



De bouw van wit en grijs tin

<https://hdl.handle.net/1874/266569>

Q¹⁰ 192

18 December 1918

DE BOUW VAN WIT EN GRAUW TIN



A. J. BYL

A. qu.
192

DE BOUW VAN WIT EN GRAUW TIN.

DE BOUW VAN WIT EN GRAUW TIN.

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN **DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE** AAN DE
RIJKS-UNIVERSITEIT TE **UTRECHT**, OP GEZAG VAN
DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr. G. W. KERNKAMP,
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN
EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDEN-
KINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG 18 DECEM-
BER 1918, DES NAMIDDAGS TEN 3 URE, DOOR
ADRIANUS JAN BYL, GEBOREN TE WORMERVEER.



GEDRUKT BIJ J. VAN BOEKHOVEN, UTRECHT.

AAN MIJNE MOEDER.

Het verschijnen van dit proefschrift is mij eene welkome gelegenheid U, Hoogleraren en Oud-Hoogleraren in de Wis- en Natuurkundige Faculteit van de Rijks-Universiteit te Utrecht, mijnen dank te betuigen voor het onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen.

Ook U, Lectoren, ben ik erkentelijk voor wat Gij tot mijne vorming hebt bijgedragen.

In het bijzonder geldt mijn dank U, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, en U, Hooggeleerde COHEN, onder wier leiding ik de Scheikunde heb mogen bestudeeren.

Zeer dankbaar ben ik U, Hooggeleerde ORNSTEIN, Hooggeachte Promotor, voor de hulp, die ik bij de samenstelling van dit proefschrift van U heb ondervonden.

Ook U, Hooggeleerde DEBIJE, ben ik zeer erkentelijk voor Uwe belangstelling in mijne onderzoekingen.

Als een voorrecht beschouw ik het als assistent bij U, Hooggeleerde DEKHUYZEN, aan de Veeartsenijkundige Hoogeschool de physiologische chemie te beoefenen. De wijze, waarop ik, door Uwe veelzijdige kennis voorgelicht, werkzaam mag zijn, stemt mij tot groote erkentelijkheid.

Bijzonderen dank ben ik U verschuldigd, Hooggeleerde KEESOM, niet alleen voor de gelegenheid mij gegeven om in Uw laboratorium voor natuurkunde en physische scheikunde dier Hoogeschool de onderzoekingen, noodig voor de bewerking van dit proefschrift, te verrichten, maar bovenal voor den raad en de voorlichting, die ik steeds van U mocht ontvangen. Uwe verhandeling in het Chemisch Weekblad 1916 was mij aanstonds een prikkel allotropieën langs Röntgenografischen weg te onderzoeken.

Nooit heb ik vergeefs een beroep gedaan op Uwe belangstelling en hulp, Zeergeleerde KOLKMEIJER. De aangename samenwerking, die zich daaruit ontwikkeld heeft, zal ik dankbaar blijven gedenken.

INHOUD.

	Bladz.
HOOFDSTUK I. Inleiding	1
HOOFDSTUK II. De Opstelling	11
HOOFDSTUK III. Over de verkregen Röntgenogrammen . .	19
HOOFDSTUK IV. Correctie der gemeten afstanden	22
HOOFDSTUK V. De structuur van het tetragonale Tin. . .	28
HOOFDSTUK VI. De structuur van het grauwe Tin	39
Samenvatting	52
Lijst der gebruikte natuurconstanten.	53

HOOFDSTUK I.

Inleiding.

Een kristal bestaat volgens de sedert BRAVAIS geldende opvatting uit eene regelmatige opeenvolging van atomen. Deze atomen denkt men zich opgebouwd uit electronen, die om eene positieve kern gerangschikt zijn. Treft een bundel Röntgenstralen, d. i. eene electromagnetische evenwichtsverstoring een kristal, dan werkt de electrische vector op de electronen van elk atoom. Elk electron wordt dientengevolge middelpunt van evenwichtsverstoring en zendt stralen uit van dezelfde frequentie als de opvallende stralen. De electronen van elk atoom zullen nu in de meeste gevallen, waarmede wij bij ons onderzoek te doen hebben, zoo samen werken, dat de verstoring geacht kan worden van een enkel punt uit te gaan.

Uitgaande van het feit, dat de afstanden der atomen in het kristal van dezelfde orde zijn als de golflengte der Röntgenstralen, is von LAUE de eerste geweest, die het kristal als een natuurlijk rooster voor Röntgenstralen beschouwde.

Indien op een vlak, zoo dicht belegd met atomen, als dat in een kristal het geval is, eene Röntgengolf onder een willekeurigen hoek invalt, zal de meeste energie in dezelfde richting doorgaan, maar de secundaire Röntgenstralen, uitgezonden door de atomen, zullen naar de

verklaring der BRAGG's volgens het beginsel van HUYGENS interfereeren. Deze interferentie levert eene maximale intensiteit in de richting van den aan het vlak teruggekaatste straal. Denken we ons nu onder het beschouwde een tweede evenwijdig vlak, dan zal de straal, die in een punt van het tweede vlak teruggekaatst wordt, den straal die in het overeenkomstige punt van het eerste vlak gereflecteerd wordt, slechts dan versterken, zoo het wegverschil tusschen de stralen gelijk is aan een heel aantal golflengten. Noemen wij den hoek tusschen den invallenden straal en het kristalvlak (den hellingshoek) φ , den afstand tusschen twee vlakken d , dan krijgen wij, als λ de golflengte der karakteristieke Röntgenstralen is:

$$\sin \varphi = \frac{k \lambda}{2 d} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (I)$$

waarin k een geheel getal is. Als k gelijk één is, beteekent dit reflectie van de eerste orde, d. w. z. het wegverschil tusschen de stralen, teruggekaatst op het eerste en op het tweede vlak, is één golflengte. Bij $k = 2$, reflectie van de tweede orde, is het wegverschil twee golflengten.

Het onderzoek van den bouw van kristallen met behulp van Röntgenstralen is op grond van deze beschouwingen volgens drie methoden ter hand genomen.

In 1912 hebben FRIEDRICH ¹⁾ en KNIPPING op aansporing van VON LAUE met een nauwbegrensden Röntgenbundel (remstralen) een kristal van kopervitriool doorstraald. Op een achter het kristal geplaatste photographische plaat werden eenige zwakke vlekken, in eene regelmatige figuur om het beeld der ongebogen stralen gerangschikt, waargenomen. Het is veelal moeilijk uit de ligging dezer vlakken de structuur der kristallen af te leiden.

¹⁾ W. FRIEDRICH, P. KNIPPING und M. LAUE. Sitz. Ber. d. K. Bayer. Akad. d. Wiss. Math. Phys. Kl. 303 (1912).

De BRAGG's ¹⁾ vader en zoon, hebben uit de intensiteiten der gereflecteerde stralen van verschillende orde aan geschikt gekozen kristalvlakken de structuur bepaald. De intensiteit werd bepaald met behulp der ionisatie, die de Röntgenstralen veroorzaken.

Beide deze werkwijzen eischen een goed uitgegroeid kristal, waarvan de symmetrie bekend is, alhoewel die van BRAGG in de meeste gevallen veel geschikter is dan die van LAUE.

Anders is dit bij de derde methode, die van DEBIJE ²⁾ en SCHERRER. Deze plaatsen een fijn kristalpoeder, tot een dun staafje samengeperst, in de as van een metalen cylinder, waarvan de binnenwand met een film bekleed is. Op het staafje laten zij een bundel karakteristieke Röntgenstralen loodrecht op de lengterichting invallen. Onder de zonder eenige regelmaat in alle richtingen geörienteerde kristalletjes van het staafje zijn er steeds wel eenige, waarvan een netvlak met bepaalde indices van MILLER een zoodanigen hellingshoek ten opzichte van den invallenden bundel heeft, dat aan de voorwaarde (I) voldaan is. Indien de hoek, waaronder de invallende straal het beschouwde vlak moet treffen opdat reflectie optreedt, $\frac{\theta}{2}$ is, dan zal terugkaatsing plaats hebben voor alle standen van dit vlak, waarbij het raakt aan een cirkelvormigen kegel met tophoek $\frac{\theta}{2}$. De teruggekaatste stralen, die bij deze standen passen, zullen een kegelmantel vormen. De snijlijn van dezen kegel met het film teekent zich in het Röntgenogram af. Voor den afstand der vlakken, die

1) W. H. and W. L. BRAGG. *X-Rays and Crystal-Structure*, London, 1916.

2) P. DEBIJE und P. SCHERRER. *Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math. Phys. Kl.* 1916, 1.

een kegel met tophoek $\frac{\vartheta}{2}$ vormen, geldt volgens (I):

$$d = \frac{k \lambda}{2 \sin \frac{\vartheta}{2}}.$$

Wij zullen de waarde van d voor een vlak met de indices volgens MILLER h_1, h_2, h_3 afleiden. Denken wij ons daartoe op de X - resp. Y -, en Z -as van een willekeurig assenkruis, dat met de ribben van een triklien ruimtenet samenvalt, atomen gelegen op afstanden a , resp. b en c . Een vlak h_1, h_2, h_3 snijdt nu van dit assenkruis, als p, q en r de parameters zijn, stukken u, v en w af, en wel zoo dat $p a = u, q b = v$ en $r c = w$, en dat:

$$\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = h_1 : h_2 : h_3.$$

Zijn de coördinaten van het voetpunt van de loodlijn (d) uit den oorsprong op het vlak ξ, η en ζ en zijn de cosinussen van den hoek tusschen de Y - en Z -as α , tusschen de Z - en X -as β en tusschen de X - en Y -as γ .

Gelijk men gemakkelijk inzielt, is de projectie van d op de X -as gelijk aan $\frac{d^2}{u}$.

Deze projectie is ook gelijk aan de som der projecties van ξ, η en ζ op de X -as; diengevolge heeft men:

$$\frac{d^2}{u} = \xi + \gamma \eta + \beta \zeta.$$

Door analoge redeneeringen toont men verder aan dat:

$$\frac{d^2}{v} = \gamma \xi + \eta + \alpha \zeta$$

en

$$\frac{d^2}{w} = \beta \xi + \alpha \eta + \zeta.$$

Daar het voetpunt van de loodlijn in het beschouwde vlak ligt, is verder

$$1 = \frac{\xi}{u} + \frac{\eta}{v} + \frac{\zeta}{w}.$$

Tusschen ξ , η , ζ en d bestaan dus vier vergelijkingen; door ξ , η , en ζ te elimineeren vinden wij voor d de vergelijking:

$$\begin{vmatrix} 1 & \gamma & \beta & \frac{d^2}{u} \\ \gamma & 1 & \alpha & \frac{d^2}{v} \\ \beta & \alpha & 1 & \frac{d^2}{w} \\ \frac{1}{u} & \frac{1}{v} & \frac{1}{w} & 1 \end{vmatrix} = 0$$

waaruit voor d volgt:

$$d^2 = (1 - \alpha^2 - \beta^2 - \gamma^2 + 2 \alpha \beta \gamma) : \left(\frac{1 - \alpha^2}{u^2} + \frac{1 - \beta^2}{v^2} + \frac{1 - \gamma^2}{w^2} + 2 \frac{\alpha - \beta \gamma}{v w} + 2 \frac{\beta - \gamma \alpha}{w u} + 2 \frac{\gamma - \alpha \beta}{u v} \right).$$

$$\text{Nu is } u = p a = \frac{k a}{h_1}, v = \frac{k b}{h_2} \text{ en } w = \frac{k c}{h_3}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{d^2} &= \left(\frac{1 - \alpha^2}{a^2} h_1^2 + \frac{1 - \beta^2}{b^2} h_2^2 + \frac{1 - \gamma^2}{c^2} h_3^2 + \right. \\ &+ 2 \frac{\alpha - \beta \gamma}{b c} h_2 h_3 + 2 \frac{\beta - \gamma \alpha}{c a} h_3 h_1 + 2 \frac{\gamma - \alpha \beta}{a b} h_1 h_2 \Big) : \\ &: k^2 (1 - \alpha^2 - \beta^2 - \gamma^2 + 2 \alpha \beta \gamma). \end{aligned}$$

De afstand tusschen het beschouwde vlak en een daaraan evenwijdig vlak door den oorsprong is zoo klein mogelijk als $k = 1$ is.

