



De structuurtypen van loodbromide en loodfluobromide en het structuurschema der dihalogeniden

<https://hdl.handle.net/1874/308922>

g. 192, 1932.

DE STRUCTUURTYPEN VAN
LOODBROMIDE EN
LOODFLUOBROMIDE
EN HET STRUCTUURSCHEMA
DER DIHALOGENIDEN

DOOR

Diss.
Utrecht
1932

DE STRUCTUURTYPEN VAN LOODBROMIDE
EN LOODFLUOBROMIDE
EN HET STRUCTUURSCHEMA DER DIHALOGENIDEN

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT



3874 5794

DE STRUCTUURTYPEN VAN LOODBROMIDE EN LOODFLUOBROMIDE EN HET STRUCTUURSCHEMA DER DIHALOGENIDEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN
DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT OP
GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS DR.
C. G. N. DE VOOYS HOOGLEERAAR IN DE FA-
CULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 19
DECEMBER 1932 DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

WILLEM NIEUWENKAMP

GEBOREN TE LUNTEREN

1932

D. B. CENTEN'S UITGEVERSMAATSCHAPPIJ

AMSTERDAM

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN
Dr. G. WILBRINK

Bij het beëindigen van mijn academische studiën voel ik mij gedrongen uiting te geven aan mijn oprechte gevoelens jegens allen die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

In de eerste plaats gaan mijn gedachten naar U, Hooggeleerde Rutten. Hooggeachte promotor onder Uw leiding ben ik mijn studie begonnen; het is mij een eer en een voorrecht ze nu, na eenige jaren kristallografische arbeidzaamheid te Amsterdam, weer bij U te kunnen besluiten.

Hooggeleerde Wolff, met erkentelijkheid denk ik terug aan de leiding die Gij aan mijn wiskundige studiën gegeven hebt.

Hooggeleerde Ornstein het semester waarin ik onder Uw leiding in het fysisch laboratorium heb mogen werken is mij in dankbare herinnering. Op Uw colleges heb ik veel genoten.

Hooggeleerde Brouwer, Uw helder inzicht en doorwrochte kennis hebben op mij een diepen indruk gemaakt. Voor het vele dat ik van U heb mogen leeren dank ik U ten zeerste.

Hooggeleerde Smits, de gastvrijheid die ik in Uw laboratorium te Amsterdam mocht ondervinden wil ik hier met waardeering gedenken.

In bijzondere mate geldt mijn dank U, Zeergeleerde Bijvoet: Gij hebt mij ingeleid in de röntgenanalyse der kristallen, onder Uw directe leiding is dit proefschrift tot stand gekomen, nooit heb ik mij tevergeefs tot U om hulp of raad gewend.

Rest mij nog mijn dank uit te spreken aan den amanuensis A. Kreuger, voor wiens hulpvaardigheid, noch vaardigheid ooit iets te veel was, en aan den chef-instrumentmaker Pater wiens groote kundigheid mij meermalen te stade kwam.

INLEIDING

Dit onderzoek is een deel van een reeks structuurbepalingen die in het kristallografisch laboratorium te Amsterdam worden uitgevoerd. Het doel dat hierbij voor oogen staat is in de eerste plaats een meer gedetailleerd inzicht in de vorming van bepaalde structuurtypen krachtens de, door V. M. Goldschmidt geformuleerde, hoofdwet der kristallografie: „Der Kristallbau eines Stoffes ist bedingt durch Mengenverhältnis, Grössenverhältnis und Polarisations-eigenschaften seiner Bausteine. Als Kristallbausteine sind Atome, Ionen und Atomgruppen zu bezeichnen.”

Hoofdwet der
Kristalloe-
mie

Onze onderzoekingen betreffen voornamelijk kristallen die in deze opvatting als stapeling van geladen bollen gedacht worden (ionenroosters). De voorbeelden waaraan wij bestudeeren hoe grootteverhouding en polariseerbaarheid de structuur bepalen zijn de groep der verbindingen AX_2 , waarin A een tweewaardig kation en X een halogeen of een OH-ion is.

Deze verbindingen zijn samengevat in het schema op pag. 2, dat in een dergelijken vorm het eerst door Goldschmidt gegeven is. De kationen zijn hierin gerangschikt volgens hun grootte, de anionen volgens hun polariseerbaarheid, welke voor de halogenen sterk met de straal toeneemt. De polariseerbaarheid der positieve ionen is zoo klein, dat ze geen invloed op de structuur uitoefent — behalve bij de meest polariseerbare, als Pb^{++} , waarop wij later uitvoerig terugkomen.

Schema der
verbindingen
 AX_2

TABEL 1

Structuurschema der halogeniden en hydroxyden van bivalente kationen

		<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>Br</i>	<i>J</i>	<i>OH</i>
	straal	1,33	1,81	1,96	2,2	1,4
<i>Ni(NH₃)₆</i>	2,6	—	CaF ₂	CaF ₂	CaF ₂	—
<i>Ba</i>	1,35	CaF ₂	—	—	—	—
<i>Pb</i>	1,24	CaF ₂	PbBr ₂	PbBr ₂	PbBr ₂	CdJ ₂
<i>Sr</i>	1,17	CaF ₂	CaF ₂	—	—	—
<i>Ca</i>	1,03	CaF ₂	TiO ₂	—	—	CdJ ₂
<i>Cd</i>	1,00	CaF ₂	CdCl ₂	CdCl ₂	CdJ ₂	CdJ ₂
<i>Mn</i>	0,80	TiO ₂	CdCl ₂	CdJ ₂	CdJ ₂	CdJ ₂
<i>Fe</i>	0,78	TiO ₂	CdCl ₂	CdJ ₂	CdJ ₂	CdJ ₂
<i>Zn</i>	0,75	TiO ₂	CdCl ₂	—	CdJ ₂	rhombisch
<i>Co</i>	0,72	TiO ₂	CdCl ₂	CdJ ₂	CdJ ₂	CdJ ₂
<i>Ni</i>	0,70	TiO ₂	CdCl ₂	—	—	CdJ ₂
<i>Mg</i>	0,67	TiO ₂	CdCl ₂	CdJ ₂	—	CdJ ₂
<i>Hg</i>	0,6	—	molekulaal structuur	HgBr ₂	HgJ ₂	—
					HgBr ₂	
<i>Be</i>	0,3	SiO ₂	—	—	—	—

Ondeformeer-
bare ionen.
Omrings-
structuur

Beschouwen we nu eerst de verbindingen der kationen met het eveneens weinig deformeerbare fluor-ion, dan komt alleen de invloed van de straalverhouding tot uiting: we vinden geheel links in het schema de regelmatige omringings-structuren. Elk ion omringt zich met zooveel mogelijk tegengesteld geladen ionen, en de straalverhouding bepaalt het aantal ionen, dat om een kation plaats kan vinden (het

coördinatiegetal): Om de grootste kationen vindt men 8 fluorionen — Fluorietstructuur — om de kleinere slechts 6 — Rutielstructuur — om het kleinste, Be, 4 — Cristobalietstructuur. In deze fluoriet- en rutiel-structuren is de potentieele energie een minimum, doordat tusschen een maximum aantal tegengesteld geladen ionen de afstand zoo klein mogelijk — en dan tevens die tusschen gelijkgeladen ionen zoo groot mogelijk — is. De regelmatige omringing die hieruit resulteert, geeft in de roosterpunten een veldsterkte nul (of klein), in tegenstelling met wat wij in de structuren der overige halogeniden aantreffen.

De grootere polariseerbaarheid der Cl-, Br-, en J-ionen geeft de mogelijkheid de energie te verminderen door hun deformatie in een sterk electrisch veld. Dit komt ter plaatse van het anion tot stand, wanneer het zich aan de eene kant aansluit aan positieve, aan de andere kant aan negatieve ionen. Daar de kationen zich regelmatig blijven omringen ontstaat een lagenstructuur, waarin lagen $X-A-X-X-A-X\dots$ elkaar opvolgen.

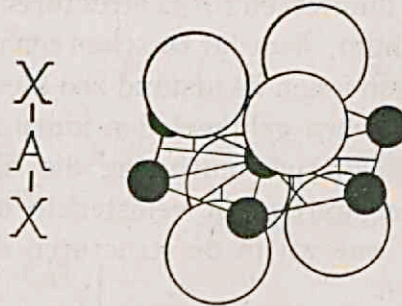
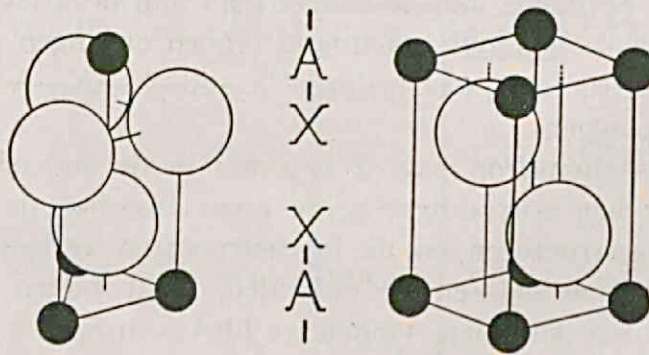
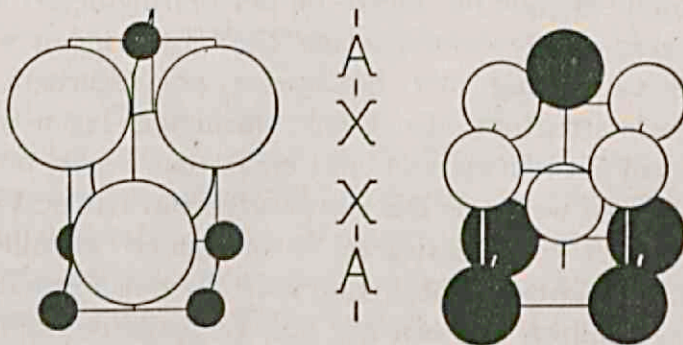
Polarisatie
Lagenstruc-
tuur

In het schema op pag. 2 zien we, in de onderste helft, waar het het eenvoudigst is, de grens tusschen de zuivere omringingsstructuren en de lagenstructuren verlopen tusschen de fluoriden en de chloriden. Naar boven gaande, naar grootere kationen, vinden we bij Ca en Sr ook voor de chloriden een omringingsstructuur, wat zeer verklaarbaar is: door hun grootere afstand tot de anionen polariseeren zij deze minder zoodat eerst een grootere polariseerbaarheid het verschil kan compenseeren, dat bestaat tusschen de coulombsche energie der lagen- en der omringingsstructuren. Bij het zeer groote complexe ion $Ni(NH_3)_6$ vinden we zelfs voor de verbinding met het meest polariseerbare J'-ion nog fluorietstructuur. De grens omringings-lagenstructuur loopt dus in het schema van links onder naar rechts boven.

Grens dezer
Structuren

Beschouwen we nu de lagenstructuren wat nader. Voor het geval dat het coördinatiegetal 6 is, vinden we alle ionen gerangschikt in hexagonale vlakken. In elk vlak liggen de ionen op de hoekpunten van een net van gelijkzijdige driehoeken, terwijl in de kuiltes tusschen die ionen de ionen van het opvolgend vlak liggen. De superpositie der vlakken in een

Lagenstruc-
tuur bij coör-
dinatiegetal 6

FIG. 1. Lagenstructuren der Verbindungen AX_2 .a. Hexagonale laag X-A-X der $CdCl_2$ en CdJ_2 -structuurAaneenvoeging der lagen X-A-X
b in de $CdCl_2$ -structuur. c. in de CdJ_2 -structuur.d. HgJ_2 -structuur
Coördinatiegetal 4.e. Hypothetische lagenstructuur
met coördinatiegetal 8

laag $X-A-X$ is als in fig. 1a wordt aangegeven: tengevolge van hun coulombsche afstooting liggen de anionen niet tegenover de zwaartepunten der zelfde driehoeken, doch afwisselend.

Op deze wijze gebouwde lagen $X-A-X$ vinden we nu verder op twee manieren op elkaar gestapeld. In de structuur van het $CdCl_2$ -type liggen de aansluitende anionen van een tweede laag recht boven de kationen van de eerste — fig. 1b — en dies liggen de kationen van die twee lagen afwisselend. In de CdJ_2 -structuur liggen de kationen recht boven elkaar — fig. 1c.

De typen van $CdCl_2$ en CdJ_2

Om het optreden dezer beide structuurtypen te kunnen verklaren vergelijken wij hunne energie. Afwisseling der gelijkgeladen ionen, en tegenoverstelling van die met ongelijknamige lading, zooals we in de $CdCl_2$ -structuur vinden, komt overeen met gehoorgeven aan de coulombsche afstooting en aantrekking, zoodat dus de $CdCl_2$ -structuur wat de coulombsche energie betreft gunstiger is dan die van CdJ_2 . Wat de polarisatie betreft vinden we de verhoudingen omgekeerd. In de $CdCl_2$ -structuur werkt het recht boven een anion gelegen positieve ion de polarisatie, veroorzaakt door de onderliggende positieve laag, sterker tegen dan in de CdJ_2 -structuur het geval kan zijn, waar recht boven het anion een leeg plaats in de kationlaag ligt ¹⁾.

Energie dezer structuren

In overeenstemming hiermee vinden we in het schema bij de hexagonale lagenstructuren het CdJ_2 -type bij de sterk polariseerbare J- en OH-ionen, en het $CdCl_2$ -type bij het zwakker polariseerbare Cl. Voor het tussenliggende Br vinden we met de kleinere — sterk polariseerende — anionen het CdJ_2 -type, met het grootere Cd-ion echter de $CdCl_2$ -structuur. Hier zien we dus weer de grens tusschen twee structuren met toenemende kationgrootte verspringen ten gunste van dat type, waarin de polarisatie een geringere rol speelt.

en hun plaats in het schema

¹⁾ Berekening leert, in de veronderstelling dat de kationen de stapeling der anionen niet merkbaar verstoren:

Structuurtype	TiO_2	$CdCl_2$	CdJ_2
Madelungsche constante	4,81	4,3689	4,3648
veldsterkte t. p. v. anion	0	3,1553	$3,1606 \frac{e}{a^2}$

Kleine kationen

Is op deze wijze voor een groot gebied van verbindingen te verklaren waarom ze hun verschillende structuurtypen vertoonen, zoo kan dit nog lang niet voor het geheele schema gezegd worden.

Lagenstructuur met coördinatiegetal 4

Wat de kleinste kationen betreft, van het Be is alleen maar het fluoride röntgenografisch onderzocht. Van het Hg^{++} -ion vertoont de roode modificatie van het jodide een eenvoudige structuur¹⁾. De straalverhouding²⁾ heeft een omringing met vier ten gevolge waardoor de lagenstructuur hier tetragonaal is. In fig. 1d is te zien hoe de kationen hier in de verschillende lagen afwisselende plaatsen bezetten analoog als in de $CdCl_2$ -structuur; de onder en boven een J-ion liggende kationen vertoonen ten opzichte van dit ion een dergelijke rangschikking als in het CdJ_2 . We vinden in deze tetragonale structuur dus de gunstige rangschikking en wat coulombsche energie, en wat polarisatie betreft; in de hexagonale structuren was geometrisch slechts of het een of het ander mogelijk.

Ingewikkelde structuren

Verder vertoonen het gele jodide en het bromide³⁾ een samengestelde lagenstructuur, waarin één halogeen de voor polarisatie gunstige positie inneemt — zooals het J' in CdJ_2 — het andere daarentegen een kation recht boven zich heeft — als het Cl' in $CdCl_2$. Bovendien vindt men hier molecuulvorming. Deze molecuulvorming komt in de structuur van $HgCl_2$ nog duidelijker tot uiting, terwijl de lagenstructuur daar verdwenen is.

