopen drie jaren in het Kamerlingh Onnes Laboratorium zijn verricht.

Geruime tijd werd besteed om, in analogie met het kristalstructuuronderzoek bij kamertemperatuur, een tweede methode ter beschikking te krijgen voor het bepalen van structuren van vastgemaakte gassen, daar voor vele stoffen de Debye-Scherrer methode, welke tot nu toe steeds werd gebruikt, niet tot een éénduidig resultaat leidde. Het gelukte ons een goniometer te ontwerpen, waarin éénkristallen van vastgemaakte gassen konden worden onderzocht. In hoofdstuk I worden de met deze opstelling verkregen resultaten behandeld.

Na deze experimenten werd een apparatuur gezocht om de diffractie van röntgenstralen in vloeistoffen met moleculen van zeer gering strooiend vermogen te kunnen fotografeeren, dit naar aanleiding van het bijzondere gedrag van vloeibaar helium. Deze vloeistof vertoont zich n.l. in twee zeer verschillende toestanden, n.l. helium I en helium II, waarbij de overgang van de toestand I naar II bij afkoeling plaats vindt bij  $2,19^{\circ}\text{K}$ . In verband hiermede was in het Leidsche Laboratorium reeds eerder getracht röntgenopnamen van vloeibaar helium te vervaardigen met het doel langs dezen weg het verschil tusschen de beide modificaties aan te toonen en zoo mogelijk te verklaren. Bij deze vroegere experimenten werd de vloeistof in een zeer dunwandig glazen buisje belicht en hierbij was gebleken, dat de diffractie, afkomstig van het glas, steeds van zoo groote invloed was voor de bij helium

noodige lange belichtingstijd, dat de diffractie van deze vloeistof niet was te onderzoeken. Er moest dus een andere methode worden gezocht en deze werd gevonden in het exponeren van een vloeistofstraaltje. De resultaten van deze methode voor helium alsmede voor enkele andere vloeistoffen, welke met dezelfde apparatuur werden onderzocht, worden in hoofdstukken II en III beschreven. Eenige twee-atomige vloeibaar gemaakte gassen als zuurstof en stikstof en ook argon waren reeds eerder bestudeerd door Keesom en De Smedt<sup>1)</sup>. Het verloop van de diffractie van deze stoffen bij kleine afbuigingshoek werd nader door ons onderzocht, terwijl bovendien ook de gegevens van vloeibare waterstof aan de bovenstaande konden worden toegevoegd.

In aansluiting aan de opnamen van het vloeibaar helium werden daarna pogingen aangewend de verkregen gegevens omtrent helium te completeeren door te trachten ook de structuur van het vaste helium vast te stellen. Hierbij waren talrijke moeilijkheden te overwinnen, welke in hoofdzaak een gevolg waren van het bijzondere gedrag ook van het vaste helium. Deze stof is, zooals bekend, slechts in vaste toestand te verkrijgen door sterke samendrukking (bij zeer lage temperatuur minimaal 25 atmosfeer), hetgeen dus medebracht, dat een reservoir moest worden gezocht, met geringe absorptie voor röntgenstralen en tevens voldoende sterk om de druk te weerstaan. In hoofdstuk IV wordt een opstelling beschreven, waarmede we tenslotte na vele mislukte pogingen slaagden deze structuur te bepalen.

---

<sup>1)</sup> Versl. kon. Akad. Amsterdam 31, 87, 1922 en 32, 72, 1923.



## HOOFDSTUK I.

### VASTE STOFFEN.

#### A. Methode.

§ 1. *Inleiding.* Bij het onderzoek met behulp van röntgenstralen naar de kristalstructuur van stoffen, welke eerst bij zeer lage temperaturen kristalliseeren, gaat men bijna steeds te werk volgens de methode van Debye-Scherrer. In het Leidsche Laboratorium is deze werkwijze ingevoerd door Keesom en De Smedt<sup>1)</sup>. Het te onderzoeken kristallijne preparaat wordt hierbij in een vacuum-kamera neergeslagen op een dunwandig buisje, waarin zich de koelvloeistof bevindt, later ook wel op een metalen staafje, dat in goed warmtecontact met de koelvloeistof staat. Het praeparaat bevindt zich in de as van een cylindervormige kamera, waarbij de film tegen de cylindermantel wordt aangedrukt. Wanneer het kristalpoeder wordt belicht door een monochromatische bundel röntgenstralen, die loodrecht op de as van de kamera invalt, zal men onder de zeer vele kristalletjes, welke het poeder bevat, steeds een voldoende aantal aantreffen, dat zich in reflectiestand bevindt, d.w.z. in een zoodanige stand, dat voor een bepaald roostervlak in het kristalletje voldaan is aan de wet van Bragg:

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

In deze formule is  $\lambda$  de golflengte van het röntgenlicht,  $d$  de vlakkenafstand, behoorende bij het roostervlak en  $\vartheta$  de glanshoek. Het gevolg is dat voor elke netvlakkenafstand, die in het kristal voorkomt, op de film een lijn verschijnt, welke de snij-

<sup>1)</sup> W. H. Keesom en J. De Smedt, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden N°. 53b.

kromme is van een kegelmantel rond de primaire bundel met halve tophoek  $2\vartheta$  en de cylindermantel. Men krijgt op deze wijze de beschikking over een spectrum van netvlakkenafstanden van het kristal. Wanneer de structuur van het te onderzoeken kristal een eenvoudige is, m.a.w. een hooge symmetrie heeft, levert het spectrum, dat dan in het algemeen weinig lijnen bevat, voldoende gegevens om het translatioerooster van het kristal te kunnen vaststellen. Meestal kunnen de relatieve intensiteiten, waarmee deze Debye-Scherrer lijnen voorkomen, nog leiden tot de bepaling van de basisgroep.

Aldus kunnen kubische, tetragonale en hexagonale kristallen meestal met de methode van Debye-Scherrer worden onderzocht. Heeft men te doen met structuren van minder symmetrische kristallen, dan is het vaak niet voldoende alleen de gegevens van poederopnamen te hebben, ofschoon men bij het onderzoek van rhombische roosters een belangrijk hulpmiddel heeft gevonden in de Hull-Davey grafieken; om echter tot een eenduidig resultaat te komen moet men de vlakkenafstanden wel zeer nauwkeurig hebben gemeten. Beter is het de beschikking te hebben over éénkristal-diagrammen.

Het lijkt ons nuttig, alvorens wij de methode bespreken, waarmee het gelukt is bruikbare foto's te maken van éénkristallen van eenige stoffen, waarvan de structuur uit Debye-Scherrer opnamen niet was af te leiden, een kort overzicht te geven van twee methoden, welke aan de onze nauw verwant zijn:

1e. Éénkristal-draai-diagrammen. Deze opnamen verkrijgt men door een éénkristal in een cylindervormige kamera om één van de hoofdasen van het kristal te draaien en het loodrecht ten opzichte van deze as te belichten. Alle roostervlakken, die een hoek maken met de hoofdas, welke kleiner is dan  $90^\circ - \vartheta$  ( $\vartheta$  is de glanshoek voor het betreffende vlak) zullen tengevolge van het draaien kunnen reflecteeren. De film vertoont nu geen ringen, maar een groot aantal stippen. Men ziet, dat, behalve de vlakkenafstand, nu bovendien bij elke reflectie een tweede gegeven kan worden be-

rekend, t.w. de hoek, die de normaal van het reflecteerende vlak maakt met de draaias, d.i. de hoofdas van het kristal. Wij willen niet ingaan op de wijze, waarop deze diagrammen meestal worden gedetermineerd, maar alleen de aandacht vestigen op een belangrijke eigenschap van deze foto's, welke eigenschap een gevolg is van het feit, dat zij zijn verkregen door draaiing om een hoofdas van het kristal. Alle stippen zijn n.l. onder te brengen op rechte lijnen, welke evenwijdig zijn aan de snijlijn van het equatorvlak van de kamera (het vlak door de primaire bundel loodrecht op de as van de kamera) met de film. Men kan zich deze rechten („Schichtlinien”) als volgt ontstaan denken: Beschouwt men een lineaire keten van strooiende centra op gelijke afstanden  $a$  van elkaar langs de as van de kamera, dan zal de intensiteit van het verstrooide röntgenlicht maximaal zijn als de verstrooide straal een zekere hoek maakt met de kamera-as. Men ziet gemakkelijk in, dat de kegels, die zoo ontstaan, een halve tophoek hebben, welke bepaald wordt door de betrekking  $\sin \varphi = n \lambda / a$ . De snijkrommen van deze kegels met de film zijn evenwijdige rechte lijnen. Plaatst men nu vele van deze ketens evenwijdig aan elkaar zoodanig, dat zij een kristal vormen, dan zullen ze elkaar op bepaalde plaatsen van de verstrooide kegelmantel dermate kunnen versterken, dat zichtbare reflecties op de film ontstaan. Uit de afstand van twee zulke evenwijdige lijnen op de film kan men thans gemakkelijk de identiteitsperiode in de richting van de kristal-as, om welke werd gedraaid, bepalen.

2e. De goniometer van Weissenberg<sup>1)</sup>. Deze kamera werd geconstrueerd voor het onderzoek van kristallen, waaraan men slechts één hoofdas kon onderscheiden. De opname wordt op dezelfde wijze verkregen als bovengenoemde, echter zorgt men er voor, dat, door het aanbrengen van een schermpje tusschen kristal en film, slechts de reflecties van één „evenwijdige” de film kunnen bereiken. Bovendien laat men gelijkmatig met het draaien van het

1) K. Weissenberg, Z. Phys. 23, 229, 1924.



kristal, de film in de richting van de draaias langzaam verschuiven. Het gevolg hiervan is, dat men op de film kan aflezen, in welke stand het kristal zich bevond op het tijdstip, dat het met een bepaald roostervlak reflecteerde. Door het schermpje te verplaatsen kan men aldus voor elke evenwijdige een tijdregistratie van het reflecteeren verkrijgen. Deze tijdregistratie maakt het mogelijk alle onderlinge hoeken tusschen de roostervlakken te berekenen of te construeeren.

§ 2. *Gebruikte methode.* a. De door ons gebruikte kamera gelijkst sterk op die van Weissenberg; de wijze, waarop echter de gegevens van het door ons verkregen diagram moeten worden verwerkt, is een geheel andere. De oorzaak hiervan is, dat het voor ons niet mogelijk was, de moeilijk te maken éénkristallen van vastgemaakte gassen te draaien om een kristal. De kristallen worden n.l. verkregen door de vloeistof in een dunwandig glazen buisje boven kwik zeer langzaam te laten bevrozen — bijzonderheden worden nader beschreven in § 3 — en bij deze wijze van kristalliseeren bleek, dat de oriëntatie van het kristal steeds een willekeurige is. De regelmaat der rechte lijnen zal dus in deze opnamen niet te vinden zijn.

Ruhemann maakte al eerder op ongeveer dezelfde manier éénkristallen van vaste stikstof ( $\beta$ -modificatie)<sup>1)</sup>. Het gelukte hem om met behulp van normale draaidiagrammen van het eveneens willekeurig georiënteerd kristal de structuur, die uit de gegevens van Debye-Scherrer-opnamen als waarschijnlijk moest worden beschouwd, nader te bevestigen. Het bleek echter niet goed mogelijk uit dergelijke opnamen belangrijke gegevens voor een kristal van een geheel onbekende structuur af te leiden.

Onze Weissenbergse diagrammen nu werden als volgt gemaakt: Gedurende ongeveer de helft van de belichtingstijd werd het kristal gedraaid, terwijl de film stilstond. Hierna werd het over

<sup>1)</sup> M. Ruhemann, Z. Phys. 76, 368, 1932.

dezelfde hoek teruggedraaid en daarbij de film gelijkmatig in de richting van de kamera-as voortbewogen. Elke reflectie verschijnt zoodoende twee maal op de film en wel de eene verticaal boven de andere. Wij merken hierbij op, dat een reflecteerend kristalvlak bij draaiing van het kristal om  $360^\circ$  vier maal het röntgenlicht kan terugkaatsen (wanneer de hoek van het vlak met de draaias natuurlijk weer kleiner is dan  $90^\circ - \vartheta$ ). Deze vier reflecties vormen de hoekpunten van een rechthoek (zie fig. 1); de twee op een verticale zijde gelegen stippen verschijnen bij draaiing van  $180^\circ$  na elkaar.  $PQRS$  is de rechthoek, welke ontstaat zonder filmverschuiving,  $P'Q'R'S'$  het parallelogram, dat de stippen vormen bij de opname met schuivende film. Voor de reflectie  $ABCD$  is het geval geteekend, dat de verschoven punten  $A', B', C', D'$  niet zoo regelmatig liggen. De oorzaak hiervan is, dat slechts over  $360^\circ$  is gedraaid en de geteekende reflecties tot twee verschillende parallelogrammen behooren.

b. Theoretisch bevat het hiervoren besproken diagram alle gegevens omtrent de ligging van de verschillende roostervlakken in het kristal, alleen kan het vaak zeer lastig zijn deze gegevens tot een overzichtelijk geheel te verwerken. Dit temeer, daar het bij de door ons gemaakte opnamen vele malen voorkwam, dat zich in het buisje, hetwelk werd belicht, niet één maar twee of meer vaak zeer kleine kristalletjes bevonden. Men heeft in zulke gevallen een belangrijk hulpmiddel aan het toepassen van een projectiemethode.

Alvorens de door ons ontwikkelde gnomonische projectiewijze aan te geven, willen we de normale gnomonische projectie, die veelal wordt gebruikt om Laue-diagrammen te identificeren, kort beschrijven. Laue-opnamen ontstaan door een bundel wit röntgenlicht op

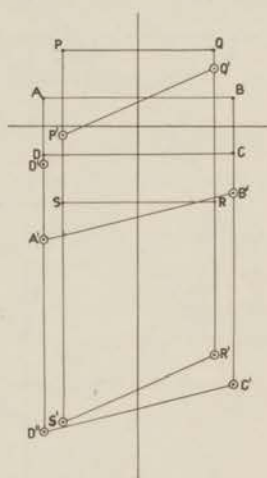


Fig. 1.

Schematisch diagram.

een kristal te laten vallen, terwijl zich achter het kristal loodrecht op de primaire bundel de fotografische plaat bevindt. Men gaat nu uit deze vrij gecompliceerde röntgenfoto het reciproke rooster

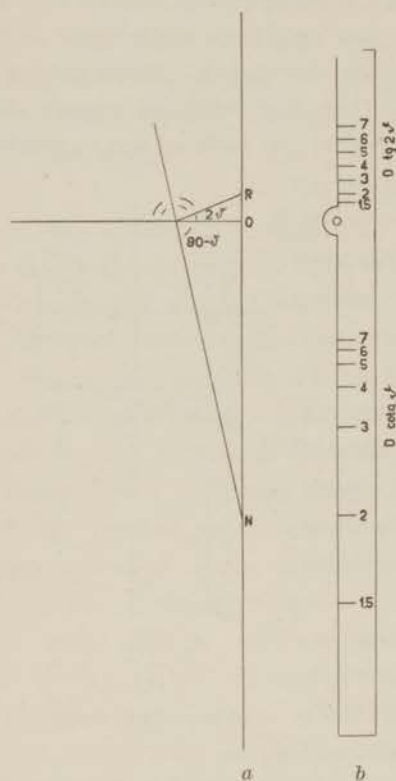


Fig. 2.

Laue-opname.

a. Constructie normaal.

b. Gnomonische liniaal.

van het kristal projecteeren op een plat vlak, dat samenvalt met het vlak van de foto. Daartoe moet men bij elke reflectie het snijpunt van de normaal op het reflecteerende vlak met het projectievlak construeeren. Fig. 2a maakt dit duidelijk. *R* is de reflectie, *N* het snijpunt van de normaal met het projectievlak. Wanneer men deze constructie voor elke gereflecteerde straal uitvoert, krijgt men de gnomonische projectie. Een eenvoudig hulpmiddel om deze constructie snel te kunnen uitvoeren, werd aangegeven door Wyckoff, n.l. de z.g. gnomonische liniaal (fig. 2b). *D* is de afstand van het kristal tot het projectievlak. Rechts staan op de liniaal voor alle hoeken de waarden van  $D \operatorname{tg} 2 \vartheta$  uitgezet, links de waarden van  $D \operatorname{cotg} \vartheta$ . Wanneer men de liniaal op het projectievlak legt met *O* op *O*,

dan kan men bij elk punt *R* het punt *N* op de liniaal direct aflezen.

Een zeer belangrijke eigenschap van de gnomonische projectie is o.a., dat vlakken, die tot een vlakkenbundel behooren, in de projectie punten geven, welke op een rechte lijn liggen. Zoo zullen



b.v. de projecties van de drie vlakken 1 0 1, 1 1 0 en 0 1 1 op een rechte lijn moeten liggen.

We willen nu zien, hoe we tot een gnomonische projectie kunnen komen van de diagrammen onzer draai-schuif-opnamen.

Hierbij kiezen we het projectievlak niet loodrecht op de primaire straal, maar loodrecht op de draaias, hetgeen, zooals naderhand zal blijken, een groot voordeel heeft. Men kan dan n.l. de afstand van twee van dezelfde reflectie afkomstige vlekjes op de film, welke afstand overeenkomt met een zekere hoek, waarover

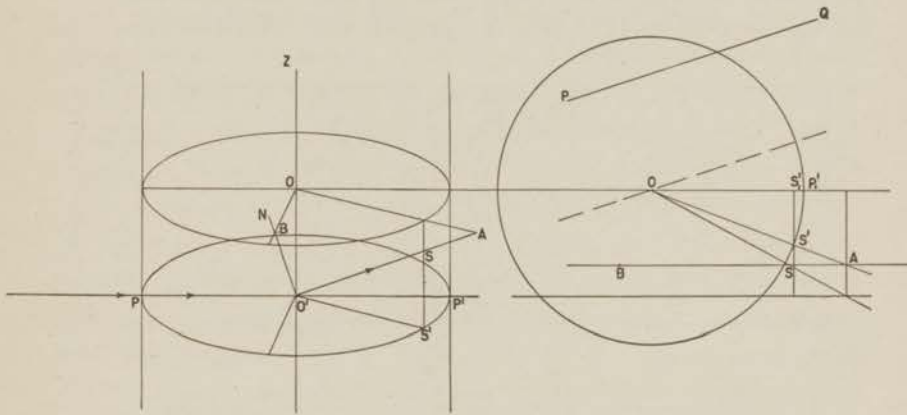


Fig. 3a.

Fig. 3b.

Projectiemethode voor röntgengoniometer met draai-schuif-mechanisme.

gedraaid wordt, zeer gemakkelijk in de figuur in rekening brengen. We namen het projectievlak steeds 20 mm boven het equatorvlak van de kamera. Fig. 3a stelt de kameramantel voor met  $PO'$  de primaire straal,  $OS$  de gereflecteerde straal en  $ON$  de normaal van het reflecteerende kristalvlak. Fig. 3b geeft de constructie van het snijpunt  $A$  van de gereflecteerde straal met het projectievlak. Hierbij wordt (in fig. 3a) het vlak  $AO'S'$  geprojecteerd gedacht in het vlak van het papier en daarna neergeslagen in het equatorvlak.  $S_1'$  is dus de projectie van  $S'$  in het vlak van het papier,  $SS_1'$  de hoogte (afgelezen van de film) van het vlekje boven de equator

bij de opname met niet schuivende film. Wanneer het punt  $A$  geconstrueerd is, zou men het snijpunt van de normaal kunnen vinden door vlak  $SO'P$  in het equatorvlak neer te slaan, de hoek  $SO'P$  midden door te deelen en het vlak weer op te richten. Aangezien deze constructie voor alle reflecties van de film een vrij tijdroovend werk zou worden, hebben wij een hulpmiddel toegepast, hetwelk de gnomonische liniaal bij de normale gnomonische projectie moet vervangen. Een schablone als in fig. 4 is geteekend werd gemaakt op doorschijnend papier. De krommen zijn hyperbolen, de snijkrommen van kegels met halve tophoek  $2S$ , verkregen door wending van  $O'S$  om  $O'P'$ , met het projectievlak. Wanneer deze scha-

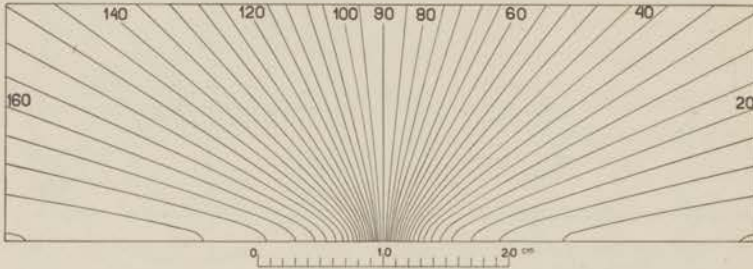


Fig. 4.

Schablone voor constructies in de gnomonische projectie.

blone op fig. 3b wordt gelegd met de punten  $O$  samenvallend en de  $x$ -as langs  $OP_1'$ , kan de hyperbool, welke door  $A$  gaat, worden afgelezen ( $2S$ ). Het punt  $B$  is dan het snijpunt van de hyperbool bij een hoek van  $90^\circ - S$  met een rechte lijn door  $A$  evenwijdig aan de lijn  $OP_1'$ . Wanneer nu de punten  $B$  nog worden gedraaid om punt  $O$  over hoeken, welke overeenkomen met de afstanden tusschen twee reflecties, die bij elkaar behooren (schuivende en niet schuivende opname) en op de film zijn af te lezen, verkrijgt men de gnomonische projectie. De schablone kan ons nu verder helpen om zeer gemakkelijk hoeken te meten tusschen twee willekeurige normalen. Wil men b.v. de hoek weten tusschen  $P$  en  $Q$ , dan legt men het hyperbolennet op de projectie:  $O$  op  $O$ ,

de  $x$ -as door  $O$  evenwijdig aan  $PQ$ . Men leest de beide hyperbolen af en het verschil der hierbij verkregen getallen geeft de grootte van de hoek.

## B. Apparatuur.

§ 3. *Kamera*. De kamera bestaat uit een ongeveer 25 cm lange cilindrische vacuumruimte, waarin de eveneens cilindervormige filmhouder  $f$  gemakkelijk kan worden op en neer bewogen. De effectieve straal van de filmhouder bedraagt 30.15 mm.

De vacuumdichte afsluiting aan de onderkant wordt evenals bij vroeger beschreven kamera's verkregen<sup>1)</sup> doordat tussehen bodem en kamera een rubberring is geklemd. Nadat de bodem is verwijderd kan men de filmhouder uit de kamera nemen. Aan de bovenkant is de kamera afgesloten door een conusvormige stop  $c$ , welke gemaakt is van messing en draaibaar is in het slijpstuk  $s$  (eveneens van messing). Een vacuumdichte afsluiting, welke toch gemakkelijk draaien veroorlooft, werd verkregen door taai rubbervet in het slijpstuk te gebruiken. Aan deze conus zijn de verschillende onderdeelen van de goniometer, die tijdens de draaiing van het kristal noodzakelijk mee moeten draaien, bevestigd, zoo b.v. in de eerste plaats de cryostaat. Bij de aanvankelijke proeven werd de reeds vroeger beschreven koper-cryostaat<sup>2)</sup> gebruikt, welke oorspronkelijk werd ontworpen voor het maken van poederopnamen. Het slijpstuk, waarvan deze cryostaat was voorzien, werd pas geslepen in de conus, terwijl er voor werd gezorgd, dat de cryostaat ten opzichte van de conus niet kon draaien. De koelvloeistof staat door middel van de koperen staaf  $r$  en de koperen arm  $a$  in verbinding met een klein stalen bakje  $m$  in het midden van de kamera, in welk bakje zich kwik bevindt. De conus bevat verder een doorboring, waaraan aan de buitenkant een dunne zeer buigzame koper-

1) J. W. L. Köhler, Proefschrift Leiden, 1934.

2) H. H. Mooy, Proefschrift Leiden, 1931.

capillair *q* is gesoldeerd, welke in verbinding staat met het

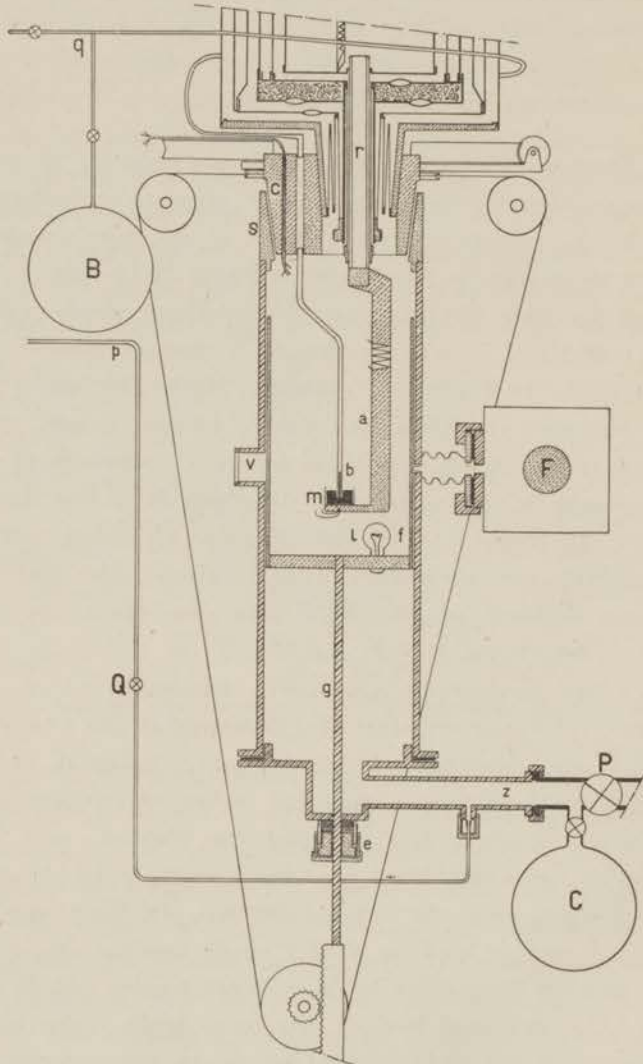


Fig. 5.

Röntgenoniometer voor vastgemaakte gassen.

reservoir *B* en met de pompinstallatie. De capillair is zoo lang,



dat de conus gemakkelijk  $360^\circ$  kan worden gedraaid. Aan de binnenkant is in deze doorboring een glazen buisje *b* gekit, dat beneden uitloopt in het kwikbakje. Het onderste stuk van dit buisje is van zeer dunwandig glas gemaakt (wanddikte ongeveer 0,006 mm) en heeft een diameter van ongeveer 1 mm. In dit buisje lieten we het kristal ontstaan. Het moet dus precies midden in de kamera staan om bij de draaiing op zijn plaats te blijven. Het centeren van het glazen buisje kostte meestal veel tijd, terwijl bovendien nog al vaak een nieuw buisje gemonteerd moest worden, vooral bij het onderzoek van chloor. Dit gas tast het glas zoo sterk aan, dat na eenigen tijd de kristallisatie niet meer is waar te nemen. Bij het justeren bleek het kwik in het bakje een goed baken. Het derde gat in de conus is voor het doorvoeren van de draden naar de stookspiraal om het armpje *a* en naar het thermo-element onder aan het kwik. Met de stookspiraal kan de temperatuur van het kwik worden geregeld.

Boven aan de conus is een tandwiel bevestigd, dat wordt aangedreven door een vaststaand wormwiel. Onder het tandwiel, eveneens met de conus verbonden, bevindt zich tenslotte een schijf, waaraan twee staalkabeltjes zijn bevestigd. Bij het draaien van de conus drijven deze kabeltjes de filmhouder gelijkmatig naar boven of naar beneden, al naar gelang van de richting in welke gedraaid wordt. De drijfstang *g* is in de filmhouder geschroefd en wordt door een pakkingbus *e* door de bodem van de kamera geleid. Opdat de filmhouder onder het schuiven niet kan draaien is het diaphragma, waardoor de röntgenstralen in de kamera komen, zoo gemaakt, dat het iets in de kamera uitsteekt en past in een gleuf in de filmhouder. Deze gleuf is voor het grootste gedeelte uitgefreesd en zodoende de spleet geworden, door welke de röntgenstralen in de kamera vallen. Tegenover deze nauwe spleet in de houder is een wijdere aangebracht. Het venster *v* geeft zodoende gelegenheid om de kristallisatie in het buisje *b* met behulp van een lampje *l* (4 Volt) te volgen. De wijde zuigleiding *z* voert weer naar de pompinstallatie. De verbinding van

de kamera met de röntgenbuis wordt gevormd door een kort wijd stub tombac-buis, dat aan de eene kant aan de kamera en aan de andere kant aan een flens is gesoldeerd, welke laatste weer door middel van een moer en rubberpakking aan de buis is bevestigd. In fig. 5 staat de as van de buis loodrecht op het vlak van teekening. Het stuk tombac-buis is zoo gemaakt, dat de flens en het raakvlak aan de kamera een hoek van ongeveer  $10^\circ$  met elkaar maken, omdat de röntgenstralen de buis onder een hoek van ongeveer  $80^\circ$  verlaten. Deze hoek is niet altijd gelijk, aangezien hij bij het verwisselen van de antikathoden verandert. Men kan nu de kamera ten opzichte van de röntgenbundel instellen, omdat de tombac-buis eenige (voldoende) speling toelaat. Een eenvoudige contrôle op de instelling had men door een schaduwopname te maken van het kwik, nadat dit in het buisje *b* een weinig werd omhoog gedreven, zoodat het in de röntgenbundel kwam. Daartoe kon een stukje film buiten de kamera voor het venster *v* worden geplaatst. De film in de filmhouder werd op de gewone wijze in zwart papier verpakt en tegen de houder aangedrukt door twee (onder en boven) stalen veeren. Daar de filmhouder zooals reeds gezegd gemakkelijk uit de kamera was te nemen kan de film in de donkere kamer in de houder worden aangebracht.