DEBLIE vindt het voor de berekening gemakkelijker alleen met reflectië's van de eerste orde te rekenen, maar is dan ook verplicht te onderstellen, dat h_1 , h_2 , h_3 een

gemeenschappelijke factor bezitten, hetgeen tegen het kristallographische gebruik is. Zoo ontstaat de schrijfwijze $k h_1$, $k h_2$, $k h_3$, waarin men slechts voor k leze, dat reflectie van de orde k op vlak h_1 , h_2 , h_3 plaats vindt. Onze vergelijking wordt dus:

$$\frac{1}{d^2} = k_{11} h_1^2 + k_{22} h_2^2 + k_{33} h_3^2 + \\ + 2 k_{23} h_2 h_3 + 2 k_{31} h_3 h_1 + 2 k_{12} h_1 h_2,$$

waarin:

$$k_{11} = \frac{1 - \alpha^2}{a^2 m} \text{ als } m = 1 - \alpha^2 - \beta^2 - \gamma^2 + 2 \alpha \beta \gamma.$$

$$k_{22} = \frac{1 - \beta^2}{b^2 m}; \quad k_{33} = \frac{1 - \gamma^2}{c^2 m}.$$

$$k_{23} = -\frac{\alpha - \beta \gamma}{b c m}; \quad k_{31} = -\frac{\beta - \gamma \alpha}{c a m}; \quad k_{12} = -\frac{\gamma - \alpha \beta}{a b m}.$$

Als algemeene vergelijking vinden we dus:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{\lambda^2}{4} (k_{11} h_1^2 + k_{22} h_2^2 + k_{33} h_3^2 + \\ + 2 k_{23} h_2 h_3 + 2 k_{31} h_3 h_1 + 2 k_{12} h_1 h_2.) \quad \text{(II)}$$

Indien zich in de hoekpunten van het elementair parallelepipedum of cel alleen atomen bevinden, hebben wij slechts te letten op voorwaarde (II). Bevinden zich in de cel meer dan één atoom, dan kan door interferentie uitdooving optreden.

Systemen met meerdere atomen in de elementaire cel zijn steeds op te bouwen door enkelvoudige systemen op geschikte wijze in elkaar te schuiven.

Een triklien puntsysteem met gecenterde zijvlakken b.v. is te verkrijgen door vier trikliene puntnetten in elkaar te schuiven, die n.l. uitgaan van een hoekpunt en van de drie middens der zijvlakken.

Heeft zoo'n ingeschoven systeem een atoom met coördinaten ϱa , σb , τc . (ϱ , σ en $\tau < 1$), dan zal, als in het

grondsysteem de hellingshoek zoodanig is, dat een phaseverschil 2π voor 't vlak h_1, h_2, h_3 ontstaat, ook een phaseverschil 2π ontstaan bij de vlakken h_1, h_2, h_3 van het ingeschoven systeem; echter zal een phaseverschil ψ tusschen de aldus ontstane maxima optreden.

We berekenen ψ als volgt: Voor den afstand d_1 van den oorsprong tot het vlak h_1, h_2, h_3 gaande door ϱa , σb , τc , vindt men de waarde uit:

$$\frac{1}{d_1^2} = \left(\frac{1 - \alpha^2}{a^2} h_1^2 + \frac{1 - \beta^2}{b^2} h_2^2 + \frac{1 - \gamma^2}{c^2} h_3^2 + \right. \\ \left. + 2 \frac{\alpha - \beta \gamma}{b c} h_2 h_3 + 2 \frac{\beta - \gamma \alpha}{c a} h_3 h_1 + 2 \frac{\gamma - \alpha \beta}{a b} h_1 h_2 \right) : \\ : k_1^2 (1 - \alpha^2 - \beta^2 - \gamma^2 + 2 \alpha \beta \gamma)$$

waarin $k_1 = \varrho h_1 + \sigma h_2 + \tau h_3$; immers de vergelijking van het beschouwde vlak geeft:

$$\frac{\varrho a}{u_1} + \frac{\sigma b}{v_1} + \frac{\tau c}{w_1} = 1$$

of daar

$$u_1 = p_1 a = \frac{k_1 a}{h_1}; v_1 = \frac{k_1 b}{h_2} \text{ en } w_1 = \frac{k_1 c}{h_3} \\ \frac{\varrho h_1}{k_1} + \frac{\sigma h_2}{k_1} + \frac{\tau h_3}{k_1} = 1.$$

Bedenken we, dat $k = 1$ gekozen werd, dan is

$$\frac{d_1}{d} = k_1 = \varrho h_1 + \sigma h_2 + \tau h_3.$$

De onderlinge afstand van twee vlakken h_1, h_2, h_3 is d ; deze veroorzaakt bij den gekozen hellingshoek $\frac{\vartheta}{2}$ een phaseverschil 2π ; dus veroorzaakt de afstand van twee vlakken h_1, h_2, h_3 in het grondsysteem en in het ingeschoven systeem een phaseverschil $2\pi(\varrho h_1 + \sigma h_2 + \tau h_3)$ tusschen de stralingen, die van de beschouwde vlakken uitgaan.

De phase en de amplitudo van eene trilling kan men op elk oogenblik aangeven door de richting en de lengte van eene lijn of door een vector. De resulterende phase en amplitudo bij verschillende trillingen krijgt men door de vectoren samen te stellen; zoodoende wordt de z. g. n. structuurfactor, dat is de factor, waarvan het kwadraat van het volstrekt bedrag vermenigvuldigd moet worden met de intensiteit in het enkelvoudige net, om die in het samengestelde te verkrijgen, voor alle samenwerkende atomen:

$$S = \sum e^{2\pi i (\rho_n h_1 + \sigma_n h_2 + \tau_n h_3)},$$

waarin ρ_n σ_n τ_n de coördinaten van het n^{de} meewerkende atoom zijn.

De intensiteit van de interferentielijnen is evenredig met het produkt der volgende factoren:

- a. de interferentiefactor, die evenredig is met het kwadraat van den modulus van den structuurfactor (BRAGG)
- b. de factor van LORENTZ:

$$= \frac{1}{\sum k_{11} h_1^2 + 2 \sum k_{23} h_2 h_3}$$

- c. het aantal vlakken n , overeenkomstig de symmetrie behoorende bij een bepaald indicestriplet $h_1 h_2 h_3$;
- d. de temperatuurfactor, die aangeeft hoeveel de intensiteit door de warmtebeweging afneemt (DEBIJE);
- e. de verstrooiingsfactor, die zegt in hoeverre het atoom in staat is secundairstralen op te wekken. Deze is evenredig met het atoomgewicht (BRAGG) en met den door de scheefheid der opgewekte golven bepaalde factor $1 + \cos^2 \theta$.

In hun eerste publicatie over „Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht” deelen DEBIJE en SCHERRER ¹⁾, na eene theoretische uiteenzetting en eene

¹⁾ l. c.

beschrijving der nieuwe methode mede, dat *Li F* hetzelfde ruimtenet vertoont als *Na Cl* en dat „amorph” Silicium diamantstructuur bezit.

Uit hunne volgende mededeelingen blijkt, dat de benzolring ¹⁾ een regelmatige zeshoek is en dat er waarschijnlijk geassocieerde watermoleculen zijn.

Grafiet ²⁾ behoort tot het trigonale stelsel. De hoek der assen bedraagt $68^{\circ} 26'$. De vlakken (111) zijn met atomen zoo bezet, dat deze een net van regelmatige zeshoeken vormen. „Amorphe” kool geeft hetzelfde Röntgenogram als fijn verdeeld grafiet.

Terwijl de vroeger onderzochte metalen (*Cu*, *Ag*, *Au*, *Pb*) alle kuben met gecenterde zijvlakken als ruimtenet bezitten, toont DEBIJE ³⁾ aan, dat Wolfraam, waarvan het kristalsysteem onbekend was, in gecenterde kuben kristalliseert.

SCHERRER ⁴⁾ vindt weer voor het ruimtenet van Aluminium een kubus met gecenterde zijvlakken.

Onafhankelijk van DEBIJE en SCHERRER heeft A. W. HULL ⁵⁾ geheel analoge Röntgenogrammen verkregen. Zoo bepaalt hij, dat de netten van ijzer en van natrium gecenterde kuben zijn. Voor aluminium, silicium en diamant vindt hij dezelfde structuren als BRAGG en DEBIJE en SCHERRER, terwijl het ruimtenet van het hexagonale magnesium uit twee stel driehoekige prisma's blijkt te bestaan.

Minder goed noemt hij zijne bepalingen van het Lithiumnet, dat een gecenterde kubus is, en die van twee nikkel-modificaties, de ééne kristalliseerend in gecenterde kuben, de ander in kuben met gecenterde zijvlakken.

¹⁾ l. c.

²⁾ P. DEBIJE und P. SCHERRER, *Physik. Z. S.* **18** 291 (1917).

³⁾ P. DEBIJE, *Physik. Z. S.* **18** 483 (1917).

⁴⁾ P. SCHERRER, *Physik. Z. S.* **19** 23 (1918).

⁵⁾ A. W. HULL, *Physic. Rev.* [2] **10** 661 (1917).

Het net van grafiet is opgebouwd uit 4 driehoekige prisma's.

Dr. OLIE ¹⁾ en schrijver waren in aangename samenwerking in staat Röntgenogrammen volgens de methode van DEBIJE en SCHERRER van diamant en grafiet op te nemen.

Het doel van dit proefschrift is door het bepalen van de ruimtenetten van wit en grauw tin de allotropie van tin kristallographisch toe te lichten.

¹⁾ J. OLIE Jr. en A. J. BYL, Versl. Kon. Acad. A'dam 25 990 (1917).

HOOFDSTUK II.

De Opstelling ¹⁾.

Wij verkregen de Röntgenstralen met eene buis volgens RAUSCH v. TRAUBENBERG—DEBIJE. De door een aluminiumvenster uittredende stralen, troffen na een diaphragma gepasseerd te zijn een staafje van het te onderzoeken materiaal, waaromheen een film gebogen was.

De onderbrekingen in den primairen stroom, noodig voor het opwekken van de hooge spanning in de secundaire winding van den Ruhmkorff, werden verkregen met behulp van een roteerenden interruptor en een electrolytischen condensator.

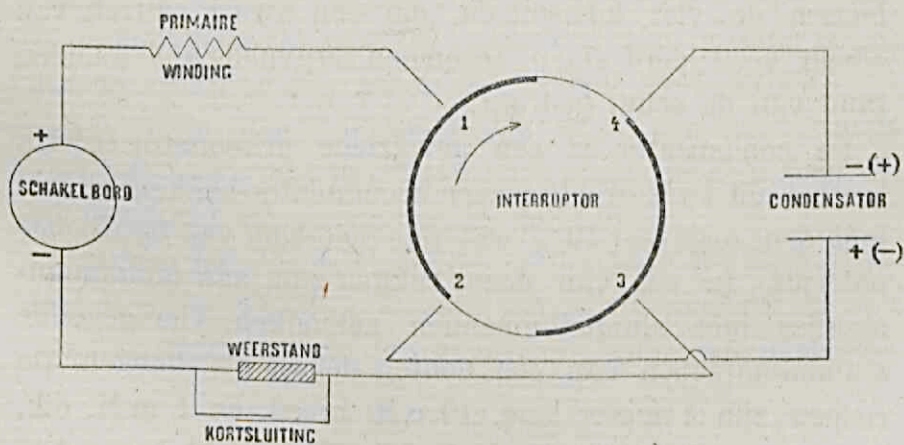


Fig. I.

¹⁾ Deze is in beginsel dezelfde als door Dr. J. OLIE Jr. in het van 't HOFF-laboratorium vervaardigd was.

De stroom loopt, zooals in figuur I schematisch voorgesteld is, van het schakelbord door de primaire winding van den Ruhmkorff naar de eerste koolspits van den interruptor, terwijl van de derde koolspits van dit instrument de stroom na een lampenweerstand, die ook kort gesloten kan worden, gepasseerd te zijn, naar de negatieve pool van het schakelbord vloeit. De tweede en vierde koolspits van den onderbreker staan in verbinding met de electoden van den electrolytischen condensator.

Zooals uit de figuur blijkt, blijft de richting van den stroom in de primaire winding steeds dezelfde, doch wordt de condensator afwisselend positief en negatief opgeladen.

Als energiebron stond mij ten dienste 220 volt gelijkstroom der stedelijke centrale.