Groote kationen

Bekijken we nu in ons schema het bovenste deel, aan welks completeering deze dissertatie meewerkt. Ook hier vinden we ingewikkelde structuren, terwijl een groot aantal verbindingen nog niet onderzocht zijn.

De grootte der kationen maakt hier een coördinatiegetal 8 mogelijk. Het zuivere coördinatie-type is hier het bekende

¹⁾ Claassen Diss. Amsterdam 1926.

²⁾ Het Hg^{++} vertoont in de halogeniden een veel kleinere straal ($\pm 0,6 \text{ \AA}$) dan b.v. in de regelmatige perowskietstructuur ($CsHgCl_3$) waar het ongeveer de grootte van het Cd^{++} heeft, welke grootte straal ook volgens de atoombouw te verwachten is. Een nader onderzoek, waarbij ook HgF_2 onderzocht zal worden, is hierover aan den gang.

³⁾ H. J. Verweel, Diss. Amsterdam 1931.

fluoriettype, dat we links in het schema aantreffen. Naar rechts gaande, naar grootere polariseerbaarheid der anionen verwachten we de overgang in een lagenstructuur. De grens zal hier, bij de acht-coördinatie, veel verder naar rechts moeten liggen, dan de overeenkomstige bij de omringing met zes, bij de overgang van het TiO_2 in het CdCl_2 -type. Twee oorzaken doen n.l. bij de groote kationen de deformeerende veldsterkte — en daarmee het voordeel der lagenstructuur — slechts gering zijn: 1°. De groote kation-anionafstand, welker invloed wij boven reeds twee maal constateerden, 2°. de omstandigheid dat bij omringing met acht wel geen andere rangschikking verwacht kan worden ¹⁾, dan eene — zie fig. 1e — waarin recht boven het anion een kation de polarisatie tegenwerkt: het analogon van de weinig gunstige polarisatie van het CdCl_2 -type. Deze geringe polariseerende veldsterkte vereischt een groote polariseerbaarheid van het anion om het optreden der lagenstructuur mogelijk te maken. We zouden deze dus bij jodiden kunnen verwachten, en wel bij het jodide van barium, daar de andere kationen te klein zijn, om bij het groote J' -ion de omringing met 8 mogelijk te maken; het naastkleinere Pb^{++} heeft nog omringing met 6, en vertoont de CdJ_2 -structuur. Bovendien kan de omringing met 8 verwacht worden bij de hydroxyden. Hunne structuur, en die van BaJ_2 zijn nog niet vastgesteld; een voorloopig onderzoek van $\text{Ba}(\text{OH})_2$ heeft echter al wel aangetoond, dat het niet de eenvoudige tetragonale structuur van fig. 1e heeft.

Te verwachten
lagenstructuur
met coördina-
tie getal 8

Hiaten in het
schema

Ook de overige verbindingen uit het bovenste deel van het schema — behalve de fluoriden en het SrCl_2 , die het CaF_2 -type vertoonen — zijn nog onbekend. Daar de lagenstructuur pas ver rechts in het schema kan optreden, zouden we bij de grootere kationen de CaF_2 -structuur, tenminste voor de chloriden, verwachten. Gaan we in de rij der chloriden van kleinere naar grootere kationen, en zien we op geheel verklaarbare wijze de lagenstructuur overgaan, eerst in de rutielstruc-

¹⁾ Hier is slechts één opvolging der quadratische vlakken mogelijk, in tegenstelling met de twee verschillende superposities van de hexagonale vlakken; hier worden alle, daar slechts de helft der kuultjes door de ionen van het opvolgend vlak bezet.

tuur (terugtrekken der polarisatie), daarna in de fluorietstructuur (toenemen van het coördinatiegetal), dan verwachten we evenmin het optreden van een andere structuur dan die van fluoriet. De kristallen van PbCl_2 en van het isomorphe PbBr_2 zijn echter van rhombische symmetrie. De vraag naar de oorzaak van deze onverwachte onregelmatigheid heeft ten grondslag gelegen aan de opgave hun kristalstructuur te bepalen.

PbBr_2 -structuur

In de structuur van PbBr_2 werd een nieuw type gevonden, dat in het laatste hoofdstuk nader besproken zal worden. Na een eerste ruwe bepaling der atoomliggingen bleek dat om het kation — dat we tot nu toe steeds regelmatig omringd zagen — de anionen zich zoo groepeeren, dat een aanmerkelijke veldsterkte daar ter plaatse niet uitgesloten was. Dit en de beschouwing van de structuur van eenige, naast het PbBr_2 bepaalde, gemengde halogeniden, deed ons vermoeden dat de voor een kation buitengemeen groote polariseerbaarheid van het lood voor de verklaring van dit structuurtype van belang kon zijn. Om de veldsterkte ter plaatse van het lood te kunnen beoordeelen moest de atoomligging zeer nauwkeurig vastgelegd worden, waartoe de zes kristallografisch onbepaalde atoomparameters, welke de PbBr_2 -structuur bevat, ingeperkt zijn binnen zoo nauw mogelijke grenzen. De hiertoe benoodigde zorgvuldige bepaling en verwerking van een zoo groot mogelijk aantal intensiteiten wordt in de volgende hoofdstukken beschreven. Daarna volgt in het laatste hoofdstuk de discussie der PbBr_2 -structuur en haar verband in het schema der verbindingen AX_2 .

II. OPMERKINGEN BIJ DE GEBRUIKTE METHODEN VAN ONDERZOEK

De Röntgenanalyse van een eenvoudige stof volgt, zooals bekend, het volgende schema: Uit de diffractierichtingen worden de cel-afmetingen bepaald. Het aantal moleculen dat deze cel bevat volgt dan uit het specifiek gewicht. Op grond van de symmetrie en de stelselmatige uitdoovingen wordt vervolgens de ruimtgroep uitgezocht. De hierin mogelijke atoomliggingen worden getoetst aan de diffractie-intensiteiten, waarbij alle combinaties doorlopen worden van de waarden die de kristallografisch onbepaalde parameters kunnen aannemen. Dit wordt bij een grooter aantal dezer parameters zeer tijdroovend.

Röntgenana-
lyse zonder en
met geometri-
sche overwe-
gingen

Stijgt dit aantal voor één coördinaatrichting boven een drietal, zooals bij vele ingewikkelde structuren, dan wordt bedoelde schifting ondoenlijk, en worden ruimtelijke overwegingen te hulp geroepen voor het plaatsen der atomen in de cel. Dit heeft zijn nadeelen: 1e De eenduidigheid van de structuur wordt hoogstens nagegaan voor zoover aan de ingevoerde ruimtelijke onderstellingen (atoomstralen) is voldaan. 2e In de gevonden structuur blijft grooter speling in de parameterwaarden dan bij, over het beschouwde gebied doorgevoerde, discussie der intensiteiten.

Bij het PbBr_2 en PbCl_2 kon, na bepaling der celgrootte en stelselmatige uitdoovingen — welke laatste tot de ruimtgroep V_h^{16} voeren — reeds alleen uit ruimtelijke overwegingen met vrij groote benadering de ligging der halogenen worden aangegeven, welke zich tot één mogelijkheid beperkte. Daarna bleek er voor het Pb-ion ook slechts één plaats te midden der halogeën-bollen open te blijven. Dit wordt op pag. 26 nader beschreven (fig. 5).

Gang bij PbCl_2
en PbBr_2

Konden zoo met gebruikmaking van de bekende ion-stralen

de atoomliggingen in de cel ondubbelzinnig worden aangegeven, toch is de structuurbepaling uit de diffractie-intensiteiten geheel onafhankelijk hiervan doorgevoerd om beide zoo juist genoemde nadeelen te ontgaan: 1e Vastgesteld is dat de gevonden structuur werkelijk de eenige is die met de intensiteiten in overeenstemming is. 2e Zoover mogelijke preciseering der parameterwaarden in dit gebied leerde, dat de omringing van het lood-ion in werkelijkheid op vrij aanzienlijke en onverwachte wijze afwijkt van wat met een regelmatige ruimtelijke pakking overeenkomt (fig. 10).

Was dus de intensiteitsbeschouwing voor het vaststellen dezer interessante afwijking noodzakelijk, om nog grootere uit te kunnen sluiten moest vast staan, dat behalve de gevonden structuur geen andere mogelijk is.

Gang bij PbFCl
en PbFBr

Bij het PbFCl kon na bepaling van de celgrootte de plaats van het lood, dat in verstrooiend vermogen ver overheerscht, direct uit de intensiteiten afgeleid worden. Voor de plaatsing der overige atomen moesten ruimtelijke beschouwingen te hulp worden genomen. Een opvallende overeenkomst met PbF_2 — fig. 4 — leidt tot de plaatsing der F-ionen.

Hierna is er voor het Cl-ion niet veel speling meer. Een samenwerking van ruimtelijke en intensiteitsgegevens leidt tot het doel: *Uit de intensiteiten is af te leiden dat het Cl en het Pb in de c-richting op één lijn liggen; uit de grootte van het Cl'- en het Pb⁺⁺-ion volgt hun ongeveer afstand; deze kan dan uit de intensiteiten gepreciseerd worden.*

Het leek wel gewenscht de plaats van het chloor onafhankelijk van de plaatsing van het fluor te verifiëren. Daartoe werd gepoogd het Cl door het ongeveer evengroote, doch sterker verstrooiende Br-ion te vervangen. De overeenkomst der ion-stralen deed een met het PbFCl isomorphe verbinding PbFBr verwachten. Het bleek ons dat deze werkelijk op geheel analoge wijze te bereiden viel; dat zij isomorph was toonde het poederdiagram ten duidelijkste. Toen we aldus het eene halogeen „verzwaard” hadden kon zijn ligging, onder uitsluiting van alle andere, zuiver röntgenografisch vastgesteld worden.

Deze ligging was geheel dezelfde als die waartoe de gedeeltelijk geometrische analyse van het PbFCl had gevoerd. Voor de F-ionen bleef in het PbFBr daarna slechts de plaats

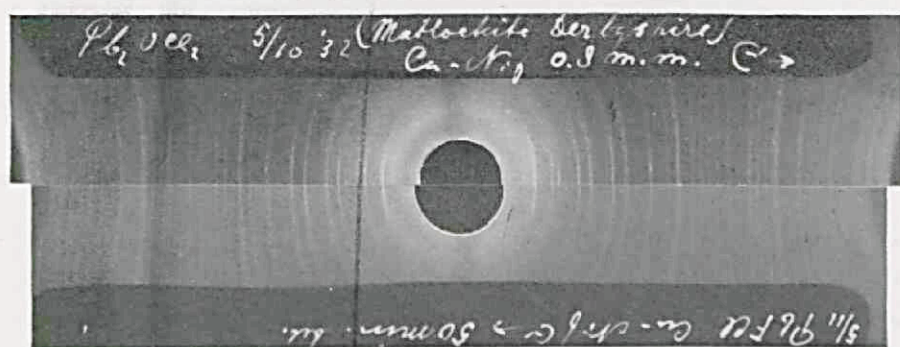


FIG. 2. Poederdiagram van Matlockiet (boven) en chemisch bereid PbFCl (onder).

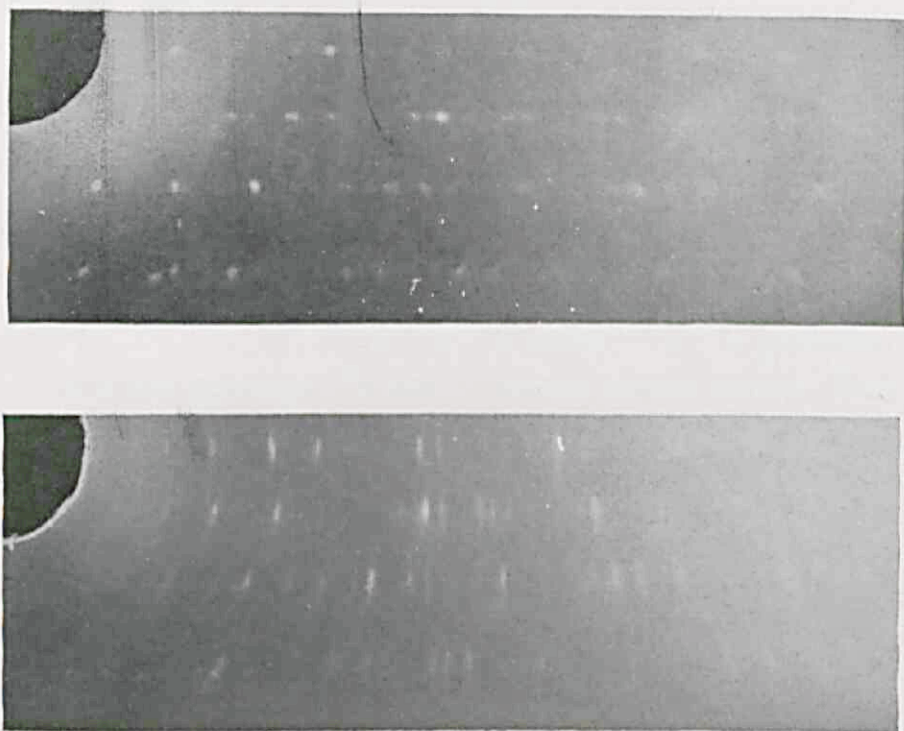


FIG. 3. Draaidiagram om [001], van een hoekig kristal (boven) en van een tot een cilinder afgedraaid kristal (onder). De groote intensiteitsverschillen zijn veroorzaakt door de onregelmatige absorptie in het hoekige kristal.

over, die dezen ionen in het PbFCl — uit analogie met de PbF_2 -structuur — van den beginne af was toegekend.

Een directe plaatsing der F-ionen uit de intensiteiten is niet mogelijk. Daartoe verstrooit het lichte F-ion in vergelijking met het lood veel te weinig.

Met het doel naast deze gemengde halogeniden ook oxy-
halogeniden te onderzoeken, hebben we van Matlockiet, (volgens de mineralogische litteratuur Pb_2OCl_2) een poederdiagram opgenomen. Dit bleek identiek met het diagram van PbFCl (fig. 2). Wij achtten hiervoor de verklaring niet onwaarschijnlijk, dat één O-isomorph twee F zou vervangen, wat in het structuurmodel zeer wel mogelijk is. De algeheele overeenstemming der intensiteiten is hiermee niet in tegenspraak; opvallend was echter dat ook de celafmetingen niet de minste verandering ondergaan.

De kwestie vond haar onverwachte oplossing in een chemische analyse: Matlockiet heeft — blijkens een fluor-bepaling — de samenstelling PbFCl .

Bij onze onderzoeken is gebruik gemaakt van intensiteitsmetingen volgens de methode van Bragg, van Debye-Scherrer opnamen en van draaikristalopnamen.

Voldoend groote kristallen voor spectrometeropnamen hebben we van het loodbromide verkregen door kristallisatie uit waterige oplossing. De zoo verkregen platen volgens (001) leenden zich uitstekend voor ionisatiemetingen der intensiteiten der basisreflexen. Daar deze dunne platen echter geen andere buitenvlakken dan 001 vertoonen, zijn we ertoe overgegaan ook de intensiteiten van eenige vlakken die een niet te grooten hoek met 001 maken te bepalen terwijl 001 als buitenvlak bestraald werd. Op pag. 31 e. v. wordt beschreven hoe daarbij het kristal zoo wordt opgesteld, dat de invloed der absorptie zoo klein mogelijk is. Deze methode had het nadeel, dat de gediffracteerde bundel schuin omhoog gericht werd, zoodat we hem niet meer in de ionisatiekamer konden opvangen, en ons met fotografische intensiteitsbepaling moesten vergenoegen.