Het leegpompen van de kamera geschiedde op de volgende wijze: Allereerst werd gepompt door de beide capillairen *p* en *q*. De lengte en doorsnee van *p* zijn zoo gekozen, dat, mits de pompkraan direct niet te wijd wordt opengedraaid, het kwik in buisje *b* en bakje *m* nauwelijks eenig drukverschil aangeeft. Wanneer de druk in de kamera zodoende laag genoeg is geworden, kan door de wijde leiding verder worden gepompt door de kraan *P* te openen. Een vacuum van  $10^{-5}$  mm is op deze wijze gemakkelijk te bereiken. Meestal wordt de kamera de dag voor een opname reeds goed leeggepompt, zoodat de resten waterdamp enz., die later nog los komen, de volgende dag nog kunnen worden verwijderd.

Alvorens met koudmaken te beginnen, wordt eerst het kwik in buisje *b* iets omhoog gedreven, en wel tot zoover, dat, naar men



door het venster kan zien, het niveau vlak onder de bundel röntgenstralen staat. Hiertoe worden de kranen *P* en *Q* gesloten en een kleine hoeveelheid droog gas (vaak waterstofgas) uit de bol *C* in de kamera gelaten. Staat het kwik in het buisje op de goede hoogte, dan wordt de koelvloeistof in de cryostaat gebracht en zoodra het kwik in buisje en bakje is bevroren, kunnen de kranen *P* en *Q* weer worden geopend teneinde de kamera opnieuw te evacueeren. Wanneer de temperatuur daarna laag genoeg is geworden, kan men de te onderzoeken stof boven het kwik condenseeren. Door de stookspiraal te gebruiken, kan men het vastgemaakte gas eerst tot vloeistof verwarmen en daarna zeer langzaam door vermindering van de stookstroom doen bevriezen. Vaak gelukt het ook dan nog niet een goed éénkristal te verkrijgen; er zijn nog andere kunstgreepjes toegepast bij dit langzame bevriezen, welke naderhand bij de resultaten zullen worden besproken.

Bij de experimenten van Ruhemann<sup>1)</sup> om éénkristallen te maken, wordt de koeling verkregen door het smoren van waterstofgas ter plaatse van het kwikbakje. Door het regelen van de expansiekraan kan bij hem de temperatuur van het kwik worden gewijzigd.

§ 4. *Röntgenbuis*. De röntgenbuis waarmee werd gewerkt was een demontabele Bouwersbuis type B 1 (Philips) met rond focus, terwijl steeds gebruik werd gemaakt van  $\text{CuK}\alpha$ -straling. De  $\text{CuK}\beta$ -stralen werden weggenomen door een nikkelfolie ter dikte van iets meer dan 0,01 mm, dat zich tusschen de flens van de tombae-buis en de rubberpakkingring bevindt. Het folie dient tegelijkertijd om het vacuum van buis en kamera te scheiden, zoodat de röntgenbuis afzonderlijk vacuum gepompt kan blijven.

Eenige verbeteringen werden nog aangebracht in de zuigleiding van de buis. Om tijdens het in bedrijf zijn van de buis een vacuum van  $10^{-6}$  mm te bereiken, was eenige jaren geleden bij

<sup>1)</sup> M. Ruhemann, Z. Phys. 76, 368, 1932.

zondere zorg besteed aan het verkrijgen van een zeer wijde korte zuigleiding. Een groote moeilijkheid hierbij was een kraan te vinden met groote doorboring (zie hiervoor de dissertatie van Köhler<sup>1)</sup>). Het eenige bezwaar tegen de door hem inge-

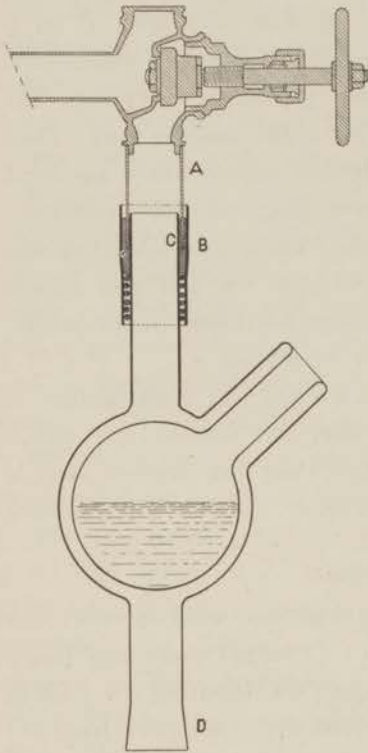


Fig. 6.  
Zuigleiding röntgenbuis.

voerde groote messingkraan was de schadelijke invloed van de dampen van de vrij groote hoeveelheden rubbervet, die zich na draaiing spoedig in de doorboring van de kraan ophoopten en welke dampen de gloeidraad aantastten. Dientengevolge werd naar een andere kraan gezocht. De oplossing werd gevonden door de constructie van een kraan volgens het model van een afsluiter (zie fig. 6). Als de kraan gesloten is, dus de röntgenbuis niet in gebruik, is de ruimte om de gloeidraad afgesloten zonder dat zich hierin vet bevindt, daar in de kraan een droge rubbering die ruimte afsluit. De doorvoering van de kruk van de kraan bevindt zich in de ruimte, welke in verbinding staat met de pomp. In de pakkingruimte om de kruk werd droge kurkpakking gebruikt (deze pakking werd voor het gebruik eenigen

tijd tot 200° verhit). Wanneer boven het kurk nog een leertje met een spoortje wonderolie werd aangebracht, was een zeer goede afsluiting verkregen. Een weinig damp, mogelijk door deze pakking afgegeven, zal de gloeidraad niet kunnen bereiken. Als vocht- en kwikdamp-

<sup>1)</sup> J. W. L. Köhler, Proefschrift Leiden, 1934.

vanger werd een gewone vacuumbol, dienende tot het bewaren van vloeibare lucht (inhoud 1 Liter), genomen, waaraan zooals fig. 6 laat zien, aan beide einden tegenover elkaar een wijd stuk buis werd gelascht. De bevestiging aan de ijzeren zuigleiding *A* werd als volgt bereikt: De glazen buis *C* past ruim in *A*, terwijl om *A* heen nog een iets wijder stuk glazen buis *B* wordt genomen. *B* wordt voorloopig alleen aan *C* bevestigd door het onderste gedeelte van de ruimte tusschen beide buizen met asbestkoord te vullen. Vervolgens wordt door zacht verwarmen witte lak in het bovenste deel van de tusschenruimte gesmolten, waarna het geheel omhoog geschoven wordt, zoodat *A* flink ver in de lak komt te staan en daarna laat men langzaam afkoelen. Vroeger werden *B* en *C* beneden aan elkaar gelascht, maar na korten tijd sprong, doordat bij de afkoeling spanning in het glas ontstaat, steeds de lasch. Bij *D* heeft de vochtvanger een slijpstuk, dat past op de stalen twee-etappe-kwik-diffusiepompe.

Voor de beschrijving van de hoogspanningsinstallatie wordt hierbij verwezen naar de dissertatie van M o o y <sup>1)</sup>.

§ 5. *Cryostaat*. Bij de eerste experimenten, t. w. bij de bepaling van de structuur van aethyleen, werd gebruik gemaakt van de cryostaat, die voor een gedeelte in fig. 5 voorkomt en welke, zooals reeds vermeld, oorspronkelijk werd ontworpen voor het verkrijgen van poederdiagrammen. Bedoelde cryostaat wordt uitvoerig beschreven in de dissertatie van M o o y <sup>1)</sup>. Al spoedig bleek deze echter bij onze proeven een klein nadeel mee te brengen. Daar bij afkoeling de verschillende wanden in de cryostaat verschillende temperaturen hebben, had een kleine asymmetrische contractie plaats, welke, omdat de arm *a* tamelijk lang is, tot een kleine verplaatsing van het in het kwik bevroren buisje leidde. Dit was hinderlijk, omdat men daarop met het justeren van het buisje vooraf niet kon rekenen. In verband hiermede werd een glazen

<sup>1)</sup> H. H. M o o y, Proefschrift Leiden, 1931.

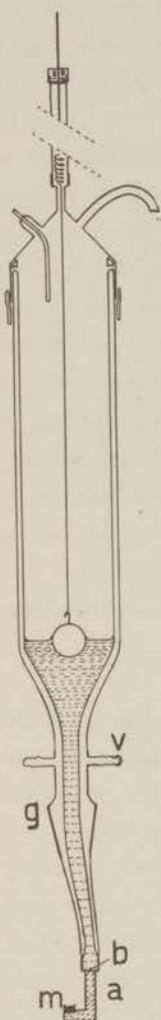


Fig. 7.  
Cryostaat van  
glas.

cryostaat ontworpen, die dit euvel niet zou hebben (fig. 7). Het slijpstuk *g* past in de conus *c* van de kamera. De binnenwand van de cryostaat blijft op zijn plaats, terwijl de spanning, die bij afkoeling in de buitenwand ontstaat, wordt opgevangen door de platte veerende bus *v*, welke van nieuw-zilver is gemaakt. Om te zorgen, dat het warmte-contact van koelvloeistof en de nu zeer korte koperen arm *a* goed is, werd de bodem van een koperalliage gemaakt. Dit koperalliage kon gelascht worden aan een chroomijzeren ring en deze weer aan het glas. De warmtegeleiding van een ehroomijzeren bodem was zeer slecht.

De temperaturen boven die van vloeibare lucht werden gemeten met een thermoëlement, bestaande uit koper tegen constantaan, waarmede de temperatuur tot op  $1^{\circ}$  nauwkeurig werd gemeten. Beneden  $-200^{\circ}\text{C}$  hebben we gebruik gemaakt van een thermoëlement van koper tegen koper + 0,075 atoom % ijzer, waarvan de thermokracht 0,015 millivolt per graad bedraagt <sup>1)</sup>, dus voor dit gebied een goede thermometer.

### C. Chloor.

§ 6. *Inleiding.* Bij den aanvang van het onderzoek naar de structuur van ehloor beschikten wij reeds over tal van gegevens betreffende deze stof. Kortom tijd tevoren had Köhler Debye-Scherrer opnamen van poedervormig ehloor gemaakt, waarvan de gegevens in zijn dissertatie werden gepubliceerd <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> G. Borelius, W. H. Keesom, C. H. Johansson en J. O. Linde, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden N<sup>o</sup>. 217e.

<sup>2)</sup> J. W. L. Köhler, Proefschrift Leiden, 1934.



De vlakkenafstanden, welke bij deze metingen werden afgeleid uit opnamen met  $\text{Cu K}\alpha$ -stralen, vertoonden kleine verschillen met die, verkregen uit opnamen met  $\text{Cr K}\alpha + \beta$  stralen. In zijn dissertatie worden derhalve bij dié vlakkenafstanden, welke beide opnamen met groote zekerheid geven, de mogelijke rhombische structuren gezocht. Nadat dit onderzoek met groote zorgvuldigheid was verricht, n.l. door het construeeren van een groot aantal Hull-Davey-grafieken, bleek, dat zonder tot een onmogelijke dichtheid te komen, tien rhombische cellen als waarschijnlijk moesten worden beschouwd.

Voor ons waren de door Köhler bepaalde vlakkenafstanden alsmede de intensiteiten, waarmee ze optraden, van groot belang bij een nauwkeurige vaststelling van: in de eerste plaats de grootte van de elementaire cel en in de tweede plaats de basisgroep van het chloorkristal. Later gelukte het ons van eenige lijnen, die door Köhler niet werden gepubliceerd, omdat ze slechts zeer zwak op eenige van zijn foto's voorkomen, het bestaan nader aan te toonen, waarbij tevens bleek, dat de voor haar berekende intensiteiten overeenkwamen met de waargenomen geringe sterkte.

De dichtheid van vast chloor werd bepaald door Heuse, die bij  $-185^\circ\text{C}$  een waarde van 2,12 vond<sup>1)</sup>.

Uit metingen betreffende de smeltwarmte leidde Sterne af, dat de chloormoleculen in de vaste stof niet roteeren<sup>2)</sup>.

Volgens kristal-optische onderzoekingen van Wahl<sup>3)</sup> zou de structuur een rhombische moeten zijn. Voor jodium was langs röntgenografische weg eveneens een rhombische structuur gevonden<sup>4)</sup>.

Al deze gegevens maakten een rhombische structuur voor chloor wel waarschijnlijk.

1) W. Heuse, Z. physik. Chem. A 147, 226, 1930.

2) T. E. Sterne, Proc. roy. Soc., London A 131, 339, 1931.

3) W. Wahl, Proc. roy. Soc., London A 88, 348, 1913.

4) P. M. Harris, F. Mach en F. C. Blake, J. amer. chem. Soc. 50, 1583, 1928.

§ 7. *Bereiding.* Het chloorgas werd op dezelfde wijze bereid als dit door Köhler was gedaan. Wij maakten tevens gebruik van de door hem opgedane ervaring om het gas zeer zuiver te krijgen en te kunnen bewaren. Daar het gas allerhande stoffen, als b.v. kwik en het vet in de kranen, zeer snel aantast, zijn hier-teen verscheidene hulpmiddelen noodzakelijk. De bereiding geschiedde uit kaliumpermanganaat en zoutzuur. Het gas werd geleid door waschflesschen met water en kaliumpermanganaat om zoutzuurgas tegen te houden en daarna door zwavelzuur teneinde water te absorbeeren. Na eenige malen overdistilleeren was het gas voldoende zuiver. De manometers in de apparatuur bevatten kwik met daarboven zwavelzuur. Het gas werd bewaard in afgesloten glazen bolletjes zooals bij Philips veel worden gebruikt. Daarbij wordt de afscheiding van deze voorraadbol en het apparaat gevormd door een dunne glazen wand, welke kan worden gebroken door er een stalen kogeltje op te laten vallen. Het kogeltje wordt met dit doel van te voren in de verticale verbindingsbuis van de bol naar de kamera boven het glazen wandje gebracht en kan in vacuum, wanneer men het gas wil gebruiken, opgelicht worden met een magneet. Aldus kan men het gas lange tijd bewaren en het komt alleen tijdens de condensatie een oogenblik in aanraking met kraanvet. Boven het kwik op de plaats in de kamera, waar het éénkristal moet ontstaan, werd weer een dun laagje zwavelzuur gebracht.

§ 8. *Het éénkristaldiagram.* Het was buitengewoon moeilijk éénkristallen van chloor te verkrijgen. Alle films, welke werden gemaakt, vertoonen in hoofdzaak Debye-Scherrer ringen, waarin in het gunstigste geval de vlekjes, van het éénkristal afkomstig, zijn te onderscheiden. De film, waarvan hier een gereproduceerd diagram is afgebeeld, werd verkregen door het kristal  $180^\circ$  te draaien. Op de film zijn echter alleen die vlekjes verschenen, welke binnen een draaihoek van ongeveer  $100^\circ$  vallen. De oorzaak hiervan kan zijn, dat het kristal niet midden in het buisje zat, maar aan een



kant, terwijl de rest van het buisje was opgevuld met poeder, zoodat het kristal tijdens een groot deel van de draaiing achter het poedervormige chloor, dat een groote absorptie voor röntgenstralen heeft, verscholen gezeten heeft.

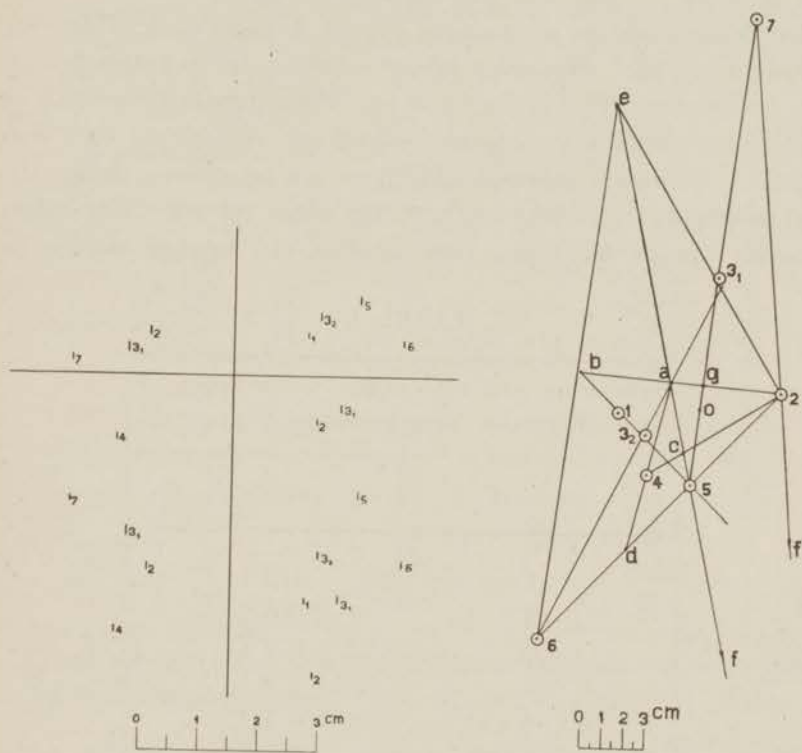


Fig. 8a.

Röntgendiagram.

Bepaling van de kristalstructuur van chloor.

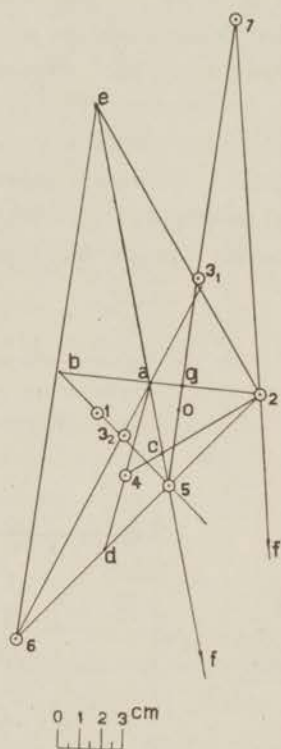


Fig. 8b.

Gnomonische projectie.

Van het diagram is een gnomonische projectie ontworpen (fig. 8b). De projectie werd als volgt gedetermineerd: De hoek tussen de normalen 5 en 2 bleek volgens meting  $90^\circ$  te zijn. Richtte men een loodlijn op, loodrecht op het vlak door 5 en 2, dan kwam men in het punt  $a$ , en  $a$  bleek de hoek tussen de lijnen  $3_1$  en  $3_2$  midden door te

deelen. Er bestaat dus al direct een kleine aanwijzing voor drie loodrecht op elkaar staande assen. We trokken nu nog eenige lijnen meer in deze figuur en plaatsten bij de verschillende snijpunten de letters  $a-g$ . Bij 3 behoort de vlakkenafstand  $2,69 \text{ \AA}$ , de hoek tussehen  $a$  en 3 is  $39^\circ$  en dit was aanleiding voor het vermoeden, dat de identiteitsperiode in de richting  $a$   $8,56 \text{ \AA}$  is. Tot dezelfde conclusie komt men voor de normaal 5. Daar de hoek tussehen  $3_2$  en 5 eveneens  $39^\circ$  was en bij 5 een vlakkenafstand van  $2,15 \text{ \AA}$  behoorde, komt dit overeen met een  $4\ 0\ 0$  indicieering voor deze afstand. Genoemde gegevens leidden tot een tetragonale elementaire cel met assenverhouding  $c/a=0,715$ , welke cel wij thans willen toetsen aan de hand van twee tabellen. In tabel I worden de

TABEL I.

Indicieering van de vlakken, welke behooren bij de normalen aangegeven in de projectie.	
normaal	netvlak
1	$1\ 2\ \bar{1}$
2	$0\ 0\ 2$
$3_1$	$2\ 2\ \bar{1}$
$3_2$	$\bar{2}\ 2\ \bar{1}$
4	$3\ 1\ \bar{1}$
5	$4\ 0\ 0$
6	$4\ 0\ \bar{2}$
7	$\bar{4}\ 2\ 1$
$a$	$0\ 4\ 0$
$b$	$0\ 4\ \bar{2}$
$c$	$3\ 1\ 0$
$d$	$3\ 0\ \bar{1}$
$e$	$\bar{1}\ 1\ 0$
$f$	$4\ \bar{2}\ 0$
$g$	$0\ 2\ 1$

vlakken voorzien van indices, die correspondeeren met de normalen 1 tot en met 7 en  $a$  tot en met  $g$ . In tabel II worden de in de projectie gemeten hoeken vergeleken met de berekende, als men uitgaat van een assenverhouding  $c/a = 0,715$ .

TABEL II.

Gemeten en berekende hoeken		
normaal tusschen	gemeten in de projectie	berekend met $c/a = 0,715$
$a - 2$	90	90
$5 - a$	89	90
$5 - 2$	91	90
$6 - 5$	35	35 <sup>s</sup>
$e - a$	46	45
$b - a$	35	35
$g - a$	34 <sup>s</sup>	35 <sup>s</sup>
$c - a$	72	72
$d - 5$	24	25
$1 - b$	21	22 <sup>s</sup>
$f - 5$	29	27

Uit de tabellen blijkt, dat de overeenstemming buitengewoon goed is bij deze assenverhouding.

§ 9. *Grootte van de elementaire cel.* Thans moet getracht worden de absolute afmetingen van de elementaire cel zoo te kiezen, dat de berekende vlakkenafstanden overeenkomen met de gemetene. Wij maken hierbij gebruik van de vlakkenafstanden, gevonden uit Debye-Scherrer opnamen van Köhler en beroepen ons slechts éénmaal op onze eigen gegevens. We gaven de voorkeur aan de vlakkenafstanden gemeten door Köhler boven de onze (zowel die van het éénkristal als die van de ook bij ons optredende Debye-Scherrer ringen) en wel om verschillende redenen:

1e. Aan de éénkristalvlekjes zelf kon men niet een groote nauwkeurigheid toeschrijven, omdat het kristal zich tijdens de opname mogelijk niet geheel midden in het buisje had bevonden en bovendien werd gedraaid.

2e. Aangezien het buisje nimmer zoo goed gecenterd werd, dat uitwijkingen van 0,25 mm uit het midden van de kamera niet voorkwamen, worden bij draaiing de Debye-Scherrer ringen verbreed. Dit effect is het duidelijkst waar te nemen bij kleine afbuigingshoeken.

3e. De opnamen met stilstaande film duurden  $1\frac{1}{2}$  uur (langer was voor het éénkristal niet noodig) en het gevolg hiervan is, dat zwakke ringen niet op de film te zien zijn (natuurlijk wel de bij deze vlakkenafstand behorende éénkristalreflectie).

4e. Over de absorptie in vast chloor was te weinig bekend om goede correcties te kunnen aanbrengen voor de dikte van het preparaat.

Ook wat betreft de intensiteiten willen we liever gebruik maken van de opnamen van Köhler dan van de éénkristalopnamen. De reden hiervan is weer, dat niet bekend is in welke mate het poeder om het kristal de stralen absorbeert. Natuurlijk zijn er ook bezwaren aan de intensiteiten van Debye-Scherrer ringen verbonden, omdat bij het neerslaan van het microkristallijne poeder op het koude staafje in de Debye-Scherrer kamera, vaak een zekere kristallisatierichting de voorkeur heeft. Dit richteffect kan ten gevolge hebben, dat een lijn relatief intensiever wordt dan bij willekeurige verdeling over alle richtingen het geval zou zijn.

De gegevens in tabel III werden direct overgenomen uit de dissertatie. De correcties, welke werden gebruikt voor de bepaling van deze vlakkenafstanden werden gevonden door de kamera te ijken met koolzuur (tralieconstante 5,575 Å). Een nadere beschouwing van de waarnemingen uit de films deed ons nog enkele

TABEL III.

Vlakkenafstanden in vast Chloor, gemeten door Köhler, in Å.		
Cu K $\alpha$ -straling	Cr K $\alpha$ -straling	Cr K $\beta$ -straling
	4.03	4.03
3.25 <sup>b</sup>	3.26 <sup>b</sup>	
3.07 <sup>b</sup>	3.07	3.06 <sup>b</sup>
2.68	2.69	2.67 <sup>b</sup>
2.45	2.45 <sup>b</sup>	
2.14	2.16	
1.82	1.820	1.818
	1.774	
1.76	1.755	
1.71	1.697	1.698
1.70		
1.54 <sup>b</sup>	1.544	
1.50	1.496	
1.49		

andere mogelijke vlakkenafstanden toevoegen. Het bezwaar tegen deze was, dat ze niet op alle films waren verschenen, maar de meeste alleen bij toepassing van koperstraling. Bedoelde afstanden zijn 2,39, 1,93, 1,91, 1,64 en 1,59 Å. Bovendien moet nog rekening worden gehouden met een intensieve ring bij 2,03 Å, welk gegeven wordt ontleend aan onze éénkristalfoto. Deze lijn had door Köhler niet kunnen worden waargenomen, omdat hij samenvalt met de 200 lijn van zilver, van welk metaal het staafje was gemaakt, waarop bij zijn proeven het chloor werd neergeslagen. We gaan nu allereerst na, welke vlakkenafstanden bij de in de projectie gevonden vlakken behooren en vergelijken deze met die, welke werden berekend, uitgaande van een tetragonale elementaire cel met  $a = 8,56$  Å en  $c = 6,12$  Å.



TABEL IV.

Vlakkenafstanden van de in de projectie voorkomende vlakken, vergeleken met de berekende afstanden			
normaal	vlak	gemeten afstand	berekende afstand
1	2 1 1	3,26	3,25
2	0 0 2	3,07	3,06
3	2 2 1	2,68 <sup>s</sup>	2,71
4	3 1 1	2,45 <sup>s</sup>	2,47
5	4 0 0	2,15	2,14
6	4 2 1	1,82	1,82 <sup>s</sup>
7	4 0 2	1,76	1,75 <sup>s</sup>

We kunnen nu, aangezien deze overeenstemming inderdaad meer dan voldoende is, de cel op twee verschillende manieren controleren:

1e. Bij een aannemelijk aantal chlooratomen in de eenheidscel moet een goede dichtheid van de vaste stof kunnen worden berekend. Voor de dichtheid van de stof kunnen we schrijven:

$$\rho = \frac{M \cdot n \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}}{a^2 \cdot c},$$

waarin  $n$  is het aantal moleculen per cel en  $M$  het moleculairgewicht. Als getal van Avogadro werd  $6,06 \cdot 10^{23}$  genomen. Wanneer we nu 8 moleculen per cel nemen, dan wordt de dichtheid bij  $-185^{\circ}\text{C}$  2,09 en maar iets kleiner dan door Heuse werd vastgesteld bij deze temperatuur, nl. 2,12.

2e. De talrijke andere vlakkenafstanden, die men bij de gestelde tetragonale cel berekent, moeten worden vergeleken met de overige gemeten vlakkenafstanden van de Debye-Scherrer ringen. Er



mogen geen gemeten afstanden overblijven, met uitzondering desnoods van de twijfelachtige, maar zeker niet van de met groote zekerheid bekende uit de tabel III. Voor de vele berekende vlakkenafstanden, welke mogelijk overblijven, moet een verklaring worden gevonden, d.w.z. de chlooratomen moeten in de elementaireel op een dusdanige aan kristallografische eischen voldoende wijze worden geplaatst, dat de intensiteit, waarmede de reflecties zullen optreden, op de plaats van de overcomplete ringen nul of in ieder geval relatief zeer gering is.