De onderbreker heeft eene schijf van eboniet, die op een stalen as gemonteerd door een electromotor rondgedraaid wordt. In den rand van de ebonieten schijf zijn symmetrisch twee koperen reepen ter lengte van $\frac{3}{8}$ van den omtrek ingelegd, die door schroeven in den platten kant van de schijf stevig bevestigd zijn. Door veeren worden in koperen bussen de vier koolspitsen, die een kwart omtrek van elkaar verwijderd staan, tegen den zorgvuldig afgedraaiden rand van de schijf gedrukt.

De condensator is een gewijzigde grissonator ¹⁾. Hij bestaat uit twee groote glazen accumulator-bakken, gevuld met eene ongeveer 10 % waterige oplossing van bicarbonas natricus. In elk van deze bakken zijn, aan aluminium-staafjes met aluminiumpennen geklonken, vier gegolfde aluminiumreepen aan een houten deksel opgehangen. De reepen zijn 1 meter lang, 10 c.M. breed, en 1 m.M. dik. Het vrije einde der aluminiumstaafjes steekt boven het

¹⁾ Electrotechn. Z. S. 24 432 (1903).

deksel uit en is van koperen klemschroeven voorzien. Door een geleiddraad is elk dezer klemschroeven met een kwikschakelaar verbonden. Met behulp van dezen commutator kunnen de reepen zoo verbonden worden, dat zij òf alle naast elkaar geschakeld zijn, òf wel zoodanig, dat de eene electrode gevormd wordt door de twee buitenste reepen in den eersten bak, de andere electrode door de twee binnenste reepen in den tweeden bak, terwijl de vier overige reepen met elkaar verbonden zijn, dus twee aan twee naast elkaar en twee dergelijke stellen achter elkaar.

Bij het opladen van den grissonator zijn de reepen naast elkaar verbonden, waarbij de lampen in den weerstand langzamerhand ingeschakeld worden. Tijdens dit proces schijnen de aluminiumreepen zich met een oxyde-huidje te bedekken, dat de stroom in de richting van het opladen tegen houdt, in de tegengestelde richting evenwel niet. Men laadt eerst vier reepen op, daarna door den onderbreker een kwart slag om te draaien de andere vier.

Daar de condensator 220 volt niet kan verdragen, wordt tijdens het belichten de andere schakeling gebezigd.

De polen van de secundaire winding zijn verbonden met de elektroden van den Röntgenbuis, terwijl eene spitsplaat-vonkenlengte parallel geschakeld aan de buis zorgt, dat de spanning een zeker bedrag niet overschrijdt.

Als bron der Röntgenstralen werd een Röntgenbuis volgens RAUSCH VON TRAUBENBERG ¹⁾, zooals die door DEBIJE ²⁾ en SCHERRER vereenvoudigd is, gebruikt.

In deze buis is de eigenlijke antikathode, die door stroomend water gekoeld wordt, zoo dicht mogelijk bij het venster, waardoor de Röntgenstralen uit treden, geplaatst.

¹⁾ H. RAUSCH VON TRAUBENBERG. Physik Z. S. 18 241 (1917).

²⁾ Prof. Dr. P. DEBIJE had de vriendelijkheid hiervan eene teekening te zenden, waarvoor ik ook hier wel mijnen dank betuig.

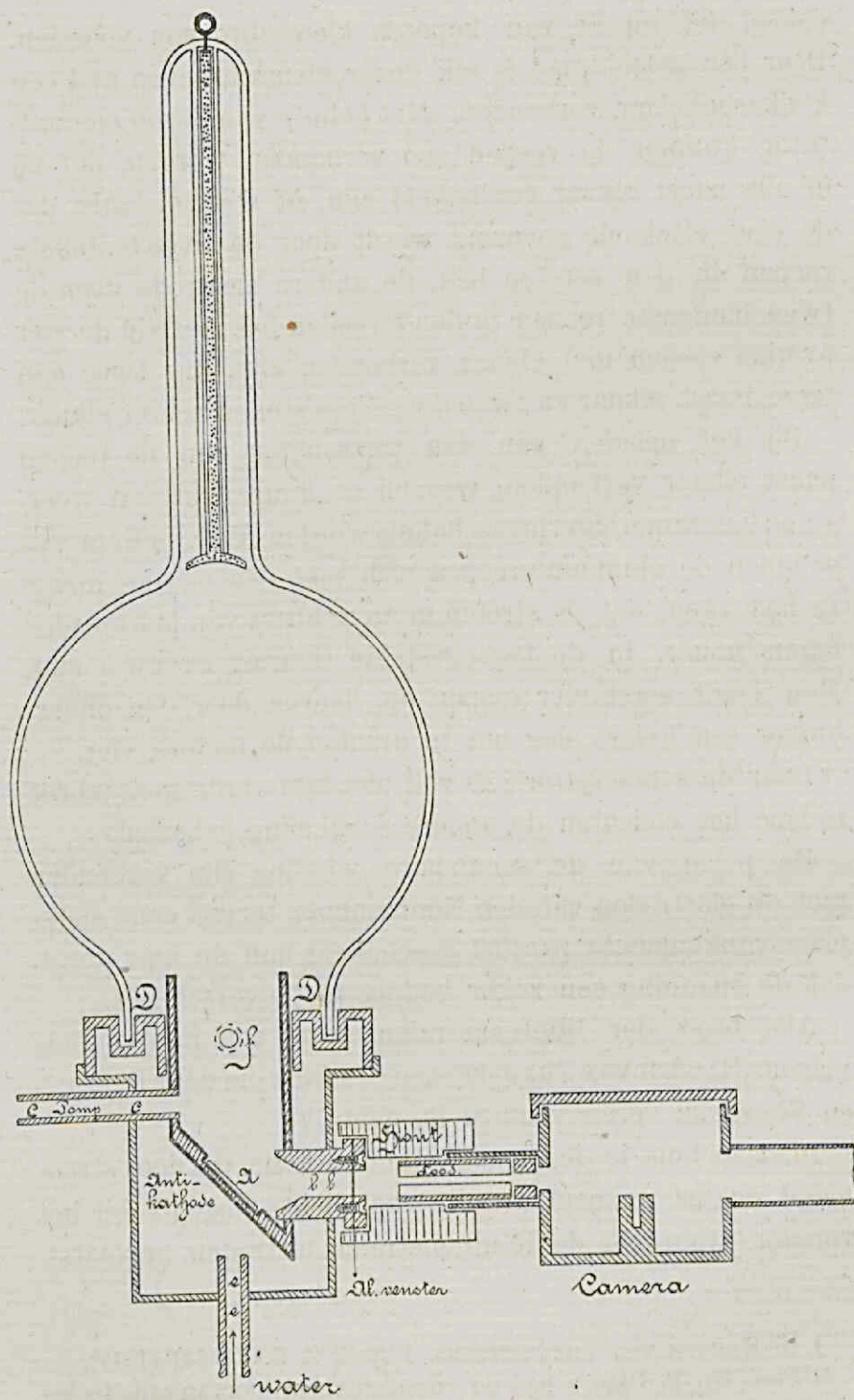


Fig. II

De „kop” of geheele antikathode der buis bestaat uit twee in elkaar gesoldeerde koperen cylinders. Zij doet tevens als anode dienst. De bodem van den binnensten cylinder vormt een hoek van ongeveer 45° met de beschrijvende lijn. In eene gleuf op den bodem ligt een rood koperen plaatje a , dat de electronenstroom stuit en dus tot eigenlijke antikathode dient. Tegenover het midden van dezen bodem is een koperen buis $b - b$, die den binnen- en buitencylinder doorboort, aangebracht. Op den verbreedten rand is een aluminium venster, 0,02 m.M. dik, met piceïne gekit. Hierop past een koperen ring met schroefjes. De koperen buis $c - c$, die boven de antikathode a door de cylinders steekt en aan eene glazen buis verbonden is, dient om de buis met de vacuumpomp in verbinding te brengen. Een massief koperen ring sluit aan de eene zijde de ruimte tusschen de twee cylinders af. Zij bevat aan den onderkant twee gleuven, die met de ruimte tusschen de cylinders een geheel vormen, aan den bovenkant de gleuf $d - d$, waarin de glazen bol, die de kathode bevat, met lak bevestigd wordt. Door de koperen buis $e - e$ stroomt het koelwater tegen de antikathode, dat door de koperen buis f (in de figuur gestippeld) weer weg vloeit.

Over den ring, waarop het aluminium venster gekit is, is een met flanel bekleed houten kokertje geplaatst. In het andere eind van dit kokertje wordt de tubus van de camera geschoven.

Met een staafmagneet, die aan een statief geklemd is, kan de electronen-stroom op het midden der rood koperen antikathode gericht worden. Met behulp van een fluorescentiescherm, dat voor het aluminium venster geplaatst wordt, kan onderzocht worden of de kathodestralen goed gericht zijn. Als de bundel juist gericht is, vertoont zich op het fluorescentiescherm een gelijkmatig verlicht cirkeltje.

Het vacuum werd door eene roteerende kwikpomp, gekoppeld aan eene kapselpomp beide volgens GAEDE onderhouden.

De camera bestaat uit een dikwandigen koperen cylinder, die met een deksel gesloten wordt. De binnenwand van de camera is zeer zorgvuldig afgedraaid. De straal bedraagt 27,3 m.m. In de as van den cylinder staat een koperen zuiltje, dat uitgehold is. In deze uitholling kan het te belichten preparaat geplaatst worden. De top van het zuiltje blijft 1 m.m. beneden de „bijschaduw” van den Röntgenbundel. In twee diametrale openingen van de camera zijn twee koperen buizen gesoldeerd. De eene buis dient om de stralen uit de camera te laten uittreden. De andere omsluit een lang en een kort diaphragma. Het laatste is van koper, lang 7,5 m.m., wijd 2,4 m.m.; het eerste van lood, lang 34 m.m., wijd 2 m.m.

Het looden diaphragma dient om de Röntgenbundel, die het preparaat treft, zooveel mogelijk parallel te maken. Door tusschenplaatsing van het wijdere diaphragma werd het een weinig teruggetrokken om ongewenschte lijnen te vermijden. Bij de voorloopige proeven deden wij n.l. de ervaring op, dat er behalve de interferentielijnen van tin nog andere verkregen werden van twee verschillende soorten. De eerste soort had wel dezelfde krommingsrichting als de van het preparaat afkomstige lijnen, echter sneden zij deze laatste op sommige plaatsen. Dit wijst er op, dat de oorsprong niet te zoeken is in het preparaat. Nader onderzoek leerde, dat de top van dezen kegel samenviel met de naar de camera gekeerde opening van het looden diaphragma. Wij zorgden er dus voor, dat de van het lood uitgaande stralen afgeschermd werden.

De tweede soort lijnen geleken op hyperbolen, waarvan het middelpunt samenviel met de plaats, waar de bundel karakteristieke stralen, na het preparaat aan weerszijden

voorbij te zijn gegaan, het film trof. Zij zijn toe te schrijven aan interferentie van door het zilverbromide van het film afgebogen stralen. Door in het op maat gesneden film met eene scherpe kurkboor eene opening te maken, zooals trouwens DEBLIE en SCHERRER ook reeds gedaan hadden, konden deze lijnen vermeden worden.

Het aldus bewerkte film werd tegen den binnenwand der camera door veeren aangedrukt. Na het preparaat in het houdertje geplaatst en de camera gesloten te hebben werd de intreetubus in het houten kokertje geschoven.

De parallel-vonkenlengte werd ingesteld op 6 c.m.

De belichtingstijd variëerde van 4 tot 16 uur.

De aflezing van den afstand der interferentie-lijnen geschiedt door het film met den gevoeligen kant op een in m.m. verdeelde glazen liniaal te leggen. Op het film ligt een lang voorwerpglas, zooals bij de mikroskopie in gebruik is. Vier veeren drukken dit tegen de liniaal, die hel diffuus verlicht wordt. Gewoonlijk zijn de lijnen aan de eene helft van het film beter opgekomen, dan aan de andere. Aan den duidelijken kant wordt de plaats van alle lijnen bepaald, aan de andere zijde alleen die der scherp afgeteekende lijnen, waarbij men tevens er op let welke overeenkomstige interferentie-streep tot dezen kegelmantel behoort. Uit eenige zulke lijnenparen wordt de plaats berekend, waar de as van het diaphragma het film treft. Met behulp van eene loupe kunnen tienden van m.m. geschat worden. Uit de lijst van waarnemingen van mijn mede-experimentator en uit die van mij (grootste verschillen 0,5 m.m.) wordt eene lijst van gemiddelde afstanden samengesteld, waarmee alle berekeningen verricht zijn. De liniaal werd in het physisch laboratorium alhier met een comparateur van ZEISS herijkt. De verdeeling bleek de nauwkeurigheid van minstens 0,1 m.m. zeker te bezitten.