Poederdiagrammen zijn ons bij de bepaling van PbBr_2 van weinig nut geweest. De rhombische symmetrie brengt mede, dat het aantal afbuigingsrichtingen zóó groot is, dat slechts

Matlockiet

Bepaling der
Intensiteiten

volgens Bragg

Poederdia-
grammen en
draaidiagram
men

weinig reflexen afzonderlijk kunnen worden waargenomen.

Dit bezwaar geldt niet voor draaidiagrammen, waar een geringer aantal reflexen over meerdere rijen verdeeld wordt. Echter zijn zonder meer de intensiteiten van een draaikristalopname lang niet zoo goed te interpreteren als die van een poederopname, waar bij voldoende fijne poedering en onregelmatige oriëntering de omstandigheden voor alle reflexen hetzelfde zijn. Om dit laatste nu ook voor een draaikristalopname te verwezenlijken hebben we een cilindervormig praeparaat gebruikt. Dat bij een hoekig kristal van een zware stof als PbBr_2 de invloed der absorptie voor verschillende reflexies geheel verschillend is, blijkt bij vergelijking van een gewoon met een cylinderdiagram (fig. 3). Bij een cylinderpraeparaat is den anders slecht te berekenen en van den vorm van het kristal afhankelijke absorptiefactor zijn discontinu verloop ontnomen.

Poederdia-
grammen bij
 PbFCl en
 PbFBr

De structuur der gemengde halogeniden is bepaald met behulp van poederdiagrammen, welke bij deze tetragonale structuur zeer bruikbaar bleken. De visuele schatting der intensiteiten is hier verscherpt door photometreering, welke echter niet beoogde een strenge bepaling van de verhouding van de sterkste tot de zwakste reflexen, zoodat de noodzakelijkheid der talrijke anders benodigde voorzorgen zich niet deed gevoelen.

In één geval is een meer quantitative bepaling van de verhouding van twee reflexen doorgevoerd (pag. 16). Bij het PbFCl moest tusschen twee liggingen van het Cl beslist worden. Bij de eene reflex was voor beide liggingen overeenstemming in phase van de verstrooiing van Pb en Cl, bij de andere reflex voor de eene ligging meewerking voor de andere tegenwerking. De intensiteitsverhoudingen dezer twee reflexen voor het eene en het andere geval verschillen, ondanks de overheerschende verstrooiing van het lood voldoende om tusschen beide liggingen van het Cl-ion te kunnen beslissen. Hiertoe moesten bij de herleiding der waargenomen intensiteiten ook de continue factoren in rekening gebracht worden.

Samenvatten
der reflexen in
groepen

Bij de verwerking van de intensiteiten van de poederdiagrammen der gemengde halogeniden, en van het cylinderdraaidiagram van het PbBr_2 is het van groot nut geweest dat de

reflexen in groepen samengevat konden worden, zoodanig dat alle reflexen uit één groep dezelfde waarde voor de structuurfactor hebben. Dit berust op het parametervrij zijn van twee richtingen in PbFCl en PbFBr en van één richting in het PbBr_2 .

Heeft men zoo de reflexen in groepen ingedeeld, dan behoeft alleen nog maar gezocht te worden naar de intensiteitsverhouding van de verschillende groepen. Dit geeft belangrijke voordeelen: Door meerdere reflexen van twee groepen te vergelijken kan over individueele onregelmatigheden gemiddeld worden; door vergelijking van reflexen welke dicht naast elkaar op de film voorkomen wordt de invloed der continue factoren geëlimineerd; het voorkomen van reflexen uit één groep met verschillende vlakkenfactor kan de bepaling der intensiteitsverhoudingen vergemakkelijken.

III. DE STRUCTUURBEPALING VAN PbFCl (MATLOCKIET)

Bereiding

Loodfluochloride werd bereid volgens de opgaven van G. Starck¹⁾, door aan een overmaat van een oplossing van PbCl_2 een oplossing van NaF toe te voegen. Het PbFCl (dat zoo slecht oplosbaar is dat deze reactie voor quantitative fluorbepaling gebruikt wordt) slaat neer als een fijn poeder. Met de sterkste vergrooting zijn hierin onder het microscoop tetragonale plaatjes te herkennen. Hoewel de stof ook in kokend water zeer weinig oplosbaar is, kristalliseerden toch bij afkoeling kristallen groot genoeg om een éénassig negatief assenbeeld eraan te kunnen waarnemen.

Natuurlijke kristallen

Een quantitative fluorbepaling van Matlockiet van Matlock, Derbyshire, leverde $6\frac{1}{2}\%$ F, (berekend voor PbFCl 7,3 %). De samenstelling is dus inderdaad PbFCl in stede van Pb_2OCl_2 zooals in de literatuur wordt opgegeven.²⁾ De fysische eigenschappen komen met de boven van het chemische praeparaat vermelde overeen. De kristallen zijn tetragonaal, met als grootste begrenzingsvlak 001, en éénassig negatief. Voor de assenverhouding wordt in Groth opgegeven $a : c = 1 : 1,7627$, voor het spec. gew. 7,21.

Bepaling der celafmetingen

Van het chemische praeparaat en van Matlockiet werden poederdiagrammen opgenomen in een camera met een straal van 2,47 cm. met Cu- en Cr-K-stralen. Van de Cu-stralen werd daarbij de β -component met een Ni-filter tegengehouden, de Cr-straling werd niet gefiltreerd. Om de afbuigingshoeken te ijken werd in enkele der praeparaten keukenzout bijgemengd.

Alle waargenomen poederlijnen konden in overeenstemming

¹⁾ G. Stark, Z. anorg. 70, Ch. 173, 1911.

²⁾ In de oudere analyses is, doordat men niet op F verdacht was, P_2F_5 als P_2O bepaald.

met de tetragonale symmetrie geïndiceerd worden als:

$$\sin^2 \vartheta = A(h_1^2 + h_2^2) + B h_3^2, \text{ met}$$

$$\left. \begin{aligned} A &= 0,0778 \pm 0,0003 \\ B &= 0,0251 \pm 0,0001 \end{aligned} \right\} \text{ voor Cr-K}\alpha\text{-stralen}$$

zooals blijkt uit de 2. kolom van tabel 1. Voor de vaststelling van de waarden van A en B werden alleen de scherpe lijnen gebruikt die afzonderlijk konden worden afgelezen.

Hieruit volgt voor de celafmetingen:

$$\left. \begin{aligned} a &= 4,09 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ c &= 7,21 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} a : c = 1 : 1,763$$

Het specifiek gewicht, 7,21, komt overeen met $2,01 \approx 2$ moleculen PbFCl per cel. Voor het chemisch bereide PbFCl werd de dichtheid pyknometrisch bepaald op 7,05.

De vraag doet zich voor of de gevonden translaties misschien alleen gelden voor het lood, dat in verstrooiing sterk overheerscht, terwijl de halogenen onregelmatiger zouden kunnen liggen. Op een poederdiagram zou dit dan niet zijn waar te nemen. Er staan geen voldoende groote kristallen ter beschikking om met behulp van een draaiopname scherp te kunnen kontroleeren of een grootere elementaircel buitengesloten is (ontbreken van zwakke tussenreflecties). De gevonden structuur staft echter door zijn plausibele atoomstapeling en door zijn nauwkeurige intensiteitsinterpretatie de juistheid der aangenomen celgrootte. Voor het isomorphe PbFBr , waar een grootere periode van het zware broom uit een poederdiagram te zien zou zijn, bleken overeenkomstige translaties te voldoen. Besluitend dat onze cel eveneens voor het Cl-atoom geldt, blijft nog voor het fluor de mogelijkheid eener grootere periode. Alléén voor het fluor is dit echter zeer onwaarschijnlijk.

De ligging der loodatomen kan — door hun groote verstrooiing — direct uit de intensiteiten bepaald worden. Het regelmatig ontbreken der reflecties $h_1 h_2 0$ met $h_1 + h_2$ oneven, geeft aan dat de loodatomen de ligging 000 met $\frac{1}{2}\frac{1}{2}z$ moeten hebben. De structuurfactor van hunne verstrooiing kan dan voor reflecties $h_1 h_2 h_3$, waarin $h_1 + h_2$ even, resp. oneven is, geschreven worden als $\cos \frac{1}{2}zh_3$ resp. $\sin \frac{1}{2}zh_3$. Uit het ontbreken van 001 en 111 is te besluiten dat $\frac{1}{2}z$ ongeveer $\frac{1}{4}$ moet zijn. (We behoeven z slechts te onder-

Atoomligging
van het lood

zoeken voor $0 \leq z \leq \frac{1}{2}$). Wegens 104 zS, 004 afwezig, moet $2z$ ongeveer $\frac{3}{4}$ zijn. De intensiteiten van h_1h_23 zijn alle vrijwel evenredig met de vlakkenfactor, zoodat $\cos \frac{3}{2}z \approx \sin \frac{3}{2}z$; voor $\frac{3}{2}z$ blijft dan slechts een waarde in de buurt van $5/8$. We vinden zoo dat z moet liggen tusschen 0,4 en 0,45.

van het fluor

Bij vergelijking van deze configuratie der loodatomen met die in het regulaire PbF_2 blijkt een opvallende overeenkomst. De rangschikking der atomen in het onderste deel van onze cel is geheel als die in de halve elementaarkubus van loodfluoride, en de afmetingen zijn ten naastebij hetzelfde (zie fig. 4a en c). De diagonalen van het quadratische basisvlak zijn $\sqrt{2} \cdot 4,09 = 5,78 \text{ \AA}$ de kubusribbe van PbF_2 $5,93 \text{ \AA}$; in de c-richting wordt de afstand der loodlagen gelijk aan die in PbF_2 (n.l. $2,96 \text{ \AA}$) bij $z = 0,41$. Het ligt nu zeer voor de hand, voor de F-ionen eveneens overeenkomstige ligging aan te nemen. De atoomliggingen zijn dan:

Pb $00u$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{u}$ met u tusschen 0,20 en 0,22

F $\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$.

van het chloor

Gaan we alle tetragonale ruimtegroepe na, waarin deze liggingen voorkomen, dan vinden we dat alle in die ruimtegroepe voorkomende tweetallige posities in twee groepen ingedeeld kunnen worden; de Cl-ionen liggen in de c-richting (a) tusschen de loodatomen of (b) tusschen de F-atomen. De verhouding van de intensiteiten der reflecties (110) en (200) geeft ons de mogelijkheid hiertusschen te beslissen, indien we de continue factoren in rekening brengen.

Door photometreering van een Cr-film werd bepaald:

$$J(110) : J(200) = 1,0.$$

Hieruit volgt voor de verhouding der structuurfactoren $(S_{110} : S_{200})_{\text{exp.}} = 0,85$. Deze herleiding gaat volgens:

$$J \sim \nu S^2 \cdot A \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \dots \dots \dots (1)$$

De coefficient, A , der absorptie in het staafje werd volgens A. Claassen ¹⁾ berekend (hier $A_{110} : A_{200} = 1 : 2$). Met een vermindering van de verstrooiing tengevolge van de warmtebeweging hebben we geen rekening gehouden. Dat deze bij

¹⁾ Phil. Mag. 9, 57. 1930.

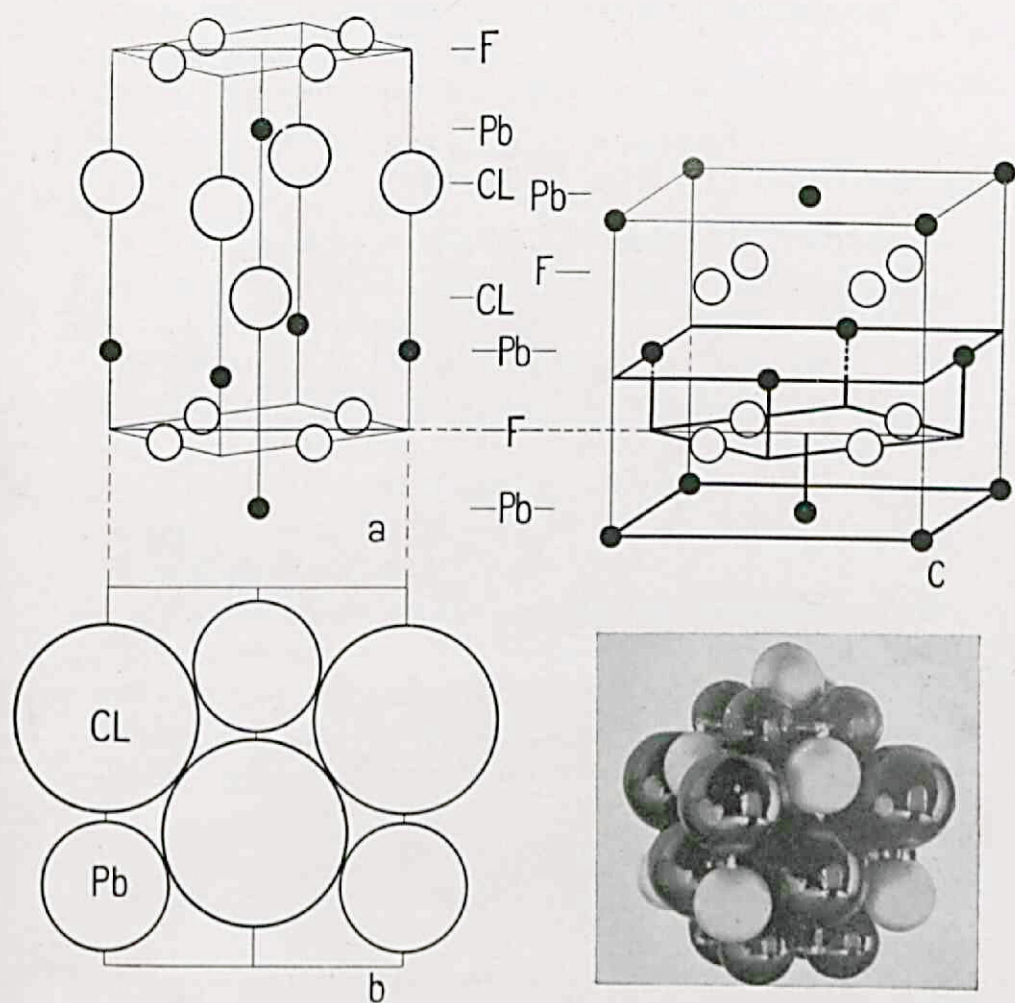


FIG. 4. Structuur van PbFCl en PbFBr

4a Elementaircel. 4b Doorsnede volgens 110, met de voor ionen geldende stralen. 4c Elementaircubus van de reguliere modificatie van PbF₂. De onderste helft vindt men weer in PbFCl. 4d Structuurmodel.

4a en d toonen de omringing van Pb met 4 F + 5 Cl (Br)
 van F met 4 Pb
 van Cl met 5 Pb

de beschouwde kleine afbuigingshoeken nog weinig invloed heeft, bevestigt tabel 2. Men ziet hoe langs het grootste deel van de film — ongeveer tot $\sin^2 \vartheta = 0,75$ — het intensiteitsverloop volgens formule (1) in overeenstemming met de waarneming berekend wordt.