§ 10. *Ruimtegroep.* Wij hebben de ruimtegroep gezocht met een 16-tallige plaats voor het chlooratoom, dit mede in verband met een conclusie van Sterne<sup>1)</sup>, die overeenkomstig de grootte van de smeltwarmte aantoonde, dat de chloormoleculen niet zouden mogen roteeren. In geval van rotatie n.l. zou men een 8-tallige plaats moeten zoeken voor het zwaartepunt van een molecule. Een verder gegeven was de afstand van de twee atomen in het molecule;

Pauling geeft in zijn tabel<sup>2)</sup> voor de stralen in normale door een electronenpaar gebonden atomen 1,98 Å. Het zoeken was nu naar een plaats voor de chlooratomen in de elementaireel, zoodat

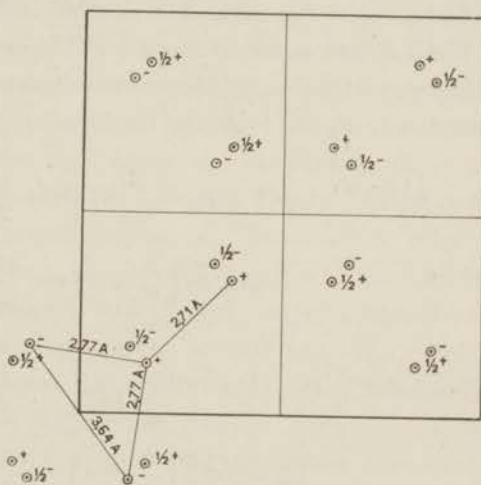


Fig. 9.

Rangschikking van atomen in de elementaireel met  $x = 0,125$ ,  $y = 0,167$ ,  $z = 0,107$ .

1) T. E. Sterne, Proc. roy. Soc., London A 131, 339, 1931.

2) L. Pauling, Proc. nat. Acad. U.S.A. 18, 293, 1932.

zij in paren voorkomen op een afstand van 1,98 Å van elkaar en de afstand van twee niet tot hetzelfde molecule behorende atomen aanmerkelijk grooter is. Deze mogelijkheid was alleen te vinden bij een ruimtgroep  $D_{4h}^{16}$ , waarbij de coördinaten van het chlooratoom zijn:  $x=0,125$ ,  $y=0,167$  en  $z=0,107$ . Fig. 9 geeft de projectie weer van de elementaire cel op een horizontaal vlak (deze methode van verduidelijking wordt gebruikt in de Internationale tabellen voor structuurbepalingen<sup>1)</sup>). Elk deeltje in de projectie is voorzien van de  $z$ -coördinaat, waarbij  $\frac{1}{2}$  beteekent de halve hoogte van de cel boven het projectievlak, dus  $\frac{1}{2} \times 6,12 = 3,06$  Å, en achter het + of - teken bij die punten moet men zich steeds  $z$  geschreven denken.  $\frac{1}{2} +$  is dus  $3,06 + 0,107 \times 6,12 = 4,25$  Å. De afstand Cl—Cl in het molecule is nu 1,99 Å, de minimumafstand van twee atomen, niet tot hetzelfde molecule behorend 2,77 Å. De structuuramplitude  $S_h (A + iB)$  is hierbij

$$A = 8 \cos^2 \frac{\pi}{2} (h + k + l) \cos \frac{3}{14} \pi l \left[ \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{h}{2} + l \right) \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{2k}{3} - l \right) + \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{k}{2} + l \right) \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{2k}{3} + l \right) \right]$$

$$B = 8 \sin^2 \frac{\pi}{2} (h + k + l) \sin \frac{3}{14} \pi l \left[ \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{h}{2} + l \right) \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{2k}{3} - l \right) - \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{k}{2} + l \right) \cos \frac{\pi}{2} \left( \frac{2h}{3} + l \right) \right]$$

De afhankelijkheid van  $I$  voor de verstrooide röntgenstralen werd gecorrigeerd volgens  $\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$ . Hierin is  $1 + \cos^2 2\vartheta$  de polarisatiefactor van Thomson,  $\sin^2 \vartheta$  de Lorentz-factor voor het oplossend vermogen en  $\cos \vartheta$  de Bijvoet-factor.  $S_h$  bevat tevens de atoomfactor. Wij gebruikten de factoren van James

<sup>1)</sup> Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Uitgever Gebr. Bornträger Berlijn, 1935.

en Brindley<sup>1)</sup>). De intensiteit van een bepaalde reflectie is dan evenredig met  $I_h \sim \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} v_h (S_h)^2$ , waarin  $v_h$  de vlakken-aantal-factor is. Er werd hierbij niet gecorrigeerd voor de temperatuurfactor  $e^{-2M}$ , Debye-Waller-factor genaamd, en ook niet voor de absorptie in het praeparaat. Deze beide factoren hebben zeer weinig invloed op de relatieve intensiteiten (ze hangen maar heel weinig van de afbuigingshoek af). Bekijkt men de overeenstemming, welke op deze wijze is verkregen tusschen de met deze opstelling berekende intensiteiten en die, welke zijn waargenomen, dan is ook deze zeer goed te noemen (Tabel V). De gemeten vlakkenafstanden, welke met een sterretje zijn gemerkt, zijn die, welke werden toegevoegd aan de in de dissertatie van Köhler opgegeven waarden. De eenige, welke niet geheel voldoet, is die bij 1,93 Å. De berekende intensiteit hiervoor is tamelijk groot. De andere toegevoegde moeten volgens de berekening alle zeer zwak of zelfs nauwelijks waar te nemen zijn. Op te merken valt hierbij, dat bij groote afbuigingshoeken de intensiteiten relatief iets sterker afnemen dan men uit de waarnemingen zou concluderen. Dat de vlakkenafstand 2,03 Å vrij sterk zou worden, wisten we van de éénkristalfoto. Deze intensiteiten zijn verder ook bijzonder goed in overeenstemming met onze foto. Een eigenaardige moeilijkheid houden we nu nog over in de in de dissertatie vermelde ring bij 4,03 Å, welke daar weliswaar met enig voorbehoud wordt gegeven, maar Köhler meende er toch vrij zeker van te zijn. Met koperstraling verscheen zij niet, met Cr-straling alleen op de opnamen, waarbij het praeparaat op een rond staafje werd neergeslagen en niet bij het later door hem gebruikte staafje, dat tot doel had de parasitaire lijnen af te scherpen. Hieruit zou men willen concludeeren, dat de vlakkenafstand 4,03 Å parasitair zou zijn, hetgeen dan ook voor ons de eenige verklaring voor zijn optreden is.

1) R. W. James en G. W. Brindley, Phil. Mag. (7) 12, 18, 1931.

TABEL V.

Vlakkenafstanden en intensiteiten van chloor.				
<i>h k l</i>	gemeten <i>d</i> in Å	berekende <i>d</i> in Å	gemeten <i>I</i>	berekende <i>I</i>
2 1 0		3,83		0
2 0 1		3,51		0
2 1 1	3,26	3,25	z.	191
0 0 2	3,07	3,06	m.	264
2 2 0		3,03		0
1 0 2		2,88		54
3 0 0		2,85 <sup>s</sup>		0
1 1 2		2,73		102
2 2 1	2,68 <sup>s</sup>	2,71	s	1206
3 1 0		2,70 <sup>s</sup>		1474
3 0 1		2,58		0
2 0 2		2,49		34
3 1 1	2,45 <sup>s</sup>	2,47	z.	184
2 1 2	2,39*	2,39	z. z.	170
3 2 0		2,37 <sup>s</sup>		0
3 2 1	2,21*	2,21	z.	310
2 2 2		2,15		0
4 0 0	2,15	2,14	s.	630
3 0 2		2,09		47
4 1 0		2,08		0
0 0 3		2,04		0
3 1 2		2,03		144
3 3 0	2,03*	2,02	s.	480
1 0 3		1,98 <sup>s</sup>		0
4 1 1		1,97		220
1 1 3	1,93*	1,93	z.	560
3 3 1		1,92		0
4 2 0	1,91*	1,91 <sup>s</sup>	z. z.	100
3 2 2		1,87 <sup>s</sup>		81



TABEL V (vervolg).

Vlakkenafstanden en intensiteiten van chloor.				
<i>h k l</i>	gemeten <i>d</i> in Å	berekende <i>d</i> in Å	gemeten <i>I</i>	berekende <i>I</i>
2 0 3		1,84		0
4 2 1	1,82	1,82 <sup>s</sup>	m.	145
2 1 3		1,80		0
4 0 2	1,75 <sup>s</sup>	1,75 <sup>s</sup>	z.	105
4 1 2		1,71 <sup>s</sup>		0
4 3 0		1,71		0
5 0 0		1,71		0
2 2 3	1,70	1,69	s.	840
3 3 2		1,68 <sup>s</sup>		117
5 1 0		1,68		0
3 0 3		1,66		0
4 3 1		1,65		0
5 0 1		1,65		0
3 1 3	1,64*	1,63	z. z.	84
4 2 2		1,63		18
5 1 1	1,59*	1,62	z.	190
5 2 0		1,59		0
3 2 3		1,54 <sup>7</sup>		5
5 2 1		1,54		17
0 0 4	1,54 <sup>s</sup>	1,53	z.	100
4 4 0	1,50	1,51	z.	90
1 0 4		1,50 <sup>7</sup>		4
5 0 2	1,49	1,49 <sup>s</sup>		216
4 3 2		1,49 <sup>s</sup>	s.	126
4 0 3		1,48		0
1 1 4		1,48		40
5 0 3		1,47		8
4 4 1		1,47		0
5 1 2		1,47		0

## D. Aethyleen.

§ 11. *Inleiding.* Van vast aethyleen waren reeds Debye-Scherrer opnamen gemaakt; de resultaten hiervan zijn gepubliceerd door M o o y (proefschrift 1931)<sup>1)</sup>. De temperatuur, waarbij werd geëxponcerd, bedroeg  $-185^{\circ}\text{C}$ , terwijl de temperatuur van het vriespunt  $-169^{\circ}\text{C}$  is. De opnamen werden op twee verschillende manieren vervaardigd: bij de eerste werd de stof op een zeer dunwandig buisje neergeslagen, waarin zich vloeibare lucht bevond, bij de tweede op een koperen staafje, dat met vloeibare lucht in goed warmtecontact staat (de z.g. metaaleryostaat). De gepubliceerde gegevens van deze beide soorten van opnamen verschillen onderling nogal, waarom wij, toen wij van deze naast de onze gebruik maakten, ook de oorspronkelijke waarnemingen betreffende deze films, welke niet gepubliceerd zijn, geraadpleegd hebben (zie blz. 36).

Volgens kristaloptische waarnemingen van W a h l zou aethyleen kristalliseeren in een systeem van lage symmetrie, monoklien was zeer waarschijnlijk. Tot  $-185^{\circ}\text{C}$  werd geen omzettingpunt waargenomen<sup>2)</sup>.

M o o y kon de gemeten vlakafstanden op vele manieren in de Hull-Davey grafieken passen, zoodat, gelet op de nauwkeurigheid waarmede was gemeten, een rhombisch translatie-rooster zeer goed mogelijk was. De dichtheid van vast aethyleen was niet gemeten bij  $-185^{\circ}\text{C}$ , echter wel die van de vloeistof bij  $-145^{\circ}\text{C}$ . Deze bedroeg 0,62. De door H e u s e bij  $-253^{\circ}\text{C}$  gemeten dichtheid bedroeg 0,78<sup>3)</sup>. Een dichtheid in de buurt van 0,72 was dus te te verwachten.

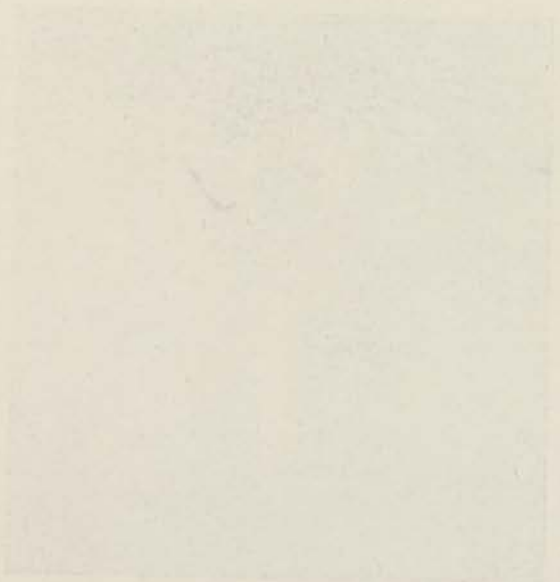
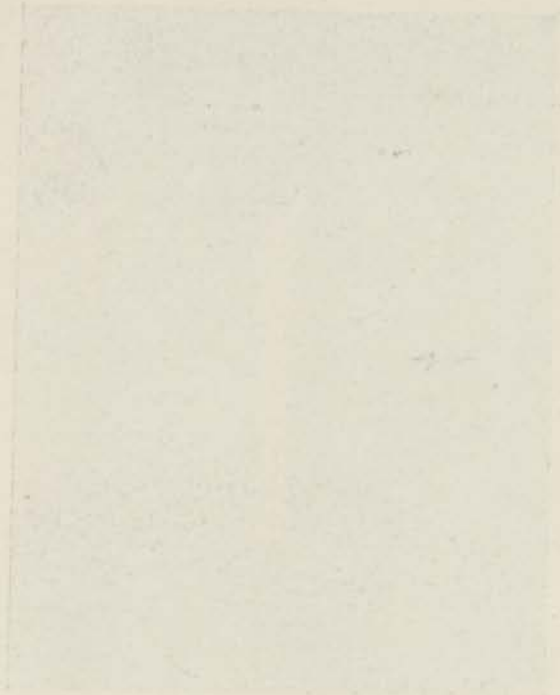
Het gas werd voor de opnamen zeer zorgvuldig gezuiverd, door het eenige malen over te destilleeren.

1) H. H. M o o y, Proefschrift Leiden, 1931.

2) W. W a h l, Proc. roy. Soc., London A 89, 327, 1913.

3) W. H e u s e, Z. physik. Chem. A 147, 226, 1930.







Opname aethyleen (A 1).



Opname  $\beta$ -stikstof.

§ 12. *Eénkristalopnamen.* De éénkristallen vormden zich gemakkelijker dan bij chloor; Debye-Scherrer ringen zag men meestal niet. Wel was het moeilijk om één enkel kristal in het buisje te krijgen, zoodat zich dan ook veelal naast een groot kristal nog enkele kleinere in de bundel bevonden. Het was echter gewoonlijk heel gemakkelijk aan de intensiteit en aan de grootte van de vlekjes



Fig. 10a.  
Röntgendiagram.

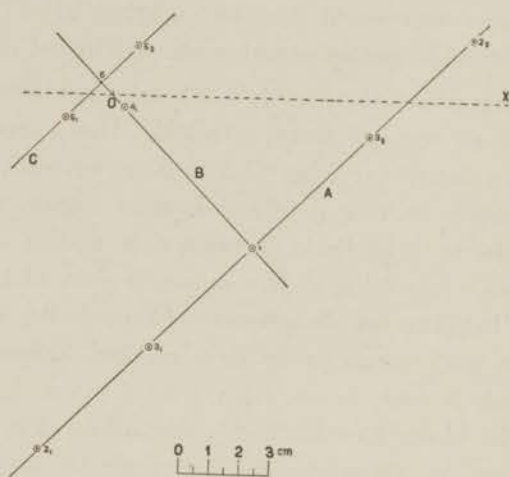


Fig. 10b.  
Gnomonische projectie.

- reflectie behoorende bij het in fig. 10b geprojecteerde kristal.
- × reflectie afkomstig van een klein naburig kristal.

Bepaling kristalstructuur aethyleen (opname A 1).

te zien, dat ze niet van het groote, maar van de kleine kristalletjes afkomstig waren. Voor het meten van de vlakkenafstanden waren juist de opnamen met vele kleine kristalletjes zeer geschikt. Twee opnamen met daarbij behorende gnomonische projectie zullen hier worden toegelicht. Voor opname A 1 (plaat I) stelt fig. 10a het overgeteekende röntgendiagram voor, fig. 10b de daaruit geconstrueerde projectie. Om het diagram overzichtelijker te maken, werden niet alle reflecties van de film erin opgenomen, maar alleen

die, welke een behoorlijke intensiteit hadden ten opzichte van de andere reflecties met dezelfde vlakkenafstanden (dus op dezelfde ring). De opname werd gemaakt door het kristal  $360^\circ$  te draaien. De vier van hetzelfde roostervlak afkomstige vlekjes kwamen niet altijd allemaal voor, omdat het armpje, dat naar het kwikbakje voert òf de primaire bundel òf de gereflecteerde straal kan onderscheppen. Zij waren meestal ook niet alle vier even sterk, hetgeen veroorzaakt wordt door kleine kristalletjes naast het groote, die de gestrooide stralen absorbeeren. De in het diagram met een kruisje aangegeven vlekjes  $(\bar{4}, \bar{4}, 1)$  behooren niet tot de structuur, die uit de opname wordt afgeleid. Het waren de drie belangrijkste van dezulke, die er niet mee in overeenstemming waren, echter hebben we voor deze aan kunnen toonen, dat ze behooren bij een naburig kristalletje, hetwelk iets anders georiënteerd is. Bovendien vertoonden andere opnamen deze niet.

Bekijken we de gnomonische projectie, dan valt direct op, dat de acht normalen in drie vlakken kunnen worden gelegd. Het vlak *B* door de normalen 1 en 4 bevat de draaias van het kristal (dit is een toevalligheid, welke alleen deze opname vertoont), vandaar de symmetrie, die deze projectie heeft. De vlakken *A* en *C* staan beide loodrecht op vlak *B*. Wanneer we de snijlijn van de vlakken *C* en *B* met het nummer 6 aanduiden en de hoek tussehen 6 en 1 meten volgens de op blz. 11 aangegeven wijze, blijkt, dat 6 de normaal is van het vlak *A*. We hebben hier dus te maken met drie loodrecht op elkaar staande vlakken en probeeren met deze drie een rhombische elementaireel te ontwerpen. Het blijkt, dat dit kan als:

2	de	normaal	is	van	vlak	1	1	0
4	„	„	„	„	„	1	0	1
5	„	„	„	„	„	0	1	1
1	„	„	„	„	„	2	0	0
3	„	„	„	„	„	2	1	0
6	„	„	„	„	„	0	0	1

Wanneer de verschillende hoeken gemeten worden, blijkt, dat de cel de assenverhoudingen  $a/b=1,327$  en  $c/b=0,850$  heeft. Tabel VI vergelijkt de hoeken gemeten in de projectie met die, welke berekend werden, uitgaande van de cel met verhoudingen 1,327 en 0,850. We merken nog op, dat de drie normalen 5, 4 en 2 ook in één vlak moeten vallen. Ze behooren n.l. bij de vlakken 1 0 1, 0 1 1 en 1 1 0, die in een parallelipedum een

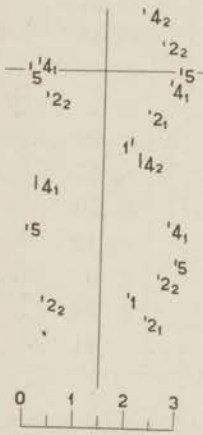


Fig. 11a.  
Röntgendiagram.

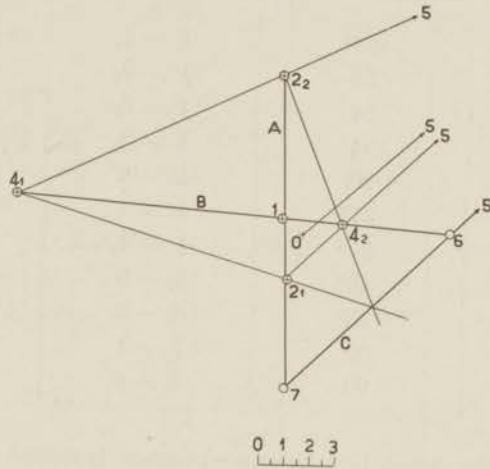


Fig. 11b.  
Gnomonische projectie.

Bepaling kristalstructuur aethyleen (opname A 2).

gemeenschappelijke snijlijn hebben (de diagonaal).

Van de opname A 2 (fig. 11 a en b), zijn ook de hoeken, die werden gemeten, in de tabel VI vermeld. Bij deze opname werd maar over een kleine hoek gedraaid, n.l. over  $180^\circ$ . De projectie mist de symmetrie van de voorgaande. Men kan gemakkelijk inzien, dat de drie vlakken A, B en C weer loodrecht op elkaar staan. Het hoogtepunt van de driehoek 1,6,7 moet dan n.l. in het punt O vallen, hetgeen goed uitkomt. De snijpunten 6 en 7 zijn weer niet gemeten, maar zonder meer aan de projectie toegevoegd.



TABEL VI.

Kristalstructuur van aethyleen.			
hoeken berekend uit rhombische cel met ver- houding $a/b = 1,327$ en $c/b = 0,850$	normalen, waartusschen de hoek	opname A 1	opname A 2
53°	1 — 2 <sub>1</sub>	54°	53°
53	1 — 2 <sub>2</sub>	54	53
34	1 — 3 <sub>1</sub>	35	
34	1 — 3 <sub>2</sub>	35	
90	1 — 6	90	90
57 <sup>s</sup>	1 — 4 <sub>1</sub>	57	57
57 <sup>s</sup>	1 — 4 <sub>2</sub>		56
40 <sup>s</sup>	5 <sub>1</sub> — 6	39	42
40 <sup>s</sup>	5 <sub>2</sub> — 6	39	
90	7 — 1		88
90	7 — 6		91

De verschillen, die voorkwamen tusschen de uit onze diagrammen afgeleide vlakkenafstanden en die, welke Mooy in zijn dissertatie geeft, zijn vrij groot. Om nu de absolute afmetingen van de cel te bepalen, hebben wij de vlakkenafstanden van Mooy het gewicht 3 gegeven, de onze het gewicht 2. Opmerking verdient, dat onze vlakkenafstanden niet werden gecorrigeerd voor de preparaatdikte; deze correctie zal echter uiterst gering zijn, omdat we bijna geen absorptie konden waarnemen. Ook voor de excentriciteit behoeften we geen correctie aan te brengen, aangezien tijdens onze opname het buisje over 360° gedraaid werd. We zijn op deze wijze gekomen tot een rhombische elementaireel met ribben  $a = 6,46^{\circ}$ ,  $b = 4,87^{\circ}$ ,  $c = 4,14^{\circ}$ . De dichtheid hieruit afgeleid met twee moleculen per eel bij  $-175^{\circ}\text{C}$  bedraagt 0,717. De berekende en de gemeten vlakkenafstanden ziet men in tabel VII in de 2e en 3e kolom vergeleken.

TABEL VII.

Vlakkenafstanden en intensiteiten van aethyleen.					
<i>h k l</i>	berekende vlakken- afstanden Å	gemeten vlakken- afstanden Å	berekende intensiteit met alleen <i>C</i> -atomen in rooster	geschatte intensiteit	berekende intensiteit met <i>C</i> - en <i>H</i> -atomen
1 1 0	3,98	3,87	67	s.	130
1 0 1	3,48 <sup>s</sup>	3,49	68	z. s.	68
2 0 0	3,23	3,23	4,3	z.	20
0 1 1	3,15	3,15	48	s.	48
1 1 1	2,83	2,82	13	z.	13
2 1 0	2,69	2,70	15,4	m.	30
2 0 1	2,54		0		0
0 2 0	2,43 <sup>s</sup>		1,4		2,7
1 2 0	2,28	2,30	8,4	s.	16
2 1 1	2,25 <sup>s</sup>		2,6		2,6
3 0 0	2,15		0		0
0 2 1	2,09 <sup>s</sup>		0		0
0 0 2	2,07		8,4		4,1
1 2 1	2,00		3,5		3,5
3 1 0	1,97		0,7		1,3
1 0 2	1,97		0		0
2 2 0	1,94 <sup>s</sup>		0		0
0 1 2	1,91		0		0
3 0 1	1,91		1,2		1,2
1 1 2	1,83	1,85	8	z.	4,6
3 1 1	1,78		6		6
2 2 1	1,76 <sup>s</sup>	1,74 <sup>s</sup>	14,5	m.	14,5
2 0 2	1,75		1		0,5
2 1 2	1,64 <sup>s</sup>	1,66	4,5	z.	2,7
0 3 0	1,63		0		0
3 2 0	1,61 <sup>s</sup>		5,6		8
4 0 0	1,61 <sup>s</sup>	1,60	1,8	m.	2,7
0 2 2	1,58		0,5		0
1 3 0	1,57 <sup>s</sup>		0,2		0
1 2 2	1,53		3,5		2,2

TABEL VII (vervolg).

Vlakkenafstanden en intensiteiten van aethyleen.					
<i>h k l</i>	berekende vlakken- afstanden Å	gemeten vlakken- afstanden Å	berekende intensiteit met alleen C-atomen in rooster	geschatte intensiteit	berekende intensiteit met C- en H-atomen
4 1 0	1,53		0,7		1,0
0 3 1	1,51		0,5		0,5
3 2 1	1,50		1		1,0
3 0 2	1,49 <sup>s</sup>		0		0
4 0 1	1,50		0		0
0 0 3	1,48		0		0
1 3 1	1,47 <sup>s</sup>		2,9		2,9
2 3 0	1,45	1,45	3,2	<i>z. z.</i>	4,7
4 1 1	1,44		3,2		3,2
3 1 2	1,43		0,5		0
2 2 2	1,42		0,6		0
0 3 2	1,40		0		0
2 3 1	1,37		0,7		0,7
1 3 2	1,36 <sup>s</sup>		0,5		0
4 2 0	1,35		0,2		0
1 0 3	1,35		1,9		1,9
0 1 3	1,33		1,7		1,7
1 1 3	1,30		0,7		0,7
3 3 0	1,29 <sup>s</sup>		0,3		0,3
4 2 1	1,28		1,5		1,5
2 0 3	1,27		0		0
3 2 2	1,27	1,31	4,5	<i>z.</i>	3,5
4 0 2	1,27		1,5		1,4
3 3 1	1,24	1,22 <sup>s</sup>	3,5	<i>m.</i>	3,5
4 1 2	1,23 <sup>s</sup>		0,6		0
2 1 3	1,23		0,3		0
0 4 0	1,22		0,7		1,0
0 2 3	1,20		0		0
1 4 0	1,19 <sup>s</sup>		0		0

§ 13. *Ruimtegroep*. Er moet thans weder worden aangetoond, dat deze structuur de juiste is, door de beide aethyleenmoleculen dusdanig in het translatioerooster te plaatsen, dat de relatieve intensiteiten, die kunnen worden berekend voor de reflecties van de roostervlakken, overeenkomen met de geschatte. Aanvankelijk (zie Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Leiden N<sup>o</sup>. 235b) meenden wij een mogelijkheid, die aan de gestelde eisch voldoet, te hebben gevonden in de ruimtegroep  $C_{2v}^1$  (zie fig. 12a), bij een later nauwkeuriger onderzoek bleek echter, dat betere resultaten konden worden

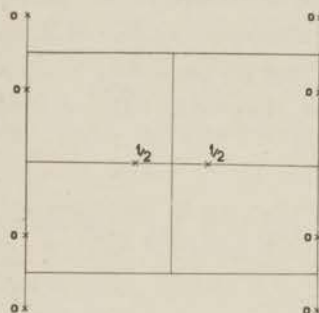


Fig. 12a.

Rangschikking van C-atomen  
voor ruimtegroep  $C_{2v}^1$

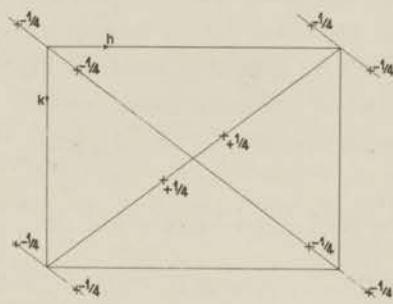


Fig. 12b.