Als „afstanden” worden nu opgegeven: de afstanden in

tienden van m.m. van de doorsneden van de middens der interferentie-lijnen met het vlak, gaande door de as van den invallenden Röntgenbundel en loodrecht staande op de lengte-richting van het preparaat tot het punt, waar het verlengde van die as het film zou treffen, gemeten terwijl het film in een plat vlak ontwikkeld is. Tegelijkertijd wordt de intensiteit van de streep in vijf graden geschat en wel: zeer zwak ($z z$), zwak (z), matig (m), sterk (s), zeer sterk ($z s$).

HOOFDSTUK III.

Over de verkregen Röntgenogrammen.

Beschouwen wij het film, zoo trekt aanstonds eene algeheele sluiering onze aandacht. Deze is te wijten zoowel aan de afgebogen stralen van het continue spectrum (remstralen), als aan het feit, dat Cu_K stralen in staat zijn tin tot fluorescentie te brengen door het opwekken van Sn_L stralen.

Merkwaardig is ook het voorkomen van langwerpige stippen in de interferentielijnen. Deze zijn toe te schrijven aan grotere kristaldeeltjes. LORENTZ ¹⁾ heeft aangetoond, dat bij eindige afstanden tusschen lichtbron en scherm tot kristalvlak, slechts een zeer klein gedeelte van het spiegeland vlak bij de terugkaatsing werkzaam is, en wel in ons geval een deel van eene ellips, de halve groote as waarvan ongeveer $1,7 \mu$ bedraagt: nl. de wortel uit het halve produkt van de golflengte en van den gelijkgestelden afstand lichtbron-kristal, kristal-film ²⁾.

Het feit, dat de lengterichting der bedoelde vlekjes samenvalt met de richting der interferentielijnen, is aldus te verklaren.

¹⁾ H. A. LORENTZ, Röntgenstralen en structuur van kristallen, bewerkt door W. H. KEESOM. Arch. Musée Teyler [2] 3 34 (1917).

²⁾ Dat er in ons preparaat te groote kristallen voorkomen is dus zeer waarschijnlijk.

Op een enkel punt *A* (zie figuur III) van een netvlak van een groot kristaldeeltje valt een convergente kegelvormige stralenbundel (kegel 1); daar de bundel, immers

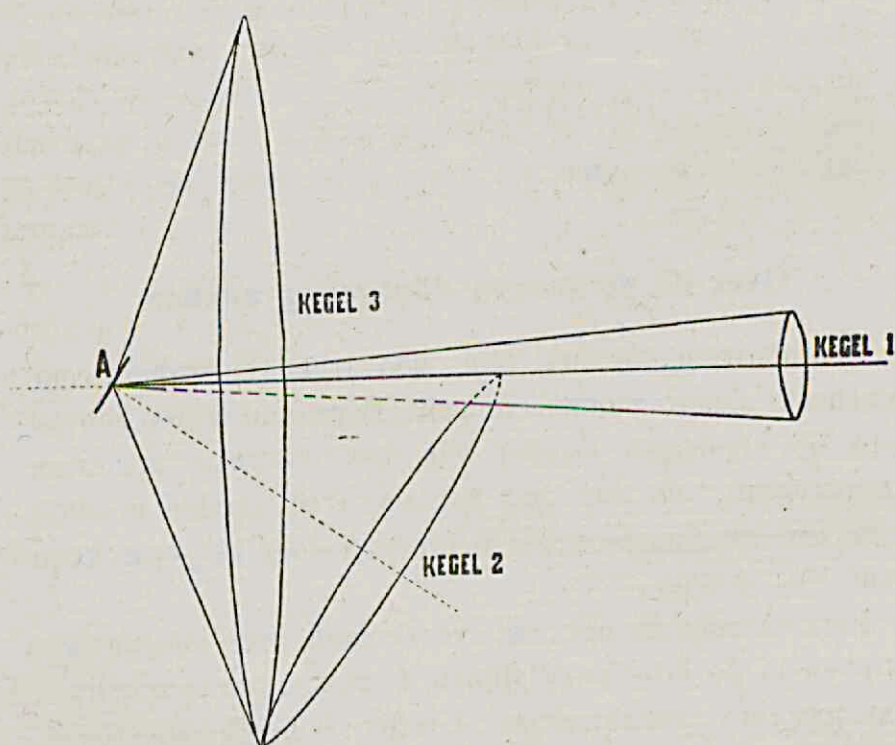


Fig. III.

door het diaphragma begrensd, niet volkomen evenwijdig is. Is nu t. o. v. het netvlak voor eene straalrichting volgens de as van dezen kegel voldaan aan de voorwaarde voor gunstige interferentie (voorwaarde I hoofdstuk I), dan zijn er bovendien nog andere straalrichtingen in dezen bundel, waarvoor tevens aan die voorwaarde voldaan is. Al die richtingen liggen in een kegel, die de normaal op het beschouwde netvlak tot as en de as van kegel 1 als een der beschrijvende lijnen heeft (Kegel 2). Alle beschrijvende lijnen van kegel 2, die binnen kegel 1 liggen, voldoen aan de voorwaarde voor gunstige interferentie. Na terugkaatsing vormen al deze stralen te zamen een

deel van kegelmantel 2, dat diametraal ligt t. o. v. de invallende stralen. Beschouwt men nu een derden kegel (3), die gevormd is door de teruggekaatste stralen, verkregen door het reflecteerende vlak alle mogelijke voor interferentie gunstige oriënteringen te laten innemen, dan ziet men onmiddellijk in, dat deze kegel 3 kegel 2 raakt langs eene beschrijvende lijn van het diametraal liggende deel van kegelmantel 2. Op de plaats, waar het film de beide kegels snijdt, moeten de snijlijnen elkaar raken. De eene snijlijn is eene interferentielijn op het film, de andere zulk een langwerpig stipje. De heele interferentielijn is eene aaneenschakeling van zulke stippen; zijn er evenwel grootere kristaldeeltjes, dan is plaatselijk de intensiteit der stip groot.

HOOFDSTUK IV.

Correctie der gemeten afstanden.

Wegens de dikte van het staafvormig preparaat zijn de afstanden der interferentielijnen met een bedrag, afhankelijk van de plaats der lijn op het film, te verminderen, welk bedrag wij als volgt bepalen.

Een Röntgenstraal, die de as van het staafje niet loodrecht kruist, kan na reflectie onder den hoek $\frac{\vartheta}{2}$ het film ook treffen in het vlak, gaande door de as van den opvallenden bundel en loodrecht op de lengterichting van het staafje. Als ϑ niet klein is, verandert het schuiner opvallen der stralen het snijpunt der gereflecteerde stralen met het film weinig. Immers als de straal van het diaphragma en de hoogte der „bijschaduw” van den Röntgenbundel op het preparaat klein zijn ten opzichte van den straal der camera, is het zonder meer duidelijk, dat het snijpunt van het film en een gereflecteerden straal, ontstaan uit een schuin opvallenden, slechts op een afstand van de orde $\left(\frac{h}{R}\right)^2$ verwijderd is van het analoge snijpunt, verkregen door den straal, die volgens de as van het diaphragma invalt en in het centrum van het preparaat teruggekaatst zou worden, waarin R straal camera, h hoogte preparaat. Daar in de berekening nergens tot hooger

treft, hunne vlek afteekenen, zoodat voor het midden der interferentielijn alleen de straal uit O van beteekenis is.

Straal OP wordt door een netvlak in P onder hoek ϑ gereflecteerd tot straal PV ; terwijl straal OM na terugkaatsing onder hoek ϑ het film in W zou treffen.

Uit $\triangle PHO$ en $\triangle PLS$ volgt:

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{\varrho \sin \varphi}{d - \varrho \cos \varphi} = \frac{\varrho \sin (\vartheta + \varphi)}{x},$$

waarin $x = LS$, $\varrho = MP$, $d = MO$.

$$x = \frac{(d - \varrho \cos \varphi) \sin (\vartheta + \varphi)}{\sin \varphi}.$$

$$\begin{aligned} MS = y &= \frac{(d - \varrho \cos \varphi) \sin (\vartheta + \varphi)}{\sin \varphi} + \varrho \cos (\vartheta + \varphi) = \\ &= \frac{d \sin (\vartheta + \varphi) - \varrho \sin \vartheta}{\sin \varphi}. \end{aligned}$$

In $\triangle MSV$

$$\sin \psi = \frac{y}{R} \sin \chi = \frac{d \sin (\vartheta + \varphi) - \varrho \sin \vartheta}{R \sin \varphi} \times$$

$$\times \frac{\varrho \sin \varphi}{(d - \varrho \cos \varphi) \sqrt{1 + \frac{\varrho^2 \sin^2 \varphi}{(d - \varrho \cos \varphi)^2}}}.$$

$$\sin \psi = \frac{\varrho}{R} \frac{d \sin (\vartheta + \varphi) - \varrho \sin \vartheta}{\sqrt{d^2 - 2d\varrho \cos \varphi + \varrho^2}}.$$

$$\alpha = \chi + \psi = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{\varrho \sin \varphi}{d - \varrho \cos \varphi} +$$

$$+ \operatorname{arc} \sin \frac{\varrho}{R} \frac{d \sin (\vartheta + \varphi) - \varrho \sin \vartheta}{\sqrt{d^2 - 2d\varrho \cos \varphi + \varrho^2}}.$$

Correctie $= R \alpha$.

Aangezien Cu -stralen praktisch niet in tin doordringen, mogen we ϱ door r vervangen.

Benaderen wij de waarde van α tot op termen van de orde $\frac{r}{R}$ dan:

$$\alpha = \frac{r \sin \varphi}{d} + \frac{r}{R} \sin (\vartheta + \varphi) = \frac{r}{dR} \{ R \sin \varphi + d \sin (\vartheta + \varphi) \}$$

α is maximum of minimum voor:

$$R \cos \varphi + d \cos (\vartheta + \varphi) = 0.$$

$$R \cos \varphi + d \cos \vartheta \cos \varphi - d \sin \vartheta \sin \varphi = 0.$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{R + d \cos \vartheta}{d \sin \vartheta};$$

hieraan voldoen twee hoeken φ_0 en $\varphi_0 + \pi$; de tweede vervalt evenwel wegens de ondoordringbaarheid van 't staafje voor *Cu*-stralen.

$$\cos \varphi = \frac{d \sin \vartheta}{\sqrt{R^2 + d^2 + 2 d R \cos \vartheta}};$$

$$\sin \varphi = \frac{R + d \cos \vartheta}{\sqrt{R^2 + d^2 + 2 d R \cos \vartheta}}.$$

Substitueeren wij deze waarden van $\cos \varphi$ en $\sin \varphi$ in de vergelijking voor α , dan:

$$\begin{aligned} \alpha_{\max} &= \frac{r}{d R} \left(R \frac{R + d \cos \vartheta}{\sqrt{R^2 + d^2 + 2 d R \cos \vartheta}} + \right. \\ &+ d \sin \vartheta \frac{d \sin \vartheta}{\sqrt{R^2 + d^2 + 2 d R \cos \vartheta}} + d \cos \vartheta \frac{R + d \cos \vartheta}{\sqrt{R^2 + d^2 + 2 d R \cos \vartheta}} \Big) = \\ &= \frac{r}{d R} \sqrt{R^2 + d^2 + 2 d R \cos \vartheta}. \end{aligned}$$

Het minimum voor $\varphi_0 + \pi$ is vervallen. Zoeken wij dus een andere φ , waaruit wij $\alpha_{\min}$ berekenen. De minimale waarde van α vinden wij òf uit α_1 waarbij de opvallende òf uit α_2 , waarbij de teruggekaatste straal aan het staafje raakt.