Berekening geeft voor het geval (a) resp. (b)

$$\left(\frac{S_{110}}{S_{200}} \right)_{\text{ber.}} = \frac{(F_{\text{Pb}} - F_{\text{F}} \overset{+}{\text{resp.}} F_{\text{Cl}})_{110}}{(F_{\text{Pb}} + F_{\text{F}} + F_{\text{Cl}})_{200}} = \frac{1 - 0,11 \overset{+}{\text{resp.}} 0,20}{1 + 0,11 + 0,19} = 0,84 \text{ resp. } 0,53.$$

De eerste waarde is met de waarneming in overeenstemming, de laatste moet, ondanks de onzekerheid in de continue factoren, verworpen worden.

Het geval (b) is dus buitengesloten en voor de Cl-ionen blijft alleen de ligging $00w$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{w}$. Ruimtelijk is de w -parameter beperkt tot één gebied, zooals uit de pakking van fig. 4,b blijkt. Daar de afstand Pb—Cl ongeveer gelijk moet zijn aan $r_{\text{Pb}} + r_{\text{Cl}} = 1,2 + 1,8 = 3,0 \text{ \AA}$, ligt w tussen 0,60 en 0,70.

De w -waarden uit deze omgeving zijn gecombineerd met de u -waarden uit het voor de parameter van het lood gevonden gebied ter toetsing aan de intensiteiten. De berekende waarden van de intensiteiten vergeleken met de waarnemingen geven de beste overeenstemming bij:

$$\text{Pb} : u = 0,20_5$$

$$\text{Cl} : w = 0,65$$

De nauwkeurigheid van de loodparameter is op ongeveer 0,01 tot 0,005 te stellen; een verandering van eenige honderdsten in de Cl-parameter maakt de overeenstemming reeds merkbaar slechter. Zie tabel pag. 18.

Definitieve parameterwaarden

TABEL 2

Poederdiagram van PbFCl met Cr-K-Stralen

1			2			3			1			2			3		
hkl			$10^3 \sin^2 \vartheta$			Intensiteiten			hkl			$10^3 \sin^2 \vartheta$			Intensiteiten		
Reflex $\alpha \beta$	ber. exp.		a $\sqrt{S^2}$	b $\sqrt{S^2 f(\vartheta)}$	c exp.	Reflex $\alpha \beta$	ber. exp.		a $\sqrt{S^2}$	b $\sqrt{S^2 f(\vartheta)}$	c exp.	Reflex $\alpha \beta$	ber. exp.		a $\sqrt{S^2}$	b $\sqrt{S^2 f(\vartheta)}$	c exp.
001	25	—	1	—	—	104	480	(478)	50	11	14*						
100	78	—	0	—	—	212	489	(490)	50	11	10						
002	83	85	2	3	5	213	510	(512)	13	5	6						
101	83		8			220	516		10								
002	100	102	8	15	16	005	520	538	4	3	5						
101	103		32			203	537		12								
110	129	130	8	3	3	114	557	—	1	—	—						
102	148	(150)	7	2	3	222	599	(600)	8	3	3						
110	156	155	30	9	10	301	601		8								
102	178	177	26	8	10	213	615	613	51	11	11						
111	181	—	0	—	—	220	622	625	40	12	12						
112	212	213	13	3	3	005	628		14								
003	226	225	3	1	2*	310	645	653	14	14	13						
103	252	256	7	17	18	221	648		3								
112	256		51			115	649		10								
200	258	304	11	5	7*	214	656	706	25	3	8						
103	304		26			300	700		0								
200	311	311	42	10	12	105	705	726	4	30	23						
113	317		6			204	713		7								
201	336	342	4	7	8	222	723	728	33	24	24						
202	342		8			301	725		33								
211	343	343	16			312	728										
113	382	382	23	5	6	310	778		58								
210	389	—	0	—	—	205	780	778	10	43	24						
104	398	397	12	2	5*	115	783		40								
004	402	—	2	—	—	214	791	793	100	43	31						
212	405	413	13	24	23	302	801	800	25	11	6						
202	412		32			311	803	—	1	—	—						
211	414		66			223	848	—	12	—	—						
						312	878	(880)	96	66	35						

Toelichting bij de tabel.

In kolom 1 zijn alle α -reflexen en de sterkste β -reflexen aangegeven.

De intensiteiten van kolom 3 *a* zijn berekend voor de parameterwaarden $u_{\text{pb}} = 0,205$ en $w_{\text{cl}} = 0,65$. Voor de β -reflexen is $\frac{1}{4}$ van de intensiteit der α -reflexen opgegeven. Voor de in kolom 3 gebruikte $f(\theta)$ zie formule (1).

Aan het eind van de film zijn eenige reflexen onvolkomen gescheiden waargenomen; van de betreffende met een streep verbonden waarden van kolom 3 *c* is alleen de som betrouwbaar. De in deze kolom met een * aangeduide reflexen, van de basis en naburige vlakken, werden als gevolg van de niet geheel onregelmatige oriëntering der kristalplaatjes te sterk waargenomen.

IV. DE STRUCTUREBEPALING VAN PbFBR

Bereiding

Hoewel deze stof in de geraadpleegde chemische handboeken niet vermeld wordt, leek het ons zeer waarschijnlijk dat de bereiding ervan op overeenkomstige wijze zou kunnen geschieden als van PbFCl. Deze verwachting is gegrond op de overeenkomst in grootte van het Cl'- en het Br'-ion en op de isomorphie van PbCl₂ en PbBr₂ en die van vele lood-oxyhalogeniden.

Bij toevoeging van eenige druppels van een NaF oplossing aan een overmaat van een oplossing van PbBr₂ ontstond een neerslag van kleine tetragonale plaatjes, die onder het microscoop een éénassig negatief beeld vertoonden.

Celafmetingen

Aan dit poeder werden opnamen gemaakt met Cr-K_α en β en Cu-K_α-stralen. De afbuigingshoeken werden weer geijkt met keukenzout. Alle reflexen konden tetragonaal geïndiceerd worden:

$$\sin^2 \vartheta = A(h_1^2 + h_2^2) + Bh_3^2$$

$$\left. \begin{aligned} A &= 0,0338_5 \pm 0,00005 \\ B &= 0,0103 \pm 0,00003 \end{aligned} \right\} \text{ voor Cu-K}_{\alpha}\text{-stralen}$$

(zie tabel 4). Hieruit volgen de celafmetingen

$$a = 4,18 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c = 7,59 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

De pyknometrisch bepaalde dichtheid, 7,52, komt overeen met $1,97 \approx 2$ molekulen per cel.

Atoomliggingen

Daar de verstrooiing van de lichte F'-ionen zich in de intensiteiten weinig laat bespeuren, hebben we hun aandeel voorloopig verwaarloosd en eerst de ligging der Pb en Br-atomen bepaald.

De eenige systematische uitdooving is h_1h_20 , als $h_1 + h_2$ oneven is. Van de tweetallige posities der tetragonale ruimtegroepen, die hiermee overeenstemmen zijn de XY-coördinaten óf 00 met $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, óf $0\frac{1}{2}$ met $\frac{1}{2}0$. Kennen we aan het lood het

eene, aan het Br het andere coördinatenpaar toe, dan zou de intensiteit van 110 ten opzichte van 200 veel te zwak berekend worden (ongeveer $\frac{1}{5}$). Deze reflexen worden vrijwel even sterk waargenomen, zoodat we aan Pb en Br dezelfde coördinaten moeten toekennen, die we als 00, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ schrijven.

Puntliggingen die hiermee overeenkomen kunnen in tetragonale ruimtegroepen op drie manieren gecombineerd worden:

	Pb	Br
1)	00u $\frac{1}{2}\frac{1}{2}u$	00w $\frac{1}{2}\frac{1}{2}w$
2)	00u $\frac{1}{2}\frac{1}{2}u + \frac{1}{2}$	00w $\frac{1}{2}\frac{1}{2}w + \frac{1}{2}$
3)	00u $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{u}$	00w $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{w}$

In geval 1) zouden reflexen met $h_1 + h_2$ oneven, ook bij $h_3 \neq 0$ uitgedoofd moeten zijn, in het tweede geval alle reflexen met $h_1 + h_2 + h_3$ oneven. Er zijn echter van beide categorieën verscheidene reflexen waargenomen (zie tabel 4), zoodat alleen geval 3 mogelijk is, waarvan dus nog de parameters u en w bepaald moeten worden.

Voor deze atoomliggingen kunnen we de structuurfactoren schrijven (onder verwaarloozing van het Fluor):

$$a) \quad h_1 + h_2 \text{ even} \quad 2 F_{\text{Pb}} \cos uh_3 + 2 F_{\text{Br}} \cos wh_3$$

$$b) \quad h_1 + h_2 \text{ oneven} \quad 2 F_{\text{Pb}} \sin uh_3 + 2 F_{\text{Br}} \sin wh_3$$

zoodat een indeeling der reflexen in groepen mogelijk is, waarbij de reflexen uit één groep dezelfde h_3 hebben, en alleen een even of een oneven som $h_1 + h_2$. Voor elke groep vergelijken we de waarde die voor de structuurfactor uit de waarnemingen kan worden afgeleid, S_{exp} , met de voor bepaalde u en w-waarden berekende, S_{ber} . Bij deze bewerkingen kan de verhouding der verstrooiende vermogens van Pb en Br constant (gelijk 10 : 4) genomen worden. Hunne verandering wordt tezamen met de overige continue factoren met behulp van het intensiteitsverloop van de reflecties uit één groep, zooals dit uit de door fotometreering verkregen intensiteiten blijkt, geëlimineerd. De gemiddelden van de zoo voor de reflecties uit elke groep gevonden waarden zijn:

S_{exp}	$h_3 =$	0	1	2	3	4	5	6	7
a)	$h_1 + h_2$ even	14	0	10	5	0	10	8	13
b)	$h_1 + h_2$ oneven	0	6	10	6	12	0	± 7	—

Voor de combinaties van alle u-waarden met elke w-waarde zijn de S_{ber} vergeleken met deze S_{exp} . Overeenstemming

bleek alleen te bestaan in de omgeving van $u=0,20$ en $w=0,65$. Deze parameterwaarden zijn dezelfde als die voor Pb en Cl in PbFCl.

Voor de F-ionen blijft nu wel geen andere plaats over als $0\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}00$.

Laten we nog den invloed der fluorstrooiing in rekening brengen; hoewel ze zich nauwelijks doet gevoelen, blijkt het resultaat hierdoor nog iets verscherpt te kunnen worden. Voor $h_1 + h_2$ oneven is de amplitudo der fluorstraling nul, voor $h_1 + h_2$ even is ze $+$ of $-F_F$ naarmate h_1 (en dus ook h_2) even of oneven is. We hebben nu van de S_{exp} der afzonderlijke reflexen eerst de amplitudo der fluorstraling afgetrokken; daarna zijn van de zoo verkregen S_{exp} (Pb, Cl) de gemiddelden voor elke groep genomen (Tabel 3). Deze verschillen slechts weinig van de zooeven vermelde, wat, daar $F_{\text{Fl}} : F_{\text{Pb}} = 1 : 10$, niet anders te verwachten was.

De parameters kunnen dan ingeperkt worden tot:

$$\text{Pb} : u = 0,19_5 \pm 0,008$$

$$\text{Br} : u = 0,65 \pm 0,015$$

De overeenstemming tusschen berekening en waarneming ziet men in de tabellen 3 en 4.

TABEL 3

Vergelijking der berekende en waargenomen waarden der structuurfactoren voor PbFBr

$h_3 =$	0	1	2	3	4	5	6	7
a) $h_1 + h_2$ $S_{\text{exp.}}$	14	0	9	5	0	11	9	12
even $S_{\text{ber.}}$	14	1	-9	-5	-1	10	8	10
b) $h_1 + h_2$ $S_{\text{exp.}}$	0	6	10	6	12	0	± 7	—
oneven $S_{\text{ber.}}$	0	6	10	-6	-12	2	6	—

Voor S_{ber} is het verstrooiend vermogen $F_{\text{Pb}} = 10$ en $F_{\text{Br}} = 4$ gesteld. S_{exp} is het gemiddelde van de S-waarden, die uit de betreffende reflexen zijn afgeleid onder aanmerking van het vlakken-aantal, het continue (experimenteele) intensiteitsverloop en de verstrooiing van het fluor. S_{exp} werd voor $h_1 + h_2$ even, $h_3 = 0$, genormeerd op 14.

TABEL 4

Poederdiagram van PbFBr met Cu-K_a-stralen

hkl	sin ² θ ber. exp.		vS ² I _{exp.}		hkl	sin ² θ ber. exp.		vS ² I _{exp.}	
001	10	—	0	—	302	346	346	9	2
100	34	—	—	—	311	349	—	0	—
002	41	41	2	1*	223	363	—	2	—
101	44	44	4	2	006	371	—	2	—
110	68	68	8	4	312	380	380	18	4
102	75	75	10	5	205	393	394	15	3
111	78	—	0	—	303	397			
003	93	—	0	—	106	405	404	4	1*
112	109	109	10	4	215	427	—	1	—
103	126	126	4	2	313	431	431	7	1
200	135	135	11	4	224	436	—	0	—
201	146	—	0	—	116	438	439	5	2*
113	160	160	3	1	320	440	—	—	—
004	165	—	0	—	321	450	450	9	1
210	169	—	—	—	304	469	469	14	3
202	177	178	6	2	322	481	480	19	4
211	180	180	8	2	314	503	—	0	—
104	199	198	14	5*	007	505	505	9	3*
212	210	211	20	5	206	506			
203	228	228	2	1	225	528	530	19	3
114	232	—	0	—	323	533			
005	257	257	3	2*	107	538	540	21	4
213	262	262	8	3	216	540			
220	271	272	10	3	400	542	—	—	—
221	281	—	0	—	401	552	—	0	—
105	291	—	0	—	305	562	—	0	—
204	300	—	0	—	117	572	571	11	3*
300	305	—	—	—	410	575	—	—	—
222	312	314	11	2	402	583	585	15	3
301	315				411	586			
115	325	326	8	2	315	596	596	17	3
214	334	337	44	10	324	605	608	36	6
310	339				330	609			
					412	617	617	19	3

De met een * aangeduide reflexen — van de basis en naburige vlakken — werden als gevolg van de niet geheel onregelmatige oriëntering der kristalplaatjes te sterk waargenomen.

V. DE STRUCTUURBEPALING VAN PbBr_2

Vorige onder-
zoekingen

De celafmetingen van het rhombische PbCl_2 en het isomorphe PbBr_2 zijn bepaald door Braekken en Harang ¹⁾, die van het chloride bovendien de ruimtengroep en de algemeene puntliggingen vaststelden. Miles ²⁾ heeft uit quantitative intensiteitsmetingen de parameters van de ligging van de loodatomen in het chloride bepaald. Onlangs verscheen een verhandeling van H. Braekken ³⁾ welke zijn structuur-bepaling van PbCl_2 verder voortgezet heeft. Na de loodliggingen röntgenografisch bepaald te hebben vindt hij met behulp van geometrische overwegingen de plaats van de Cl-ionen. Deze blijkt in overeenstemming met de door ons ⁴⁾ voor PbBr_2 gepubliceerde parameterwaarden.

Kristallisatie

Hoewel van het chloride gemakkelijker fraaie kristallen te verkrijgen zijn dan van het bromide, hebben wij ons onderzoek op het laatste gericht, omdat hier de verstrooiing van het halogeen groot genoeg is om de ligging ervan naast het zware lood röntgenografisch te kunnen vinden. Op twee manieren hebben we bruikbare kristallen verkregen: door afkoeling van een verzadigde waterige oplossing, en uit de smelt.

uit oplossing

Om een oplossing voldoende regelmatig te kunnen afkoelen gebruikten we als warmtereservoir een groot vat gevuld met 200 L water, en geplaatst in een hooikist. Het werd op een temperatuur van ongeveer 90° gebracht door middel van een verwarmingsspiraal. Door de stroom geleidelijk uit te schakelen kon een geleidelijke afkoeling gedurende één of twee weken bereikt worden. Het water in het reser-

¹⁾ Z. Krist. 68, 123, 1928.