Rangschikking van C-atomen  
voor ruimtegroep  $D_2^3$ .

verkregen met de groep  $D_2^3$  (fig. 12b). In de tabel VII zijn de intensiteiten, berekend door alleen de C-atomen (uit fig. 12b) te plaatsen, in de vierde kolom opgenomen. Men ziet, dat de orde van grootte al vrij goed overeenkomt met de geschatte relatieve intensiteiten. De componenten van de structuuramplitude, waarmede deze werden berekend, werden overgenomen uit de Internationale tabellen voor kristalstructuuronderzoek. Zij waren:

$$A = \cos \left\{ \frac{\pi}{5} h + \frac{\pi}{2} (h+k) \right\} \cos \left\{ \frac{\pi}{5} k - \frac{\pi}{2} (h+k) \right\} \cos \frac{\pi}{2} l.$$

$$B = -\sin \left\{ \frac{\pi}{5} h + \frac{\pi}{2} (h+k) \right\} \sin \left\{ \frac{\pi}{5} k - \frac{\pi}{2} (h+k) \right\} \sin \frac{\pi}{2} l.$$



De afstand  $C-C$  is hierin  $1,6 \text{ \AA}$  genomen. Er is nu echter een vrij belangrijke afwijking te constateeren bij het roostervlak  $0\ 0\ 2$ , dat een intensiteit  $8,4$  heeft, dit is dus een matige intensiteit, terwijl deze niet is waargenomen bij een vlakkenafstand van  $2,07 \text{ \AA}$ . Dit kan in orde worden gebracht door een plaats te zoeken voor de acht waterstofatomen. Een zeer nauwkeurige bepaling van de coördinaten van deze atomen is met de gegevens, waarover wij beschikken, niet wel mogelijk en daarom hebben wij ons met een ruwe bepaling moeten tevreden stellen. Kiezen we b.v. voor deze plaatsen de waterstofatomen verticaal in de projectie (fig. 12*b*) boven en beneden de koolstofatomen, zoodat de afstand  $C-H$   $1,03 \text{ \AA}$  is, dan komt dit overeen met de parameter  $z = \frac{1}{4}$  en wordt de structuurfactor meteen zeer eenvoudig. De waterstofatomen zorgen voor een bijdrage:

$$A = \cos \left\{ \frac{\pi}{5} h + \frac{\pi}{2} (k + k) \right\} \cos \left\{ \frac{\pi}{5} h - \frac{\pi}{2} (h + k) \right\} \left\{ 1 + \cos \pi l \right\}.$$

$$B = 0.$$

We zien nu, dat roostervlakken, waarbij  $l$  oneven is, door toevoeging van de waterstofatomen geen andere intensiteit krijgen. Wanneer  $l = 0$  of  $4$ , wordt de intensiteit grooter, voor  $l = 2$ , wordt de intensiteit kleiner (de bijdragen moeten nog worden vermenigvuldigd met de verhouding van de atoomfactoren van waterstof en koolstof). De 6e kolom van tabel VII geeft de nu gekregen intensiteiten.

Opgemerkt dient nog, dat de intensiteit van  $1\ 1\ 0$ , het vlak met de grootste waargenomen vlakkenafstand ( $3,87 \text{ \AA}$ ), te klein is gemeten. Dit is zeer verklaarbaar bij een kleine afbuigingshoek, ten eerste door de groote absorptie, die niet in rekening is gebracht, en ten tweede door de grootere verbreeding van de Debye-Scherrer ring.



E.  $\gamma$ -Zuurstof.

§ 14. *Inleiding.* De structuur van de  $\gamma$ -modificatie van zuurstof werd door ons gepubliceerd korten tijd na een mededeeling van Vegard<sup>1)</sup> betreffende de structuren van de verschillende zuurstofmodificaties. De conclusies van Vegard berusten op gegevens van Debye-Scherrer diagrammen. Zooals bekend vertoont vaste zuurstof twee omzettingpunten, respectievelijk bij 43,5°K en bij 23,8°K. De modificatie, direct beneden het smeltpunt, duidt men aan met  $\gamma$ -, die tusschen de beide omzettingstemperaturen met  $\beta$ - en de laagste met  $\alpha$ -zuurstof.

Voor Vegard hadden reeds vele onderzoekers getracht poederopnamen te maken<sup>2)</sup> en uit deze de structuur vast te stellen, echter zonder definitief resultaat. Voor  $\beta$ -zuurstof meende men een rhombische structuur te hebben gevonden. De  $\gamma$ -modificatie was onderzocht door Ruhemann, die een hexagonale structuur het meest waarschijnlijk achtte.

Ook volgens Wahl zou zuurstof beneden het smeltpunt hexagonaal zijn<sup>3)</sup>.

Het Debye-Scherrer spectrum van  $\gamma$ -zuurstof onderscheidde zich sterk van dat van de beide andere modificaties;  $\alpha$  en  $\beta$  gelijken n.l. zeer veel op elkaar zonder volkomen gelijk te zijn. Dit is in overeenstemming met de grootte van de omzettingswarmte (21 cal/mol).

Vegard nu stelde vast, dat de structuur van  $\beta$ -zuurstof zeer waarschijnlijk rhomboëdrisch moet zijn en niet rhombisch, zooals zowel Ruhemann als McLennan en Wilhelm concludeerden<sup>2)</sup>. De rhomboëdrische cel zou zes moleculen bevatten, doch het gelukte niet een ruimtgroep te vinden. Voor  $\gamma$ -zuur-

<sup>1)</sup> L. Vegard, Nature, London 136, 720, 1935; Z. Phys. 98, 1, 1935.

<sup>2)</sup> J. C. McLennan en J. O. Wilhelm, Phil. Mag. (7) 3, 383, 1927.

H. H. Mooy, Proefschrift Leiden, 1931.

M. Ruhemann, Z. Phys. 76, 368, 1932.

<sup>3)</sup> W. Wahl, Proc. roy. Soc. London, A 88, 61, 1913.



werd verkregen door het kristal over een hoek van  $180^\circ$  te draaien. De reflecties in het diagram zijn genummerd van 1 tot 3, en weer zoo dat vlekjes met hetzelfde nummer dezelfde afbuigingshoek hebben. In de projectie hebben we de snijpunten van de normalen van de vlakken, die deze vlekjes op de film geven, ook hetzelfde nummer gegeven. De projectiefiguur bevat de snijpunten van verscheidene normalen niet, omdat deze normalen bijna evenwijdig aan het projectievlak loopen. Bedoelde normalen zijn aangegeven met pijlen, twee ervan (met 1 aangeduid) staan loodrecht op elkaar. Elk van de beide normalen wordt omgeven door vier normalen met nummer 2. Zij maken alle vier hoeken van ongeveer  $27^\circ$  met de assen 1 en liggen zoodanig, dat zij òf in het vlak der normalen 1 vallen (vlak *A*), òf in vlakken door 1, loodrecht op *A* (vlakken *B* en *C*). Er zijn nu echter nog vier normalen 2 ( $2_1, 2_2, 2_3$  en  $2_4$ ), welke eveneens hoeken van  $27^\circ$  maken met een lijn, die bijna samenvalt met de draaias van het kristal, dus loodrecht op *A*. Twee van deze liggen in *B*, de andere twee in *C*. Mede in verband met de grootte van de vlakkenafstanden, die bij deze normalen behooren, besluiten wij tot een kubische structuur, waarbij:

1	de normaal is op een vlak	{	2	0	0	}
2	" " " " " "	{	2	1	1	}
3	" " " " " "	{	2	1	0	}

In een kubisch rooster moeten de hoeken tusschen 1 en 2  $26,6^\circ$  zijn, hetgeen dus in goede overeenstemming is met de gemeten hoeken. De beste overeenstemming met de gemeten vlakkenafstanden kregen wij, wanneer de ribbe van de kubus  $6,83 \text{ \AA}$  werd genomen. De tabel VIII geeft de gemeten en de berekende vlakkenafstanden. Omdat de vlakkenafstanden niet zijn gecorrigeerd voor de absorptie van röntgenstralen in zuurstof, die overigens zeer klein is, schijnen de grootste vlakkenafstanden iets te klein.

TABEL VIII.

Vlakkenafstanden van $\gamma$ -zuurstof.				
gemeten vlakkenafstanden	berekende vlakkenafstanden	$h k l$	correspondeerende normaal	intensiteit
3,89	3,94	1 1 1		z.
3,40	3,41 <sup>5</sup>	2 0 0	1	s.
3,04	3,05	2 1 0	2	s.
2,77	2,79	2 1 1	3	s.
2,43	2,42	2 2 0		z.

Berekende dichtheid met 16 atomen per cel bij 50°K is 1,32.

§ 16. *Resultaat.* Het resultaat komt geheel overeen met de structuur, gevonden door Vegard<sup>1)</sup>. De rangschikking van de atomen in de elementaire cel, welke voldoet aan de ruimtgroep  $T_h^6$ , door hem vastgesteld, werd met onze intensiteiten vergeleken en in het algemeen in overeenstemming bevonden. Deze ruimtgroep heeft betrekking op de zwaartepunten van de roterende moleculen. De moleculen vormen paren, terwijl elk paar langs een trigonale as valt. Twee moleculen in een paar liggen op een afstand van 3,48 Å van elkaar en deze afstand is maar iets kleiner dan de minimumafstand tusschen de moleculen onderling (3,68 Å). Dat men hier met draaiende moleculen te doen heeft, kon men al haast vermoeden uit het kleine aantal lijnen, met uitsluitend een behoorlijke intensiteit bij kleine afbuigingshoeken. Voor het roterende molecuul n.l. neemt de strooiingsintensiteit veel sterker

<sup>1)</sup> L. Vegard, Nature, London 136, 720, 1935; Z. Phys. 98, 1, 1935.



af bij grooter wordende afbuigingshoek dan die van het enkele atoom.

Vegard nam acht Debye-Scherrer lijnen waar, terwijl bij de éénkristalopnamen van ons slechts de reflecties van 5 lijnen verschenen. Het is dus zeer de vraag, of conclusies uit onze intensiteitswaarnemingen als erg belangrijk zijn te beschouwen. Toch willen wij op een klein verschil wijzen, dat n.l. te voorschijn komt bij de reflectie 2 2 0. Deze door Vegard niet waargenomen lijn was o.m. aanleiding tot de conclusie, dat paarvorming zou bestaan. Wanneer men echter de intensiteiten uitrekent voor het geval elk molecule zijn naaste burens evenver van zich verwijderd heeft (dit geval is door Vegard ook uitgerekend), dan zal de reflectie 2 2 0 wel, zij het dan ook uiterst zwak, kunnen optreden. Daar de reflectie 2 2 0 bij ons zwak werd waargenomen, mag dit misschien nog een aanwijzing zijn dat paarvorming niet optreedt.

De dichtheid van de vaste stof werd gebruikt om de vloeistof-dichtheid bij het tripelpunt te berekenen. Met behulp van de waarde  $dp/dT$  van de smeltlijn, gemeten door Lisman en Keesom<sup>1)</sup>, vinden we 1,26<sup>5</sup>. Deze dichtheid is lager dan die, welke men uit de metingen van de dichtheid van de vloeistof zou verwachten. Bij extrapolatie van de gemeten dichtheden van Mathias en Kamerlingh Onnes<sup>2)</sup>, betreffende de rechtlijnige diameter, vinden we 1,31<sup>5</sup>. Deze waarde is in overeenstemming met de resultaten van Baly en Donnan<sup>3)</sup>, terwijl zelfs die van Dewar<sup>4)</sup> hooger is dan 1,26<sup>5</sup>. Het hier optredende verschil zal nader onderzocht moeten worden.

<sup>1)</sup> J. H. C. Lisman en W. H. Keesom, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden N<sup>o</sup>. 239a.

<sup>2)</sup> E. Mathias en H. Kamerlingh Onnes, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden N<sup>o</sup>. 117.

<sup>3)</sup> E. C. C. Baly en F. C. Donnan, J. chem. Soc. 81, 911, 1902.

<sup>4)</sup> J. Dewar, Proc. roy. Soc., London 73, 251, 1904.



F.  $\beta$ -Stikstof.

§ 17. *Inleiding.* Zooals reeds in § 2 werd medegedeeld, is de structuur van stikstof uitvoerig onderzocht door Ruhemann. Er werd daarbij volgens twee methodes gewerkt; naast Debye-Scherrer opnamen werd n.l. ook, door draaiing van het kristal, het reflectiebeeld opgenomen van een willekeurig georiënteerd éénkristal van  $\beta$ -stikstof. De uit de Debye-Scherrer gegevens afgeleide hexagonale structuur kon bevestigd worden door het éénkristaldiagram. Het leek ons goed ook onze kamera te benutten om de structuur van deze stof zoo mogelijk nogmaals te bevestigen en tevens te trachten éénkristallen te verkrijgen van de  $\alpha$ -modificatie beneden  $35,4^\circ\text{K}$ . Onze ondervindingen hierbij vallen samen met die van Ruhemann. De  $\beta$ -modificatie gaf de mooiste éénkristallen, welke wij gedurende het geheele onderzoek hebben gemaakt, terwijl van de  $\alpha$ -modificatie slechts poederopnamen konden worden vervaardigd. Voor  $\alpha$ -stikstof hebben de opnamen (Debye-Scherrer) van Vegard <sup>1)</sup>, zowel als van Mooy <sup>2)</sup> geleid tot een kubische structuur met als ruimtgroep  $T_4$  voor een elementaire cel, welke vier moleculen bevat. De naderhand gemaakte film van Ruhemann <sup>3)</sup> duidde eveneens op een kubisch rooster, echter met dit verschil, dat de intensiteiten van de lijnen bij hem een ruimtgroep  $T_n^6$  nog niet uitsluiten. Zooals uit het volgende duidelijk zal worden, zijn onze diagrammen betreffende  $\beta$ -stikstof in volkomen overeenstemming met de conclusies van Ruhemann. Waar hier evenals bij  $\gamma$ -zuurstof alleen waarneembare reflecties ontstaan bij kleine afbuigingshoeken en tevens een gering aantal lijnen (8 ongeveer) verschijnen, is de waarschijnlijk-

1) L. Vegard, Z. Phys. 58, 497, 1929.

2) H. H. Mooy, Proefschrift Leiden, 1931.

3) M. Ruhemann, Z. Phys. 76, 368, 1932.

heid ook hier zeer groot, dat de stikstofmoleculen gelijkmatig over alle richtingen verdeeld roteeren.

§ 18. *Resultaat.* Het kristal werd over een hoek van  $\pm 120^\circ$  gedraaid, hetgeen hier wederom geschiedde teneinde de opnamen niet te gecompliceerd te maken (zie opname stikstof plaat I).

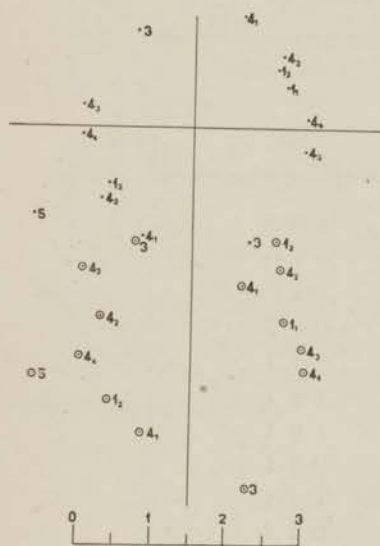


Fig. 14a.  
Röntgendiagram.



Fig. 14b.  
Gnomonische projectie.

Bepaling kristalstructuur van  $\beta$ -stikstof.

Wanneer men nl. over een grootere hoek draait, krijgt men voor een symmetrisch kristal bij dezelfde vlakkenafstand zooveel reflecties, dat men geruimen tijd zoek brengt met hen in paren te rangschikken. De uit de foto afgeleide projectie (fig. 14b) vertoont toch een vrij compleet beeld van de vier vlakken met lage indicering. De vlakken *a*, *b* en *c* werden niet waargenomen. Wij merken weer op, dat zich in het buisje nog een tweede kristalletje bevond, maar de reflecties van dit kristal konden van die van het hier

geprojecteerde kristal worden onderscheiden, doordat ze niet alleen zwakker waren, doch ook een andere vorm hadden (ook op de plaat moet dit wel te zien zijn; ze zijn eenigszins tweedeelig). In de bij de projectie behorende tabel IX staan de vlakken, welke bij de normalen behooren, aangegeven.

TABEL IX.

Indicering der vlakken in de projectie	
normaal	vlak
$1_1$	1 0 0
$1_2$	0 1 0
a	$\bar{1}$ 1 0
3	0 0 2
$4_1$	0 1 1
$4_2$	1 0 1
$4_3$	$\bar{1}$ 0 1
$4_4$	0 1 $\bar{1}$
b	$\bar{1}$ 1 1
c	0 $\bar{1}$ 1
5	1 1 0

De hoeken werden weer gemeten en in overeenstemming met de hexagonale structuur bevonden. Ook zonder deze hoeken te meten heeft men wederom een goede controle voor deze structuur in de getrokken lijnen; zoo is b.v. voldaan aan de voorwaarden, dat de drie verbindingslijnen van 3 naar 5, van  $1_2$  naar  $4_2$  en van  $1_1$  naar  $4_1$  door één punt gaan, n.l. het voetpunt van de normaal van het vlak 1 1 1 (het niet optreden van de reflecties is een voorwaarde voor hexagonaal dichtste pakking). Vervolgens toont tabel X de overeenkomst van de gemeten vlakkenafstanden met de berekende.

TABEL X.

Vergelijking gemeten en berekende vlakkenafstanden.			
$h k l$	meting Ruhemann	meting Leiden	berekend met $a = 4,034$ en $c/a = 1,633$
0 1 0	3,47	3,50	3,49
0 0 2	3,28	3,30	3,29
0 1 1	3,08	3,11	3,09
0 1 2	2,40	2,40	2,40
1 1 0	2,02	2,03	2,02

Ook wij concludeeren dus tot een hexagonale cel met  $a = 4,034$  en  $c/a = 1,633$  en dichtste bolpakking van moleculen.

Mooy vond voor waterstof eenzelfde structuur, eveneens met ideale assenverhouding:  $1,633$ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> H. H. Mooy, Proefschrift Leiden, 1931.

## HOOFDSTUK II.

### VLOEISTOFFEN.

#### A. Overzicht.

§ 1. *Interpretatie van diffractieringen.* De diffractie van röntgenstralen in vloeistoffen werd het eerst waargenomen door Debye en Scherrer bij benzol (1916)<sup>1)</sup>. De opnamen werden gemaakt in een Debye-Scherrer kamera. Het preparaat bestond uit een verticaal vloeistofstraaltje, dat volgens de as van de kamera stroomde. De film vertoonde een ring met kleine afbuigingshoek, die de genoemde onderzoekers opvatten als te zijn ontstaan door interferentie van het röntgenlicht, dat werd verstrooid door de verschillende atomen van het benzolmolecule. Het optreden van de ring zou dus het gevolg zijn van het bestaan van atomen in het molecule op bepaalde afstanden ten opzichte van elkaar.

In 1922 echter toonden Keesom en De Smedt<sup>2)</sup> aan, dat deze veronderstelling niet juist kon zijn. Het duidelijkst werd dit bewezen door de opnamen, welke zij hadden verkregen van vloeibaar argon. Bovendien hadden de ringen, afkomstig van vloeistoffen met eenvoudige moleculen (zuurstof, stikstof, enz.) een heel ander karakter dan men mocht verwachten uit de theoretisch afgeleide formule voor de strooiingsintensiteit (Ehrenfest 1914<sup>3)</sup>) voor een twee-atomig gas, welke formule zou moeten gelden als de ring een gevolg was van de inwendige structuur

<sup>1)</sup> P. Debye en P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 22, 1916.

<sup>2)</sup> W. H. Keesom en J. De Smedt, Versl. kon. Acad. Amsterdam 31, 87, 1922 en 32, 72, 1923.

<sup>3)</sup> P. Ehrenfest, Versl. kon. Acad. Amsterdam 23, 1132, 1914.



van het molecule alleen. Keesom en De Smedt vonden, dat de hoofdring van de meeste door hen onderzochte vloeistoffen voldeed aan de formule:

$$4 \pi a \sin \frac{\vartheta}{2} = 7,72 \lambda \dots\dots\dots (1)$$

$a$  is de door hen geschatte gemiddelde afstand van twee naburige moleculen in de vloeistof en werd berekend uit de formule:

$$a = 1,33 \sqrt[3]{\frac{M}{d}} \dots\dots\dots (2)$$

De grootte van  $a$  (in Å) in formule (2) komt overeen met de afstand van twee naaste buren bij dichtste bolstapeling van moleculen in een denkbeeldig rooster. Formule (1) werd afgeleid uit de intensiteitsverdeling voor een twee-atomig gas, zij geeft n.l. de waarde van  $\vartheta$  voor het tweede maximum van deze functie  $I(s)$ .

$$I(s) = \psi^2 \left( 1 + \frac{\sin s a}{s a} \right) \dots\dots\dots (3)$$

$$s = 4 \pi \sin \frac{\vartheta}{2} / \lambda \dots\dots\dots (4)$$

$\psi$  is de strooiende factor van een deeltje en is zelf weer een functie van de hoek  $\vartheta$ . Voor vloeistoffen met één-atomige moleculen is  $\psi$  de atoomfactor.

Deze beschouwing was echter slechts een eerste stap in de richting van een juiste verklaring. De intensiteitsverdeling (formule (3)) kwam verder in het geheel niet overeen met de experimenteel gevondene. Zeer opmerkelijk was steeds, dat de theoretische kromme een sterk maximum deed verwachten bij de afbuigingshoek van nul graden, terwijl de gemaakte opnamen daar een zeer geringe zwarting vertoonden. Ook de zeer zwakke tweede ringen, zooals deze b.v. bij argon, zuurstof en stikstof werden waargenomen, vielen niet samen met de derde maxima van de

functie 3. Deze tekortkomingen moesten natuurlijk worden toegeschreven aan de zeer schematische voorstelling van de vloeistof, waarbij zij bestaat uit paren van strooiende centra, terwijl men in werkelijkheid steeds verscheidene moleculen als naaste burens rondom een enkel beschouwd molecule gegroepeerd vindt.

In 1923 gaven Raman en Ramanathan<sup>1)</sup> een theoretisch zeer goede verklaring van de experimenteel gevonden intensiteitsverdeling. In analogie met de diffractie van zichtbaar licht in vloeistoffen, die, zooals bekend is, een gevolg is van de thermische dichtheidschommelingen in de vloeistof, konden zij aantoonen, dat de intensiteit van röntgenstralen bij kleine afbuigingshoek zeer gering moest zijn. Echter voor waarden van  $\vartheta$ , waar de uitdrukking  $\frac{\lambda}{2 \sin \vartheta/2}$  ongeveer gelijk werd aan de gemiddelde onderlinge afstanden van de deeltjes in de vloeistof, zou de intensiteit van het verstrooide licht een maximum bereiken.

Interessant is ook een beschouwing van Debye<sup>2)</sup> betreffende de strooiing van gassen bij groote dichtheid. Debye laat zien, dat het maximum, dat bij een normaal gas bij  $\vartheta=0$  ligt, verschuift naar grootere afbuigingshoek, wanneer de dichtheid van het gas zoo groot wordt, dat het volume van het gas van de orde van grootte van het eigen volume van de moleculen zelf wordt. Dit beteekent dus eveneens, dat de onderlinge afstand van de deeltjes samenhangt met de plaats van de hoofdiffractiering.

Een meer kwantitatieve behandeling van het probleem van de vloeistofdiffractie werd aangegeven door Zernike en Prins<sup>3)</sup>. Deze onderzoekers voeren hiertoe het begrip distributiefunctie  $g(r)$  in. Zij beschouwen elk strooiend deeltje als symmetrisch omgeven door burens. Het aantal burens tusschen de afstand  $r$  en  $r + dr$

<sup>1)</sup> C. V. Raman en K. R. Ramanathan, Proc. Ind. Ass. Cultiv. Sci., Calcutta 8 (2), 127, 1923.

<sup>2)</sup> P. Debye, J. Math. Phys., Mass. 4, 133, 1925; Phys. Z. 28, 135, 1927.

<sup>3)</sup> F. Zernike en J. A. Prins, Z. Phys. 41, 184, 1927.

wordt zoodoende gegeven door  $g(r) 4\pi r^2 dr$ . De door hen afgeleide formule voor de intensiteitsverdeling heeft de vorm:

$$I(s) = \frac{1}{2} N \psi^2 \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \left\{ 1 + \int_0^\infty dr 4\pi r^2 (g(r) - \sigma) \frac{\sin sr}{sr} \right\}. \quad (5)$$

$\sigma$  is de dichtheid van de vloeistof. Voor de afleiding van deze intensiteitskromme beschouwen Zernike en Prins in hoofdzaak een ééndimensionaal model. Men kan zich de formule (5) echter ook ontstaan denken uit (3) door vermenigvuldiging met  $4\pi r^2 g(r)$  en integratie over  $r$ .

Tegelijkertijd kan men omgekeerd ook uit de intensiteitsverdeling de verdeelingsfunctie vinden. Volgens de Fouriersche integraalstelling is n.l.:

$$r(g(r) - \sigma) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty ds \cdot s I(s) \sin(sr) \dots\dots (6)$$

Het zal echter zeer moeilijk zijn de functie  $I(s)$  zoo nauwkeurig te bepalen, dat men op deze wijze tewerk kan gaan.

Prins<sup>1)</sup> toont aan, dat het intensiteitsverloop van formule (5) bijzonder goed overeenkomt met het gemetene. Speciaal voor kwik gaat hij dit nauwkeurig na. Doordat de vloeistofmoleculen hier bolvormig zijn, kan hij n.l. de verdeelingsfunctie eenigermate schatten en wel door uit te gaan van de veronderstelling, dat men te maken heeft met een soort dichtste bolstapeling van atomen. De formule (5) heeft de eigenschap, dat voor kleine afbuigingshoek de intensiteit, zooals het experiment verlangt, naar nul gaat.

Heeft men te maken met vloeistoffen, bestaande uit niet-bolvormige deeltjes, dan kan men het diffractiebeeld verklaren door een voor deze vloeistof aangepaste verdeelingsfunctie in te voeren.

<sup>1)</sup> J. A. Prins, Z. Phys. 56, 617, 1929.

Het werk van Bernal en Fowler<sup>1)</sup> voor het geval van water is hiervan een mooi voorbeeld. Zij passen de verdeelingsfunctie direct boven het smeltpunt aan aan de tridymietstructuur van ijs. Tusschen 4° en 200°C vertoont het buigingsbeeld een betere overeenstemming met de theorie, wanneer de  $g(r)$  meer gelijk op de structuur van kwarts en boven 200° tot 340° een betere overeenstemming wanneer de structuur dichtste bolstapeling is. Bernal en Fowler laten deze verdeelingsfuncties geleidelijk in elkaar overgaan bij stijgende temperatuur. Opmerkelijk is ook hierbij de overeenkomst tusschen het Debye-Scherrer spectrum van ijs en dat van water direct boven nul graden. Men zou het diffractiebeeld van water kunnen opvatten als een uitgesmeerd en vaag ijs-spectrum.

Het veelvuldig optreden van deze overeenstemming tusschen het vloeistofdiffractiebeeld en het Debye-Scherrer spectrum van de vaste stof wordt in het centrum van de belangstelling geplaatst door Stewart<sup>2)</sup> en zijn medewerkers evenals door Randall<sup>3)</sup>, welke laatste de buigingsbeelden van vloeibare alkalimetalen behandelt. Deze voorstelling van zaken lijkt ons echter alleen nuttig om de plaats van de hoofddiffractiering te voorspellen; zij kan in geen geval leiden tot een kwantitatieve verklaring van het geheele intensiteitsverloop in afhankelijkheid van de afbuigingshoek. Opvallend is, dat de vloeistoffen, die Stewart onderzocht, meest organische stoffen waren met lange koolstofketens, zoodat het hierbij niet zoozeer bevreemdt, dat een sterke ordening optreedt. Dat voor eenvoudige vloeistoffen niet altijd de overeenstemming met het Debye-Scherrer spectrum van de vaste stof bestaat, toont § 4 van dit hoofdstuk aan.

<sup>1)</sup> J. D. Bernal en R. H. Fowler, *J. chem. Phys.* 1, 515, 1933.

<sup>2)</sup> G. W. Stewart, *Phys. Rev.* (2) 31, en 32, 1928.

G. W. Stewart, *Kolloid. Z.* 67, 130, 1934.

<sup>3)</sup> J. F. Randall, *The diffraction of X-rays and electrons by amorphous, solids, liquids and gases.* Uitgever John Wiley and Sons, New York, 1934.



In 1936 wordt in de eerste plaats door Prins en Petersen <sup>1)</sup> aan de verdeelingsfunctie  $g(r)$  een minder empirische vorm gegeven. Wanneer n.l. de structuur, die bij Prins de grondslag is voor de functie  $g(r)$ , een aantal moleculen  $n_1$  op afstand  $r_1$ ,  $n_2$  op afstand  $r_2$ , enz. bevat, kan  $g(r)$  worden geschreven als:

$$g(r) = \sum_k q_k(r) = \sum_k \frac{n_k}{4\pi r_k^2} \sqrt{\frac{a^2}{2\pi K r_k k T}} \cdot e^{-\frac{a^2(r-r_k)^2}{2K r_k k T}} \quad (7)$$

$a$  = een constante karakteristiek voor de natuur van de vloeistof en  $K$  de compressibiliteit.

In navolging hiervan gaat Bernal <sup>2)</sup> de verdeelingsfunctie een algemeener vorm geven en haar in verband brengen met verschillende algemeene eigenschappen van vloeistoffen, welke daardoor een goede kwalitatieve verklaring krijgen. Wij willen deze gedachtengang in de volgende paragraaf vermelden.