Uit de figuur volgt:

$$\cos \varphi_1 = \frac{r}{d}.$$

In eerste benadering:

$$\varphi_1 = \frac{\pi}{2},$$

dit gesubstitueerd in de vergelijking voor α :

$$\alpha_1 = \frac{r \sin \varphi_1}{d} + \frac{r}{R} (\sin \vartheta \cos \varphi_1 + \cos \vartheta \sin \varphi_1),$$

benaderen wij tot op termen orde $\frac{r}{R}$, dan:

$$\alpha_1 = \frac{r}{d} + \frac{r}{R} \cos \vartheta = \frac{r}{d R} (R + d \cos \vartheta).$$

Uit de figuur volgt:

$$\operatorname{ctg} \vartheta = \frac{d \sin \varphi_2}{d \cos \varphi_2 - r}$$

$$(d \cos \varphi_2 - r) \cos \vartheta = d \sin \varphi_2 \sin \vartheta.$$

$$d (\cos \varphi_2 \cdot \cos \vartheta - \sin \varphi_2 \sin \vartheta) = r \cos \vartheta.$$

$$\cos (\vartheta + \varphi_2) = \frac{r \cos \vartheta}{d}.$$

In eerste benadering:

$$\vartheta + \varphi_2 = \frac{\pi}{2}.$$

$$\alpha_2 = \frac{r \sin \varphi_2}{d} + \frac{r}{R} \sin (\vartheta + \varphi_2),$$

of als we benaderen tot op termen van de orde $\frac{r}{R}$.

$$\alpha_2 = \frac{r}{d R} (d + R \cos \vartheta) > \alpha_1; \text{ daer } d > R.$$

dus:

$$\alpha_{\min} = \frac{r}{d R} (R + d \cos \vartheta).$$

Men zou nu het „zwaartepunt” in het traject

$$R \alpha_{\max} - R \alpha_{\min}$$

moeten berekenen. Dit is voor ons doel wegens de kleinheid van dezen boog niet noodig. Immers:

$$\alpha_{\max} - \alpha_{\min}$$

heeft de grootste waarde die mogelijk is, als $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ is.

De grootheid:

$$V(\alpha_{\max}^2 - \alpha_{\min}^2) = \frac{r}{R} \sin \vartheta.$$

die ook als maat voor den boog kan dienen heeft een maximum bij $\vartheta = \frac{\pi}{2}$.

Voor $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ is:

$$R \alpha_{\max} - R \alpha_{\min} = \frac{r}{d} \sqrt{R^2 + d^2} - \frac{r}{d} \cdot R.$$

Nu is in 0,1 m.m. $r = 10$, $R = 272$, $d = 695$.

(R = straal camera — halve dikte film)

waardoor $R \alpha_{\max} - R \alpha_{\min} = 0,6$ m.m. Als men dus voor de correctie neemt de halve som der maximale en der minimale correctie is de fout hoogstens 0,3 m.m.; dit is van de orde onzer aflezingsfout.

Wij vinden dus:

$$\begin{aligned} \text{Correctie} &= \frac{R \alpha_{\max} + R \alpha_{\min}}{2} = \\ &= \frac{r}{2d} \left(R + d \cos \vartheta + \sqrt{R^2 + d^2 + 2dR \cos \vartheta} \right) = p. \\ \frac{(2pd - rR)^2}{r^2} + d^2 \cos^2 \vartheta - 2 \frac{2pd - rR}{r} d \cos \vartheta &= \\ &= d^2 + 2dR \cos \vartheta + R^2. \\ \left(\cos \vartheta - \frac{2p}{r} \right)^2 &= \frac{r^2 d^2 + 4pdR}{r^2 d^2} \\ \cos \vartheta &= \frac{2p}{r} (+) \sqrt{1 + \frac{4pR}{rd}}. \\ \cos \vartheta &= \frac{p}{5} - \sqrt{1 + 0,156p}. \end{aligned}$$

Stel hierin $p = 0,5; 1,5; 2,5 \dots 13,5$, en herleiden wij ϑ in afstanden a op het film $\left(a = \frac{\pi R}{180} \vartheta \right)$, zoo vinden wij, dat tot de volgende afstanden de correctie bedraagt:

$a = 758$	correctie 0;	$a = 687$	correctie 1;	$a = 630$	correctie 2
583	— 3	540	— 4	498	— 5
460	— 6	417	— 7	379	— 8
337	— 9	294	— 10	242	— 11
147	— 12	95	— 13		

HOOFDSTUK V.

De structuur van het tetragonale Tin *).

De proeven worden gedaan met een staafje tin ± 4 m.m. dik. Dit werd volgens de beschrijvende lijn zachtjes gehamerd ter verkrijging van kleinere kristallen en meer onregelmatige oriëntering, daarna met schoone vijl op 2 m.m. dikte gevijld.

MILLER ²⁾ heeft aan een kristal van het witte tin uit ongeveer 500 waarnemingen kunnen bepalen, dat het tot het tetragonale stelsel behoorde, en dat de assenverhouding is:

$$a : a : c = 1 : 1 : 0,3857.$$

Het berekenen der formule, waaraan alle $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ met hare intensiteiten voldoen, is en blijft eene kwestie van probeeren; toch is er wel eenigszins een leidende gedachtegang aan te geven.

Voor een tetragonaal kristal geldt volgens de algemeene vergelijking (II):

$$\begin{aligned} \sin^2 \frac{\vartheta}{2} &= A_z (h_1^2 + h_2^2 + q h_3^2) = \\ &= \lambda_z^2 \left\{ \frac{1}{4l^2} (h_1^2 + h_2^2) + \frac{1}{4d^2} h_3^2 \right\}, \end{aligned}$$

*) A. J. BYL en N. H. KOLKMEIJER, Versl. Kon. Acad. A'dam. 27 352 (1918).

1) MILLER, Ann. der Physik. u. Chemie 58 660 (1843).

waarin l de lengte van de ribbe van de basis en d die van de opstaande zijde van het rechthoekig elementaire parallelepipedum voorstelt.

Het volume van dit parallelepipedum is $l^2 d$; als het p atomen bevat, bedraagt het gewicht $p \frac{118,7}{6,062 \cdot 10^{23}}$ gram, en daar het sp. gewicht van tin bij 18°C . 7,285 is,

$$l^2 d = \frac{118,7 \cdot p}{0,6062 \cdot 7,285} \cdot 10^{-24}.$$

Nu is volgens bovenstaande vergelijking:

$$l^2 = \frac{\lambda^2}{4 A_\alpha} \text{ en } d = \frac{\lambda}{2 A_\alpha^{\frac{1}{2}} q^{\frac{1}{2}}} \text{ of } l^2 d = \frac{\lambda^3}{8 A_\alpha^{\frac{3}{2}} q^{\frac{1}{2}}}$$

waaruit volgt:

$$p^2 A_\alpha^3 q = \frac{0,6062^2 \cdot 7,285^2 \cdot 1,541^6}{64 \cdot 118,7^2} = 0,000289$$

Ware q het quadraat van de assenverhouding van MILLER = 6 722 en ware $p = 1$, dan ware $A_\alpha = 0,0350$.

In tabel I zijn in kolom 1 opgegeven de afstanden en de intensiteiten der lijnen. De afstanden worden eerst voor de dikte van het staafje gecorrigeerd; door deze getallen te vermenigvuldigen met $\frac{180}{\pi R}$ verkrijgen we ϑ , d.i. den halven tophoek van den interferentie-kegel. De waarden van $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3$ zijn in kolom 2 gegeven. Wij maken nu de eerste verschillen der opeenvolgende waarden op. Deze zijn in kolom 3 gerangschikt.

Het blijkt, dat 17 of een veelvoud hiervan een veel voorkomend eerste verschil is. Er is dus grond om te probeeren of $175 \cdot 10^{-4}$ een gemeenschappelijke factor is. Wij deelen dus de quadraten der sinussen door dezen

TABEL I.

Afstanden.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3$	1 ^e verschil.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3$
			17,5	17,4	17,3
m 168	79				
zz 208	124				
zs 228 ⁵	150				
z 280	225	75	12,8 ⁵	12,9	13,0
s 311	276	51 3 × 17	15,8	15,9	16,0
z 322	294 ⁵	18 1 × 17	16,8	16,9	17,0
zz 349 ⁵	343	49 3 × 17	19,6	19,7	19,8
m 362	365	22	20,8 ⁵	21,0	21,1
zs 390	417	52 3 × 17	23,8	24,0	24,1
zz 416	466 ⁵	49 3 × 17	26,7	26,8	26,9
m 438 ⁵	508	42	29,0	29,2	29,4
s 464	556 ⁵	48 3 × 17	31,8	32,0	32,1
s 500 ⁵	624	68 4 × 17	35,6 ⁵	35,9	36,1
zs 538 ⁵	692	68 4 × 17	39,5	39,8	40,0
zz 554	718	26	41,0	41,2	41,5
s 581 ⁵	764	46	43,6 ⁵	43,9	44,2
zz 597	788	24 ¹⁾	45,0	45,3	45,5
zs 627	832 ⁵	56	47,6	47,8	48,1
z 640	850	18 1 × 17	48,6	48,8	49,1
m 690	910	60	52,0	52,3	52,6
z 721 ⁵	940 ⁵	30	53,8	54,0	54,4
m 757 ⁵	968	28	55,4	55,7	56,0
zz 790	985 ⁵	17 1 × 17	56,3	56,7	57,0
		1) 832—764 = 4 × 17			

factor, wat ons de waarde van kolom 4 oplevert. Men rondt de aldus verkregen quotienten op $\frac{1}{2}$ af, waarbij de getallen wier tienden 3, 4, 5, 6 of 7 bedragen bij $\frac{1}{2}$ ondergebracht worden. Telt men de geheele getallen, die door het afronden verkregen zijn, op, en deelt men dit getal op de som der sinusquadraten, die hiermee overeenstemmen, dan vindt men als gemiddelde $174,2 \cdot 10^{-4}$. Handelen wij nu op dezelfde wijze met het getal $174 \cdot 10^{-4}$, dan wordt het gemiddelde $173,69 \cdot 10^{-4}$; terwijl $173 \cdot 10^{-4}$ als factor een gemiddelde $173,19 \cdot 10^{-4}$ oplevert. Men ziet, hoe de halve som in iedere rij der laatste twee kolommen, afgezien van een paar uitzonderingen, naar een geheel getal neigt.

Nu blijkt de aansluiting aan onze getallen zeer voldoende te zijn, als we kiezen:

$$A_{\alpha} = 0,01734.$$

Er zijn nu nog lijnen, waarvoor $1734 \cdot 10^{-5}$ geen factor is, deze kunnen β -lijnen zijn, waarvoor:

$$A_{\beta} = \left(\frac{\lambda_{Cu K\beta}}{\lambda_{Cu K\alpha}} \right)^2 A_{\alpha} = 0,8078 \times 0,01734 = 0,01401.$$

Uit het feit, dat bijna alle sinusquadraten een gemeenschappelijken factor hebben, volgt dat q geheel of nagenoeg geheel is. Substitueeren wij de waarde van A in de vergelijking voor $p^2 A^3 q$, dan wordt $p^2 q = 55,4$.

ware $p = 1$, dan $q = 55,4$

$p = 2$ $q = 13,85$

$p = 3$ $q = 6,15$

$p = 4$ $q = 3,5$

$p = 5$ $q = 2,2$

Alleen met q ongeveer 6 is het mogelijk aansluiting aan de intensiteiten te vinden. De waarden $q = 13,85$

en 2,2, die ook dicht bij een geheel liggen, geven geen goede beschrijving der verschijnselen.

De cel bevat, wanneer wij $q = 6,15$ nemen, drie atomen. Wij plaatsen deze in de hoekpunten en in de middens der prismavlakken, een puntsysteem, dat aan de eischen der symmetrie voor het tetragonale stelsel voldoet. Tin behoort n.l. tot klasse 15, de ditragonale bipyramidale klasse (holoëdrisch).

De parameters der coördinaten dezer punten zijn:

$$0, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \text{ en } 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

De intensiteit moet dus voor een vlak $h_1 h_2 h_3$ met 9 of met 1 vermenigvuldigd worden, en wel met 9 als alle h 's of even of oneven zijn, en met 1 in alle andere gevallen.

Wat het aantal vlakken overeenkomstig de symmetrie, behorende bij een bepaald indicestriplet $h_1 h_2 h_3$ betreft, zij opgemerkt, dat het grootste aantal in het quadratische systeem 16 is. Is $h_3 = 0$, dan maximaal 8.