²⁾ Proc. Roy. 132, 266.

³⁾ Z. Krist. 83, 222, 1932.

⁴⁾ Z. Krist. 81, 469, 1932.

voir, zoowel als de uitkristalliseerende oplossing werden tegen verdamping beschermd door er een laag parafineolie op uit te gieten. We verkregen zoo groote, hoewel zeer dunne, platen volgens 001, welke goed te gebruiken waren voor spectrometrische metingen.

In een van anderen gesloten buis van moeilijk smeltbaar uit smelt glas, geplaatst in een verticale elektrische oven, werd PbBr_2 gesmolten; daarna lieten we de buis met behulp van een uurwerk langzaam uit de oven zakken, zoodat de afkoeling van onder af aan plaats vond. Hierbij werden groote unikristallijne brokken verkregen. Door middel van de splijting volgens (001) konden deze op een draaibank opgesteld worden met de c-as evenwijdig aan de omwentelingsas. Ze werden dan tot een cilinder of een kegel afgedraaid. Dit laatste model heeft het voordeel, dat het kristal niet zoo licht gedurende het afdraaien splijt; bovendien geeft dit een gunstiger absorptie voor de reflexen der hoogere rijen.

De assenverhouding werd goniometrisch bepaald aan Celafmetingen eenige uitgezochte kristallen op

$$a : b : c = 0,588 : 1 : 1,183$$

welke waarden dezelfde zijn als die door P. Groth worden opgegeven. Met de spectrometer zijn de afbuigingshoeken der basisreflecties gemeten; de zoo gevonden lengte der c-as, gecombineerd met de assenverhouding geven voor de celafmetingen:

$$a = 4,71_5, \quad b = 8,02 \quad c = 9,48_5 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

Deze afmetingen komen overeen met die welke Braekken uit een poederfilm heeft afgeleid.

Het aantal moleculen PbBr_2 in deze cel is 4.

De regelmatige uitdoovingen bij het PbBr_2 zijn:

Ruimtegroep

a) alle pinakoiden in oneven orde: h_100 , $0h_20$, $00h_3$ met h oneven

b) de prismas van de tweede stelling h_10h_3 met $h_1 + h_3$ oneven

c) de prismas van de derde stelling h_1h_20 met h_2 oneven.

De prisma's der eerste stelling en de pyramiden vertoonen geen regelmatige uitdoovingen.

Deze uitdoovingen zijn dezelfde als door Braekken voor het PbCl_2 zijn opgegeven. Miles heeft ze voor deze stof zorg-

vuldig gecontroleerd. Wij hadden bij onze spectrometrische opnamen gelegenheid het ontbreken van een aantal dier reflexies met een zeer gevoelige methode te bevestigen.

V_h^{16} is, zooals Braekken vaststelde, de eenige ruimtengroep welke deze stelselmatige uitdoovingen meebrengt:

Daar bij de reflexies der pyramiden geen stelselmatige uitdoovingen plaats vinden, komen alleen de ruimtengroepen V_h^{1-16} in aanmerking. Hiervan geven uitdooving der pinakoiden in oneven orde: $V_h^{2, 6, 10, 12, 14, 16}$, bij deze vindt men de genoemde uitdooving der prisma's alleen in V_h^{16} .

Ruimtelijke
Beschouwin-
gen

Hoewel de atoomliggingen geheel röntgenografisch, zonder eenig gebruik van ruimtelijke overwegingen, vastgesteld worden, willen we hier eerst even vermelden, hoe omgekeerd, zonder van de intensiteiten gebruik te maken, met de bekende ionstralen voor broom en lood de structuur ondubbelzinnig is af te leiden.

Plaatsing der
Br-ionen

In de ruimtengroep V_h^{16} liggen spiegelvlakken $S_0, S_{1/2}$, volgens 100 op een onderlinge afstand $\frac{1}{2}a = 2,35 \text{ \AA}$. Hieruit volgt dat de broomionen in de spiegelvlakken moeten liggen: een broomatoom buiten het spiegelvlak zou op een afstand $\leq 2,35 \text{ \AA}$ een gespiegeld broomion hebben, terwijl de middellijn van het Br-ion $3,9 \text{ \AA}$ bedraagt.

Tevens zien we dat twee Br-ionen niet recht tegenover elkaar in S_0 en $S_{1/2}$ kunnen liggen, daar hun afstand dan weer $2,35 \text{ \AA}$ zou bedragen (fig. 5, a). Verlangen we voor de Br—Br afstand $3,9 \text{ \AA}$, dan komen hunne projecties op S , $\sqrt{(3,90^2 - 2,35^2)} = 3,11 \text{ \AA}$ uiteen te liggen. In het bijzonder kunnen we derhalve om de projecties, C_p , (fig. 5, b) der tusschen de symmetrievlakken gelegen centra C een cirkel van deze middellijn aangeven, waarbinnen geen Br-middelpunt kan liggen. Ook moeten we erom denken, dat elk in S_0 geplaatst Br diametraal tegenover C_p een evengroote cirkel uitsluit, tengevolge van het centrosymmetrisch in $S_{1/2}$ gelegen Br-ion.

Houden we met deze eischen rekening, en letten we tevens op de schuifsymmetrievlakken Σ , op (001) $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$, dan blijkt dat we de 4 vereischte Br-ionen slechts op één manier in een spiegelvlak S onder kunnen brengen (fig. 5b).

In de cel moeten 4 loodionen ondergebracht worden. De

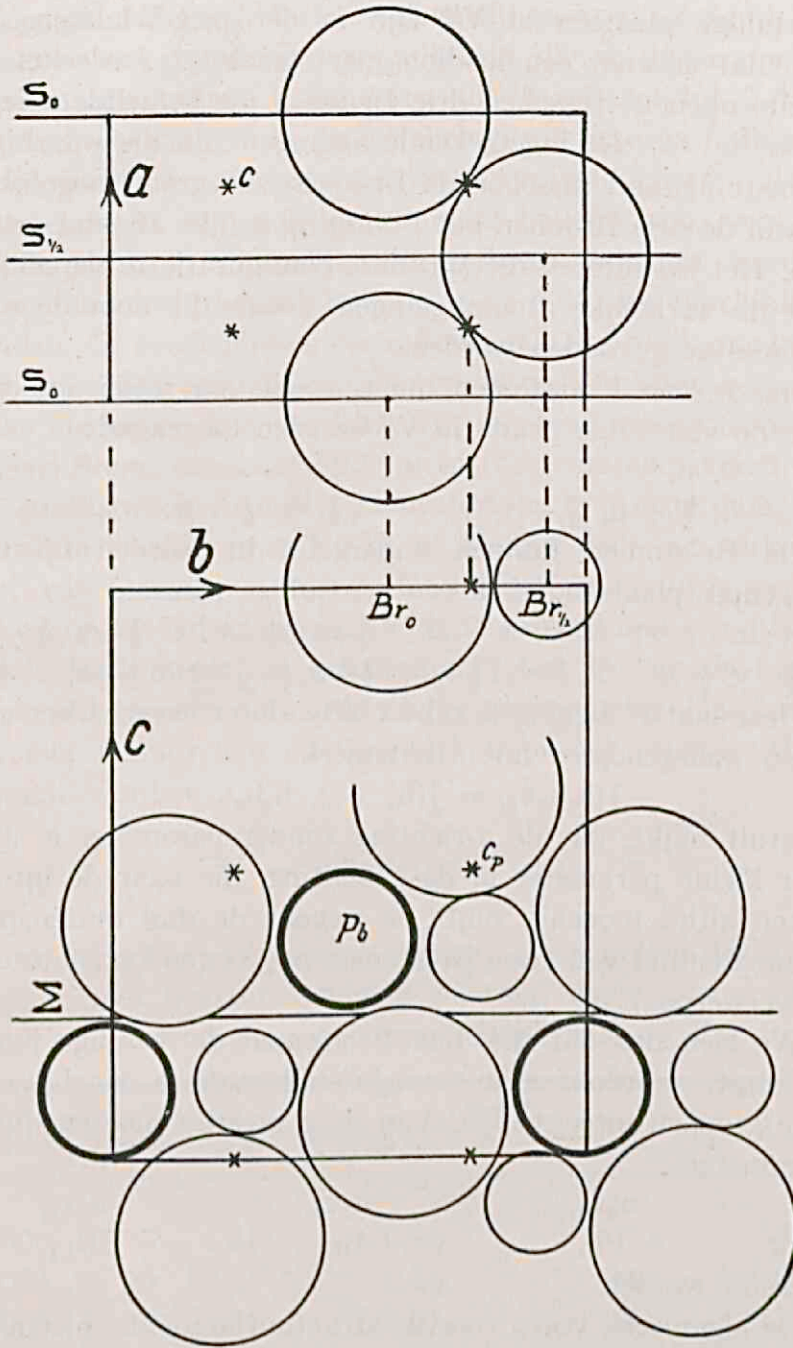


FIG. 5. Bepaling der PbBr_2 -structuur uit ruimtelijke overwegingen.

De groote Br-ionen kunnen slechts op één manier in de cel worden ondergebracht, indien we rekening houden met de symmetrie-elementen: de spiegelvlakken S , de schuifsymmetrievlakken Σ , en de symmetriecentra c , (c_p is de projectie van c op een spiegelvlak S). Tusschen de Br-ionen blijft dan één plaats voor het Pb open.

Plaatsing der Pb-ionen viertallige plaatsen in V_h^{16} zijn in de spiegelvlakken. We zien dat er voor een loodion met straal 1,2 Å slechts één plaats open is, tusschen drie Br-ionen uit hetzelfde spiegelvlak (fig. 5b). De ingeteekende liggingen zijn die waarbij de kleinste afstand tusschen de Br-ionen zoo groot mogelijk is, terwijl de drie Br-ionen het Pb-ion op gelijke afstand omringen. Het zal interessant zijn deze configuratie te vergelijken met de werkelijke atoomliggingen, zooals die door de röntgenanalyse gevonden worden.

Röntgenografische keuze der algemeene puntliggingen

Aan de vier loodatomen moet, zooals we reeds opmerkten, de viertallige plaats in V_h^{16} worden toegekend:

$$\begin{array}{ll} 0, u, v & \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{v} \\ 0, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - v & \frac{1}{2}, \bar{u}, \frac{1}{2} + v. \end{array}$$

De Br-atomen kunnen ondergebracht worden op twee dergelijke plaatsen, of in één achttallige plaats:

$$\begin{array}{lll} x, y, z & \bar{x}, y, z & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z} \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z} \\ x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z & \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - v & \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z \quad \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z \end{array}$$

Deze laatste ligging is echter uitgesloten wegens het algemeen waargenomen intensiteitsmerk:

$$J(h_1 h_2 h_3) = J(h_1 + 2, h_2 h_3)$$

waaruit blijkt, dat de a-richting zonder parameter is. (Een zeer kleine parameter in de a-richting, die naar de intensiteiten altijd mogelijk blijft, is wegens de dan buitensporig kleine afstand van twee Br-atomen op, xyz en $\bar{x}yz$, natuurlijk te verwerpen).

We zien dus dat ook den Br-atomen de 4-tallige ligging toekomt, waardoor ze in twee kristallografisch ongelijkwaardige groepen uiteenvallen. Van deze posities moeten dus de parameters

$$\begin{array}{llll} & u_0 v_0, & u_1 v_1, & u_2 v_2, \\ \text{voor} & \text{Pb,} & \text{Br,} & \text{Br}_2 \\ \text{bepaald worden.} & & & \end{array}$$

De algemeene vorm voor de structuurfactor die hierbij behoort luidt:

$$S_4 = \sum_{i=0}^2 F_i \cdot \cos \left\{ \frac{1}{4} (h_1 + h_3) + u_1 h_2 \right\} \cos \left\{ \frac{1}{4} (h_2 + h_3) + v_1 h_3 \right\} \dots (1)$$

Bepaling der Parameters

Het toetsen van alle combinaties van deze 6 parameters aan de intensiteiten zou zeer tijdroovend zijn (Verdeelt men het voor elke parameter mogelijke gebied in 25 deelen, dan

zouden ca. 10^8 combinaties onderzocht moeten worden.) Het is daarom een gelukkige omstandigheid, dat we de parameters drie aan drie kunnen behandelen: uit de reflexen h_1h_20 kunnen de 3 parameters in de b-richting, uit reflexen h_10h_3 die in de c-richting gevonden worden. Overigens kunnen, als de parameters in één richting eenmaal bekend zijn, voor de tweede richting natuurlijk alle reflexen gebruikt worden. Waar ons groote kristalplaten volgens (001) ter beschikking stonden, die goede meting der reflexen $00h_3$ mogelijk maakten, hebben we het eerst de parameters in de c-richting bepaald.

De metingen zijn verricht met de ionisatiespectrometer volgens Bragg, een toonbeeld van instrumentmakerskunst van het anorganisch-chemisch laboratorium te Amsterdam. De gebruikte straling was Mo-K, al of niet door een zirkoonfilter van β -stralen ontdaan. De ionisatiekamer was gevuld met argon, de ladingen werden geconstateerd met een quartsdraad electrometer, en gemeten met behulp van de tegenpotentiaal van een honderddeelige potentiometer. Het kristal kon met behulp van een uurwerk door het reflexie-gebied gedraaid worden.

Meting der reflexen $00h_3$

TABEL 5

Met de ionisatiespectrometer gemeten intensiteiten der basisreflexen, met daaruit afgeleide waarden voor de structuurfactor, S_{exp} , genormeerd op $S(004) = 100$

$h_1h_2h_3$	I_{exp}	F_{Br}	$W = e^{-3,5\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}$	$S^2 = \frac{I}{F^2_{\text{Br}} \cdot W}$	S_{exp}
002	7	31	0,96	7,6	50
004	20	26	0,86	34	100
006	15	21	0,71	45	115
008	6	18	0,54	33	100
0010	2	16	0,38	20	75
0012	6	14	0,25	120	190

De gemeten intensiteiten der basisreflexen zijn vermeld in tabel 5 kolom 2. De reflexen van hogere orde dan 0012

vertoonden geen merkbare intensiteit; de sterke afname der verstrooiing, mede door de groote warmtebeweging, verbiedt de conclusie dat de structuurfactoren dezer reflexen klein zijn.

Herleiding tot S_{exp}

Deze gemeten intensiteiten, J_{exp} , zijn herleid tot waarden voor de structuurfactor, S_{exp} , om deze te kunnen vergelijken met de berekende waarden voor de verschillende combinaties van v -parameters.

Bij deze herleiding moeten in rekening worden gezet:

1) de polarisatiefactor $\frac{1 + \cos 2\vartheta}{2}$.

2) een factor $\frac{1}{\sin 2\vartheta}$ veroorzaakt door de eindige uitge-

breidheid van het reflexiegebied en de absorptie.

3) een factor $\sin \vartheta$ voor de breedte van het door het kristal onderschepte gedeelte van de bundel.