§ 2. *Thermodynamische beschouwingen.* Terwijl Prins de verdeelingsfunctie bepaald denkt door drie soorten variabelen, n.l.  $r_k$ 's,  $n_k$ 's en

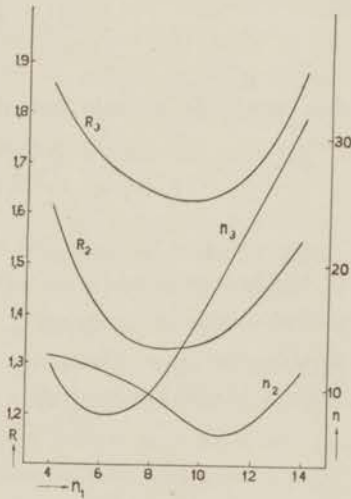


Fig. 15.

Aantal tweede en derde buren, tevens hun afstanden, in afhankelijkheid van het aantal eerste buren.

$$\lambda \left( = \frac{\sqrt{2KkT}}{a\sqrt{r_1}} \right) \dots (7')$$

wijst Bernal erop, dat alleen het bekend zijn van  $r_1$  en  $n_1$  reeds voldoende is om alle volgende  $r_k$ 's

<sup>1)</sup> J. A. Prins en H. Petersen, Physica, 's-Grav. 3, 147, 1936.

<sup>2)</sup> J. D. Bernal, Trans. Faraday Soc. 33, 27, 1937.



en  $n_k$ 's vast te leggen. Uit zeer ruwe statistisch-geometrische schattingen stelt hij het verloop vast (zie fig. 15) van  $r_2$  en  $r_3$  en eveneens van  $n_2$  en  $n_3$  in afhankelijkheid van  $n_1$ . Hierbij is

$$R_2 = \frac{r_2}{r_1}, \text{ en } R_3 = \frac{r_3}{r_1}.$$

Wij merken op, dat o.a. uit de fig. 15 blijkt, dat  $R_2$  en  $R_3$  minimaal zijn als  $n_1$  tussehen 8 en 10 ligt.

Men kan formeel  $r_1$  en  $n_1$  bepalen, wanneer men het verloop van de potentieele energie tussehen twee deeltjes van de vloeistof kent. Stelt men deze potentieele energie tussehen twee deeltjes 1 en 2 algemeen voor door de formule

$$U_{12}(T) = \sum_q \frac{a_q}{r_{12}^q}, \dots\dots\dots (8)$$

dan wordt de geheele potentieele energie:

$$U(r_1, n_1, \lambda) = 4\pi \sum_q a_q \int_0^\infty r^{2-q} g(r) dr \dots\dots\dots (9)$$

$U$  blijkt zeer gevoelig te zijn voor  $r_1$  en niet voor  $\lambda$  (de onregelmatigheidsfactor genaamd). Voor  $\lambda=0$  heeft men de laagste waarde van deze energie.

De uitdrukking voor de vrije energie  $F$  kan worden geschreven:

$$F = U - ST + 3kT \log \frac{h\nu}{kT}, \dots\dots\dots (10)$$

terwijl hierin  $S$  alleen de entropiebijdrage voorstelt als gevolg van de configuratie van de vloeistof. Daar het aantal mogelijke configuraties bij dezelfde energie afhangt van  $\lambda$ , schrijft Bernal voor deze entropie  $ck\lambda^2$  (waarin  $c$  een normeeringsconstante).

De evenwichtsconfiguratie wordt bepaald door de voorwaarden:

$$\frac{\partial F}{\partial r_1} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial n_1} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial \lambda} = 0. \dots\dots\dots (11)$$

De eerste van deze drie voorwaarden bepaalt reeds  $r_1$ . Voor de eenvoudige vorm van de potentieele energie

$$U_r = \frac{a_m}{r^m} + \frac{a_n}{r^n} \dots \dots \dots (12)$$

is

$$r_1 = \left( -\frac{na_n}{ma_m} \right)^{\frac{1}{n-m}} \dots \dots \dots (13)$$

Ofschoon de vergelijkingen voor de beide laatste voorwaarden (11) niet kunnen worden opgelost, kunnen hieruit toch de volgende interessante conclusies worden getrokken:

1. Neemt men in vergelijking (10)  $m = 2$  en  $n$  tusschen 10 en 20 (zooals deze voorkomen bij metalen), dan bevat de potentieele energie bijdragen van eerste, tweede en zelfs van derde bureu;  $n_1$  zal een zoodanige waarde krijgen, dat  $R_2$  klein en tegelijkertijd  $n_1 + n_2$  groot wordt. Dit wordt bereikt wanneer  $n_1$  tusschen 8 en 10 ligt.

2. Neemt men  $m = 6$  (edelgas), dan dragen hoofdzakelijk alleen de eerste bureu bij tot de potentieele energie en  $n_1$  wordt 12 of zelfs 14.

Deze resultaten gelden echter voor  $\lambda$  zeer klein; wordt  $\lambda$  grooter, dan zal hiervan het gevolg zijn, dat  $n_1$  daalt, zoodat men voor een vloeistof met groote nulpuntsamplituden, afgezien van de misschien tegenwerkende invloed van de nulpuntsenergie, een kleinere  $n_1$  moet verwachten dan 12.

Verdere beschouwingen leeren, dat de soortelijke warmte van een vloeistof kan worden geschreven als de som van drie bijdragen:

$$c_p = c_{n_1} + c_\lambda + c_e \dots \dots \dots (14)$$

$c_e$  is het deel van de soortelijke warmte, dat overeenkomt met die van een kristal en heeft dus de grootte  $3k$ .  $c_{n_1} + c_\lambda$  is dat deel van de soortelijke warmte, dat ontstaat door verandering van de configuratie in de vloeistof en is dus niet te danken aan nieuwe

vrijheidsgraden, maar aan de verandering van de potentieele energie. Bekijkt men het verloop van de  $c_p$  voor één-atomige vloeistoffen — neon, argon en kwik — en voor twee-atomige vloeistoffen — vloeibare lucht en broom —, gemeten door Eucken en Hauck<sup>1)</sup>, dan ziet men dicht bij het smeltpunt een toename van de soortelijke warmte. Volgens Bernal is deze laatste te verklaren door de verandering van de potentieele energie, dus door verandering van de configuratie.

Tenslotte vermelden we nog, dat Bernal op analoge wijze de verandering van  $U$  in afhankelijkheid van het volume ( $v$ ) nagaat en tot de conclusie komt, dat ook de compressibiliteit van een vloeistof te splitsen is in twee deelen, namelijk een normaal stuk als gevolg van de verandering van  $r$  en weer een stuk door verandering van  $n_1$  en  $\lambda$ .

## B. Apparatuur.

§ 3. *Cryostaat, kamera.* In de Inleiding van dit proefschrift werd reeds medegedeeld, dat de nu te beschrijven opstelling werd ontworpen voor het verkrijgen van röntgenopnamen van helium in vloeibare toestand, nadat vroegere proeven, waarbij het helium werd belicht in een zeer dunwandig glazen buisje geen resultaten hadden gegeven, als gevolg van de te groote diffractie van glas (in verhouding tot die van helium)\*).

We besloten daarom de vloeistof te belichten in de vorm van een straaltje, hoewel deze methode er aanvankelijk nogal bezwaarlijk uitzag. Het straaltje moest natuurlijk binnen de cryostaat worden gehouden en wel vrij diep in de cryostaat om geen al te groote

<sup>1)</sup> A. Eucken, Z. physik. Chem. 134, 161, 1928.

\*) De wanddikte van de normale glazen buisjes bedroeg hierbij minimaal 0,003 mm. Er werd ook Lindemann glas geprobeerd, waarvan de samenstelling uit lichter elementen bestaat, echter was het bezwaar van deze glassoort, dat de buisjes niet zoo dunwandig konden worden gemaakt.

verdamping te hebben. Het gevolg van deze voorwaarde was al direct tweërlei, nl. ten eerste moest, om het straaltje met een bundel röntgenstralen van voldoende intensiteit te kunnen treffen, deze van bovenaf in de cryostaat vallen en het straaltje dus zoo-veel mogelijk horizontaal spuiten en ten tweede moest de film, waarop het buigingsbeeld wordt opgenomen, zich ook op de temperatuur van vloeibaar helium bevinden. Bij een voorbereidend proefje, waarbij een stukje film op temperatuur van vloeibare lucht werd gebracht, en daarna met röntgenstralen werd belicht, bleek ons al spoedig, dat de gevoeligheid van fotografisch materiaal bij deze lage temperatuur in het algemeen aanmerkelijk afnam. Alle filmmateriaal gedroeg zich hierbij niet gelijk. In den beginne werd dan ook film gebruikt, die een factor 5 of 4 verzwakte en pas in het tweede stadium van het onderzoek werd geschikter materiaal gevonden. Om het straaltje continu te laten spuiten was een pompje in de cryostaat noodig. Deze pomp was een probleem op zichzelf. De eerste proeven werden genomen met een zoo goed mogelijk sluitend gemaakt zuigpompje, waarmede voor vele vloeistoffen, zoo ook voor helium I (boven  $2,19^{\circ}\text{K}$ ), een buitengewoon goed straaltje werd verkregen. Deze pomp richtte echter niets uit bij de proef met helium II. In verband met de zeer kleine viscositeit van deze vloeistof, konden we de kleppen van de pomp niet zoo mooi passend maken, dat het straaltje continu bleef spuiten, terwijl bovendien de opvoerhoogte lang niet voldoende was om lange tijd te kunnen belichten. De maximale opvoerhoogte, welke de pomp moest kunnen bereiken, was 28 cm.

Wij hebben de oplossing tenslotte gevonden in het opstellen van een centrifugaalpompje. Alles tezamen bracht deze opstelling met zich mede (niet in het minst de ruimte, vereischt voor de filmhouder), dat de binnendiameter van de cryostaat een ongewoon groote afmeting, althans voor heliumproeven, moest hebben ( $7\frac{1}{2}$  cm.). We konden hierbij niet vermijden, ook al door de groote diameter, dat de instraling en warmtegeleiding door de damp van bovenaf groot was, terwijl bovendien de warmteontwikke-



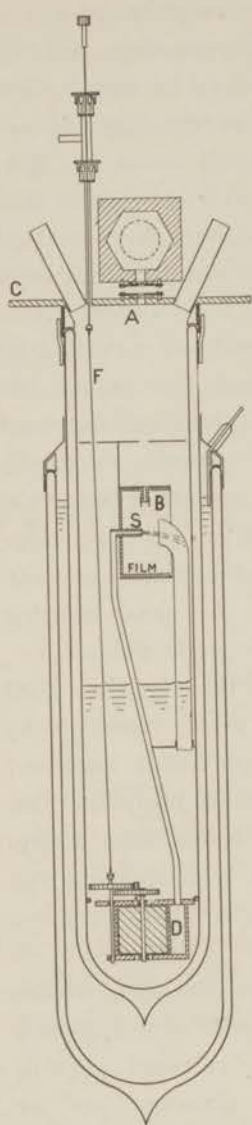


Fig. 16.

Cryostaat voor opnamen  
van vloeibaar helium.

ling (wrijvingswarmte) aan de pomp tamelijk belangrijk was. De benodigde belichtingstijden bedroegen maximaal 8 uur. Er waren hiervoor ten hoogste drie vullingen noodig. Elke vulling bedroeg  $1\frac{1}{2}$  liter. Er verdampte in doorsnee per uur  $\frac{1}{2}$  liter vloeibaar helium. We willen aan de hand van de fig. 16 de cryostaat enigszins nauwkeuriger toelichten.

De bundel röntgenstralen valt verticaal door een aluminium venstertje ter dikte van  $0,02^5$  mm bij *A* in de cryostaat. De cryostaat is zoodanig opgesteld ten opzichte van de röntgenbuis, dat de instelling zeer snel kan geschieden, hetgeen noodzakelijk was, omdat voor elke vulling met helium de cryostaat moest kunnen worden vervoerd naar de heliumliquefactor in een andere kamer. De filmhouder *B* heeft een straal van 3 cm en bevindt zich ongeveer 16 cm onder de bovenkant van de cryostaat. Tusschen de filmhouder en de bovenplaat *C* is een stralingscherm aangebracht. De centrifugaalpomp is aan de plaat *C* bevestigd door middel van een zeer dunwandige buis (kleine warmtegeleiding) van nieuw-zilver (diameter 1 cm), zoodat de pomp zich bij aandrijving niet kan bewegen. In het kamertje *D* van de pomp werd de vloeistof omhoog gedreven naar de opening *S*. Wanneer de vloeistof zeer laag in de cryostaat kwam te staan en dan hoog moest worden opgepompt (25 cm), was een groot aantal toeren van de rotor van de pomp noodig (2000 per minuut). Aangezien een aandrijving door de plaat *C* heen van buiten



af met dit aantal toeren groote lekken met zich mee zou brengen, werd direct boven de pomp een tandwielcombinatie aangebracht, welke een vertraging bewerkstelligt ( $36 \times$ ). De aandrijfas  $F$  maakt zodoende ongeveer één omwenteling per seconde. Deze loopt aan de bovenkant door twee pakkingbusjes achter elkaar. De ruimte tusschen de twee pakkingen werd met heliumgas gevuld en op een druk van 76 em gehouden. Werd de druk in de binnenruimte van de cryostaat nu gereduceerd, dan kon alleen heliumgas naar binnen lekken. Er werden  $\text{CuK}\alpha$ -stralen gebruikt ( $\beta$ -straling weggenomen met een nikkelfolie). Daar het vloeistofniveau gedurende de meting geleidelijk lager kwam te staan, moest tijdens de belichting het toerental van de pomp geleidelijk kunnen worden verhoogd. Het was van groot belang dit versnellen zoo zuinig mogelijk te doen, omdat snel pompen een zeer veel snellere verdamping van het helium meebracht. Voor de aandrijfas is dan ook een mechanisme aangebracht, waarmede het toerental continu kan worden veranderd. Dit mechanisme bestaat uit twee tapvormig verloopende assen, welke evenwijdig aan elkaar zijn gelagerd. Elke as is 20 em lang en de diameter verloopt van 8 tot 5 em van het eene uiteinde naar het andere. De afstand tusschen de beide assen is ongeveer 40 em en ze zijn zoo opgesteld, dat het dikke gedeelte van de eene zich tegenover het dunne van de andere bevindt en omgekeerd. Ze zijn met elkaar verbonden door een drijfriempje, dat, op welk gedeelte van de eerste conus het zich ook bevindt, steeds strak zal blijven loopen, omdat de totale omtrek van beide assen tezamen gelijk blijft. Door nu onder het draaien de riem geleidelijk iets naar het dikste uiteinde van de eerste as te brengen, zal de tweede sneller gaan draaien en omgekeerd. Deze tweede as is nu aan de aandrijfas van de centrifugaalpomp gekoppeld en op deze wijze kan ook hiervan het toerental dus worden geregeld.

### C. Twee-atomige vloeistoffen.

§ 4. *Inleiding.* Voorafgaande aan de bespreking van de resultaten voor vloeibaar helium met de onder B beschreven opstelling

verkregen (zie hoofdstuk III), behandelen we in de volgende paragraaf enkele gegevens betreffende eenige andere vloeistoffen met laag kookpunt, welke gegevens met dezelfde opstelling werden verkregen bij voorbereidende experimenten, die dienden om de inrichting van de cryostaat op de proef te stellen.

Van de drie bedoelde vloeistoffen, zuurstof, stikstof en waterstof, waren de eerste twee reeds onderzocht door Keesom en De Smedt<sup>1)</sup> (in een glazen buisje belicht). De opstelling bij deze proeven was zoodanig, dat het intensiteitsverloop bij kleine afbuigingshoek ( $< 18^\circ$ ) niet of slechts gedeeltelijk werd waargenomen. Uit de aard der zaak was in 1922 de interpretatie van de optredende hoofdring van veel meer belang dan eventuele finesses in het binnenste van de ring. Bij latere berekeningen van Prins<sup>2)</sup> betreffende twee- en meer-atomige vloeistoffen bleek echter, dat juist in zulke gevallen bij kleine afbuigingshoek het diffractiebeeld sterk kan verschillen van dat van één-atomige vloeistoffen. Wij merken hierbij op, dat, vooral bij het onderzoek van vloeistoffen met lichte atomen, in het algemeen slechts binnen een kleine afbuigingshoek ( $40^\circ$ ) de strooiingsintensiteit groot genoeg is om ten opzichte van de zeer sterke hoofdring zichtbaar te zijn.

Prins gaf een eenvoudige uitbreiding aan van formule (5) voor het intensiteitsverloop van vloeistoffen met meer-atomige moleculen en verkreeg een goede overeenstemming met het waargenomen diffractiebeeld voor  $\text{CCl}_4$ .

In de formule voor de intensiteit, welke voor vloeistoffen met twee-atomige moleculen luidt:

$$I(s) = N \psi^2 \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \left\{ 1 + \frac{\sin b s}{b s} + 2 \left[ \frac{\sin \frac{1}{2} b s}{\frac{1}{2} b s} \right]^2 \int_0^\infty d r 4 \pi r^2 (g(r) - \sigma) \frac{\sin s r}{s r} \right\} \quad (15)$$

<sup>1)</sup> W. H. Keesom en J. De Smedt, Versl. kon. Aead. Amsterdam 31, 87, 1922 en 32, 72, 1923.

<sup>2)</sup> J. A. Prins, Z. Phys. 56, 617, 1929.

speelt natuurlijk ook de afstand  $b$  van de beide atomen in het molecule een rol naast de verdeelingsfunctie  $g(r)$  voor de moleculen onderling. Bij de afleiding van deze formule wordt verondersteld, dat de gemiddelde oriëntatie van elk molecule geheel onafhankelijk is van de rangschikking van andere in de omgeving van dit molecule. Voor deze rangschikking namen we als model aan een dichtstebelstapeling van moleculen en leidden daar ruw uit af een verdeelingsfunctie  $g(r)$ . De door ons geschatte functie wijkt daarbij nauwelijks af van die, welke door Bernal en Fowler<sup>1)</sup> werd toegepast bij de verklaring van het diffractiebeeld van water bij hoge temperatuur. De plaats, welke de hoofdring voor de meeste vloeistoffen, waarbij de verhouding van moleculair gewicht tot dichtheid  $\frac{M}{d}$  ongeveer 30 bedraagt, inneemt, ligt in de buurt van  $30^\circ$  afbuiging (voor Cu K $\alpha$ -stralen). Bij onze ruwe berekening van de intensiteit door middel van een grafische rekenmethode blijkt de afbuigingshoek ongeveer 4 % groter te zijn dan wanneer deze berekend wordt met de formules van Keesom en De Smedt:

$$4\pi a \sin \frac{\vartheta}{2} = 7,74 \lambda \quad (1) \quad \text{en} \quad a = 1,33 \sqrt[3]{\frac{M}{D}} \quad (2)$$

Een zelfde correctie op deze formule werd ook vastgesteld door Prins (2 %) en hangt natuurlijk ook nog eenigermate af van de strooiende factor  $\psi$ .

In dit verband willen we hier nog een opmerking maken betreffende het resultaat, hetgeen men, steeds weer schattenderwijs, verkrijgt bij keuze van een andere verdeelingsfunctie en wel van die, waaraan men een ruimtelijk gecenterde kubische structuur als uitgangspunt stelt en waarbij dus elk molecule 8 burens heeft. Het scheen bij onze berekeningen alsof juist dan het maximum van de hoofdring eenigermate naar kleiner afbuigingshoek moet worden verschoven t. o. v. het maximum uit formules 1 en 2.

<sup>1)</sup> J. D. Bernal, Trans. Faraday Soc. 33, 27, 1937.



Een bevestiging van deze veronderstelling meenen we te zien in de resultaten, welke werden verkregen bij vloeibare alkalimetalen, eenerzijds door Keesom (K en Na)<sup>1)</sup>, anderzijds door Randall (K, Na, Rb, Cs)<sup>2) 3)</sup>, waarbij de gemeten hoek systematisch kleiner is dan de met formules (1) en (2) berekende.

§ 5. Resultaten.

a. Zuurstof. Voor zuurstof werden door ons twee ringen opgenomen, n.l. de hoofdring bij 29° en een inwendige ring bij 17° afbuiging. Het verloop boven 30° afbuiging verdween spoedig beneden de zichtbaarheids grens bij de gebruikte belichtingstijd van 4 uur (zie de foto's op plaat 2), zoodat de ring, welke vroeger

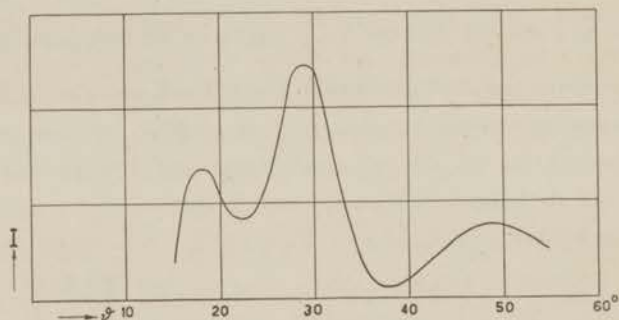


Fig. 17.

Intensiteitsverloop voor een vloeistof met éénatomige moleculen.

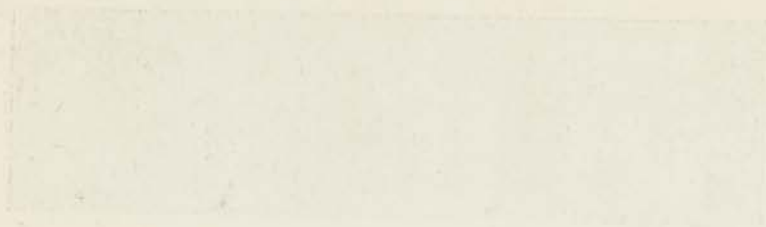
door Keesom en De Smedt werd waargenomen bij zeer lange belichtingstijd bij 45° op onze opname niet kon worden gezien.

De in de vorige paragraaf besproken verdeelingsfunctie voor een dichtste bolstapeling van moleculen geeft aanleiding tot een intensiteitsverloop zooals is geteekend in fig. 17, waarbij een strooiende factor werd gekozen, welke ongeveer een procentueele

<sup>1)</sup> W. H. Keesom, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden Suppl. N<sup>o</sup>. 61a.

<sup>2)</sup> J. F. Randall, The diffraction of X-rays and electrons by amorphous solids, liquids and gases. Uitgever John Wiley and Sons, New York, 1934.

<sup>3)</sup> H. M. Randall en T. P. Rooksby, Nature, London 130, 473, 1932.



(1) [Illegible text]



(2) [Illegible text]



(3) [Illegible text]



(4) [Illegible text]





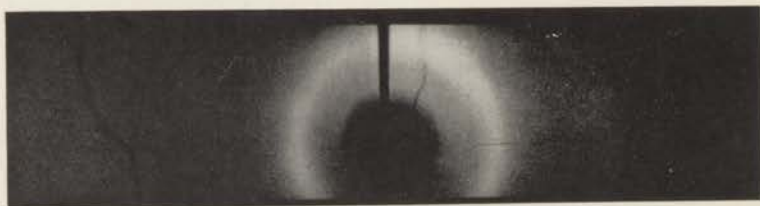
Opname I. Zuurstof (straaltje).



Opname II. Stikstof (straaltje).



Opname III. Stikstof (in aluminium buisje).



Opname IV. Waterstof (straaltje).

afname met de hoek vertoont zooals deze bij lichte elementen voorkomt, dus voor het zuurstofatoom, het neon- of ook het argonatoom enz. De intensiteitskromme werd dus berekend met behulp van formule (5) van blz. 53. Men ziet, dat deze kromme behalve de hoofdring bij 28 à 29°, bij ongeveer 18° een zeer zwak maximum vertoont, dat echter moeilijk zal zijn waar te nemen, temeer, daar bij deze kleine afbuigingshoeken, tengevolge van de uitgebreidheid van het preparaat en tevens door absorptie der röntgenstralen, de strooiing steeds veel geringer is dan bij iets grooter hoek (bijv. 30°).

Voor neon is niet bekend of deze zeer zwakke ring is waar te

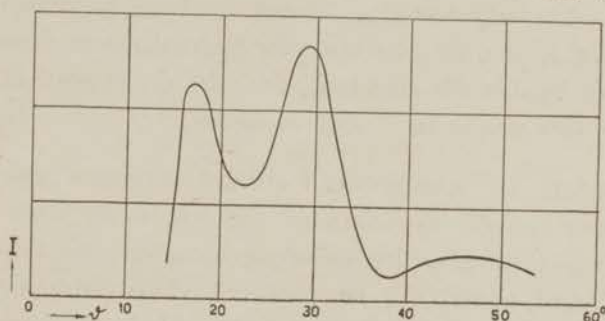


Fig. 18.

Intensiteitsverloop voor een vloeistof met tweeatomige moleculen.

nemen, omdat het diffractiebeeld van deze stof nog niet is opgenomen, echter voor argon bleek ons bij een nadere beschouwing van de vroeger door Keesom en De Smedt gemaakte foto's, dat deze niet aanwezig is. We willen nu zien, wat de intensiteitskromme wordt wanneer deze met de formule (15) voor dichtste bolstapeling van zuurstofmoleculen wordt berekend. Fig. 18 geeft het verloop weer ( $b = 1,3 \text{ \AA}$ ) en men ziet, dat de overeenstemming nu bijzonder goed is. Bovendien blijkt, wanneer men let op het derde maximum van de kromme, dat: 1e. dit nu lager is gekomen dan dat bij de eerste ring en daarmee beter in overeenstemming met de waarnemingen en dat 2e. de plaats ervan bij ongeveer 46° beter uitkomt met de gemeten waarde 45° dan met die, welke men

uit fig. 17 zou schatten, n.l.  $49^\circ$ . Interessant is verder, dat bij argon, waarbij  $\frac{M}{d}$  ten naaste bij gelijk is aan de waarde voor zuurstof, hetgeen dus correspondeert met eenzelfde plaats voor de hoofdring, de plaats van de zeer zwakke ring bij  $50^\circ$  werd gevonden overeenkomstig de waarde, welke men uit fig. 17 zou verwachten. We merken verder op, dat het verkregen resultaat aantoonst, vooral vergeleken met het onder *b* te beschrijven resultaat voor stikstof, dat van de hechte  $O_4$ -vorming in vloeibare zuurstof niets valt te bespeuren. Dit is in overeenstemming met het resultaat voor  $\gamma$ -zuurstof in hoofdstuk I beschreven, waarbij *V e g a r d* vaststelde, dat weliswaar de afstand van twee moleculen in een paar kleiner is dan die tusschen twee moleculen van verschillende paren in de beschouwde structuur, doch dat dit verschil in afstand toch maar zeer weinig is.

*b. Stikstof.* De opnamen van stikstof vertoonen groote overeenstemming met die van zuurstof. Zij werden op twee verschillende wijzen verkregen. Bij de eerste opnamen (zie foto II van plaat 2) werd evenals bij zuurstof een vloeistofstraaltje belicht (4 uur belichtingstijd), bij de andere bevond de vloeibare stikstof zich in een dunwandig aluminium buisje (opname III van plaat 2). Een nauwkeurige beschrijving van de apparatuur bij deze laatste opnamen vindt men in hoofdstuk IV.

De afbuigingshoek bedroeg voor de hoofdring  $26^\circ$ , voor de inwendige ring  $16^\circ$ . Het diffractiebeeld laat zich op dezelfde wijze verklaren als bij zuurstof. Ook de zeer zwakke derde ring, welke werd waargenomen door *K e e s o m* en *D e S m e d t*, ligt ten opzichte van de eerste twee weer op de juiste plaats. Alle hoeken zijn hier ongeveer 10 % kleiner, hetgeen natuurlijk een gevolg is van het feit, dat het moleculair volume van stikstof ongeveer 30 % grooter is dan van zuurstof.

*c. Waterstof.* Het zeer zwakke strooivermogen van waterstof was oorzaak dat bij vroegere proeven, waarbij de vloeistof zich in

een zeer dunwandig glazen buisje bevond, geen diffractie kon worden waargenomen. Door waterstof nu echter als straaltje gedurende zeer lange tijd te belichten (15—20 uur) gelukte het ons ook van deze vloeistof de hoofdring te fotografeeren (foto IV). De afbuigingshoek bedraagt  $27\frac{1}{2}^{\circ}$ . De opname vertoont geen inwendige ring. Dit laat zich natuurlijk als volgt verklaren: Aangezien de strooiing afkomstig is van de twee ziele in het waterstofmolecule bevindende electronen, terwijl deze twee zeer sterk uitgesmeerd zijn over de omgeving van beide kernen van het molecule, kan men niet meer spreken van twee strooiingscentra, maar gedraagt het molecule zich alsof de electronen zich om één centrum bewegen. Men krijgt hier dus door fig. 17 een beeld van de intensiteit als functie van de afbuigingshoek. De plaats van de ring ( $27\frac{1}{2}^{\circ}$ ) is, na omrekening van het maximum uit fig. 17 tot dat bij het goede moleculair volume, eveneens in orde.