Verschillende fouten hebben tengevolge, dat de lijnen niet de berekende intensiteiten vertoonen. Zoo wordt niet alleen de interferentie afkomstig van de electronen in het atoom verwaarloosd, doch ook met de warmtebeweging wordt geen rekening gehouden. Als de maximale intensiteit voor enkele lijnen bereikt is, zal langer exponeeren deze niet meer, echter de zwakkere lijnen nog wel versterken. Verder maken de donkere langwerpige stippen, in het hoofdstuk III besproken, de schatting der intensiteit onzeker. Waar SCHERRER reeds opgeeft, dat men alleen de intensiteit van drie naast elkaar liggende lijnen vergelijken mag, daar achtte ik mij gerechtigd bij de berekening den verstrooiingsfactor te verwaarloozen; immers voor kleine verschillen van ϑ , blijft het verschil der waarden van $1 + \cos^2 \vartheta$ gering.

Uit de gevonden waarden voor A en q kan men de

interferentielijnen identificeeren, en dan omgekeerd ter nauwkeurige berekening van q , die α -waarden van $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ ($h_3 = 1, 2$ of 3) kiezen, waarvoor de intensiteit groter dan 1 is.

Vermindert men de waargenomen α -waarden voor de netvlakken met de indices-tripletten, in de onderstaande tabel gerangschikt, met het bedrag voor het overeenkomstige netvlak met $h_3 = 0$ in tabel II, dan vindt men de getallen in onderstaande voorlaatste kolom, waaruit de gemiddelde waarde van q op dezelfde wijze, als bij A gebruikt werd, gevonden wordt.

h_1 .	h_2 .	h_3 .	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3$ waargenomen.	$h_3 = 0$.	Verschil.	$A_\alpha q \cdot 10^3$.
3	1	1	276	173	103	1
3	3	1	417	312	105	1
5	1	1	556 ⁵	451	105 ⁵	1
5	3	1	692	589 ⁵	102 ⁵	1
5	5	1}	968	867	101	1
7	1	1}				
2	0	2	¹⁾ { 466 ⁵ 508	69	418	4
2	2	2	556 ⁵	139	417 ⁵	4
4	0	2	692	277	415	4
4	2	2	764	347	417	4
4	4	2	968	555	413	4
1	1	3	968	35	933	9

Uit de gegeven getallen volgt $\bar{A}_\alpha q = 103,8 \cdot 10^{-3}$ en $\bar{q} = 5,988$.

De metingen zijn niet scherp genoeg om q op een

¹⁾ Zie noot bij tabel III.

percent nauwkeurig te bepalen. Zou q gelijk aan 6 zijn, dan is de bouw van tin geometrisch ook op de volgende wijze te beschrijven. De projectie van alle atomen op het vlak 1 1 0 vormt een net van gelijkzijdige driehoeken met zijde a = hoogte der cel. De afstand van twee opeenvolgende vlakken 1 1 0 is $\frac{a}{2} \sqrt{3}$.

Onze eindvergelijking waarin $q = 6$ ¹⁾ genomen is, wordt dus:

$$\sin^2 \frac{\vartheta_\alpha}{2} = 0,01734 (h_1^2 + h_2^2) + 0,1040 h_3^2$$

en:

$$\sin^2 \frac{\vartheta_\beta}{2} = 0,01401 (h_1^2 + h_2^2) + 0,08406 h_3^2.$$

De aldus berekende waarden voor $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ naast alle in aanmerking komende netvlakken zijn in tabel II gerangschikt.

Uit $A = \frac{\lambda^2}{4 l^2}$ en $A \cdot q = \frac{\lambda^2}{4 d^2}$ volgt voor de lengte der ribben van de elementaire cel bij wit tin:

$$l = \text{ribbe quadratisch grondvlak} = 5,85 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.}$$

$$d = \text{ribbe opstaande zijde} = 2,39 \cdot 10^{-8} \text{ c.m.}$$

1) Dit getal 6 staat in verband met de assenverhouding van MILLER, en wel zoo, dat het getal 6 juist is het $\frac{8}{9}$ van het kwadraat van de assenverhouding $\frac{8}{9} \cdot 6,722 = 5,975$. De breuk $\frac{8}{9}$ ziet men ontstaan, als men bedenkt, dat $p^2 A^3 q = \text{const.}$ is, terwijl wij met $p = 1$ en q de verhouding van MILLER voor A vonden 0,0350. Het aantal atomen blijkt nu 3 te zijn, terwijl voor A nagenoeg de helft van 0,0350 genomen werd.

De bipyramide van MILLER wordt in ons assenkruis aangeduid door 4 0 3.

TABEL II.

$h_1 \ h_2$	$h_1^2 + h_2^2$	Berekende waarden van $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3$.											
		$h_3 = 0.$			$h_3 = 1.$			$h_3 = 2.$			$h_3 = 3.$		
		α	Inten- siteit.	β	α	Inten- siteit.	β	α	Inten- siteit.	β	α	Inten- siteit.	β
0 0	0				104	0,3	84	416	0,8	336	936	0,04	756
1 0	1	17	4	14	121	1,1	98	433	0,3	350	953	0,1	770
1 1	2	35	2	28	139	9,0	112	451	0,3	364	971	1,3	784
2 0	4	69	9,0	56	173	0,8	140	485	2,6	392		0,1	812
2 1	5	87	1,6	70	192*	1,5	154	502	0,6	406		0,3	826
2 2	8	139	4,5	112	243	0,6	196	555	2,2	448		0,1	868
3 0	9	156	0,4	126	260	0,5	210	572	0,2	462		0,1	882
3 1	10	173	0,8	140	277	9,0	224	589	0,5	476		2,2	896
3 2	13	225	0,6	182	329	0,8	267	641	0,4	518		0,2	938
4 0	16	277	2,2 ⁵	224	381	0,4	308	693	1,8	560		0,1	980
4 1	17	295	0,5	238	399	0,7	322	711	0,4	574		0,2	994
3 3	18	312	0,2	252	416	3,0	336	728	0,2	588			
4 2	20	347	3,6	280	451	0,6	364	763	3,3	616			
4 3 }	25	433 ⁵	0,5	350	537 ⁵	0,8	434	849 ⁵	0,5	686			
5 0 }													
5 1	26	451	0,3	364	555	4,5	448	866	0,3	700			
5 2	29	503	0,3	406	607	0,5	490	919	0,3	742			
4 4	32	555	1,1	448	659	0,2	532	971	1,3	784			
5 3	34	589 ⁵	0,2	476	693 ⁵	3,6	560		0,3	812			
6 0	36	624	1,0	504	728	0,2	588		1,2	840			
6 1	37	641 ⁵	0,2	518	745	0,4	602		0,3	854			
6 2	40	694	1,8	560	798	0,3	644		2,2	896			
5 4	41	711	0,2	574	815	0,3	658		0,2	910			
6 3	45	780	0,2	630	884	0,3	714		0,2	966			
7 0	49	850	0,1	686 ⁵	954	0,1	770 ⁵						
5 5 }	50	867	0,3	700	971	3,9	784 ⁵						
7 1 }													
6 4	52	902	1,4	728 ⁵		0,3	812 ⁵						
7 2	53	919	0,1	742 ⁵		0,3	826 ⁵						
7 3	58		0,2	813		2,2	897						
6 5	61		0,1	855		0,2	939						
8 0	64		0,6	897		0,1	981						
7 4 }	65		0,2	911		0,4	995						
8 1 }													
8 2	68		1,1	953									

* behoort in de foto met 139 Int. 13,5 tot waargenomen 150, de eerste lijnen zijn wazig.

TABEL III.

Waargenomen.			$Cu K_{\alpha}$ straling.			$Cu K_{\beta}$ straling.		
In- tens.	Afstand.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3$ berekend.	Intens.	$h_1 h_2 h_3$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3$ berekend.	Intens.	$h_1 h_2 h_3$
m	168	79 ¹⁾	69	9,0	2 0 0			
zz	208	124	121	1,1	1 0 1	112	9,0	1 1 1
zs	228 ⁵	150	139	9,0	1 1 1			
			139	4,5	2 2 0			
z	280	225				224	9,0	3 1 1
s	311	276	277	2,2 ⁵	4 0 0	280	3,6	4 2 0
			277	9,0	3 1 1			
z	322	294 ⁵	295	0,5	4 1 0			
zz	349 ⁵	343 ²⁾	347	3,6	4 2 0	336	3,0	3 3 1
						364	0,3	5 1 0
m	362	365 ²⁾				364	0,6	4 2 1
						364	0,3	1 1 2
zs	390	417 ³⁾	416	3,0	3 3 1			
zz	416	466 ⁵				448	4,5	5 1 1
m	438 ⁵	508 ⁴⁾	485	2,6	2 0 2	504	1,0	6 0 0
			555	1,1	4 4 0			
s	464	556 ⁵	555	4,5	5 1 1	560	3,6	5 3 1
			555	2,2	2 2 2			
s	500 ⁵	624	624	1,0	6 0 0	616	3,3	4 2 2
			694	1,8	6 2 0			
zs	538 ⁵	692	693 ⁵	3,6	5 3 1			
			693	1,8	4 0 2			
zz	554	718				728 ⁵	1,4	6 4 0
s	586 ⁵	764	763	3,3	4 2 2			
zz	597	788				784 ⁵	3,9	{ 5 5 1 7 1 1
						784	1,3	1 1 3
zs	627	832 ^{5 5)}				840	1,2	6 0 2
z	640	850 ⁵⁾	849 ⁵	0,5	4 3 2			
					5 0 2			
m	690	910 ⁶⁾	902	1,4	6 4 0			
z	721 ⁵	940 ⁵				953	1,1	8 2 0
m	757 ⁵	968	971	3,9	{ 5 5 1 7 7 1			
			971	1,3	4 4 2			
			971	1,3	1 1 3			
zz	790 ⁵	985 ⁵				995	0,4	{ 7 4 1 8 1 1

1) Aan deze lijn gaat bij SCHERRER en JOHNSON vooraf z 57 die als 56.9.200 β beschouwd kan worden. De waarden door S. en J. opgegeven voor de drie eerste lijnen zs 72; m 116; zs 143 komen beter met de plaats der sterkste berekende lijnen overeen dan de onze.

2) De lijnen 343 en 365 zijn op ons film bijna niet te scheiden. Zij worden door S. en J. opgegeven als één lijn s 348.

3) Bij S. en J. s 404⁵.

4) Bij S. en J. s 491.

5) Tusschen de lijnen 832⁵ en 850 vertoonen zich op onze film bijna onafgebroken stippen van 819 tot 866. S. en J. duiden de beide intensiteiten met s- m en z aan.

6) S. en J. geven op s 906.

In het uit deze cellen opgebouwde ruimtenet zien wij afwisselende lagen van atomen op gelijke afstanden van $1.19 \cdot 10^{-8}$ c M. De eerste laag heeft een net van vierkanten met zijde $5.85 \cdot 10^{-8}$ c.M., de volgende een net van vierkanten met zijde $4.14 \cdot 10^{-8}$ c.M., welke vierkanten zich juist bevinden boven de symmetrisch ingeschreven vierkanten in die der eerste laag.

De dichte opeenvolging dier lagen wijst op sterke krachtwerking in eene richting loodrecht op de lagen; wellicht staat hiermee in verband het voorkomen van naaldvormige combinaties.

In tabel III staan achter de waarden van $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ der afgelezen interferentielijnen die netvlakken, welke aanleiding geven tot de grootste intensiteit daar ter plaatse vermeld.

Nadat wij onze Röntgenogrammen verkregen hadden, deelde Prof. DEBIJE ons mede, dat Dr. SCHERRER voor Prof. JOHNSEN een Röntgenogram van wit tin opgenomen had. Prof. JOHNSEN stelde ons voor de waarnemingsgetallen wederkeerig uit te wisselen. In de noten bij tabel III worden de belangrijkste verschillen tusschen de uitkomsten van SCHERRER en JOHNSEN en die van ons besproken.

De fotometreering ¹⁾ van het Röntgenogram van wit tin wijst op veel lijnen, hetgeen een noodzakelijk gevolg is van de gevonden structuur. De sterkste en sterke inzakkingen in de gefotometreerde kromme komen met de opgegeven lijnen overeen. De zeer kleine onregelmatigheden, die zich over de geheele kromme uitstrekken, wijzen op kleine verschillen in intensiteit; deze lijnen zijn niet of

¹⁾ Dr. BURGER was zoo vriendelijk met den Moll-fotometer van het Instituut voor Theoretische Natuurkunde alhier onze films te fotometreeren, waarvoor ik hem ook hier dank zeg.

nauwelijks te zien, althans niet bij de opgegeven afstanden. Als n.l. $h_1^2 + h_2^2 + q h_3^2$ voor twee opeenvolgende waarden (b.v. 4 1 0 en 3 3 0) slechts 1 verschilt, is de afstand tusschen de interferentielijnen behoorende bij deze vlakken te gering om wegens de breedte der lijnen afzonderlijk gezien te worden; bij fotometreering komen zij evenwel tot uiting.