4) de warmtebeweging, welke wij evenredig gesteld hebben aan $e^{-B\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)^2}$. Om een idee te krijgen over de grootte van dezen factor, hebben we gebruik gemaakt van de door Miles verrichte quantitative metingen van de even orde reflexen aan (100) bij PbCl_2 . Daar deze reflexen alle volle structuurfactor hebben, kan er, onder in rekening brengen van de afval van het verstrooiend vermogen, uit geconcludeerd worden, dat B de waarde 3,5 heeft. Deze waarde komt overeen met een gemiddelde trillingsuitwijking van 0,2 Å, wat van de voor week kristallen te verwachten grootte is. We hebben voor PbBr_2 deze zelfde B -waarde aangenomen. Een voldoende speling voor de onzekerheid in deze factor is steeds in aanmerking genomen.

5) het verstrooiend vermogen van Broom, F_{Br} . Dat dit bij de omrekening tot de structuurfactor gebruikt wordt, komt doordat we hierin alleen de hoekafhankelijkheid van de verhouding $F_{\text{Pb}}:F_{\text{Br}}$ willen opnemen, om de structuurfactor de voor numerische berekening geschikte vorm te geven:

$$S = \frac{F_{\text{Pb}}}{F_{\text{Br}}} \cos v_0 h_3 + \cos v_1 h_3 + \cos v_2 h_3 \dots (2)$$

($h_1 = h_2 = 0$; h_3 even)

De herleiding der intensiteiten geschiedt dan volgens:

$$J \sim \frac{1 + \cos 2\vartheta}{\cos \vartheta} \cdot F_{\text{Br}}^2 \cdot S^2 \cdot e^{-B\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)^2}$$

In tabel 5 vindt men de bij deze herleiding gebruikte waarden voor het verstrooiend vermogen van broom, — kolom 3 — en die van de warmtefactor — kolom 4 — welke voor de omrekening voldoende zijn, daar de invloed van $\cos \vartheta$ nog weinig merkbaar is. De afgeleide waarden van S_{exp} vindt men in de laatste kolom.

Volgens formule (2) werden voor deze reflexen de structuurfactoren berekend voor alle combinaties van v_0, v_1, v_2 -waarden, waarbij we deze met telkens 0,01 lieten veranderen. Het aantal te onderzoeken combinaties wordt zeer verminderd, doordien $v, \bar{v}, \frac{1}{2} \pm v$ dezelfde S -waarden geven. Men hoeft dan slechts voor elke parameter het interval $0 \leq v \leq \frac{1}{4}$ af te zoeken. Voor één der parameters, — wij kozen daarvoor v_0 — wordt het te onderzoeken interval nog verder ingeperkt tot $\frac{1}{8}$ doordien $S(v_0, v_1, v_2) = S(\frac{1}{4} - v_0, \frac{1}{4} - v_1, \frac{1}{4} - v_2)$. Het aantal verschillende combinaties wordt verder nog gehalveerd daar $S(v_0, v_1, v_2) = S(v_0, v_2, v_1)$. Zoo moesten dan nog 3900 combinaties bekeken worden.

Eerste inper-
king der c.-
parameters

In vier gebieden bleek aansluiting van de berekende structuurfactor aan de S_{exp} binnen de speling, toelaatbaar met het oog op de onzekerheid in de warmtebeweging. Deze 4 gebieden welke zich over enkele honderdsten der parameter-eenheid uitstrekken, zijn in tabel 6 elk door een punt gerepresenteerd. Zie tabel pag. 32.

Om tusschen deze vier gebieden te kunnen beslissen, hebben we reflexies $10h_3, h_3$ oneven, tehulp genomen. Daar we geen in alle richtingen voldoende groote kristallen ter beschikking hadden, om voor deze reflexen passende buitenvlakken te kunnen aanslijpen, zijn we er toe overgegaan deze reflexen te meten bij bestraling van het groote (001)-vlak als buitenvlak.

Reflexen
($10h_3$)

Om hierbij de absorptie zoo gering mogelijk te doen zijn werd het kristal zoo opgesteld (zie fig. 6 en 7), dat het reflectievlak (het vlak door invallende en afgebogen straal) verloopt volgens de snijlijn van het (Braggsche) reflecteerende vlak met het buitenvlak. Dat dit de voor reflectie gunstigste stand

Opstelling van
het Kristal

is, kunnen we inzien bij vergelijking der verschillende gevallen van fig. 6 (buitenvlak is 001, reflecteerend vlak 103).

Extreem wordt de absorptie in geval I waar de gereflecteerde bundel niet meer door (001) kan uittreden: de reflectie

TABEL 6

Vergelijking der experimentele waarden der structuurfactoren met de voor verschillende parametercombinaties berekende

Pb : $v_0 = 0,01$ Br ₁ : $v_1 = 0,16$ Br ₂ : $v_2 = 0,22$				$v_0 = 0,03$ $v_1 = 0,19$ $v_2 = 0,20$			
002	49			33			
004	112			97			
006	129			90			
008	96			71			
0010	75			41			
0012	161			126			
v_1 + + + + + + — — + — + —				$\frac{1}{2} - v_1$ + + + + + + — — + — + —			
103	10 62 20 52	42 127 88 176	17 67 53 103	166 96 88 18			
105	19 31 100 51	154 128 84 58	78 78 104 104	18 68 64 150			
107	67 89 9 31	93 29 177 113	174 124 98 48	85 15 43 27			
109	74 84 42 52	103 183 17 97	35 177 119 201	16 10 38 12			
$v_0 = 0,08$ $v_1 = 0,09$ $v_2 = 0,17$				$v_0 = 0,10$ $v_1 = 0,16$ $v_2 = 0,25$			
002	48		28	50	51		
004	101		75	100	98		
006	104		93	115	109		
008	90		71	100	98		
0010	65		42	75	71		
0012	181		121	190	200		
v_1 + + + + + + — — + — + —				$\frac{1}{2} - v_1$ + + + + + + — — + — + —			
103	150 156 64 70	41 45 31 41	67 153 57 143	77 9	> 115	155	
105	44 116 18 88	107 157 25 75	2 84 84 2	99 125	100	108	
107	34 114 30 50	119 151 61 93	123 37 180 94	3 67	120	119	
109	164 148 84 68	49 35 81 3	11 97 43 129	56 136	170	153	

Bij 4 combinaties der v_1 is voor de basisreflexen overeenstemming met de berekening gevonden, hiervan blijft bij beschouwing der reflexen 103—109 alleen de derde, 0,08; 0,09; 0,17 over, en wel met de voortekens + 0,08; + 0,09; — 0,17. — In de laatste kolom ziet men de overeenstemming voor de, ook bij beschouwing der verder waargenomen reflexen, waarschijnlijkste parametercombinatie.

„gaat door een hoek”. Bij sterke absorptie, als in ons geval bij PbBr_2 , wordt de gereflecteerde intensiteit practisch nul. (Deze invloed veroorzaakt het verschil der intensiteiten van de draaidiagrammen aan een cilindervormig en een hoekig kristal van fig. 3).

In het geval van fig. 6b treedt de bundel wel is waar uit door het 001 vlak, toch is de invloed der absorptie ongunstiger bij deze ongelijkheid der hoeken α en β welke de opvallende resp. afgebogen bundel met het 001-vlak maakt; voor elk beschreven laagje dL op afstand L van het buitenvlak toch is de totale weg van de straling in het kristal groter dan wanneer $\alpha = \beta$.

De reflectie 103 kan plaats vinden op de geheele kegel om de normaal op 103. Steeds is er één stand waarin $\alpha = \beta$, n.l. die (geval III) waarbij het invalsvlak verloopt volgens de snijlijn van 001 en 103. Hierbij is de absorptie zoo gering mogelijk en bij onze metingen is daarom het kristal steeds zoo georiënteerd (fig. 7).

Uit een beschouwing van het reciproke net (fig. 7 rechts) blijkt verder, voor het geval dat $[001]$ loodrecht staat op (001) ¹⁾:

1°. dat de hoek met het buitenvlak 001 van de invallende, en de afgebogen bundel gelijk is aan ϑ ($00h_3$).

2°. dat bij éénzelfde oriëntering van het kristal de reflectie $00h_3$, $10h_3$ (en 100) plaats vindt.

3°. dat voor de hoek, φ , waarover we het kristal uit de verticale stand moeten draaien de betrekking geldt:

$$\sin \varphi = \sin \vartheta (100) : \cos \vartheta (00h_3)$$

Daar voor groote waarden van h_3 de afbuigingshoek ϑ ($10h_3$) weinig zal verschillen van de hoek met het buitenvlak $= \vartheta$ ($00h_3$), is de absorptie voor deze reflexies niet zeer verschillend van die bij de gebruikelijke terugkaatsing aan een buitenvlak.

Om het kristal op deze wijze te kunnen oriënteren is op de verticale as van de spectrometer een horizontale as aangebracht. Deze as is voorzien van een vertikaale verdeelde

¹⁾ In dit geval is het ingeteeekende parallelogram van het reciproke net een rechthoek; de straalrichtingen vormen hiermee een pyramide, welks zijvlakken dan gelijkbeenig zijn.

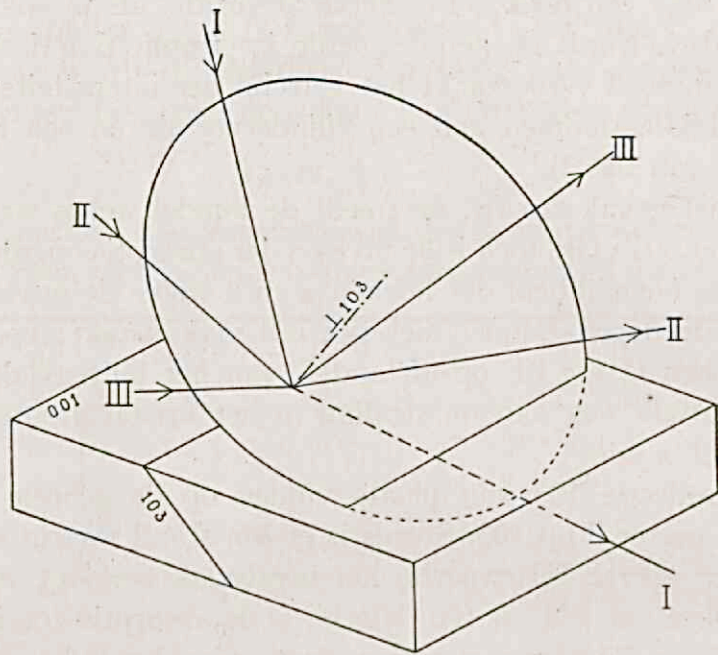


FIG. 6. Reflexen waarbij reflecteerend vlak (103) een hoek maakt met het buitenvlak (001). De reflexie kan plaats vinden volgens een kegel van richtingen om de normaal op 103; bij de invalsrichting I is de absorptie zeer groot, bij II minder ongunstig bij III de gunstigste.

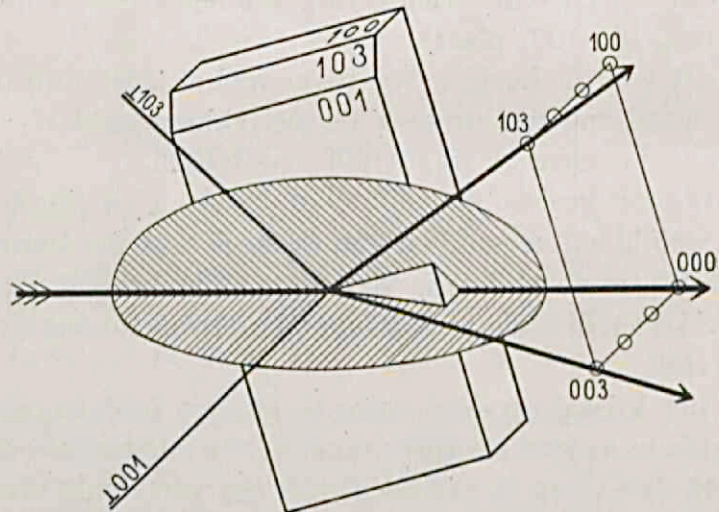


FIG. 7. Kristalstand waarbij de reflex 103, tegen het buitenvlak 001 het minste van absorptie te lijden heeft.

cirkel, zodat de opstelling overeenkomt met een twee-cirkelgoniometer.

Bij deze kristalstand werd de gediffracteerde bundel schuin omhoog gericht, zodat we hem niet meer in de ionisatiekamer konden opvangen. We hebben getracht dit bezwaar te ondervangen door het kristal voorover te laten hellen. Hierbij is het reflecteerende buitenvlak niet meer evenwijdig aan de as waarom het kristal door zijn reflectiegebied gedraaid wordt, en verspreidt zich de gediffracteerde straling over een hellende strook. Om deze in de ionisatiekamer op te vangen zou haar spleet zoo wijd moeten zijn, en daardoor zooveel onregelmatig verstrooide straling mee opgevangen moeten worden, dat de meting vrijwel ondoenlijk wordt.

We hebben ons derhalve met fotografische bepaling der intensiteiten dezer opgewipte bundels moeten vergenoegen. Na een eerste ruwe bepaling hebben we de belichtingstijden voor de te vergelijken reflexies zoo gekozen, dat ze ten naastebij dezelfde grondzwarting teweeg brachten. Hiertoe werd het aantal malen, dat het kristal met dezelfde hoeksnelheid door het reflectiegebied gedraaid werd, gevarieerd van 1 tot 20. Door de plaat gedurende de belichting heen en weer te schuiven, is bewerkt, dat de zwarting niet op enkele punten onevenredig sterk werd. Ter ijking hebben we steeds op elke plaat een aantal reeds ionometrisch bepaalde reflexen ($00h_3$) opgenomen.

De zoo verkregen intensiteiten zijn vermeld in tabel 7,

TABEL 7

Photografisch bepaalde intensiteiten, gereflecteerd aan het buitenvlak 001, met afgeleide waarden der structuurfactoren, genormeerd op $S(104) = 100$.

$h_1h_2h_3$	I_{exp}	F_{Br}	$W = e^{-3,5\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2}$	$S^2 = \frac{I}{F^2_{\text{Br}} \cdot W}$	S_{exp}
103	> 30	27	0,90	45	> 115
105	14	23	0,76	35	100
107	11	19	0,60	50	120
109	13	17	0,45	100	170

met hun herleiding tot S-waarden. Voor de reflex 103, waarbij de absorptie door het groote verschil tusschen ϑ (003) en ϑ (103) ongewoon veel te sterk is, wordt alleen een minimum opgegeven.

Inperking tot
één gebied

Deze S_{exp} -waarden zijn nu getoetst in de parametergebieden die na de schifting aan de $00h_3$ -intensiteiten nog overbleven. De vorm van de structuurfactor luidt:

$$S_{\text{ber}} = \frac{F_{\text{Pb}}}{F_{\text{Br}}} \sin v h_3 + \sin v_1 h_3 + \sin v_2 h_3$$

(voor $h_1 0 h_3$; h_1 en h_3 oneven)

We moeten nu de verschillende combinaties, die bij de berekening van de structuurfactor voor de vlakken $00h_3$ dezelfde waarden gaven, afzonderlijk beschouwen. Ginds representeerde elke combinatie er 8, welke dezelfde $00h_3$ -intensiteiten gaven, t.w.: v, v, v ; $v, v, \bar{v}$; $v, \bar{v}, v$; $v, \bar{v}, \bar{v}$; $\frac{1}{4} - v, \frac{1}{4} - v, \frac{1}{4} - v$; $\frac{1}{4} - v, \frac{1}{4} - v, \frac{1}{4} + v$; $\frac{1}{4} - v, \frac{1}{4} + v, \frac{1}{4} - v$; $\frac{1}{4} - v, \frac{1}{4} + v, \frac{1}{4} + v$. Deze leveren voor de reflexen $10h_3$ echter verschillende S-waarden, zoodat elk der 4 overgebleven gebieden zich nu in acht gebieden splitst. Het blijkt dat alleen het gebied om $v_0 = 0,08$, $v_1 = 0,09$, $v_2 = 0,17$ aansluiting geeft aan de intensiteiten der $10h_3$ -reflexen. In tabel 6, waar elk gebied door één punt wordt gerepresenteerd, is dit te zien.