---



## HOOFDSTUK III.

### VLOEIBAAR HELIUM.

---

§ 1. *Inleiding.* Het afwijkende gedrag van vloeibaar helium, vergeleken met andere vloeistoffen, is reeds aanleiding geweest tot vele opmerkingen en beschouwingen betreffende de structuur van deze vloeistof. Wij willen in deze inleiding een beknopte samenvatting geven van eenige eigenschappen van deze stof, welke korte tijd geleden uitvoerig werden beschreven door Keesom<sup>1)</sup> en van enkele beschouwingen, die hiermede verbond houden.

1. Bij de overgangstemperatuur ( $2,19^{\circ}\text{K}$ ), waarbij de toestand I (boven  $2,19^{\circ}\text{K}$ ) overgaat in de eveneens vloeibare toestand II, vertoont de vloeistof een maximale dichtheid (reeds in 1911 waargenomen). De dichtheidskromme als functie van de temperatuur is asymmetrisch.

2. De overgangstemperatuur is afhankelijk van de druk (bij hooger druk is de temperatuur lager).

3. Bij de omzetting heeft een sprong in de compressibiliteit plaats.

4. De soortelijke warmte vertoont in de buurt van de overgangstemperatuur een bijzonder verloop, dat doet denken aan een omzetting van de tweede orde. Bij de overgangstemperatuur doet zich geen latente warmte voor. De vorm van de kromme als functie van de temperatuur was aanleiding de overgangstemperatuur aan te duiden met  $\lambda$ apunt.

---

<sup>1)</sup> W. H. Keesom, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden Suppl. N<sup>o</sup>. 80b.



5. De viscositeit van helium II is buitengewoon klein (van de orde van grootte van die van een gas).

6. De warmtegeleiding van helium II is bijzonder groot, zelfs is het verschil met de warmtegeleiding van helium I zoo groot, dat men kan spreken van supergeleidend voor warmte (dit in vergelijking met de overgang van het electrisch geleidingsvermogen van supergeleidend wordende metalen). Wij merken hierbij op, dat men helium II niet kan zien koken tengevolge van de goede warmtegeleiding. Er vormen zich geen gasbelletjes in de vloeistof, maar zij verdampt uitsluitend aan de oppervlakte van het bad.

Volgens de laatste bepalingen van Keesom, Mejuffrouw A. P. Keesom en Saris<sup>1)</sup> en eveneens van Allen, Peierls en Uddin<sup>2)</sup> vertoont de warmtegeleidingscoëfficiënt als functie van de temperatuur een maximum, neemt dus ook bij lagere (zeer lage) temperaturen weer af. Bovendien is de warmtegeleiding een functie van de temperatuurgradiënt. Zeer waarschijnlijk hangt tevens deze coëfficiënt nog af van de doorsnede van de capillair, d.i. de doorsnede van deze geleider van vloeibaar helium.

7. Bij de warmtegeleidingsproeven treedt, zooals Allen en Jones<sup>3)</sup> het eerst vaststelden, een eigenaardig druk-effect op, dat doet denken aan het „thermomoleculair drukverschil” bij een Knudsen gas. Heeft men n.l. twee communiqueerende vaten, waarbij de verbinding wordt gevormd door een zeer nauwe capillair, dan treedt bij verwarming van het helium II in een der vaten een stijging van het vloeistofniveau op.

8. Helium in vloeibare toestand gaat bij afkoeling niet over in vast helium. Hiervoor is nog noodig het helium tot tenminste 25 atmosferen samen te drukken.

1) W. H. Keesom, Mejuffrouw A. P. Keesom en B. F. Saris, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden N<sup>o</sup>. 252d.

2) J. F. Allen, R. Peierls en M. Z. Uddin, Nature, London 140, 62, 1937.

3) J. F. Allen en H. Jones, Nature, London 141, 243, 1938.

Verschillende van deze eigenschappen waren onder meer aanleiding voor het vermoeden, dat in de toestand II de atomen zich zeer sterk ordenen, m.a.w., dat helium II een kwasi-kristalijne structuur zou hebben. Het eerst heeft Keesom<sup>1)</sup> argumenten ten gunste hiervan aangevoerd, er op wijzende, dat de temperatuur van het  $\lambda$ -punt, vergeleken met de kritische temperatuur van helium, overeenkomt met die van het smeltpunt van een stof, wanneer deze temperatuur met de wet der overeenstemmende toestanden wordt berekend. Naderhand zijn hier vele argumenten aan toegevoegd. Simon<sup>2)</sup> wees er op, dat de entropiën van vloeibaar helium en vast helium elkaar schijnen te naderen bij  $T \rightarrow 0$  en men mag ook hieruit afleiden, dat vloeibaar evenals vast helium zich in een geordende toestand moet bevinden. Later merkte hij op, dat de nulpuntsenergie voor helium II van dezelfde orde van grootte is als die van het atoomrooster, waarmede dan het vloeibaar blijven, zelfs bij zeer lage temperatuur, verklaard zou zijn. Opgemerkt zij hierbij, dat een betrekkelijk kleine nulpuntsenergie — dit ook in overeenstemming met de geschatte waarde van de karakteristieke temperatuur van Debye ( $\Theta_D$ ) die relatief klein is voor helium — voldoende is om een buitengewoon groote nulpuntsamplitude te veroorzaken (de attractiekrachten zijn zeer klein en bovendien heeft het heliumatoom een kleine massa).

Belangrijk voor het volgende is nu een beschouwing van F. London<sup>3)</sup> betreffende het type rooster, dat men mag voorstellen voor helium II en voor vast helium. London gaat hierbij als volgt te werk: Hij berekent voor drie verschillende roosters de bindingsenergie als functie van het moleculair volume bij 0°K (door die van het ideale rooster te nemen en dus daarbij de nulpunts-

1) W. H. Keesom, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden Suppl. N<sup>o</sup>. 71e.

2) F. Simon, Erg. ex. Naturwiss. 9, 235 en 247, 1930.

3) F. London, Proc. roy. Soc., London A 153, 576, 1936.

schommelingen te verwaarlozen), t.w. voor vlak gecenterd kubisch, enkelvoudig kubisch rooster en diamantstructuur. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de formule van Slater en Kirkwood voor de potentieele energie. Om nu de totale energie van het rooster te kunnen geven, bij  $0^\circ\text{K}$ , moet men de nulpuntsenergie weten als functie van  $V$  (moleculair volume), dus van  $R$  (afstand deeltjes). Terwijl men in een rooster, waarbij de nulpuntsschommelingen niet zeer groot zijn, voor deze steeds  $9/8 k \Theta_D$  kan schrijven, moet men hier echter op een andere wijze tewerk gaan. London kiest nu een nulpuntsenergie, en wel voor alle drie bovengenoemde roosters dezelfde, welke in afhankelijkheid van  $R$  voor groote  $R$  aansluit bij die, welke Heitler berekent voor een gas (met gemiddelde onderlinge afstanden van de moleculen  $R$ ) en voor kleine  $R$  aan die, welke een vrij bewegend kogeltje in een bol heeft, waarbij de afmetingen van de bol overeenkomen met de ruimte, die het heliumatoom tusschen zijn naaste burens naar schatting heeft. Wanneer men aanneemt, dat hiermede het gedrag van een atoom in zijn nulpuntsbeweging gekarakteriseerd is, blijkt, dat bij  $0^\circ\text{K}$  bij normale druk (moleculair volume een bepaalde grootte) diamantstructuur de laagste totale energie heeft, echter bij 42 atmosferen (25 atmosferen experimenteel) een overgang mogelijk is naar of enkelvoudig kubisch of dichtste bolpakking. De met behulp van het onbepaaldheidsprincipe uitgerekende bewegingsamplitude blijkt bij diamantstructuur grooter te zijn dan de gemiddelde onderlinge afstand van naaste burens en dit zou een verklaring kunnen zijn voor het vloeistofkarakter van helium II. Alhoewel de berekening eenigszins willekeurig is, heeft dit beeld toch een zekere waarschijnlijkheid, temeer, daar de groote beweeglijkheid der atomen bij een structuur als die van diamant (coördinatiegetal 4) tevens het groote warmtegeleidingsvermogen zou kunnen verklaren.

Een nadere beschouwing, welke eveneens pleit voor een diamantachtige structuur, is die van Fröhlich<sup>1)</sup>. De structuur van

1) H. Fröhlich, *Physica*, 's-Grav. 4, 639, 1937.



diamant heeft nl. een zeer bijzondere eigenschap en wel deze, dat elk atoom in het rooster omgeven wordt, behalve door vier atomen helium, eveneens door vier wat men kan noemen onbezette plaatsen in een ruimtelijk gecenterd rooster, welke leege plaatsen op hun beurt ook omgeven zijn door vier heliumatomen en vier onbezette plaatsen. Het verwisselen van een gat met een heliumatoom kost dus weinig energie. Fröhlich wijst er verder op, dat het entropieverschil tusschen de volkomen geordende toestand en de volkomen ongeordende bijna uitsluitend te danken is aan de ordening, waarbij gemakkelijk is in te zien dat de grootte van deze entropieverandering  $S_0$  gelijk is aan:

$$S_0 = k \log \frac{(2N)!}{(N!)^2} = 2Nk \log 2$$

en per roosterpunt:

$$\frac{S_0}{Nk} = \ln 2 = 0,69.$$

Bij het lamdapunt nu blijkt de toename der entropie nog maar  $\frac{S_0}{Nk} = 0,4$  per roosterpunt ( $\frac{1}{2}$  heliumatoom) te zijn, waaruit bij deze beschouwing volgt, dat de structuur daar nog niet volkomen ongeordend is. Eerst bij het kookpunt van helium is de waarde 0,85 (grootter dan 0,69) bereikt, dit is 0,16 per  $\frac{1}{2}$  atoom te veel. Dit bedrag, dat beschouwd moet worden als afkomstig van de temperatuurbeweging, komt overeen met een waarde voor  $\Theta_D = 20^\circ$ , hetgeen in goede overeenstemming is met de metingen. Een verdere steun voor deze redeneering is het analoge verloop van de soortelijke warmte van eenige legeringen in de buurt van de Curie-temperatuur. Fröhlich vergelijkt de soortelijke warmte van vloeibaar helium speciaal met die van  $\beta$ -messing. De overeenkomst is zeer frappant, terwijl bij  $\beta$ -messing de soortelijke warmtekromme op dezelfde manier toegeschreven is aan ordening, echter hier niet van atomen en gaten, maar van koper- en zinkatomen in het rooster ten opzichte van elkaar. (Bragg en Williams, Bethe en eveneens Sykes.)



Wij zullen nu eerst in de volgende paragraaf de opnamen beschrijven, welke in den loop van het onderzoek werden verkregen en daarna terugkeeren tot de als model aangegeven diamantstructuur en deze vergelijken met de verkregen uitkomsten van het diffractiebeeld.

§ 2. *Metingen.* De opnamen werden in de onderstaande volgorde gemaakt:

1e opname, 22 October 1936. Opname helium I bij een temperatuur van  $4,2^{\circ}\text{K}$  (kookpunt), diameter van het belicht straaltje 3 mm, belichtingstijd  $6\frac{1}{2}$  uur (twee heliumvullingen).

De film vertoonde een vrij algemeene zwarting tengevolge van de diffractie door de zeer dichte heliumdamp, welke zich bij de proeven natuurlijk ook in de kamera bevond. De vloeistofring was dientengevolge zeer onduidelijk. Wij maten voor de afbuigingshoek  $24^{\circ}$ .

2e opname, 26 November 1936. Opname helium II bij een temperatuur van  $1,9^{\circ}\text{K}$ , overeenkomende met een dampdruk van 19 mm, diameter straaltje 3 mm, belichtingstijd  $5\frac{1}{2}$  uur (twee heliumvullingen).

Op de foto ondervindt men bij deze dampdruk minder last van de diffractie door de heliumdamp. Ze vertoont een vrij duidelijke vloeistofring met afbuigingshoek van  $27,5^{\circ}$ . Aangezien de dikte van het straaltje relatief nogal groot was ten opzichte van de straal van de kamera (effectieve straal 2,75 cm), konden wij uit deze beide opnamen moeilijk een conclusie trekken betreffende de breedte van de ringen. We moesten dus een dunner straaltje belichten en dit zou gepaard gaan met een veel langere belichtingstijd. Gelukkig werd in dit stadium van het onderzoek, na veel filmmateriaal onderzocht te hebben, een filmsoort gevonden, welke in vergelijking met alle andere een veel geringere gevoeligheidsafname vertoonde bij lage temperatuur. Genoemde film was Agfa materiaal voor röntgenonderzoek, merk Agfa „Sino”. De nu volgende opnamen werden dan ook met deze nieuwe film onderzocht

en het resultaat was, dat, ondanks een kleinere diameter van het straaltje, de zwarting bij dezelfde belichtingsduur veel grooter was.

3e opname, 22 December 1936 en 13 Januari 1937. Opname helium II bij een temperatuur van  $1,6^{\circ}\text{K}$  (dampspanning 6 mm kwik), diameter straaltje 1,5 mm, belichtingstijd  $8\frac{1}{4}$  uur (drie heliumvullingen).

De opname was zeer goed en is afgedrukt op plaat III. De afbuigingshoek bedroeg  $28^{\circ}$  en is in overeenstemming met de op de eerste film gevonden zwakke ring bij  $27,5^{\circ}$ .

4e opname, 28 Januari 1937. Opname helium I, temperatuur  $2,5^{\circ}\text{K}$  (dampspanning 70 mm kwik), diameter straaltje 1,5 mm, belichtingstijd  $7\frac{1}{2}$  uur (twee heliumvullingen).

De afbuigingshoek was  $28^{\circ}$ . Deze film is eveneens gereproduceerd op plaat III. Dit resultaat was zeer verrassend, aangezien bij vergelijking, rekening houdend met een correctie voor het verschil in dichtheid, met de eerste opname bleek, dat de afbuigingshoek nu grooter gevonden werd. Daar de eerste opname een nog zeer onvolkomene was, vooral in vergelijking met deze laatste, waren we genoodzaakt het gegeven van de laatste als juist te beschouwen. We besloten te trachten de eerste opname te herhalen<sup>1)</sup>.

5e opname, 5 Februari 1937. Opname helium I bij een temperatuur van  $4,2^{\circ}\text{K}$  (normaal kookpunt), diameter straaltje 1,5 mm, belichtingstijd  $7\frac{1}{3}$  uur (twee heliumvullingen).

De opname was voor het uitmeten van de afbuigingshoek niet te gebruiken, daar de diffractie van de heliumdamp (van het bad) de ring totaal onduidelijk had gemaakt. De oorzaak hiervan was ook te wijten aan het feit, dat, om zoo mogelijk wat scherper ring te fotografeeren, de diameter van het straaltje de helft kleiner was genomen dan bij de eerste opname.

6e opname, 12 Februari 1937. Opname helium I bij een tempe-

---

<sup>1)</sup> W. H. Keesom en K. W. Taconis, *Physica*, 's-Grav. 4, 28, 1937.  
W. H. Keesom en K. W. Taconis, *Physica*, 's-Grav. 4, 256, 1937.



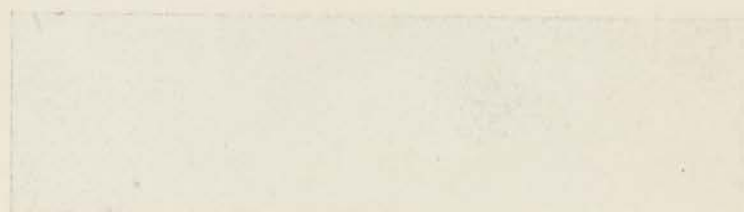
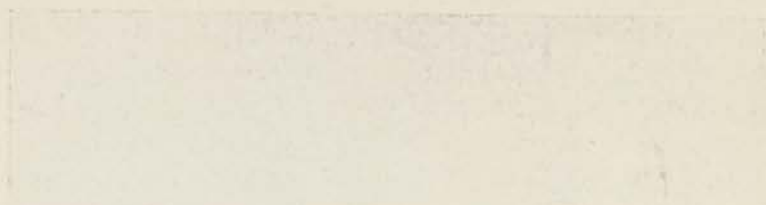
Opname I. He II; diameter straaltje 1,5 m.m.; dampdruk 6 m.m.



Opname II. He I; diameter straaltje 1,5 m.m.; dampdruk 7 c.m.



Opname III. He I; diameter straaltje 3 m.m.; dampdruk 76 c.m.





ratuur van  $4,2^{\circ}\text{K}$  (dampspanning 76 cm), diameter straaltje 3 mm, belichtingstijd 3 uur (één heliumvulling).

Bij deze opname keerden we dus terug tot de oorspronkelijke diameter van het straaltje, terwijl we nu probeerden te volstaan (nieuwe filmsoort) met 3 uur belichtingsduur. Inderdaad kregen we nu een tamelijk goede ring op de film te zien. Zeer nauwkeurig kon deze niet worden gemeten, omdat ze nogal breed is, echter wel voldoende nauwkeurig om te kunnen vaststellen, dat de nieuwe waarde voor de afbuigingshoek in strijd is met die van de eerste opname en om de afbuigingshoek voor helium I ( $28^{\circ}$ ) bij  $2,5^{\circ}\text{K}$  te bevestigen. De opname wordt afgebeeld op plaat III.

Resumeerende kunnen we het resultaat van de opnamen als volgt samenvatten:

Helium I bij  $2,5^{\circ}\text{K}$  afbuigingshoek  $28^{\circ}$ .

Helium II „  $1,6^{\circ}\text{K}$  „ eveneens  $28^{\circ}$ .

Beide ringen hebben vrijwel dezelfde breedte. Het karakter van de ring voor helium II is ook volkomen dat van een vloeistofring.

§ 3. *Discussie.* De afbuigingshoek voor de ring voor beide modificaties van vloeibaar helium komt overeen met die, welke Keesom en De Smedt het eerst voor eenvoudige vloeistoffen, d.w.z. vloeistoffen met bolvormige moleculen, hebben gevonden en welke hoeken voldoen aan formule (1) op blz. 51, hetgeen betekent, dat men te maken kan hebben — zooals naderhand Prins bij een nauwkeurige behandeling aantoonde — met een kwasi-dichtste bolstapelning van moleculen (formule (5)). Men moet echter zeggen „kan”, omdat een rangschikking als in een ruimtelijk gecenterd kubische structuur bijv. een intensiteitsverloop tengevolge heeft, dat bijna van het bovenstaande niet te onderscheiden is en (zooals we hier later ook nog zullen laten zien) in het algemeen eenige verdeelingen mogelijk zijn, die alle ongeveer het intensiteitsverloop als bij helium zullen geven.

Het onderzoek met röntgenstralen voor helium I heeft geen ander resultaat opgeleverd dan wij mochten verwachten.

Voor helium II echter is gebleken, dat niets van de ordening, die bij de overgang van helium I naar II plaats vindt, is waar te nemen. Over de structuur van helium II evenals over de overgang van de toestand I naar II kan men wel beschouwingen houden, maar ze zijn niet door deze proeven te bevestigen, ten hoogste kunnen enkele denkbare vormen van rangschikking uitgesloten geacht worden.

*a.* Naar aanleiding van de beschouwingen van Bernal, welke wij in § 1 en 2 van hoofdstuk II vrij uitvoerig vermeldden, kunnen hier de volgende opmerkingen worden gemaakt, welke weliswaar alle zeer kwalitatief zijn:

Het diffractiebeeld vertoont geen groote veranderingen wanneer men het aantal naaste burens ( $n_1$ ) laat veranderen van 14 tot 8 (misschien mag men in dit bijzondere geval zelfs tot 6 gaan, zie blz. 80) en bovendien laat Bernal zien, dat vrij groote veranderingen in de  $\lambda$  (de onregelmatigheidsfactor) de intensiteitsverdeling nauwelijks beïnvloedt. Globaal gedacht zou men zich de overgang van I naar II dus als volgt kunnen voorstellen: in de buurt van de overgangstemperatuur wijzigt zich, in afhankelijkheid van de temperatuur, de configuratie in de vloeistof.  $n_1$  zal geleidelijk van 14 of 12 naar een lager coördinatiegetal loopen (verg. blz. 57 ten tweede, n.l.  $\lambda$  groot,  $n_1$  klein) en het gedrag van de soortelijke warmte kan voor een groot deel worden toegeschreven aan de verandering van de potentiële energie. Bovendien kunnen deze veranderingen gepaard gaan met of een continue of een discontinue verandering van de onregelmatigheidsfactor  $\lambda$  (met een verandering van  $\lambda$  gaat volgens vergelijking (7') van § 2 een verandering van de compressibiliteit gepaard). Ook geeft deze verandering van  $\lambda$  een bijdrage in de soortelijke warmte.

*b.* We willen nu nader de „diamant-hypothese” bespreken, die vooral, zooals reeds werd beschreven, het gedrag van de soortelijke warmte tusschen 1° en 4°K meer kwantitatief kan verklaren.

Het is bekend (Prins<sup>1)</sup>), dat het diffractiebeeld van een diamantachtige vloeistof (met  $M/d$  als bij helium) maxima moet vertoonen bij afbuigingshoeken van ongeveer  $23^\circ$  en  $38^\circ$  en dus niet zooals door ons werd gemeten bij een afbuigingshoek van  $28^\circ$ . Fröhlich meent nu, dat de hier ontstane moeilijkheid een gevolg is van de groote nulpuntsamplituden van de trillingen en de daardoor veroorzaakte anharmonieiteit der beweging t. o. v. de naaste burenen, zoodat de gemiddelde afstand tusschen de naaste burenen belangrijk grooter is dan in het normale diamantrooster. Wij hebben deze mogelijkheid nader onderzocht en kwamen daarbij tot de conclusie, dat ook door deze correctie niet tot overeenstemming is te geraken. Een van de voornaamste redenen hiervan is, dat het maximum in de intensiteit bij  $23^\circ$ , dat hoofdzakelijk te danken is aan maxima in de distributiekromme door atomen, welke zich op grooter afstanden bevinden, vooral de tweede burenen, waarvan de posities t. o. v. het centraal gedachte slechts weinig veranderen door de voorgestelde verschuivingscorrectie, wel op de foto zou moeten worden waargenomen, terwijl dit juist niet het geval is.

c. Gedurende dit laatste onderzoek ontdekten we het bestaan van een structuur, die dezelfde eigenschap bezit als diamant, nl. dat het rooster evenveel gaten als atomen bevat, terwijl de omgeving van elk gat of ook atoom, dezelfde is. Zeer waarschijnlijk zijn diamant en deze laatste structuur de beide eenige structuren met deze eigenschap. De nieuwe structuur nu bleek in staat te zijn het diffractiebeeld, dat door ons werd waargenomen, eenigermate te verklaren. We kunnen het rooster het beste beschrijven als een kubisch vlak gecenterd rooster, waarin de helft van het aantal atomen is weggenomen, zoo, dat de overgeblevene allen worden omgeven door slechts 6 anderen en dus eveneens door 6 gaten, terwijl de gaten op dezelfde wijze worden omgeven door 6 gaten en 6 atomen. De elementaireel bevat 16 atomen, een projectie hiervan op een horizontaal vlak vertoont fig. 19a. Bij elk

<sup>1)</sup> J. A. Prins, Z. Phys. 56, 617, 1929.

deeltje staat de  $z$ -coördinaat geschreven. Fig. 19b geeft eenzelfde projectie weer voor de gaten. Fig. 20a stelt de omgeving voor

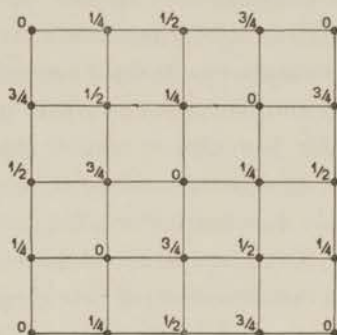


Fig. 19a.

Projectie van de elementaire cel  
voor de atomen.

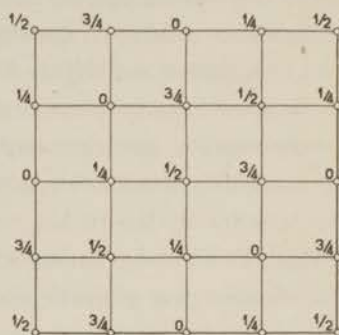


Fig. 19b.

Projectie van de elementaire cel  
voor de gaten.

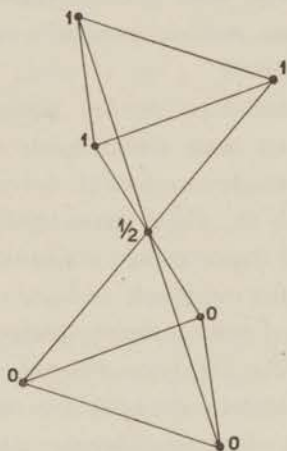


Fig. 20a.

Een atoom en de zes  
buren.

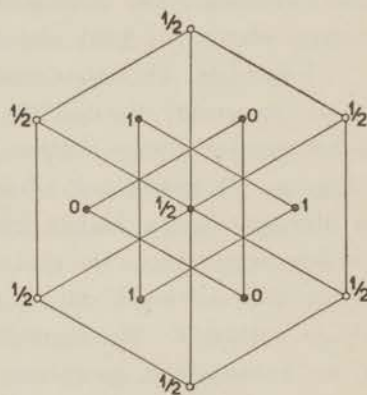


Fig. 20b.

Projectie op een vlak dat loodrecht  
staat op de trigonale as.

van elk atoom in de ruimte. In fig. 20b ziet men tenslotte nog een projectie hiervan, waarbij bovendien de plaats van de naburige



gaten is aangegeven (met kleine ringetjes). De structuur behoort tot de ruimtegroep  $T_d^2$  \*).

Voor de berekening van de intensiteit in afhankelijkheid van de afbuigingshoek werd voor deze structuur een verdeelingsfunctie opgesteld, hierbij weer rekening houdende (vooral voor kleine  $r$ ) met de verschuiving van de gemiddelde plaats van de deeltjes als gevolg van de groote bewegingsamplituden. We merken hierbij op, dat, zooals wel duidelijk zal zijn, de verdeelingsfunctie nogal willekeurig is, omdat we zowel de mate van verschuiving (hierboven genoemd) als ook de afname in de ordening met toenemende  $r$ , moeten schatten. In fig. 21 werd niet de functie  $g(r)$  uitgezet, maar  $2r(g(r) - \sigma)$ , welke functie bij de grafische berekeningen veel voordeelen biedt. De laatste wordt ook gebruikt door Bernal en Fowler. Ter vergelijking van de verdeelingsfunctie met de overeenkomstige structuur, waarin de atomen vaststaan, geven we

\*) De structuur in fig. 19, de „legeering” van heliumatomen en -gaten, treedt voor twee metalen (verhouding 1:1) nimmer volledig op. Bij legeeringen van metalen is het namelijk zoo, dat beneden de Curie-temperatuur, dus wanneer de deeltjes regelmatig gerangschikt zitten, in een dergelijk rooster het metaal-atoom van de eene soort steeds een onmiddellijke omgeving heeft, waarin meer (vaak alleen maar) atomen van de andere soort voorkomen. Het ontstaan van deze legeering (het oplossen van het eene metaal in het andere) is juist een gevolg van het feit, dat energie wordt gewonnen, wanneer twee atomen van verschillende soort zich naast elkaar bevinden.

De structuur in fig. 19 wordt door Tammann in zijn boek<sup>1)</sup> uitvoerig beschreven en hij geeft haar de naam „normaalverdeling” of ook wel „beste menging”.

In de natuur komt de structuur van fig. 19 ongeveer voor bij de legeering van Cu en Pt<sup>2)</sup>. Het maakt daar klaarblijkelijk energetisch weinig uit of twee atomen van gelijke soort naast elkaar zitten dan wel Cu-atomen naast Pt-atomen. Er zijn in bedoelde Cu-Pt-legeering maar enkele gaten van de structuur in fig. 19, die, terwijl zij „ideaal” alle met Pt zouden moeten zijn bezet, in werkelijkheid geen Pt-atomen, maar Cu-atomen bevatten.

<sup>1)</sup> G. Tammann, Lehrbuch der Metallkunde. Uitgever Leopold Voss, Leipzig, 1932.