HOOFDSTUK VI.

De structuur van het grauwe Tin *).

Sommige ¹⁾ onderzoekers hebben het grauwe tin kristallijne structuur toegeschreven zonder daarvoor echter redenen op te geven. Het vermoeden ligt dus voor de hand, dat zij bij mikroskopische waarnemingen te midden van het grauwe tinpoeder eenige kristalachtige deeltjes opmerkten. Het kristalsysteem, waartoe het grauwe tin behoort, heb ik nergens vermeld gevonden. Op zich zelf is het dus reeds interessant met behulp der Röntgenografie eene poging te doen de kristalstructuur van grauwtin te bepalen.

De scherpste lijnen op het film werden verkregen door het grauwe tin ²⁾ te brengen in een kokertje van sigarettenspapier. Daar deze foto behalve de lijnen ook een breeden

*) A. J. BYL en N. H. KOLKMEIJER Versl. Kon. Acad. Amsterdam 27 359 (1918).

¹⁾ FRITSCH B. B. 2 112, 540 (1869). H. von FOULLON Jahrbuch-geol. Reichs Anst. Wien 34 367 (1884).

²⁾ Prof. Dr. E. COHEN was zoo vriendelijk mij voor mijn onderzoek een preparaat grauwtin ter beschikking te stellen, waarvoor hem ook hier mijn bijzondere dank gebracht wordt.

Door eene afzonderlijke waarneming heb ik van te voren kunnen aantoonen, dat Röntgenstralen geen invloed op de omzetting grauwtin $\longleftrightarrow$ wit tin hebben. De onderzoekingen van ERNST COHEN en C. VAN EIJK (Ztschr. f. physik. Chemie 30 601 (1899); ABEGG's

ring liet zien, werd de oorzaak van dezen ring door afzonderlijke opnamen zoowel van het kokertje als van een staafje geperst grauw tinpoeder vastgesteld.

Daar een enkel deeltje van het preparaat onder het mikroscoop den indruk maakte de gedaante van een rhomboëder te bezitten, werd eerst gezocht of de waarden van de $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ der interferentielijnen eene aansluiting konden geven aan het hexagonale of trigonale systeem.

Al de pogingen hiertoe mislukten; ik ben daarom van de algemeene formule voor het trikliene systeem uitgegaan. Op deze wijze kon ik de constanten van formule (II) bepalen en zoo het kristalstelsel en den bouw van grauw tin vinden.

Eerst moeten daartoe uit de lijst der waargenomen quadraten van den sinus der buigingshoeken diegene afgezonderd worden, waarvan het zeker is, dat zij aan de golflengte $\lambda_{K\alpha}$ van koper beantwoorden.

Daar:

$$\sin^2 \frac{\vartheta_{\alpha}}{2} : \sin^2 \frac{\vartheta_{\beta}}{2} = (\lambda_{Cu K\alpha})^2 : (\lambda_{Cu K\beta})^2 = 0,808$$

worden alle waarden van $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ met 0,808 vermenigvuldigd. Neemt men nu in aanmerking, dat de intensiteit der β -stralen geringer is dan die der α -stralen, dan blijkt uit vergelijking van de eerste met de tweede kolom van tabel IV aanstonds, dat er onder de waargenomen lijnen

Handbuch der Anorganischen Chemie III 2, pag. 545) hebben vastgesteld, dat het verschijnsel van tinpest berust op eene enantiotrope omzetting, waarbij het overgangspunt bij ongeveer 18° C. ligt. Een weinig van het grauwe tinpoeder, even op een glaasje boven een alcoholvlam gehouden, ging, zoowel vóór als na langdurig belichten met Röntgenstralen, zienderoogen in de witte modificatie over.

TABEL IV.

$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3.$	$0,808 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3.$	Waarschijnlijk aan K_α toe te schrijven waarden $10^3.$
z 41		
z 69		
zz 92		
m 118	95	118
m 156	126	156
zz 181	146	
z 230	186	
m 274 ^s	222	
s 346	279 ^s	346
m 395 ^s	319 ^s	395 ^s
z 461	372	
m 498	402	498
s 567	458	567
z 611	493 ^s	611
z 648	523 ^s	
z 684	552 ^s	
m 725	586	725
zs 791	639	791
zs 834	673 ^s	834
zz 871 ^s	704	
z 898	725 ^s	
z 915	740	
m 949	766 ^s	

eenige zijn, die voornamelijk aan α -straling en eenige, die waarschijnlijk aan β -straling toe te schrijven zijn; zoo is het b.v. duidelijk, dat hetzelfde vlak $h_1 h_2 h_3$ voor α -stralen geeft m 118, voor β -stralen $z z$ 95 (92), waaruit volgt, dat 118 zeer waarschijnlijk aan α -stralen te wijten is. Op deze wijze worden de $z z$ lijnen direkt als van β -stralen afkomstig aangezien. Sommige lijnen kunnen evenwel door eene samenwerking van α en β lijnen ontstaan, waardoor de intensiteit verhoogd wordt. Indien het bedrag in de tweede kolom betrekking zou hebben op eene lijn, die sterker is dan de lijn, die bij het overeenkomstige bedrag in de eerste kolom behoort, dan is de eerste lijn zeker niet uitsluitend eene β -lijn; is zij daarentegen zwakker, dan is het waarschijnlijk wel eene β -lijn en is de andere eene α -lijn. Waarschijnlijk aan K_α toe te schrijven waarden zijn in kolom 3 gerangschikt.

Nu wij van de algemeene formule uitgaan (vergelijking II), hebben wij wel 6 konstanten te bepalen. Wij beschikken daarbij over een zeer groote vrijheid. Voor de waarden waarvoor $h_3 = 0$, wordt:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = k_{11} h_1^2 + k_{22} h_2^2 + 2 k_{12} h_1 h_2.$$

Wij kennen nu (hetgeen altijd geoorloofd is) aan het vlak, dat tot de lijn 498 aanleiding geeft de indices van MILLER 100 toe, zoodat $k_{11} = 0,498$. Verder leggen wij nog het vlak 010 vast, door aan zijn overeenkomstige waarde van $\sin^2 \frac{\theta}{2} = 567.10^{-3}$ toe te schrijven, waardoor wij krijgen $k_{22} = 0,567$. Hierbij worden twee kristallographische vlakken vastgelegd. Men moet dus alleen zorg dragen, dat deze twee richtingen niet evenwijdig loopen. Dit zal alleen het geval zijn, als de quadraten van de sinussen eene eenvoudige verhouding hebben. Nu is

$\frac{498}{567} = 0,878$ niet gelijk 1, de gekozen vlakken zijn dus niet evenwijdig.

Stelt men nu $h_3 = 0$, dan wordt

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,498 h_1^2 + 0,567 h_2^2 + 2 k_{12} h_1 h_2.$$

Wij zullen nu uit de reeks der quadraten van de sinussen trachten k_{12} te bepalen. Hiertoe bedenken wij, dat onze algemeene formule met $h_3 = 0$ voor verschillende waarden van h_1 en h_2 allerlei sinusquadraten oplevert, die lineair van k_{12} afhangen. Nemen wij h_2 negatief, dan bestaan er de volgende sinusquadraten.

TABEL V.

Vlak $h_1 \ h_2 \ h_3$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$
1—1 0	$1,065 - 2k_{12} = A_1$
1—2 0	$2,766 - 4k_{12} = A_2$
1—3 0	$5,601 - 6k_{12} = A_3$
2—1 0	$2,559 - 4k_{12} = B_1$
2—2 0	$4 A_1 = B_2$
2—3 0	$7,095 - 12k_{12} = B_3$
3—1 0	$5,049 - 6k_{12} = C_1$
3—2 0	$6,750 - 12k_{12} = C_2$
3—3 0	$9 A_1 = C_3$

Tusschen de getallen A , B en C , die de sinusquadraten der vlakken van kolom 1 voorstellen, bestaan relaties, die men verkrijgt door de onbekende k_{12} te elimineeren. Wij gaan nu in de tabel der waargenomen lijnen, die zeker

aan α -straling toe te schrijven zijn, naar getallen zoeken, die aan dezelfde betrekking voldoen. Zoo is $A_2 - 2 A_1 = 0,636$. Zoeken wij dus of er onder onze sinusquadraten één is, waarvan het tweevoud vermeerderd met 0,636 een ander sinusquadraat oplevert. Dit is er nu niet.

Verder is: $A_2 - B_1 = 0,207$ en uit de Tabel IV volgt:

$$0,611 - 0,395^5 = 0,215^5.$$

Hier is overeenstemming en wij hebben dus

$$0,611 = 2,766 - 4 k_{12} \quad k_{12} = 0,539$$

$$0,395^5 = 2,559 - 4 k_{12} \quad k_{12} = 0,541$$

Beschouwen wij:

$$B_3 - C_2 = 0,345$$

$$0,834 - 0,498 = 0,336 \text{ (Tab. IV)}$$

$$0,834 = 7,095 - 12 k_{12} \quad k_{12} = 0,522$$

$$0,498 = 6,750 - 12 k_{12} \quad k_{12} = 0,521$$

voor k_{12} nemen wij het gemiddelde $\bar{k}_{12} = 0,531$.

Wij moeten nu nog het vlak 0 0 1 vastleggen; daartoe kiezen wij $0,611 = k_{33} = 0 0 1$.

Voor de berekening van k_{23} geldt als $h_1 = 0$:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,567 h_2^2 + 0,611 h_3^2 + 2 k_{23} h_2 h_3.$$

Op dezelfde wijze als boven vinden wij $\bar{k}_{23} = 0,553$, en evenzoo voor $\bar{k}_{31} = 0,580$ zoodat onze algemeene vergelijking wordt:

$$\begin{aligned} \sin^2 \frac{\theta}{2} = & 0,498 h_1^2 + 0,567 h_2^2 + 0,611 h_3^2 + 2 \cdot 0,531 h_1 h_2 \\ & + 2 \cdot 0,553 h_2 h_3 + 2 \cdot 0,580 h_3 h_1. \end{aligned}$$

Teneinde de waarden van k_{12} etc. exact te bepalen zou uit meer getallen gemiddeld moeten worden. Maar uit het feit, dat de voor de coëfficiënten der h 's gevonden waarden ongeveer aan elkaar gelijk zijn, meende ik te mogen

concludeeren, dat het grauwe tin waarschijnlijk tot het regulaire systeem behoort. In dit geval ¹⁾ moeten onze getallen voldoen aan de vergelijking:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = A (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2) = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2),$$

waarin a de lengte der ribbe van den elementairen kubus voorstelt.

Het kleinste der eerste verschillen der α -waarden is 38. Nu blijken onze getallen behoorlijk te voldoen aan de vergelijking:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,0380 (h_1^2 + h_2^2 + h_3^2).$$

Als p het aantal atomen in den elementairen kubus is, dan bedraagt het gewicht:

$$p \cdot \frac{118,7}{6,062 \cdot 10^{23}} \text{ gr.}$$

en is:

$$a^3 = \frac{p \cdot 118,7}{0,6062 \cdot 5,751} \cdot 10^{-24}.$$

Nu is:

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2} = 0,0380$$

waaruit volgt $p^2 A^3 = 1806 \cdot 10^{-7}$.

en wel is voor $A = 0,0380$ $p = 1,8$.

Het aantal atomen in den elementairen kubus zou dus 2 worden, doch tegen de plaatsing der atomen in het hoekpunt en in het zwaartepunt verzet zich de verdeeling der intensiteit over de lijnen. Deel ik nu den gemeenschappelijken factor A door eenvoudige getallen, zoo

¹⁾ De fotometreering toonde, nadat de geheele berekening reeds geschied was, aan, dat het Röntgenogram inderdaad weinig lijnen bevat, wat op regulaire symmetrie wijst.

vind ik dat bij:

$$A_1 = \frac{0,0380}{2} \text{ behoort } p_1 = 5,2.$$

Ook de plaatsing van atomen in de hoekpunten, het zwaartepunt en de middens der zijvlakken van den kubus stemt niet met de intensiteiten der lijnen overeen.