Parameters in
de b-richting

Nu de parameters in de c-richting tot een betrekkelijk nauw gebied zijn ingeperkt, kunnen voor de bepaling van de parameters in de b-richting alle reflexen $h_1 h_2 h_3$ benut worden; ook die waarvoor $h_3 \neq 0$. Een aantal dezer reflexen konden nog eenigermate quantitatief gemeten worden op dezelfde wijze als de zooeven besproken reflexen $10h_3$, met behulp van het groote plaatvormige kristal op de spectrometer. Deze reflexen zijn vereenigd in tabel 8.

Vele gegevens zijn verder verkregen uit draaidiagrammen van cilinder- en kegelvormige praeparaten. Een dergelijk draaidiagram vindt men in fig. 8 geïndiceerd. Hieruit werden — evenals bij het PbFBr — weer gemiddelden afgeleid voor de intensiteiten van een groep reflexen $h_1 h_2 h_3$ met zelfde h_2 en h_3 , en h_1 even resp. oneven. Deze gemiddelde intensiteiten zijn vermeld in tabel 9. Zie tabel pag. 38.

Uit dit overvloedige materiaal kan men gemakkelijk aan-

TABEL 8

Op de spectrometer fotografisch bepaalde intensiteiten

$h_1 h_2 h_3$	I_{exp}	I_{ber}	$h_1 h_2 h_3$	I_{exp}	I_{ber}
013	3	3	035	0	$\frac{1}{2}$
014	4	4	036	0	0
015	1	1	037	0	0
016	1	$\frac{1}{2}$	038	2	3
017	1	$\frac{1}{2}$	039	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
018	2	3	115	4	4
019	0	0	116	0	0
0110	0	$\frac{1}{2}$	117	1	1
024	2	2	118	$(\frac{1}{2})$	$\frac{1}{4}$
025	2	2	129	2	2
026	10	14			
027	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$			
028	0	0			
029	$\frac{1}{2}$	1			
0210	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$			

De intensiteiten zijn genormeerd op $J(004) = 10$.De I_{exp} zijn berekend voor de parameterwaarden:

$$v_0 = 0,087$$

$$u_0 = 0,015$$

$$v_1 = 0,075$$

$$u_1 = 0,61$$

$$v_2 = -0,17$$

$$v_2 = 0,23$$

toonen dat er slechts één gebied voor de b-parameter mogelijk is:

De structuurfactor verandert niet als men de drie b-parameterwaarden u door $-u$ of $\frac{1}{2} \pm u$ vervangt. Eén van de parameters behoeft dus slechts in het interval 0 tot $\frac{1}{4}$ onderzocht te worden. We namen daarvoor de parameter van het lood, u_0 . Doordat het lood sterker verstrooid dan het broom, kan u_0 , zonder omtrent de u -parameters van het broom iets te vooronderstellen, op de volgende wijze ingeperkt worden:

De b-parameter van het lood

TABEL 9

Intensiteiten van het draaidiagram om 001.

$h_1h_2h_3$	J	S	$h_1h_2h_3$	J	S	$h_1h_2h_3$	J	S	$h_1h_2h_3$	J	S
200	(ZS)	200	101	(—)	34	002	(—)	51	103	(S)	156
020	m	69	011	—	5	012	m	65	013	mz	48
120	m	73	111	m	59	112	mz	47	113	—	18
040	S	100	021	0-m	19	022	m	75	023	mz	64
140	zz	36	121	S	92	122	zz	28	123	S	113
060	—	42	031	zz	29	032	S	120	033	zz	32
160	zz	56	131	S	92	132	—	30	133	—	11
080	S	143	041	0-mz	43	042	—	6	043	mz	55
180	—	17	141	—	2	142	zz	38	143	z	65
0100	(z)	100	051	m	67	052	mS	96	053	zz	37
1100	ZS	170	151	ZS	124	152	—	25	153	—	25
			061	—	14	062	z	50	063	—	25
ZS zeer sterk			161	mz	61	162	—	7	163	mz	66
S sterk			071	m	76	072	mS	98	073	zz	30
m matig			171	mz	46	172	S	114	173	—	26
z zwak			081	(—)	54	082	—	40	083	—	46
— ter plaatse helde-			181	zz	31	182	z	40	183	mS	114
re film			091	m	76	092	—	3	093	—	24
0-m valt samen met			191	zz	38	192	z	58	193	mz	52
matige reflex			0101	(—)	16	0102	(z)	55			
			1101	m	47	1102	zz	43			

Bij $(0h_2h_3)$ resp. $(1h_2h_3)$ is het gemiddelde vermeld van alle waargenomen reflexen $(h_1h_2h_3)$ met h_1 even resp. oneven. De intensiteit staat tussen haakjes wanneer alleen reflexen met h_1 of $h_2 = 0$ waargenomen konden worden, die het halve vlakken aantal hebben. De structuurfactoren S zijn berekend voor de parameterwaarden $u_0 = 0,015$, $u_1 = 0,61$, $u_2 = 0,23$, $v_0 = 0,087$, $v_1 = -0,17$.

018 S, 115 S, 015 z, 118 z geeft:	$\cos u_0 > \sin u_0, u_0 < 0,13$
123 SS, 129 S, 026 > 006, 0210 > 0010,	$\cos 2u_0 > \frac{1}{2}, u_0 < 0,09$
131 S, 032 S, 031 z, 132 z,	$\cos 3u_0 > \sin 3u_0, u_0 < 0,04$
151 SS	$\cos 5u_0 > \frac{1}{2}, u_0 < 0,03$
183 S, 083 z	$\cos 8u_0 > \sin 8u_0, u_0 < 0,02$

Om de broomparameters te bepalen zijn al hun combinaties getoetst aan de intensiteiten der h_1h_20 -reflexen; hierbij bleek slechts één combinatie te voldoen.

Langs korteren weg kan men, gebruik makend van geschikte $h_1h_2h_3$ -reflexen, ook met $h_3 \neq 0$, tot dit resultaat komen, b.v. als volgt:

Doelmatig kan men de derde rij van het draaidiagram het eerst beschouwen, en wel de reflexen h_1h_23 met h_2 oneven. Bij deze reflexen komen in de drie termen van (1), pag. 28, de factoren $\cos 3v_0, \cos 3v_1, \cos 3v_2$ voor. In het voor de c-parameters v gevonden gebied zijn de twee eerste cosinus klein, de laatste groot, zoodat in de genoemde reflexen het grootste aandeel in de verstrooiing van het Br'' afkomstig zal zijn.

Vergelijken we nu de intensiteiten dezer reflexen met de structuurfactor voor Br'' :

013 z, $\sin u_2$	113 niet gezien, $\cos u_2$
033 zz, $\sin 3u_2$	133 „ „ $\cos 3u_2$
053 zz, $\sin 5u_2$	153 „ „ $\cos 5u_2$

dan laten deze zien, dat $\cos u_2, \cos 3u_2, \cos 5u_2$ kleiner moeten zijn dan de overeenkomstige sinus, waaruit volgt dat u_2 ongeveer $\frac{1}{4}$ of $\frac{3}{4}$ is.

Nu kunnen we uit 120 mS, 020 mS, 060 z, 160 z, afleiden dat u_1 in de buurt ligt van 0,10 of 0,60. Voor 151 SS is alleen een voldoende intensiteit te berekenen bij $u_1 \approx 0,60$.

Dan volgt uit 112 mz en 114 niet gezien, dat u_2 ongeveer $\frac{1}{4}$ is.

In de omgeving van dit punt hebben we voor alle reflexen met $h_3 = 0, 1, 2$ en 3 de structuurfactoren met de intensiteiten vergeleken, en zoo gevonden dat de parameters moeten zijn:

$$\begin{aligned} u_0 &= 0,015 \pm 0,005 \\ u_1 &= 0,61 \pm 0,01 \\ u_2 &= 0,23 \pm 0,01 \end{aligned}$$

De b-parameters van het broom

Definitieve parameterwaarden

Zijn zoo de b-parameters nauwkeurig ingeperkt, dan kunnen we alle reflexen van tabel 8 eveneens gebruiken voor de nadere vastlegging der c-parameters, welke zoo ingeperkt worden tot

$$v_0 = 0,087 \pm 0,003$$

$$v_1 = 0,075 \pm 0,01$$

$$v_2 = -0,17 \pm 0,01.$$

De overeenstemming der berekende met de waargenomen intensiteiten is in tabel 8 en 9 te zien; ter verdere vergelijking is in tabel 6 voor de reflexen met $h_2 = 0$ ook de bij deze parameterwaarden behorende S_{ber} bijgeschreven.

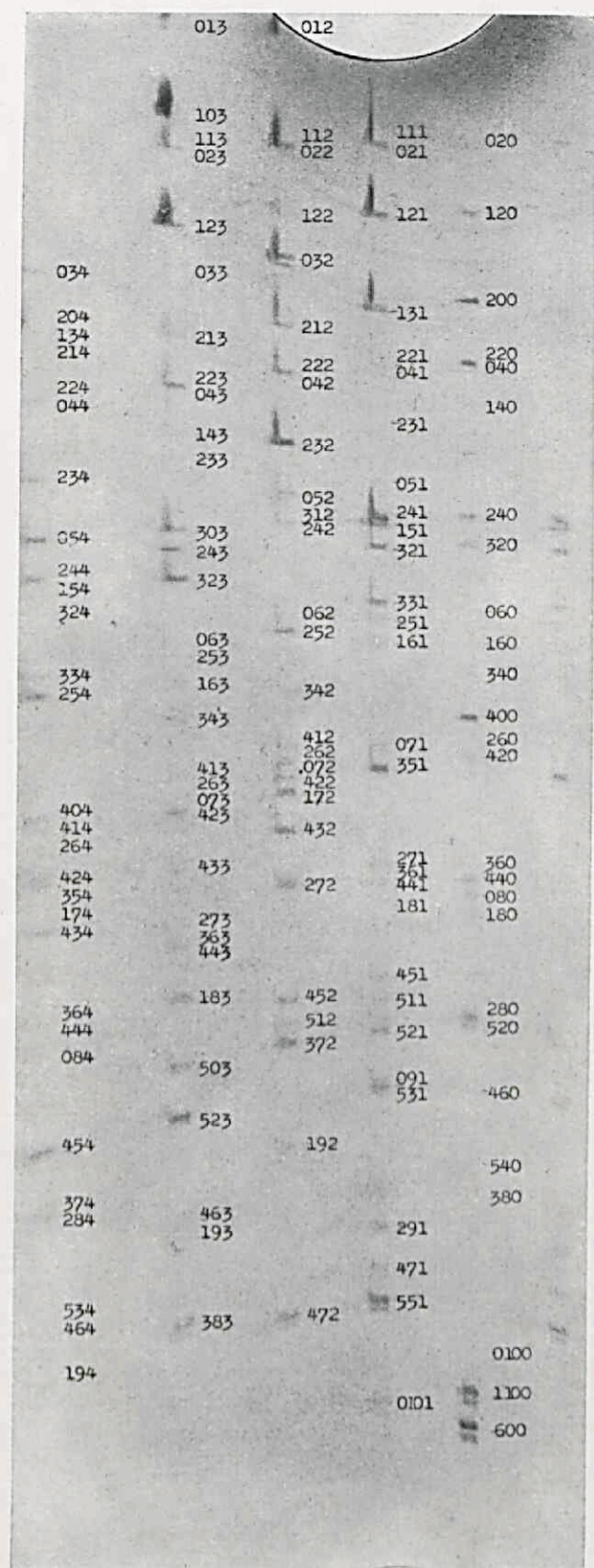


Fig. 8. Draaidiagram om [001] aan een afgeknotte kegel van PbBr_2 met Cu-K-stralen.

Om meer reflexen te verkrijgen is de primairstraal scheef van links ingestuurd. De verticale strepen aan de eerste L-vormige reflexen verbeelden tegen het topvlak verstrooide straling.

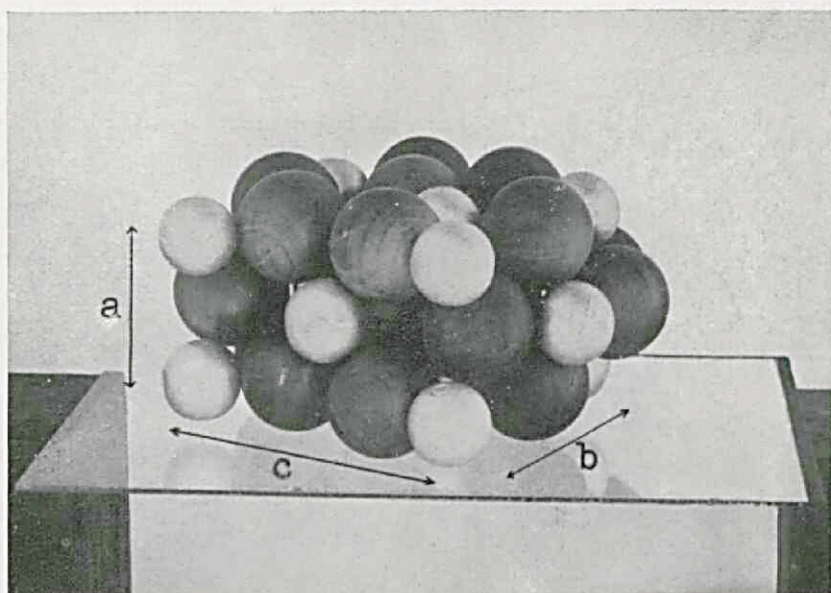


FIG. 9. Structuurmodel van PbBr_2 .

VI. BESPREKING DER GEVONDEN STRUCTUUR

1. De Structuur van PbFBr en PbFCl

De structuur der dubbelhalogeniden vindt men afgebeeld in fig. 4. Een loodatoom heeft aan de eene zijde als naaste buur vier fluor, aan de andere 5 Cl-ionen, waarvan 4 er omheen en een vijfde recht eronder. Elk lood is dus in het geheel door 9 halogenen omringd. Coördinatie

Elk Fl-ion heeft 4 loodionen in een bijna regelmatige tetraeder om zich. De Cl-ionen, zijn op minder regelmatige wijze, door 5 loodionen omgeven.

De overeenkomst met de PbF_2 -structuur, die reeds bij de structuurbepaling ter sprake kwam, ziet men bij vergelijking van fig. 4a met 4c. Lagen PbF_2 , volgens (001), welke men in de PbFCl aantreft, hebben geheel dezelfde structuur als in het regulaire fluoride. Lagen PbF_2

De lagen PbCl_2 , die hiermee afwisselen zijn minder regelmatig gebouwd. De tusschen twee loodvlakken gelegen Cl-laag is niet, zooals die der Fl-ionen, één plat vlak — hierin zou voor de groote Br-ionen geen plaats zijn — doch een gebobbelde laag. Lagen PbCl_2

De structuur dezer laag kan met twee typen vergeleken worden:

a) Brengen wij naast elkaar gelegen lood- en broomionen in hetzelfde horizontale vlak ($u = 1 - w$) dan verkrijgt de laag NaCl-structuur,

b) Beschouwen wij de Br-laag als een dubbele laag, zooals in een lagenstructuur. Dit is dan de hypothetische lagenstructuur met coördinatie nummer 8 van fig 1e. Men ziet hoe het daar geteekende gedeelte dier lagenstructuur hier terug te vinden is.