<sup>2)</sup> C. H. Johansson en J. O. Linde, Ann. Physik (4) 82, 449, 1927.

boven de graphische voorstelling in fig. 21 de afstanden en de daarbij behorende bezettingsgetallen aan, welke in de boven beschreven  $T_d^2$ -ceel voorkomen. Om het verloop van de verdeelingsfuncties beneden  $5 \text{ \AA}$  eenigermate toe te lichten, vermelden we nog, dat we de 6 in de  $T_d^2$ -ceel bij  $3,2 \text{ \AA}$  voorkomende atomen als volgt verdeelden: tusschen

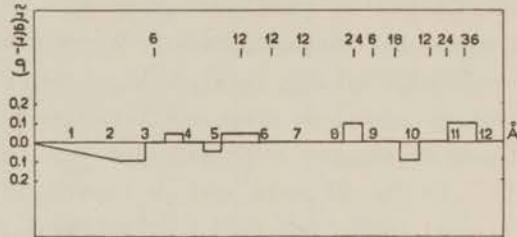


Fig. 21.  
Verdelingsfunctie.

3 en  $3,5 \text{ \AA}$  1,5 atoom, tusschen  $3,5$  en  $4 \text{ \AA}$  2,5 atoom en tusschen  $4,0$  en  $4,5 \text{ \AA}$  2 atomen.

Fig. 22 geeft het verloop van de intensiteit met de afbuigingshoek, zooals dit werd berekend. Wij vonden één maximum bij  $27^\circ$ ,

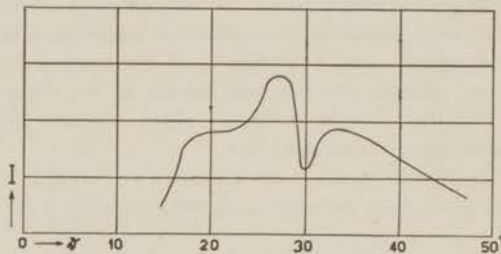


Fig. 22.  
Berekende intensiteitskromme.

hetgeen overeenkomt met de waargenomen waarde  $28^\circ$ . Bovendien werd nog het verloop van de intensiteit berekend, wanneer alleen beneden  $6 \text{ \AA}$  afwijkingen van de nullijn in fig. 19a zouden bestaan. Het resultaat was eveneens een maximum bij  $27^\circ$ , maar zoo weinig breed en prominent, dat het zeker niet de relatief vrij scherpe gemeten ring kon verklaren. Om deze scherpte te bereiken

moet men aannemen, dat de ordening zoo sterk is, dat ook boven 6 Å verschillen van den nullijn van de verdeelingsfunctie nog voorkomen \*).

Wij wenschen er de nadruk op te leggen, dat de verkregen overeenstemming niet kan worden beschouwd als een bewijs voor de juistheid van de beschreven structuur. Onder anderen zal de genoemde nogal willekeurige wijze, waarop de distributiekromme werd opgesteld, een dergelijke conclusie verbieden. Strikt genomen kan men de gebruikte verdeelingsfunctie slechts beschouwen als een voorbeeld uit een aantal mogelijkheden, dat ongeveer de juiste

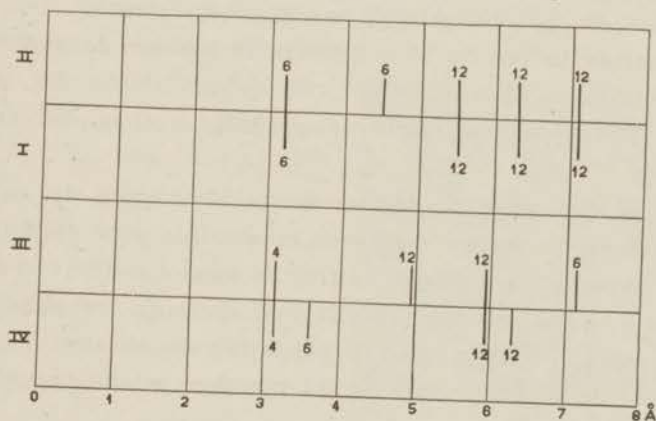


Fig. 23.

- |     |   |
|-----|---|
| I   | Rangschikking van atomen rondom elk atoom in de $T_d$ -cel. |
| II  | " " " " " gat " " " "                                       |
| III | " " " " " atoom in het diamantrooster.                      |
| IV  | " " " " " gat " " "   |

intensiteitskromme geeft. Niettemin bleek het mogelijk een ander argument aan te voeren, dat naar het ons toeschijnt, pleit voor de structuur van fig. 19 in vergelijking met de diamanthypothese.

d. Hiertoe geven wij in fig. 23 voor de beide structuren, n.l.

\*) Bij vaststaande atomen in de  $T_d$ -cel zou men een maximum moeten vinden bij 34° ongeveer, waarvoor een aanwijzing reeds in de berekende kromme is te vinden. Op de foto echter is deze niet aanwezig.

diamant en de structuur in fig. 19 een schema, betreffende de verdeling van de atomen rondom zoowel elk atoom als elk gat op zichzelf. Men ziet, dat voor diamant de omgeving van een gat geheel anders is dan de omgeving van een atoom. De omgeving van een gat bestaat n.l. uit 4 atomen op een afstand van 3,18 Å en 6 atomen op een afstand van 3,6 Å, terwijl die van een atoom bestaat uit eveneens 4 atomen op een afstand van 3,18 Å, maar de volgende burens bevinden zich nu pas op een afstand van 5,0 Å (12 in aantal). Om deze reden hebben we dan ook eenig bezwaar tegen de bewering van Fröhlich, dat het verwisselen van een atoom met een gat betrekkelijk weinig energie kost.

In de structuur van fig. 19 is het verschil tusschen de omgevingen van het atoom en die van het gat veel kleiner (zie fig. 23), zoodat ook het verwisselen van beide waarschijnlijk veel minder energie zal kosten.

Bij wijze van toelichting hiervan vermelden we nog, dat wanneer we de potentieele energie berekenen op dezelfde wijze als dit werd gedaan door F. London (attractieformule van Slater en Kirkwood<sup>1)</sup>), gevonden wordt voor diamant, ter plaatse van het gat —  $2,1 \cdot 10^{-15}$  erg en op de plaats van een atoom —  $1,4 \cdot 10^{-15}$  erg. Voor de structuur van fig. 19 zijn deze getallen resp. — 1,9 en —  $1,8 \cdot 10^{-15}$  erg.

Deze waarden hebben alle betrekking op de potentieele energie. Om de totale energie te verkrijgen, moet men ook de kinetische energie kennen. Deze laatste is bijna alleen nulpuntsenergie. Bovendien blijven deze getallen niet onveranderd als de gemiddelde verschuiving tengevolge van de groote bewegingsamplituden in rekening wordt gebracht. Men moet verwachten, dat de totale energie op de plaats van een atoom in beide structuren kleiner is dan ter plaatse van een gat. We stellen verder vast, dat een theorie over soortelijke warmte van vloeibaar helium, zooals die

---

<sup>1)</sup> J. C. Slater en J. G. Kirkwood, Phys. Rev. (2), 37, 682, 1931.



van Fröhlich, eischt, dat er een verschil tussehen de totale energie ter plaatse van een atoom t. o. v. die van het gat bestaat, maar slechts van de grootte van ongeveer  $10^{-16}$  erg. Zonder dit te kunnen bewijzen, hebben we het gevoel, dat de structuur van fig. 19 waarschijnlijk beter aan deze eisch voldoet dan de diamantstructuur.

Betreffende bovenstaande getallen is verder nog op te merken, dat bij de berekening van de potentieele energie in het gat op het moment dat een bepaald aangrenzend atoom naar dit gat springt, de potentieele energie-bijdrage van de dichtstbij zijnde atomen slechts door 3 naaste bureu (bij diamant) of 5 naaste bureu (in fig. 19) wordt geleverd. Daarbij zouden in dit geval de beide getallen  $-2,1$  en  $-1,9 \cdot 10^{-15}$  resp. worden ongeveer  $-1,8$  en  $-1,6 \cdot 10^{-15}$ .

Men ziet, dat ook bij deze getallen (steeds weér zonder rekening te houden met de nulpuntsenergie) de diamantstructuur niet stabiel is, de heliumstructuur (fig. 19) echter wel.

e. Men kan tenslotte vragen of er, indien men aanneemt, dat deze structuur beantwoordt aan de werkelijkheid, eenig perspectief bestaat, dat zij verklarend kan zijn voor de groote warmtegeleiding en de kleine inwendige wrijving. In verband met de warmtegeleiding nu merken we op, dat het zeer goed mogelijk lijkt deze toe te schrijven aan de vele open plaatsen in het rooster en de daardoor ontstane gelegenheid voor atomen zich door het gedachte rooster te bewegen, temeer, daar de gaten in het rooster zich juist op rechte rijen bevinden, zoodat zij een soort van kanalenstelsel vormen. Ter illustratie vertoont fig. 24 een foto van de helium-

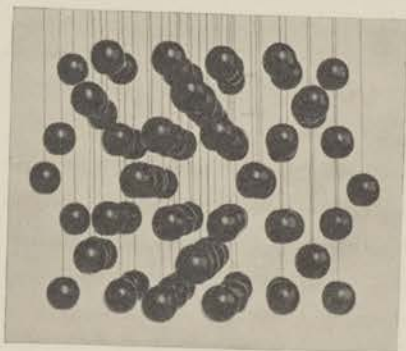


Fig. 24.

Helium II structuur.

structuur, waarbij speciaal op een kanaal werd gelet, terwijl hierbij het model op schaal werd gemaakt, d.w.z. de verhouding van de afstanden der atomen t.o.v. de diameter van het atoom overeenstemt met de werkelijkheid. We kunnen ons n.l. voorstellen, dat op de plaats, waar ergens in de vloeistof warmte wordt toegevoerd, een atoom uit zijn evenwichtspositie in een kanaal schiet en de energie over een vrij groote afstand zonder veel strooiing kan overdragen. Meer algemeen moet men het zich misschien zoo denken, dat de kinetische energie van het helium II zich slechts voor een gering deel — de nulpuntsenergie — uit in de trillingen van de aan hun evenwichtsligging gebonden atomen, echter voornamelijk in de translatieënergie der los geraakte in de kanalen loopende atomen \*).

De metingen over de warmtegeleiding toonen daarbij aan, dat de stroom door deze kanalen niet te groot mag zijn, m.a.w., dat het geleidingsvermogen afneemt met toenemende temperatuurgradiënt.

Ter mogelijke verklaring van de kleine inwendige wrijving zouden wij er op willen wijzen, dat loodrecht op de trigonale as één vlakkenstelsel bestaat met dichte bezetting en steeds daartusschen een tweede evenwijdig stelsel met een driemaal dunnere bezetting.

---

\*) *Opmerkingen.* 1. Men kan de warmtegeleidingscoëfficiënt schatten, uitgaande van de veronderstelling, dat atomen zich bewegen door de kanalen, terwijl ze volkomen spiegelend door de wanden van zoo'n kanaal worden teruggekaatsd. Het blijkt dan, dat men ongeveer  $1\%$  vrije deeltjes noodig heeft om de gemeten waarden te vinden.

2. Ter vergelijking vermelden we tevens, dat voor het geval we de vloeistof behandelen als een Knudsen gas, m.a.w. de vrije weglengte van de deeltjes van de orde van grootte van de doorsnede van de capillair stellen waar de warmtestroom doorgaat — zonder dat we ons hierbij een voorstelling kunnen maken hoe of deze deeltjes aan deze vrije weglengte zouden kunnen komen — vrijwel alle atomen aan de warmtegeleiding deel moeten nemen om de goede grootte van de warmtegeleidingscoëfficiënt te krijgen (800 cal/cm. gr. sec.), aangenomen dat de atomen volkomen diffuus terugkaatsen tegen de wand van de capillair.

3. Een verklaring uitgaande van een ideaal kristalrooster moet uitgesloten geacht worden, omdat de warmtegeleiding van vast helium dan ook zeer groot zou moeten zijn.

De krachten, waarmede deze dichtbezette vlakken elkaar binden, zullen mogelijk zoo klein zijn, dat glijding of draaiing van deze vlakken t. o. v. elkaar de oorzaak van de zeer kleine inwendige wrijving is.

Bij het corrigeren van de drukproeven lijkt het ons volledigheidshalve noodzakelijk, zeer kort twee onlangs verschenen theoretische beschouwingen te vermelden, nl. 1e. Een mogelijke verklaring van het verloop der soortelijke warmte als functie van de temperatuur van F. London<sup>1)</sup> en 2e. Een theorie van Jones<sup>2)</sup> betreffende de afname van de dichtheid van helium bij zeer lage temperatuur.

1. F. London stelt zich het vloeibare helium II voor als een ideaal gas (bij de gemeten dichtheid), welk gas zal moeten voldoen aan de Bose-Einstein statistiek. Een gevolg hiervan is, dat men bij ongeveer 3°K een condensatieverschijnsel moet verwachten, hetgeen gepaard zal gaan met een verloop van de soortelijke warmte als bij een overgang van de derde soort. Bij deze beschouwing is de wisselwerking tusschen de atomen onderling en tevens de ondoordringbaarheid der atomen verwaarloosd, hetgeen natuurlijk wel een zeer sterke idealisering is. Toch lijkt het ons, dat ook dit mechanisme, naast het door Fröhlich voorgestelde, zeer belangrijk is ter verklaring van de soortelijke-warmte-kromme, te meer omdat ons inziens de mogelijkheid bestaat dat beide modellen twee aspecten van dezelfde toestand voorstellen. De gecondenseerde (helium II) phase in het model van London namelijk, zou men daarbij moeten opvatten als overeenkomend met het door ons aangegeven rooster, terwijl de verdampte atomen van London dezelfde zijn als die, welke in onze structuur zich in de kanalen bewegen. De  $T_d^2$ -structuur geeft dan de mogelijkheid voor het zich door de vloeistof bewegen van de verdampte atomen. Het model van London is echter nog niet voldoende uitgewerkt om ten aanzien hiervan een beslissing te nemen.

Tenslotte vestigen we er de aandacht op, dat de strooiing van röntgenstralen door een ideaal gas een maximum bij 0° afbuigingshoek en zeker geen ring bij 28° afbuiging zal geven.

2. Jones toont aan, dat het verloop van de dichtheid van vloeibaar helium (het maximum, bij de overgangstemperatuur van phase I naar II) zich laat verklaren met behulp van het model van Fröhlich (met behulp dus van een rooster met evenveel atomen als gaten).

<sup>1)</sup> F. London, Nature London 141, 643, 1937.

<sup>2)</sup> H. Jones, Proc. Cambr. phil. Soc. 34, 253, 1938.



## HOOFDSTUK IV.

### DE KRISTALSTRUCTUUR VAN VAST HELIUM.

---

§ 1. *Inleiding.* In aansluiting aan de onderzoekingen betreffende de structuur van vloeibaar helium, welke in het voorgaande hoofdstuk werden beschreven, hebben we getracht ook de structuur-bepaling (met behulp van röntgenstralen) voor vast helium uit te voeren.

De gewone gang van zaken bij het onderzoek van vast gemaakte gassen bij lage temperatuur, waarbij men meestal poedervormige stof op een gekoeld staafje in het midden van de Debye-Scherrer-kamera neerslaat, kon hier niet worden gevolgd, omdat het vaste helium slechts onder hoge druk kan bestaan (minimaal 25 atm.) en (beneden de kritische temperatuur) zich slechts in evenwicht kan bevinden met vloeistof of (boven de kritische temperatuur) met zeer dichte heliumdamp. In beide gevallen zou de strooiing door de omringende vloeistof c.q. het gas sterker zijn dan die door de vaste stof zelf. Het was dus in de eerste plaats in verband met de zwakke strooiing van het helium noodig een reservoirtje te vinden, dat de stralen zeer weinig absorbeert en dat tegelijkertijd een spectrum vertoont, dat geschikt ligt t. o. v. het te verwachten vaste-helium-spectrum. Deze moeilijkheid werd opgelost door zeer dunne aluminium-buisjes (diameter 2 mm) te maken, ter wanddikte van ongeveer 0,04 mm, welke sterk genoeg waren om de hoge druk van het daarin samengeperste helium te weerstaan. De tweede moeilijkheid was om dit reservoirtje gedurende geruimen tijd, niet al te diep in de cryostaat, op zeer lage temperatuur te houden (maximaal 1,7°K). De wijze, waarop het ons tenslotte ge-



lukte ook dit probleem op te lossen, zal nader worden besproken bij een volledige apparatuurbeschrijving in de volgende paragraaf. Wij vermelden hier slechts, dat ook bij de toen gemaakte opnamen geen Debye-Scherrer-ringen konden worden gefotografeerd (10 uur belicht). De mogelijke verklaring hiervoor lag voor de hand; het was n.l. wel waarschijnlijk, dat het vaste helium zich niet in poedervorm in de bestraalde ruimte zou voordoen, maar als een of meer grootere kristallen, die zich niet in reflectiestand zouden bevinden. Een poging om een Laue-foto te maken (door te belichten met continu röntgenlicht) mislukte, ook al doordat het aluminium spoedig, vooral bij kleine afbuigingshoek, een merkbare zwarting van de film geeft. We waren toen genoodzaakt de apparatuur nogmaals te wijzigen en wel zoo, dat het mogelijk zou zijn, het veronderstelde éénkristal in de kamera in een monochromatische bundel gelijkmatig te draaien. Met de toen verkregen opstelling gelukte het tenslotte reflecties van vast helium te fotografeeren.

§ 2. *Apparatuur.* Er werd gebruik gemaakt van dezelfde cryostaat als bij de proeven met vloeibaar helium. De stralen vallen door het venster *V* (aluminium) van boven af in de cryostaat. Ongeveer 16 cm onder de bovenplaat bevindt zich de kamera. Deze moet steeds boven het vloeistofniveau van het heliumbad staan. Vooral wanneer na eenige tijd belichten het niveau van het bad laag kwam te staan, was het uiterst moeilijk toch de temperatuur laag genoeg te houden. Deze iets hogere temperatuur bij *A* moet naast de straling (van bovenaf) voornamelijk worden toegeschreven aan de warmtegeleiding door de heliumdamp. De druk van het bad bedroeg, wanneer er zoo snel mogelijk werd afgepompt, ongeveer 2 tot 4 mm (overeenkomende met een temperatuur van ongeveer  $1,5^{\circ}\text{K}$ ). Om de temperatuur bij *A* zoo laag mogelijk te krijgen, werden de volgende voorzorgsmaatregelen getroffen:

1. De kamera en alle daarbij behoorende onderdeelen werden ondergebracht in een koperen bus (wanddikte 1 mm), die tot de

bodem van de cryostaat reikte. Deze bus, uit twee helften bestaande, kon over de lengterichting open gemaakt worden om een

nieuwe film in de kamera te brengen.

2. Ongeveer 2 em onder de bovenplaat van de cryostaat bij *B* bevond zich een koperen scherm, waarop een koperen spiraal was gesoldeerd, door welke spiraal voortdurend vloeibare lucht circuleerde. Bij *C* werd daartoe een luchtbol aangesloten, waarvan de verdamping was afgesloten, zoodat de vloeibare lucht in de capillair werd gedreven, terwijl deze bij *D* weer in een ander vat werd opgevangen. Bij *S* bevond zich nog een tweede scherm.

3. De filmhouder werd door middel van een dikke koperstaaf *H* in goed warmtecontact met het bad gebracht.

Deze voorzorgen waren echter nog niet voldoende. Wij merken op, dat het warmtecontact van het aluminium buisje en de filmhouder niet erg goed kan zijn, omdat het eerste in den filmhouder moet kunnen draaien. Bij de eerste proefneming konden we nu de temperatuur bij *A* wel laag genoeg krijgen, n.l. door het bad sneller te laten verdampen (door stoken onder in het bad). Door het snel naar boven zuigen van den damp werd dan voldoende afkoeling bij *A* verkregen. Dit ging echter ten koste van den belichtingsduur (bij deze opname 1 uur 15 minuten). Deze afkoeling door

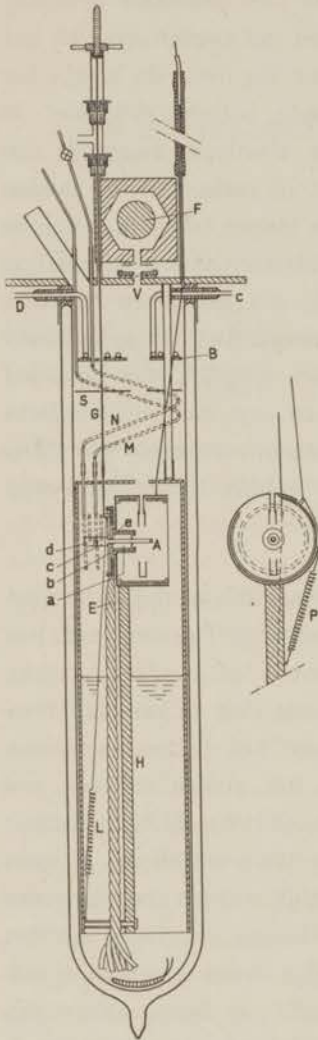


Fig. 25.  
Cryostaat voor opnamen  
van vast helium.

stoken was ook reeds in geringe mate toegepast bij de oorspronkelijke mislukte pogingen voor het verkrijgen van D. S.-opnamen. Daarbij was stoken echter slechts noodig, wanneer de vloeistof zeer laag in de cryostaat kwam te staan, omdat bij die experimenten het buisje zelf door middel van een dikke koperstaaf in contact met het bad stond.

4. Een prachtig warmtecontact werd nu verkregen door aan het draaibare gedeelte een lange katoenen kous te bevestigen, welke tot op de bodem van de cryostaat reikte. De warmtegeleiding van deze met vloeibaar helium II gedrenkte kous bleek vele malen beter te zijn dan die van koper. De kous werd tot op een hoogte *E* omwikkeld met taf, zoodat de vloeistof alleen bij *A* zelf zeer snel verdampte en een groote afkoeling daar ter plaatse veroorzaakte. De werking van de kous had echter een soort kritieke grens. Wanneer bijvoorbeeld de koelspiraal (bovenin) een tijdje buiten werking was en de plaat *B* dientengevolge opwarmde, werd daardoor bij *A* de temperatuur hooger, de temperatuurgradiënt grooter en daarmede de warmtegeleiding kleiner (zie blz. 84), waardoor het vloeibaar helium niet tot boven in de kous kon komen en daarmede werd de geheele afkoeling verstoord.

Het draaibaar gedeelte in de kamera bestaat uit het aluminium deel *a*, de aandrijfschijf *b*, de ruimte *c*, waarin de capillair uitkomt, die het heliumgas naar de ruimte *a* voert en de ruimte *d*, het dampspanningsthermometerreservoirtje. De deelen *b*, *c* en *d* zijn van koper en werden gesoldeerd aan een koper buisje *e*, dat van te voren aan het aluminium was gelascht. Het draaien van *A* geschiedde door middel van staaf *F*, die draaibaar was in een excentrisch gat van de aandrijfschijf *e*. De staaf *F* voert door twee pakkingbusjes naar buiten. De ruimte tusschen de twee pakkingen was gevuld met heliumgas onder eenigen overdruk om het inleken van lucht in de cryostaat te voorkomen. Boven de pakkingbusjes bevatte de staaf *F* een micrometerschroef (spoed  $\frac{1}{2}$  mm). Door de moer om deze schroefdraad geleidelijk aan te draaien (eenmaal rond in 5 minuten) werd de gelijkmatige draai-



ing van het heliuméénkristal verkregen. Onder aan  $F'$  trekt een spiraalveer  $l$  de draai-inrichting weer naar beneden. De beide capillairen, die van buiten af naar de ruimten  $c$  en  $d$  leiden, bestonden boven de koperen omhullingsbus uit contraciet, een slechte warmtegeleider, en binnen de bus uit buigzaam dun koper. Ze zijn daar spiraalvormig gebogen om een draaiing van  $A$  over een hoek van  $90^\circ$  mogelijk te maken. Buiten de cryostaat staat de capillair  $M$  in verbinding met een persbus en een hoogedrukmanometer, en de capillair  $N$  met een kwikmanometer om de dampspanning van het vloeibare helium (dus de temperatuur) in de ruimte  $d$  te kunnen meten.

We willen nu in het kort de vervaardiging van de dunne aluminiumbuisjes bespreken. Allereerst werd aan een staafje aluminium (diameter 13 mm) het koperen buisje  $e$  gelascht. Dit moest eerst gebeuren, omdat de laschtemperatuur zoo hoog was, dat het aluminium kon rekristalliseeren. Wanneer de lasch werd gemaakt, nadat aan het aluminiumstaafje de dunne wand was aangebracht, vertoonde een D.S.-opname van het buisje vele reflecties van vrij groote kristallieten en geen ringen. Deze ringen wilden we echter hebben om geen verwarring te kunnen krijgen met de éénkristalreflecties van het vaste helium. De lasch moest gemaakt worden, omdat we geen andere, bij lage temperatuur lekvrije verbinding konden vinden tusschen aluminium en koper. Nadat was gecontroleerd, of de lasch bij lage temperatuur lekvrij was, werd in de aluminiumstaaf door het koperen buisje heen een gat van 2 mm geboord. Hierna werd op de draaibank een koperen pennetje zoo ver afgedraaid, dat het precies sluitend paste in het gat in het aluminium. Het aluminiumstuk werd nu op het zich in de bank bevindende pennetje geschoven en daarna kon het op de gewenschte plek afgedraaid worden tot een wanddikte van eenige honderdsten van een mm. Onder de druk van de beitel werden de grootere kristallieten weer zeer klein gemaakt.

De buisjes, waarmede gewerkt werd, hadden een wanddikte van ongeveer 0,04 mm. Veel dunner konden wij ze niet maken; boven-



dien zouden ze dan meestal ook niet sterk genoeg zijn om de druk van 40 atm. te verdragen. Wanneer de buisjes, bij kamertemperatuur proefgeperst, bestand waren tegen een druk van 20 atm., bleken ze bij lage temperatuur veel sterker te zijn en zeker 50 atm. druk te kunnen weerstaan. Het proefpersen geschiedde bij kamertemperatuur dan ook steeds tot slechts 20 atm.

Naderhand werd in de kamera nog een inrichting aangebracht om het mogelijk te maken de film onder de meting te verplaatsen en wel zoo, dat de filmhouder in de kamera om de as van de kamera kon worden gedraaid. Het oorspronkelijke plan was om met deze opstelling gedurende de eerste helft van de beschikbare belichtingstijd het kristal  $90^\circ$  te draaien en gedurende de tweede helft over dezelfde hoek terug te draaien en daarbij tegelijkertijd de film continu te verschuiven, zoodat evenals bij de structuurbepalingen, die in het eerste hoofdstuk werden besproken, een tijdregistratie ontstaat voor het verschijnen van de verschillende vlekjes. Dit programma hebben we tenslotte niet kunnen uitvoeren, omdat de belichtingstijd niet lang genoeg was te krijgen. We hebben toen volstaan met de opnamen zoo te maken, dat bij de eerste  $45^\circ$  draaien het spectrum op een bepaalde plaats van de film werd opgenomen en bij de tweede  $45^\circ$  draaien op een andere plaats, door de film intusschen ongeveer  $50^\circ$  te draaien. Het draaien van de film geschiedde door aan een staaldraad te trekken, welke buiten de cryostaat in een rubberslangetje loopt (lengte rubber-slang 40 cm), lang genoeg om de draad 4 cm op te trekken. Een spiraalveer onder aan de staaldraad bij *P* bevestigd, maakt het mogelijk de film weer op zijn oorspronkelijke plaats terug te brengen.

§ 3. *Eerste conclusies uit de opnamen.* De opnamen werden evenals die van vloeibaar helium gemaakt op Agfa (Sino) film-materiaal. Er werd maximaal gedraaid over een hoek van  $90^\circ$ . De druk boven het helium in het buisje bedroeg meestal 38 atm. Deze druk werd opzettelijk belangrijk hooger genomen dan nood-

zakelijk was, om, bij een kleine storing in de geleiding van de kous met vloeibaar helium, waardoor de temperatuur iets zou oplopen, het smelten van het kristal te voorkomen.

De temperatuur, waarbij de kristallen werden belicht, bedroeg  $1,45^{\circ}\text{K}$ . We merken nog op, dat het niet erg zeker is, dat de druk op het kristal werkelijk 38 atm. is en niet aanmerkelijk kleiner, aangezien door een mogelijk in de perscapillair opgetreden prop — tijdens de afkoeling — de druk in de binnenruimte lager kan zijn. Bij de experimenten van Keesom en Mejjuffrouw Keesom<sup>1)</sup> betreffende de dichtheid van het vaste helium is dit effect vaak waargenomen.

