



De kristalstructuur van kwikchloride en kwikchlorobromide

<https://hdl.handle.net/1874/344715>

A. gw. 192, 1939.

DE KRISTALSTRUCTUUR
VAN KWIKCHLORIDE EN
KWIKCHLOROBROMIDE

W. SCHOLTEN

recht
39

DE KRISTALSTRUCTUUR VAN KWIKCHLORIDE
EN KWIKCHLOROBROMIDE

DE KRISTALSTRUCTUUR VAN KWIKCHLORIDE EN KWIKCHLOROBROMIDE

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJSUNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS,
DR. F. H. QUIX, HOOGLEERAAR IN DE FACUL-
TEIT DER GENEESKUNDE, TE VERDEDIGEN
VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE OP MAANDAG 18 DECEMBER 1939,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR PRECIES

DOOR

WILLEM SCHOLTEN

GEBOREN TE AMSTERDAM

AMSTERDAM — 1939

N.V. NOORD-HOLLANDSCHE UITGEVERS MAATSCHAPPIJ



Aan mijn Ouders.

Aan mijn Vrouw.

Denn aus der Kräfte schön vereintem Streben
Erhebt sich wirkend erst das wahre Leben.

SCHILLER.

Bij het verschijnen van dit proefschrift gevoel ik mij gedrongen mijn dank te betuigen aan allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

In het bijzonder geldt dit U, Hooggeleerde BIJVOET, Hooggeschatte Promotor. Voor Uw nimmer falende belangstelling en welwillende hulp bij de bewerking van dit proefschrift ben ik U grooten dank verschuldigd. Ik acht het een voorrecht mij Uw leerling te mogen noemen.

INHOUD

	Blz.
EERSTE GEDEELTE. ALGEMEENE BESCHOUWINGEN.	
HOOFDSTUK 1. Doel van het onderzoek	1
HOOFDSTUK 2. De structuur der kwikhalogeniden, in het bijzonder die van kwikchloride	6
HOOFDSTUK 3. Het systeem $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2$	11
HOOFDSTUK 4. De bouw van de α - en β -mengkristallen . .	16
TWEEDE GEDEELTE. BEPALING DER KRISTALSTRUCTUUR VAN KWIKCHLORIDE (HgCl_2).	
HOOFDSTUK 5. Bepaling der kristalstructuur van kwikchloride (HgCl_2)	19
DERDE GEDEELTE. BEPALING DER KRISTALSTRUCTUREN IN HET SYSTEEM $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2$.	
HOOFDSTUK 6. De kristalstructuur der α -mengkristallen . .	56
HOOFDSTUK 7. De kristalstructuur der β -mengkristallen . .	63

EERSTE GEDEELTE.

ALGEMEENE BESCHOUWINGEN.

HOOFDSTUK 1.

Doel van het onderzoek.

Dit onderzoek is een deel van een reeks structuurbepalingen, welke in het kristallografisch laboratorium te Amsterdam werden uitgevoerd, waarbij de anorganische verbindingen van de algemeene formule AX_2 (waarin A een tweewaardig kation en X een halogeen is) nader onderzocht werden.

Het doel dezer onderzoekingen is het verkrijgen van een overzicht over de verschillende hier optredende structuurtypen en een inzicht in de voorwaarden waaronder bepaalde structuurtypen tot stand komen.

De hoofdtypen der verbindingen AX_2 werden reeds door V. M. GOLDSCHMIDT¹⁾ geordend (zie fig. 1).

Zij vormen een der fraaiste voorbeelden van de door V. M.