Aan de ligging van het Fluor-ion komt de puntsymmetrie Polarisatie

S_4 toe, daar ter plaatse is dus geen polariseerende veldsterkte.

van het Br-ion

Ter plaatse van de Br-ionen is wel een veldsterkte, zooals blijkt uit de opvatting, van het PbBr_2 -gedeelte als een lagenstructuur: de onmiddellijk opvolgende vlakken zijn aan de eene kant een Pb-, aan de andere kant een Br-vlak. In deze laagstructuur is echter, zooals we in de inleiding zagen, de polariseerende veldsterkte betrekkelijk gering. Ze zal hier nog kleiner zijn doordien de lagen in de c-richting sterk ineengedrongen zijn; men ziet uit fig. 4b hoe het recht boven een Br-ion gelegen Pb-ion de polarisatie veroorzaakt door het onderliggende Pb-vlak tegenwerkt. Berekening geeft voor de veldsterkte ter plaatse van het Br-ion $0,55 \frac{e}{a^2} \left(1,58 \frac{e}{a^2} \right)$

in de CdJ_2 -structuur. a afstand Pb-Br resp. Cd-J).

van het Pb-ion

Bovendien vinden we hier, in afwijking met de gewone lagenstructuur, ook het kation onregelmatig omringd, zoodat ook de veldsterkte daar ter plaatse onderzocht moet worden. Berekening leert dat de grootste kracht wordt uitgeoefend door de onmiddellijk aanliggende fluorionen, zoodat een veldsterkte, gericht naar dit vlak, resulteert $\left(0,64 \frac{e}{a^2} \right)$, welke nog versterkt wordt door de in de Br-ionen geïnduceerde dipolen.

Met deze polarisatie kan de grootere afstand der rechtboven elkaar gelegen Pb- en Br-ionen in verband gebracht worden.

Splijting

De waargenomen splijting volgens 001 is uit de beschouwingwijzen *a*) (PbBr_2 laag opgevat als NaCl-type) en *b*) (als lagenstructuur) direct af te lezen: de splijting volgens 001 van het NaCl resp. die in de lagenstructuur, vinden wij in een PbBr_2 -laag terug.

Dubbelbreking

De sterk polariseerbare Pb- en Br-ionen, die voor de lichtbreking een overwegende rol spelen, liggen in lagen dicht opeen gepakt, met lagen Fluor daartusschen. De polariseerbaarheid is daarbij het kleinst loodrecht op deze lagen, terwijl ze nog verminderd wordt door de „Verfestigung” der in deze richting reeds gepolariseerde Pb- en Br-ionen. Het waargenomen negatief teeken der dubbelbreking is hiermee in overeenstemming.

2. De structuur van PbBr_2

Evenals in de zooeven besproken structuur is het Pb in PbBr_2 door 9 halogenen omringd (fig. 10). Van de halogenen is het eene, Br' , door 4, het andere, Br'' , door 5 lood omgeven, evenals het fluor, resp. broom uit het PbFBr , maar in de omringing in de volgende sferen is de structuur der gemengde halogeniden niet meer terug te vinden.

De Broomionen liggen in een vervormde hexagonale stapeling. Ze zijn door de Pb-ionen uitéengedrongen, zoodat deze door 3 Br-ionen uit hetzelfde hexagonale vlak omringd zijn; voorts hebben zij dan drie ionen uit het onder- en drie uit het bovenliggende vlak tot bureu.

De overeenkomstige ideale hexagonale structuur kan door een eenvoudige verschuiving der Pb-ionen in de bekende PbJ_2 structuur overgevoerd worden. Daartoe zouden nl. de Pb-ionen tusschen, in plaats van in de hexagonale Br-vlakken moeten liggen. En wel moeten de Pb-ionen uit twee opvolgende vlakken van PbBr_2 in één vlak daartusschen samengebracht worden: door een translatie ($\pm \frac{1}{4} 00$) worden de Pb uit de vlakken $(100)_0$ en $(100)_{\frac{1}{2}}$ gebracht in $(100)_{\frac{1}{4}}$, waardoor de laag $\text{X}-\text{A}-\text{X}$ der PbJ_2 -structuur ontstaat.

In het PbJ_2 heeft de grootte der J-ionen een coördinatie-nummer 6 tengevolge en hun groote polariseerbaarheid veroorzaakt de lagenstructuur. We kunnen ons voorstellen, dat in het bromide de Pb-ionen naar een grooter coördinatiegetal streven en tusschen de drie halogenen van een aansluitend vlak door, die van het daaraanvolgend vlak naderen, waardoor de omringing met 9 bereikt wordt. De Pb-ionen uit één hexagonaal vlak gaan, afwisselend in zig-zagrijen volgens de b-as van het bromide, naar boven of naar beneden (fig. 11). Hierdoor wordt de zestallige as een tweetallige, en de symmetrie verlaagd tot die van V_h^{16} .

Dit geometrisch verband willen wij benutten om de onregelmatigheid in de PbBr_2 -structuur te beschrijven. Bezien we nog eens de zig-zagrijen uit fig. 11. Een Pb-ion heeft in onze PbBr_2 -structuur op de eene zijde loodionen uit dezelfde zig-zagrij, terwijl de loodionen van de volgende rij, welke in de PbJ_2 -structuur de omringing regelmatig maakten, nu

ontbreken. Aan die zijde is dus een tekort aan positieve lading, zoodat tengevolge van de coulombsche afstooting de Pb-ionen eener zig-zagrijsch zich verder uit het midden (het glijspiegelvlak) verwijderen. De parameter der loodionen in de c-richting, die in de hexagonale structuur $1/8$ zou zijn is werkelijk 0,087, de afstand van het glijspiegelvlak, $\frac{1}{4} - v$, is dus 0,04 c grooter.

Bij deze onregelmatige omringing zal het sterk polariseerbare lood-ion gedeformeerd worden. De ontstane dipolen uiten zich ook verder in de structuur. De omringing met broom — zie het Pb-ion rechts onder in fig. 10 — laat zeer verschillende afstanden zien. Minimaal — 3,0 Å — zijn de afstanden van een lood-ion tot de drie broomionen aan de onder-(van het glijspiegelvlak afgekeerde-)zijde. De dipool in het lood, gericht naar die broomionen, verklaart deze kleinere afstand. De drie Br-ionen om het Pb gelegen hebben gemiddelde afstand — 3,2 Å —, de erboven liggende overige drie Br-ionen hebben grootere afstand — 3,3, 4,1, 4,1. Ook deze afstanden zijn in overeenstemming met de aangegeven polarisatie van het lood.

Polarisatie van
het lood

Uit deze onregelmatige omringing en polarisatie, is ook de splijting gemakkelijk te verklaren. Bekijken we daartoe een laag zooals uit het bromide door twee glijspiegelvlakken $(001)_{\frac{1}{2}}$ en $(001)_{\frac{1}{2}}$ wordt uitgesneden. Twee van dergelijke lagen zijn in fig. 10 volledig afgebeeld. We zien dat in zoo een laag de kortste Pb—Br afstanden voorkomen. Alle afstanden van een Br en een Pb aan weerskanten van het symmetrievlak zijn grooter; hun binding is daardoor en door de polarisatie minder stevig, zoodat het kristal een splijting volgens 001 zal vertoonen.

Splijting

Hierbij moet worden opgemerkt, dat de zeer korte afstanden tusschen het lood en de drie van het glijspiegelvlak afgekeerde Br-atomen, op zeer stevige strengen volgens de a-richting wijzen, zoodat we nog een, zij het ook minder duidelijke, splijting volgens andere vlakken evenwijdig aan de a-as zouden verwachten. Splijtplaatjes volgens (001) zijn soms langs een rechte kant afgebroken, die dan steeds evenwijdig aan de a-as is, doch van een werkelijke splijting liet zich met de goniometer niets bespeuren. Wel is met deze

strengen van sterkste binding in overeenstemming dat de kristallen vaak in naalden volgens de a-as ontwikkeld zijn.

Dubbelbreking Wij willen nu de optische eigenschappen bezien. Dat de lichtbreking van de verbinding der beide sterk polariseerbare Pb- en Br-ionen uiterst hoog zal zijn ligt voor de hand, en blijkt onmiddellijk uit de fraaie diamantglans der kristallen. De optische oriëntering laat zich uit de structuur aflezen:

De polariseerbaarheid zal het grootst zijn in de richting van de dichtgepakte lagen volgens 001; loodrecht daarop is zij kleiner, terwijl bovendien de ionen in deze richting reeds blijvend gepolariseerd zijn. We verwachten dus de kleinste brekingsindex in de c-richting, wat door de waarneming bevestigd wordt. In de richting van de lagen zal nog verschil zijn tusschen de a- en de b-richting. In de a-richting vinden we de boven besproken strengen met kortste Pb—Br afstand; de atomen liggen alle in symmetrievlakken loodrecht op deze richting zoodat een polarisatie volgens a buitengesloten is. In overeenstemming hiermee is de brekingsindex volgens de a-as de grootste.

De brekingsindices voor Na-licht ¹⁾ zijn:

	n_{γ}/a	n_{β}/b	n_{α}/c
PbBr ₂	2,553	2,476	2,43 ₄
PbCl ₂	2,260	2,217	2,199

Plaats in het
structuursche-
ma

Om het optreden van het structuurtype van PbBr₂ te verklaren, hebben we dit vroeger opgevat als een overgangstype tusschen de meer frequente structuren, dat beperkt zou zijn tot een speciale straalverhouding en polariseerbaarheid van het anion. Zoo ongeveer op de manier als bij het verband der PbJ₂ en PbBr₂-structuur is beschreven (pag. 43) zou bij vermindering der polariseerbaarheid en toenemende straalverhouding de lagenstructuur overgaan in het onregelmatige structuurtype van loodbromide, voordat de coördinatiestruc-

¹⁾ Voor het chloride ontnomen aan P. Groth, voor het bromide volgens eigen bepaling. Daar alleen een prisma begrensd door (001) en (012) gebruikt kon worden, is n_{α} , $\perp$ (001), slechts door extrapolatie bepaald kunnen worden uit een gebied om n_{β} dat door de sterke breking beperkt was.

tuur van het CaF_2 -type, waartoe ook PbF_2 behoort, bereikt wordt.

We zagen echter bij de bespreking der structuur van PbBr_2 en ook bij de gemengde halogeniden dat, behalve de polariseerbaarheid van het halogeen, ook die van het lood zijn invloed doet gelden. Waar verder het PbBr_2 -type tot nu toe alleen bij verbindingen van het zeer sterk polariseerbare loodion aangetroffen is, ligt het wel het meest voor de hand de stabiliteit van dit type toe te schrijven aan de polarisatie van het loodion¹, welke toch de energie vermindert.

Invloed der
Polarisatie
van Pb

In deze zienswijze denken we ons dus de energetische verhouding der PbBr_2 - tot de CaF_2 -structuur bij kleine polariseerbaarheid van het kation omgekeerd; we stellen ons voor dat het Coulombsche aandeel der energie alléén de fluorietstructuur bevordert. Dit laatste is echter geenszins zeker. Berekening der Madelung'sche potentiaal, en vergelijking met die der concurrerende typen zal kunnen leeren of dit werkelijk zoo is. Een voorloopige uitkomst heeft echter al wel doen zien, dat de mogelijkheid geenszins uitgesloten is, dat ook zonder polarisatie, de PbBr_2 -structuur een kleinere energie heeft dan die van CaF_2 (omringing met 9 anionen gunstiger dan de — meer regelmatige — met 8). Bij de vraag hoe dan het voorkomen der CaF_2 -structuur (bij kationen die een omringing met 9 toelaten) mogelijk is, moet de temperatuurinvloed in het oog gevat worden. De energetisch ongunstigste CaF_2 -structuur zou dan stabiel moeten zijn door grootere entropie-inhoud. In dit geval moet bij lage temperatuur, waar de entropie-invloed terugtreedt, de PbBr_2 -structuur algemeen zijn.

Onlangs vond reeds Ketelaar voor PbF_2 (dat uit de smelt in het fluoriettype kristalliseert) bij gewone temperatuur een modificatie met PbBr_2 -structuur. Voor het PbF_2 geldt dus de laatste veronderstelling, echter kan hieruit geen conclusie voor andere kationen getrokken worden. Immers de vraag blijft: staan bij afwezigheid van polarisatie de beide modificaties in dezelfde verhouding van energie en entropie en is de stabiliteitsgrens slechts naar lager temperatuur

Bimorfie van
 PbF_2

¹) zooals door Goldschmidt wordt aangenomen voor de „Antischichtengitter”.

verschoven, of heeft de vloeispaatstructuur de kleinste energie, en is het optreden der PbBr_2 -structuur aan de polariseerbaarheid van het loodion essentieel gebonden. Om hier-tusschen te beslissen stellen we ons voor, naast de berekening der Coulombsche energie, experimenteel de stabiliteit van andere CaF_2 -structuren bij lagere temperatuur te onderzoeken.

STELLINGEN

- 1 CdJ_2 en CdCl_2 verschillen in structuur krachtens verschil in polariseerbaarheid van het anion.
- 2 Er is reden tot twijfel omtrent de stabiliteit der CaF_2 -structuur bij lage temperatuur.
- 3 Matlockiet heeft niet de samenstelling Pb_2OCl_2 doch PbFCl .
- 4 Draaikristalopnamen kunnen voor intensiteitsberekening geschikt gemaakt worden door gebruik van cilindrische praeparaten.
- 5 De rekenwijze van Madelung kan voor potentialen in lager symmetrische roosters worden uitgebreid.

- 6 Voor de Besselsche functie $K_0(x) = \frac{1}{2}\pi i H_0^{(1)}(ix)$ geldt de betrekking:

$$\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} K_0(2\pi mn x) = \frac{1}{x} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} K_0\left(2\pi \frac{mn}{x}\right) + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{x} - 1\right) (\gamma - \log 4\pi) - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{x} + 1\right) \log x$$

- 7 Stelt men in het BN-model van Goldschmidt-Hassel op de plaatsen der B- en N-atomen resp. N^{---} en B^{+++} ionen, zoo verkrijgt men interatomaire afstanden in overeenstemming met de waarden van Zachariassen.

Goldschmidt—Hassel, Norsk Geol. Tidskr. 9 258 (1926).
Zachariassen, Z. Krist. 80, 137 (1931).

- 8 Tweelingvorming heeft, ook bij de meeste juxtapositietweelingen, plaats in de kiem, of na de groei.

- 9 De opvatting van Verbeek: „het Toba-meer is wel waarschijnlijk een ingestorte vulkaan”, is door latere publicaties niet minder aannemelijk geworden.
- 10 De gronden door Wing-Easton en Geursen aangevoerd voor het ontstaan der kwarts-ijzeroxyde-cassiteriet-gangen op Billiton uit kwarts-pyriet-cassiteriet-gangen zijn niet overtuigend.
Ir. Wing Easton: Billitonherinneringen, Gedenkboek Verbeek Verh. Geol. Mijnb. Gen. VIII (1925).
Ir. G. J. Geursen, De Mijnningenieur 8, 143 (1927).
- 11 De door E. Haarmann voor verticale bewegingen onderstelde kosmische invloeden kunnen evenzeer verantwoordelijk gesteld worden voor primaire-plooiingstektonese, zoodat daarmee de noodzakelijkheid van Tumoren en afglijding der sedimenten voor de verklaring der gebergtevorming vervalt.
- 12 Het mechanisme der gebergtevorming is, ook door de nieuwere theoriën, nog niet verklaard.
-