Bij $A_2 = \frac{0,0380}{3}$ behoort $p_2 = 9,6$, zoodat de indruk ontstaat, dat een betrekkelijk groot aantal atomen in de cel gerangschikt moet worden, waardoor in verband met de vierwaardigheid van tin de aandacht van zelf op diamantstructuur gevestigd wordt.

Probeeren wij dus of de plaats en de intensiteit van onze interferentielijnen met de onderstelling, dat grauw tin diamantstructuur bezit, overeenstemmen.

Door in de vergelijking $p^2 A^3 = 1806 \cdot 10^{-7}$ $p = 8$ d. i. het aantal atomen per cel bij diamantstructuur te stellen, vinden wij

$$A_\alpha = 0,0141 \quad A_\beta = 0,0114.$$

De parameters der coördinaten van de atomen bij diamantstructuur zijn:

groote kubus hoekpunt	0	0	0
gecenterde zijvlakken	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
centra der kleine kuben om den ander	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$
	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$
	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$

Substitueeren wij deze waarden in de formule voor den structuurfactor, dan blijkt daaruit, dat alle h 's even of oneven zijn, en zoo ze even zijn haar som deelbaar is door 4. Alle op deze wijze mogelijke netvlakken zijn gerangschikt in tabel VII kolom 1, terwijl de bijbehorende waarden van $h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ in kolom 2 vermeld zijn. Vermenigvuldigt men deze getallen met de berekende waarden van A_α en A_β , dan is men in staat de lijnen te identificeeren.

Ter exacte bepaling van A_α en A_β deelt men de waargenomen sinusquadraten door de berekende waarden van A_α en A_β , welke quotienten op geheelen afgerond worden. De sterke β -waarden rekt men in α -waarde om, (zie tabel VI laatste kolom).

Door nu alle aldus verkregen α -waarden op te tellen en te deelen door de som der corresponderende waarden van $h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ vindt men als gemiddelde:

$$\bar{A}_\alpha = 0,01422 \text{ en } \bar{A}_\beta = 0,01149.$$

Alle mogelijke waarden van $\sin^2 \frac{\theta_\alpha}{2}$ en $\sin^2 \frac{\theta_\beta}{2}$ met

hare intensiteit zijn in tabel VII gerangschikt.

Deze intensiteiten zijn eenvoudigheidshalve door 64 gedeeld. Zooals in het eerste hoofdstuk beschreven is, worden deze dus verkregen door 64 ($h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$) te deelen op het produkt van het aantal vlakken en het kwadraat van den modulus van den structuurfactor, die zoo de h 's even zijn 64, zoo ze oneven zijn 32 bedraagt. Het aantal netvlakken is maximaal 48, zijn 2 indices gelijk dan 24, 3 indices gelijk 8; terwijl als één h nul is, het aantal door 2 te deelen is; en eindelijk is bij 2 indices nul het aantal 6.

In tabel VIII zijn opgenomen de afgelezen afstanden en

TABEL VI.

$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} 10^3$	A		A_β		A_α uit A_β
z 41					
z 69					
zz 92			92 8		114
m 118	118	8	118 11		146
m 156	156	11			
zz 181			181 16		224
z 230	230	16			
m 274 ⁵	274 ⁵	19	274 ⁵ 24		340
s 346	346	24			
m 395 ⁵	395 ⁵	27			
z 461	461	32	461 40		570 ⁵
m 498	498	35			
s 567	567	40			
z 611	611	43			
z 648			648 56		802
z 684	684	48	684 59		846 ⁵
m 725	725	51			
zs 791	791	56			
zs 834	834	59			
zz 871 ⁵					
z 898	898	64			
z 915			916 80		
m 949	949	67			

TABEL VII.

$h_1 \ h_2 \ h_3$	$h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$	$\sin^2 \frac{\vartheta_\alpha}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta_\beta}{2}$	Intensiteit.
1 1 1	3	43	34	1,3
2 2 0	8	114	92	1,5
3 1 1	11	156	126	1,1
4 0 0	16	227	184	0,4
3 3 1	19	270	218	0,6
4 2 2	24	341	275 ⁵	1,0
$\begin{Bmatrix} 3 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 1 \end{Bmatrix}$	27	384	310	0,6
4 4 0	32	455	367	0,4
5 3 1	35	497	402	0,7
6 2 0	40	568	459	0,6
5 3 3	43	611	494	0,3
4 4 4	48	682	551	0,2
$\begin{Bmatrix} 5 & 5 & 1 \\ 7 & 1 & 1 \end{Bmatrix}$	51	725	585	0,5
6 4 2	56	796	643	0,8 ⁵
$\begin{Bmatrix} 5 & 5 & 3 \\ 7 & 3 & 1 \end{Bmatrix}$	59	839	678	0,6
8 0 0	64	910	736	0,1
7 3 3	67	953	770	0,2
$\begin{Bmatrix} 6 & 6 & 0 \\ 8 & 2 & 2 \end{Bmatrix}$	72		827	0,5
$\begin{Bmatrix} 5 & 5 & 5 \\ 7 & 5 & 1 \end{Bmatrix}$	75		862	0,4
8 4 0	80		919	0,3
7 5 3	83		954	0,3

TABEL VIII.

Waargenomen.			Cu K α -straling.			Cu K β -straling.		
Afstanden ongecorrigeerd.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3$.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3$ berekend.	Intensiteit.	$h_1 h_2 h_3$.	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cdot 10^3$ berekend.	Intensiteit.	$h_1 h_2 h_3$.	
z 125	41				34	1,3	1 1 1	
z 157 ^s	69	43	1,3	1 1 1				
zz 181	92				92	1,5	2 2 0	
m 203	118	114	1,5	2 2 0	126	1,1	3 1 1	
m 233	156	156	1,1	3 1 1				
zz 251	181				184	0,4	4 0 0	
z 283	230	227	0,4	4 0 0				
m 310	274 ^s	270	0,6	3 3 1	275 ^s	1,0	4 2 2	
s 351	346	341	1,0	4 2 2				
m 378	395 ^s	384	0,6	$\begin{cases} 3 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 1 \end{cases}$	402	0,7	5 3 1	
z 413	461	455	0,4	4 4 0	459	0,6	6 2 0	
m 433	498	497	0,7	5 3 1	494	0,3	5 3 3	
s 470	567	568	0,6	6 2 0				
z 493	611	611	0,3	5 3 3				
z 514	648				643	0,8 ^s	6 4 2	
z 534	684	682	0,2	4 4 4	678	0,6	$\begin{cases} 5 & 5 & 3 \\ 7 & 3 & 1 \end{cases}$	
m 558	725	725	0,5	$\begin{cases} 5 & 5 & 1 \\ 7 & 1 & 1 \end{cases}$				
zs 599	791	796	0,8 ^s	6 4 2				
zs 628	834	839	0,6	$\begin{cases} 5 & 5 & 3 \\ 7 & 3 & 1 \end{cases}$	827	0,5	$\begin{cases} 6 & 6 & 0 \\ 8 & 2 & 2 \end{cases}$	
zz 656	871 ^s				862	0,4	$\begin{cases} 5 & 5 & 5 \\ 7 & 5 & 1 \end{cases}$	
z 679	898	910	0,1	8 0 0				
z 695	915				919	0,3	8 4 0	
m 731 ^s	949	953	0,2	7 3 3	954	0,3	7 5 3	

de hieruit op de vroeger aangegeven wijze berekende waarden $\sin^2 \frac{\theta}{2} 10^3$.

Uit vergelijking der waargenomen en der berekende waarden van $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ blijkt, mede in verband met de intensiteit, eene voldoende overeenstemming te bestaan.

De twee kleinste sinusquadraten voldoen niet. Hieromtrent zij opgemerkt, dat deze lijnen zeer breed en wazig zijn, wat in verband met de sluiering van het film de aflezing onzeker maakt; en dat verder de correctie wegens de dikte van het preparaat voor deze lijnen eene relatief groote onzekerheid bezit; immers bij de afleiding der correctie is θ niet klein ondersteld.

De lengte der ribbe van den elementairen kubus is $6,46 \cdot 10^{-8}$ c.M., en de afstand tusschen twee naastliggende atomen $2,80 \cdot 10^{-8}$ c.M.

In het grauwe tin met zijn diamantstructuur, die silicium ook bezit, zien wij de tetravalentie duidelijk te voorschijn treden, terwijl in de tetragonale modificatie, waar elk atoom door twee naastliggende met kleineren afstand dan die der overige omringende atomen omgeven is, twee valenties in het bijzonder op den voorgrond treden.

Samenvatting.

Er zijn Röntgenogrammen verkregen, scherp genoeg om de plaats der interferentielijnen te bepalen voor tetragonaal en grauw tin.

Eene verklaring is gegeven voor het voorkomen van donkere langwerpige stippen in deze strepen.

Eene formule is afgeleid voor de correctie wegens de dikte van het te bestralen preparaat.

Het ruimtenet van wit tetragonaal tin (1^e net van BRAVAIS met gecenterde prisma-vlakken) en dat van grauw tin (diamantstructuur) is berekend.

Lijst der gebruikte natuurconstanten.

Atoomgewicht van Tin 118,7 ¹⁾.

Getal van Avogadro N 6,062 . 10²³ ²⁾.

Specifiek gewicht tetragonaal Tin $d_{18,0^{\circ}}^{4,0^{\circ}}$ 7,285 ³⁾.

Specifiek gewicht grauw Tin $d_{18,0^{\circ}}^{4,0^{\circ}}$ 5,751 ³⁾.

Golflengte karakteristieke koperstralingen (K -reeks):

$$\lambda_{Cu K\alpha} = 1,541 \cdot 10^{-8} \text{ uit } \begin{cases} \lambda_{Cu K\alpha_1} = 1,539 \cdot 10^{-8} \text{ } ^4) \\ \lambda_{Cu K\alpha_2} = 1,543 \cdot 10^{-8} \text{ } ^4) \end{cases}$$

$$\lambda_{Cu K\beta} = 1,385 \cdot 10^{-8} \text{ uit } \begin{cases} \lambda_{Cu K\beta_1} = 1,391 \cdot 10^{-8} \text{ } ^4) \\ \lambda_{Cu K\beta_2} = 1,379 \cdot 10^{-8} \text{ } ^4) \end{cases}$$

¹⁾ Atoomgewicht voor 1918.

²⁾ MILLIKAN. Phil. Mag. Vol. 34 1 (1917).

³⁾ ERNST COHEN und J. OLIE Jr. Zeitschr. f. ph. Chem. 71 391 (1910).

⁴⁾ MANNE SIEGBAHN. Jahrbuch der Radioaktivität u. Electronik 13 325 (1916).

2072

STELLINGEN.

I.

Grauw tin behoort tot het regulaire stelsel.

II.

De rekenwijzen van RUNGE en van JOHNSEN en TOEPLITZ zullen niet steeds voeren tot eene juiste duiding van de interferentielijnen, verkregen met de methode van DEBIJE en SCHERRER. *Physik Z. S.* **18** 509 (1917), **19** 47 (1918).

III.

De door TAYLOR, *Physik Z. S.* **17** 316 (1916), uitgeoefende kritiek op verhandelingen van LAUB, *Physik Z. S.* **15** 732 en 844 (1914), is onjuist.

IV.

Het invoeren van „verbeteringsfactoren” in de analytische chemie verdient geen aanbeveling. *WINKLER Z. S. f. angew. Chem.* **30** 251, 301 (1917) **31** 46, 80, 83 (1918).

V.

De indicatoren-theorie van HANTZSCH verdient de voorkeur.

VI.

Alloxaanzuur is 5-oxyhydantoïne-5-carboonzuur. Ann. 413 68 (1916).

VII.

De onderzoeken van PALITSCH over eene allotrope modificatie van zilver verdienen weinig vertrouwen. Bull. de l'Acad. de Belgique. Sciences p. 395 (1911).

VIII.

Metalen in kolloïdalen toestand blijven kristallijn.

IX.

Ten onrechte keurt de Codex Alimentarius melk met een vriespunt boven $-0,54^{\circ}$ C. af.

X.

Het voorkomen van tinerts op Flores is onwaarschijnlijk. De Ingenieur 32 584 (1917).

XI.

De indices van MILLER moeten in verband met de netstructuur der kristallen worden herzien.

XII.

„Das absolute System der Farben” is geen juiste benaming voor het systeem, door OSTWALD aangegeven. Z. S. f. physik. Chem. **91** 129 (1916), **92** 222 (1918).

A