De drie opnamen, welke een behoorlijk aantal vlekjes vertoonen, zullen hier nader worden besproken. Van drie andere, welke slechts een of twee vlekjes bevatten, die zeer zwak zijn, hebben we alleen gebruik gemaakt om de vlakkenafstanden te bepalen. Er werden slechts reflecties waargenomen, passend bij twee D. S. ringen, die dicht bij elkaar liggen. De mogelijkheid bestaat echter ook, dat het drie zeer dicht bij elkaar liggende D. S. ringen zijn. Dit was moeilijk uit te maken, omdat bij het draaien van het kristal ten eerste het buisje een weinig speling had en iets kon afwijken uit de as van de kamera en ten tweede het kristalletje, dat reflecteert, niet heelemaal in het midden van het buisje behoef te zitten (diameter buisje 2 mm). We vonden voor het gemiddelde der beide ringen, waarop de reflecties voorkomen, de afstanden  $3,07 \text{ \AA}$  en  $2,75 \text{ \AA}$ . Er viel hierbij verder waar te nemen, dat de intensiteit van de vlekjes in het algemeen voor de grootste vlakkenafstand aanmerkelijk kleiner was dan voor de kleinste. Dit geldt echter niet voor alle vlekjes en de oorzaken daarvan bleken naderhand te zijn, dat ten eerste het draaimechanisme, vooral bij de eerste twee opnamen een nog al onregelmatige draaiing leverde, ten tweede, meestal een paar kristallen door de bundel werden

---

<sup>1)</sup> W. H. Keesom en Mejjuffrouw A. P. Keesom, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden N<sup>o</sup>. 240b.

TABEL XI.

Vlakkenafstanden in vast helium.							
gemeten vlakken- afstan- den	hexagonaal			intensi- teit	kubisch		
	indices	berekende vlakken- afstanden			indices	berekende vlakken- afstanden	
3,07	1 0 0	3,08	3,09	m.	1 1 1	3,07	3,10
	0 0 2	2,91	2,92				
2,75	1 0 1	2,72	2,73	s.	2 0 0	2,66 <sup>s</sup>	2,70
dicht- heid		0,207	0,205			0,175	0,170

getroffen en de oriëntatie van deze ten opzichte van de bundel, zoowel als de oriëntatie ten opzichte van elkaar van invloed is op de gereflecteerde intensiteit, en ten derde de dikte van het aluminiumbuisje niet zeer gelijkmatig was, zoodat ook hierdoor verschil in sterkte kon ontstaan.

Het is echter met deze beide gegevens al mogelijk met vrij groote zekerheid een structuur vast te stellen en wel tot een hexagonaal dichtste bolpakking te besluiten. Kubisch dichtste bolpakking zou ook twee dicht bij elkaar liggende vlakkenafstanden geven, t.w. 1 1 1 en 2 0 0, echter zou het verschil van deze vlakkenafstanden iets grooter moeten zijn dan het waargenomene en hoewel dit mogelijk is, moet dit toch zeer onwaarschijnlijk worden geacht. Voor het geval van kubisch dichtste pakking, zou bovendien de intensiteit van de grootste vlakkenafstand (1 1 1) de grootste moeten zijn, terwijl juist het omgekeerde is waargenomen. Tenslotte zou (zie tabel XI) de bij de kubische structuur berekende dichtheid veel kleiner zijn dan die bij de hexagonale structuur bij de gemeten vlakkenafstanden. Daar nu de dichtheid van de vloeistof in evenwicht met de vaste stof minimaal 0,175 is (helium II), bovendien uit het entropiediagram een tamelijk groote latente warmte moet



worden voorspeld en verder  $dp/dt$  klein is, mag men een vrij groot verschil in dichtheid verwachten. Bij hooge druk zijn dichtheidsverschillen gemeten van de orde van grootte van 10 %<sup>1)</sup>. Ook uit deze overweging, betreffende de dichtheid, volgt dat hexagonaal dichtste pakking veel waarschijnlijker is.

§ 4. *Nadere beschouwing van de diagrammen.* Er is nog een andere methode om de, door het in § 3 besprokene, waarschijnlijk geworden structuur aan de waarnemingen te toetsen en wel door de plaats van de waargenomen kristalreflecties nader te onderzoeken. We willen dit voor drie opnamen doen en daarbij gebruik maken van een projectiemethode, welke wordt beschreven in hoofdstuk I. De gnomonische projectie van de opname werd ontworpen op een vlak, dat loodrecht staat op de draaias van het belicht kristal en wel weer op een afstand van 2 cm ervan verwijderd. Men kan nu trachten uit deze projectie te komen tot de projectie op hetzelfde projectievlak van een hexagonale cel in bepaalde stand, door de projectiepunten (dus de snijpunten van normalen van reflecteerende vlakken met het projectievlak) ten opzichte van elkaar om de oorsprong der projectie (d.i. het snijpunt van de draaias met het projectievlak) te draaien, met dien verstande evenwel, dat de draaihoeken steeds blijven binnen die, welke het kristal gedurende den belichtingstijd heeft volbracht. Hieronder volgen de resultaten:

1. Opname 18 Juni 1937.

Bij deze opname werd  $3\frac{1}{2}$  uur belicht en daarbij werd het kristal met een vrij groote onregelmatigheid over een hoek van  $90^\circ$  gedraaid. De foto wordt gereproduceerd op de bijgaande plaat (opname I). Het kleine aantal reflecties en de groote intensiteit van deze wekken het vermoeden, dat zich één enkel groot kristal in het buisje heeft bevonden. Er zijn drie reflecties, behoorende bij vlak

---

<sup>1)</sup> W. H. Keesom en Mejuffrouw A. P. Keesom, Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden N°. 240b.





Eénkristal-foto's van vast helium.



Opname I. De plaats van de reflecties wordt in fig. 26a duidelijk aangegeven.



Opname II. Vergelijk deze foto met fig. 27a.

1 0 1 (genummerd 1, 2 en 3) en één, behoorende bij het vlak 1 0 0, (genummerd 4), welke duidelijk zwakker is. Fig. 26b geeft de gnomonische projectie, welke dus de drie voetpunten van de normalen van de reflecteerende vlakken bevat. Het bleek ons maar op één manier mogelijk hierbij een hexagonale cel te construeeren. Deze wordt in de figuur aangegeven met getrokken lijnen.  $\bar{4}$ ,  $a$  en  $b$  zijn de normalen van de netvlakken  $\{1\ 0\ 0\}$ ,  $c$  de normaal

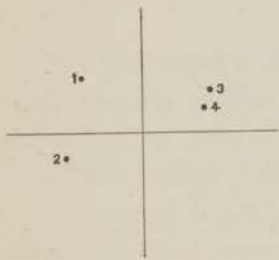


Fig. 26a.

Het diagram van opname I.

Bepaling van de kristalstructuur van vast helium.

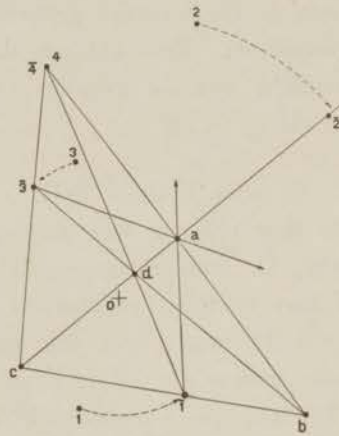


Fig. 26b.

De gnomonische projectie.

van het vlak  $0\ 0\ 2$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{1}$ ,  $d$  en  $\bar{2}$  die van de vlakken  $\{1\ 0\ 1\}$  (de twee andere zijn in de figuur niet aangegeven).

Thans gaan we na over welke hoeken de uit de opname bepaalde normalen gedraaid moeten worden (om de oorsprong  $O$ ) om tot de normalen van de hexagonale cel te komen (aangegeven met een streepje boven het nummer). We hebben de normaal  $\bar{4}$  op zijn plaats gelaten.  $\bar{3}$  en  $\bar{1}$  moeten respectievelijk  $20^\circ$  en  $53^\circ$  naar links worden gedraaid en  $\bar{2}$   $31^\circ$  naar rechts. De totale draaihoek bedraagt dus  $84^\circ$  en ligt derhalve binnen de draaihoek bij de opname.

We merken nog op, dat het mogelijk is, dat de reflectie van het vlak  $0\ 0\ 2$  ook nog werd waargenomen, want als  $1\ 33^\circ$  naar rechts werd gedraaid, komt men in  $e$ , en de foto nauwkeurig bekijkende schijnt het, dat het vlekje 1 inderdaad tweedeelig is, hetgeen echter niet met zekerheid is te zeggen. Verder zijn twee reflecties van de nu geteekende cel achterwege gebleven, die men bij de gegeven draaihoek wel had kunnen waarnemen, maar dit is niet veront-rustend, omdat, zooals reeds gezegd, niet regelmatig werd gedraaid en ook de reeds eerder genoemde oorzaken dit hebben kunnen be-werkstelligen. Een kubisch dichtste bolpakking kon met groote beslistheid met de gegeven vier reflecties niet worden overeen-gebracht.

## 2. Opname 3 Juni 1937.

Bij deze opname was de reeds besproken kous nog niet aange-bracht. De temperatuur werd toen laag genoeg gemaakt door het bad snel te laten verdampen (stoken), zoodat de belichtingstijd (1 uur 15 min.) kort was en het kristal slechts over  $30^\circ$  kon worden gedraaid. Op de plaat ziet men, dat deze opname (opna-me II) lang niet zoo duidelijk is als de opname I. De waargenomen vlekjes worden nog eens gereproduceerd in fig. 27a. Het is ge-makkelijk in te zien, dat tenminste twee kristallen moeten zijn belicht. Dat onder dezelfde omstandigheden als bij opname I de vlekjes minder intensief zijn geworden, is al direct een aanwijzing, dat de kristallen kleiner zijn dan bij genoemde opname. Het blijkt nu, dat bij de relatief meest intensieve reflecties (deze zijn 1, 2, 3 en 4) weer een hexagonale cel is te construeeren, zoodat de ver-onderstelling voor de hand ligt, dat het tweede kristal minder goed in de directe bundel röntgenstralen heeft gelegen. De hexagonale cel is in de projectie fig. 27b aangegeven. Alleen de normalen 4 en 2 moeten respectievelijk  $25^\circ$  en  $18^\circ$  naar rechts worden ge-draaid om te kunnen samenvallen met  $\bar{4}$  en  $\bar{2}$ .  $\bar{4}$ ,  $a$  en 3 behooren bij de vlakken  $\{1\ 0\ 0\}$ ,  $c$  bij vlak  $0\ 0\ 2$ , enz. Het blijkt, dat 6 ook nog bij dit kristal behoort. Bij de overblijvende, t.w. 8, 7 en 5,



die allen uiterst zwak zijn, is het niet moeilijk ook nog een tweede cel aan te geven (dit is hier niet uitgevoerd). Bovendien hebben deze drie vlekjes alle ongeveer dezelfde vorm (eigenaardig lang-gerekte vlekjes). Deze opname geeft door de toevallige ligging van het kristal, waarbij bij een kleine draaihoek een groot aantal vlakken kunnen reflecteeren, wel een scherpe bevestiging van de voorgestelde hexagonale elementaire cel.

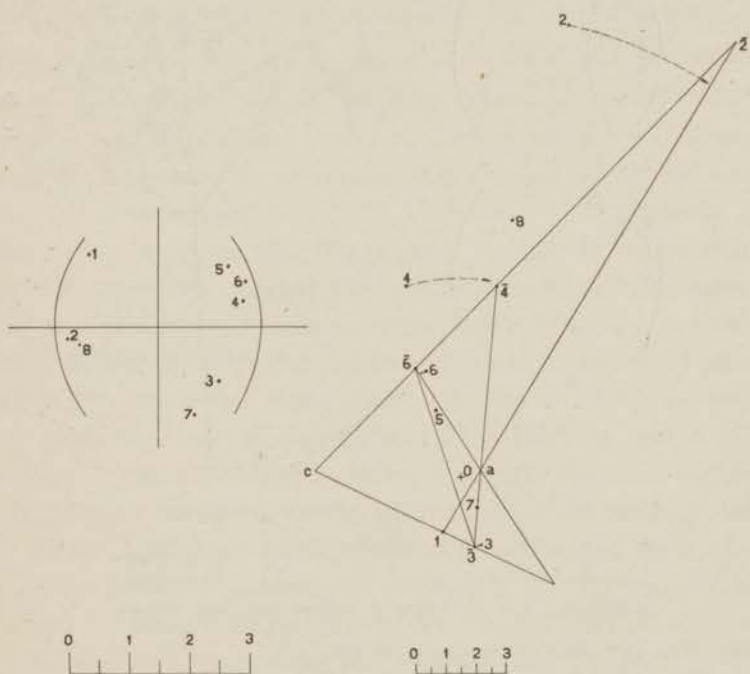


Fig. 27a.

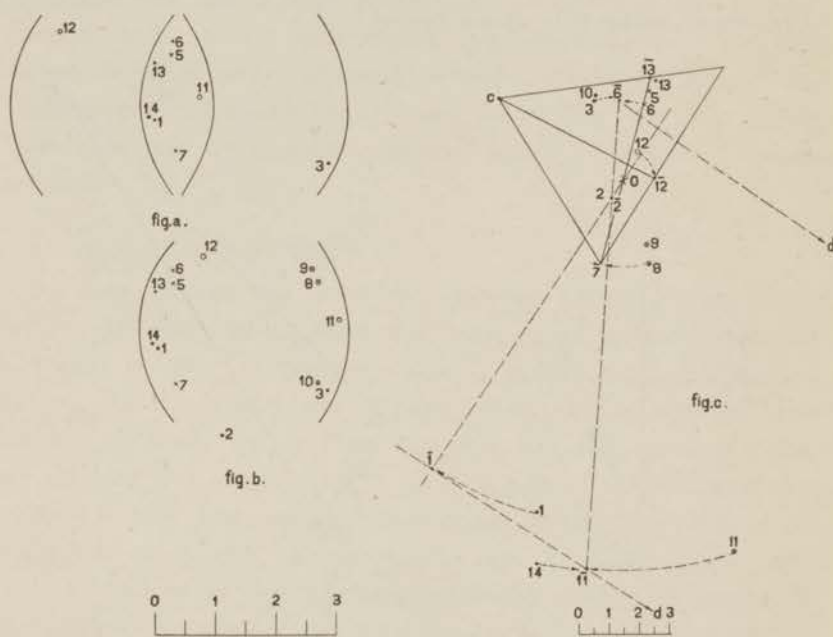
Fig. 27b.

Het diagram van opname II. De gnomonische projectie.  
Bepaling van de kristalstructuur van vast helium.

### 3. Opname 20 October 1937.

Tenslotte willen we nog een opname bespreken, waarbij eveneens twee kristallen bleken te zijn belicht, maar thans werd de verschuiving van de film na de eerste helft (na  $45^\circ$  draaien dus) toegepast. We geven hier een overgeteekend diagram weer (fig. 28a),

waarin we de reflecties op drie verschillende manieren hebben aangegeven. De stippen behooren bij de reflecties van de eerste helft van de opname, de ringetjes bij die van de tweede en de kruisjes bij die waarvan — door de toevallige ligging — het nog niet direct duidelijk is, bij welke van de twee ze behooren. Bijvoor-



Bepaling van de kristalstructuur van vast helium.

Fig. 28a. Het diagram van opname III.

Fig. 28b. De reflecties van diagram a teruggebracht op twee D. S. ringen.

Fig. 28c. De gnomonische projectie.

- Aangegeven met ● een reflectie verschenen gedurende de eerste helft van de opname,  
 " " ○ een reflectie van de tweede helft van de opname.  
 Wanneer er geen zekerheid bestaat:  
 " " × de plaats (in fig. 28b) waar men de reflectie zou vinden als deze gedurende de eerste helft van de opname is verschenen,  
 " " ⊕ de plaats, wanneer de reflectie gedurende de tweede helft is verschenen.

beeld, brengen we (zie fig. 28b) door verschuiving van de vlekjes van de tweede helft van de opname alle reflecties weer terug op twee D.S. ringen, dan weet men niet, of men 6 moet kiezen, die dan gedurende de eerste helft is verschenen of wel niet 6, maar 9 (gedurende de tweede helft opgetreden). Dezelfde moeilijkheid heeft men bij 7 en 10 en bij 5 en 8.

In de projectie zijn nu twee hexagonale cellen geprojecteerd, van de eene zijn de verbindingslijnen van de snijpunten van de normalen door getrokken lijnen aangegeven, van de tweede met gestreepte lijnen.  $\bar{2}$ ,  $\bar{1}$  en  $a$ , tevens  $\bar{7}$ ,  $\bar{12}$  en  $\bar{4}$  zijn de normalen van de vlakken  $\{1\ 0\ 0\}$  in de beide cellen,  $\bar{11}$  en  $\bar{6}$ , tevens  $\bar{13}$ , normalen van de vlakken  $\{1\ 0\ 1\}$ ,  $c$  en  $d$  (in het oneindige gelegen) de normalen van de vlakken  $0\ 0\ 2$ . Wat betreft het samenvallen na draaiïng om  $O$  van de normalen, in de projectie aangeduid met aangestreepte cijfers, met de uit de waarnemingen afgeleide normalen moeten wij de reflecties weer splitsen in reflecties, verschenen tijdens de eerste en in reflecties, verschenen tijdens de tweede helft der opname. Voor de eerste helft zijn de belangrijkste vereischte draaiïngs hoeken die voor 3 ( $18^\circ$ ) en voor 1 ( $18^\circ$ , beide naar rechts) en voor de tweede helft die voor 8 ( $32^\circ$ ), voor 11 ( $23^\circ$ ) en voor 12 ( $60^\circ$ , alle eveneens naar rechts). Deze laatstgenoemde vier normalen worden allen verder naar rechts gedraaid dan de eerste twee en vallen tevens alle vier binnen de vereischte  $45$  graden draaiïng, zoodat dus voldaan is aan de bekende voorwaarde. Merken we nu nog op, dat we van het paar 6—9, waaruit we één moesten kiezen, 6 hebben gebruikt, van het paar 7—10, 7 en van het paar 5—8, 8 en verder, dat b.v. 8 en 7 reflecties zijn van hetzelfde vlak, evenzoo 3 en 6 en 11 en 14, dan hopen wij voldoende duidelijk te hebben gemaakt, dat ook deze opname in buitengewoon goede overeenstemming is met de hexagonale structuur.

§ 5. *Beschouwing betreffende de hexagonale structuur.* Het feit, dat helium in een hexagonaal dichtste bolstapelings kristalliseert, wekt, bij vergelijking van helium met de andere edelgassen,

welke alle een kubisch dichtste pakking vertoonen, eenige verwondering. Daar het verschil in potentieele energie tusschen kubisch en hexagonaal dichtste pakking steeds uiterst gering is en bovendien de edelgasatomen, door hun geringe aantrekking onderling, weinig onderscheid zullen maken tusschen beide structuren (waarbij pas op grootere afstand, dan die tot de eerste burens, verschillen optreden), moet de verklaring voor de voorkeur van helium voor hexagonale structuur misschien niet gezocht worden in de richting van de laagste potentieele energie alleen.

Een verschil tusschen helium en de andere edelgassen, hetwelk ons allereerst opviel, was, dat het heliumatoom 2 s electronen bezit, terwijl de andere edelgasatomen steeds 6 buitenelectronen hebben. Het is opvallend, dat juist al die elementen van het periodiek systeem welke hexagonaal kristalliseeren, eveneens 2 s electronen vertoonen (Be, Mg, Ti, Zn, Cd enz.). Wij zijn echter geneigd, dit min of meer als een toevalligheid te beschouwen en wel om de volgende reden: Het schijnt, dat aanwijzingen voor een verklaring van het verband tusschen de hexagonale structuur en de aanwezigheid van 2 s electronen bij deze geleiders, te vinden zijn in een beschouwing van het volume van de Brillouin-zône in de hexagonale structuur in vergelijking tot andere structuren<sup>1)</sup>. Voor helium nu zal het moeilijk zijn deze beschouwing ook toe te passen.

Een belangrijke eigenschap van helium, in vergelijking met de andere edelgassen, is vervolgens, dat het heliumatoom een buitengewoon groote nulpuntsbeweging in het kristalrooster moet hebben. Ofschoon er geen verschil van volume bestaat, voor de ruimte, waarin een atoom zich beweegt, tusschen kubisch- en hexagonaal dichtste pakking, lijkt ons toch de vorm van deze bewegingsruimte bij een hexagonale stapeling iets gunstiger voor een lage nulpuntsenergie dan bij kubische pakking, zoodat we geneigd zijn de voor-

---

<sup>1)</sup> N. F. Mott en H. Jones, *The theory of the Properties of metals and alloys*. Uitgever Clarendon Press, Oxford, 1936.

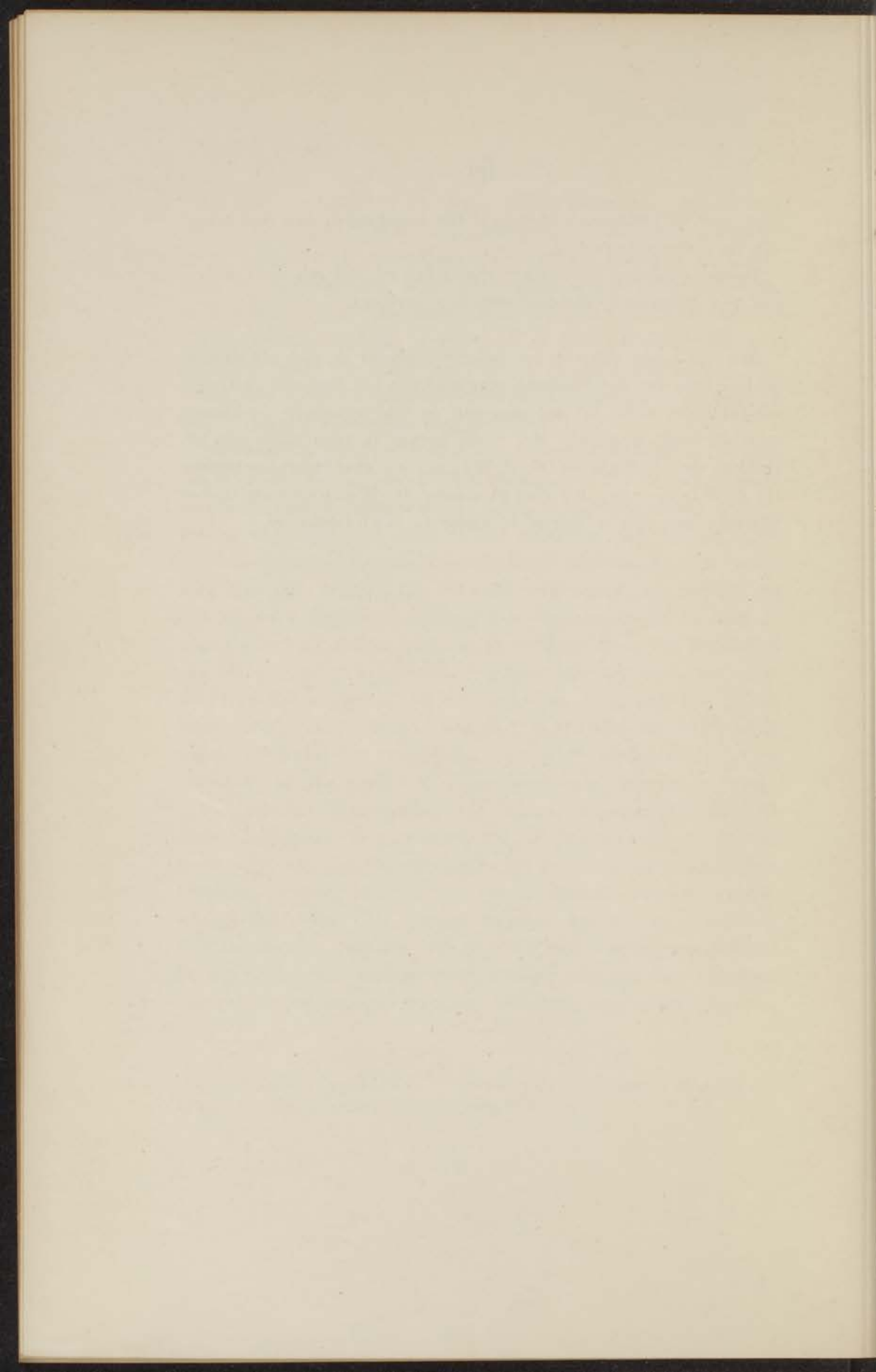


keur voor de hexagonale structuur toe te schrijven aan de invloed van de nulpuntsbeweging.

Tenslotte merken wij in dit verband nog op, dat ook vaste waterstof een hexagonale dichtste stapeling vertoont.

Aan het einde van dit proefschrift vermeld ik met erkentelijkheid de hulp van het technisch personeel van het Kamerlingh Onnes laboratorium, welke het oplossen van de vele technische problemen mogelijk heeft gemaakt. Met name betuig ik mijn dank aan de Heeren: den bedrijfschef G. J. Flim, den chef-instrumentmaker H. J. Wismeier, den chef-glasblazer H. Kuipers en in het bijzonder aan den technicus 1e klasse L. Neuteboom.

---



STELLINGEN

STILLWATER



# STELLINGEN

---

## I.

Uit het onderzoek van Mooy betreffende de structuur van vast methaan kan niet worden besloten, dat de methaanmoleculen in het rooster niet roteeren.

Zie: M. en B. Ruhemann, *Low Temperature Physics*, Cambridge University Press 1937, blz. 127, en H. H. Mooy, Proefschrift 1931.

## II.

Voor het identificeeren van Weissenberg-diagrammen kan men met voordeel gebruik maken van een gnomonische projectie.

Zie: hoofdstuk I A van dit proefschrift.

## III.

De volumina van kwikmenisci in een glazen buis ( $V$  in  $\text{mm}^3$ ) als functie van de doorsnede van de buis ( $d$  in  $\text{mm}$ ) en de pijl van de meniscus ( $h$  in  $\text{mm}$ ) kunnen worden voorgesteld door de formule:

$$\frac{V}{d^2 h} = 0.367 + 0.020 h^{\frac{3}{2}} + 0.0078 d.$$

Zie: W. H. Keesom, Mej. H. van der Horst en K. W. Taconis, *Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden No. 248a*.

## IV.

Het bewijs betreffende het verband tusschen de beide integraalvoorstellingen van de functie van H a n k e l, gegeven in Methoden der mathematischen Physik I (1930), blz. 416, door R. C o u r a n t en D. H i l b e r t, is onvolledig.

## V.

De door F. L o n d o n voorgestelde structuur voor helium II, n.l. een statistisch ongeordende verdeling van  $N$ -atomen over  $2N$  roosterpunten van een vlakkegecentreerd kubisch rooster, is in strijd met het waargenomen röntgendiffractie-beeld.

Zie: Nature, London 141, 643, 1938.

## VI.

De door F. L o n d o n voorgestelde structuur voor helium II zal een nulpuntsenergie vertoonen welke belangrijk grooter is dan die van de  $T_d^2$  structuur.

Zie: Nature, London 141, 643, 1938.

## VII.

De bezwaren van F. L o n d o n tegen het  $T_d^2$  rooster, wat betreft de stabiliteit ervan, zijn niet voldoende gegrond.

Zie: Nature, London 141, 643, 1938.

## VIII.

In een verklaring van de groote warmtegeleiding van helium II, als die van T i s z a, zou alsnog rekening moeten worden gehouden met de verstrooiing die de daarin optredende aangeslagen atomen bij hun beweging ondergaan.

Zie: Nature, London, 141, 913, 1938.

## IX.

Uit de metingen van Keesom en Mej. A. P. Keesom betreffende de soortelijke warmte van vast helium, kan worden besloten, dat de warmtegeleiding van vast helium niet zeer groot is.

Zie: Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden No. 240b.

## X.

Het verband  $D = \log \frac{1}{1 - a(1 - r)}$ , dat Murray-Davies leggen tusschen de dichtheid en de structuur van een rasterbeeld, is onjuist. Men moet hiervoor zetten:

$$D = \log \frac{1}{1 - a \left(1 - \frac{r}{w}\right)}$$

$a$  = gedeelte van de eenheid van oppervlakte, dat bedrukt is,

$r$  = reflectie van het drukmiddel,

$w$  = „ „ „ bedrukte materiaal.

Zie: A. Murray, J. Franklin Inst. 221, 721, 1936.

## XI.

Ten behoeve van een eerlijke toekenning van wereldrecords voor verschillende takken van atletiek (speerwerpen, verspringen enz.) kan men een eenvoudig voorschrift geven, betreffende de wijze waarop men moet corrigeeren voor het verschil in zwaartekracht op verschillende plaatsen van de aarde.