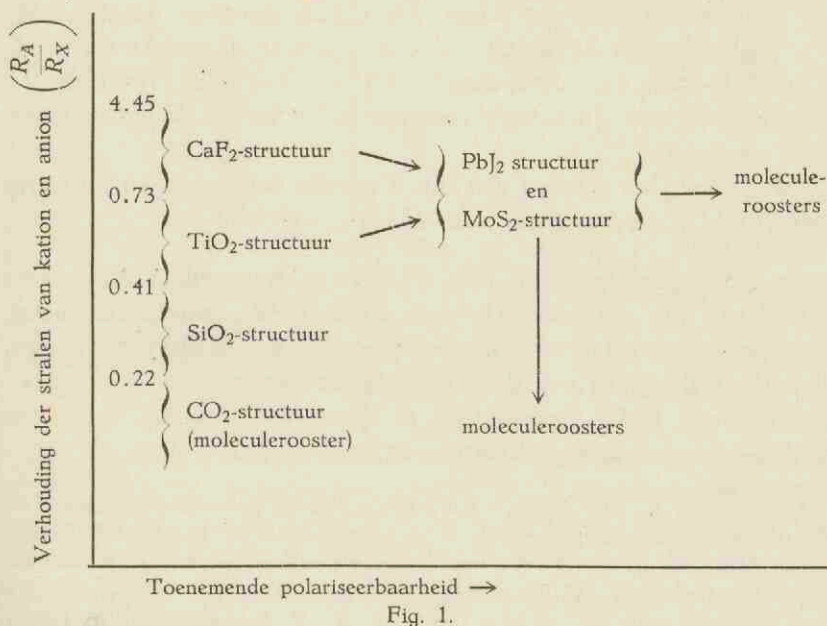


Fig. 1.

¹⁾ GOLDSCHMIDT, V. M., Geochemische Verteilungsgesetze, speciaal No. 8 (1926) pag. 101 vlg. Zie voorts: A. E. VAN ARKEL en J. H. DE BOER: Chemische Binding als Electrostatisch Verschijnsel (Amsterdam, 1930).

GOLDSCHMIDT geformuleerde hoofdwet der kristalchemie: „De kristalstructuur van een stof wordt bepaald door de verhouding der hoeveelheden, de verhouding der grootten en de polarisatie-eigenschappen van zijn bestanddeelen" ¹⁾).

Bij de verbindingen van de reeks AX_2 is de eerste factor constant, zoodat de structuur bepaald wordt door de verhouding der grootten en de polarisatie-eigenschappen.

De halogeniden en hydroxyden AX_2 blijken in hoofdzaak tot 4 structuurtypen te behooren (zie fig. 2).

Dit zijn:

- 1^o. de fluorietstructuur, voorkomend bij de fluoriden met groote kationen en bij chloriden met zeer groote kationen ($SrCl_2$), een omringingsstructuur met coördinatie 8 en 4,
- 2^o. de rutielstructuur, voorkomend bij fluoriden met kleinere kationen, een omringingsstructuur met coördinatie 6 en 3,
- 3^o. de cadmiumchloridestructuur en
- 4^o. de loodjodidestructuur, beide lagenroosters, doch verschillend in de stapeling der lagen. De $CdCl_2$ -structuur komt hoofdzakelijk voor bij de chloriden met niet te groote kationen, de PbJ_2 -structuur overheerscht bij de bromiden, jodiden en hydroxyden. In beide structuren is het kation door 6 anionen omringd.

Men vindt het schema van fig. 2 en zijn begrenzingen uitvoerig besproken in de dissertatie van W. NIEUWENKAMP ²⁾).

In het kristallografisch laboratorium te Amsterdam zijn nu in hoofdzaak die verbindingen onderzocht welke structuren hetzij overgangen tusschen twee der bovengenoemde hoofdtypen vormen, hetzij aan de grens van deze hoofdtypen liggen.

Zoo heeft $CaCl_2$, gelegen op de grens van fluoriet-, rutiel- en $CdCl_2$ -structuur een gedeformeerde rutielstructuur ³⁾ ⁴⁾).

¹⁾ Door A. E. VAN ARKEL werd reeds eerder op het verband tusschen de kristalstructuur, de grootte der ionen en de polariseerbaarheid gewezen (Physica 4 (1924) 286—301).

²⁾ NIEUWENKAMP, W., Dissertatie, Amsterdam 1932.

³⁾ NIEUWENKAMP, W., en VAN BEVER, A. K., Z. Kristallogr. A. 90 (1935) 374—376.

⁴⁾ Volgens W. DÖLL en W. KLEMM zou ook $CaBr_2$ een dergelijke structuur bezitten. Zie: Z. Anorg. Allg. Chemie 241 (1939) 239—58.

Fig. 2.
Structuurschema der Dihalogeniden en Dihydroxyden, gerangschikt naar
afnemende grootte der kationen.

Kation	F	Cl	Br	J	OH		
Ra	CaF ₂						
Ba	CaF ₂						
Pb	CaF ₂	PbCl ₂	PbCl ₂	PbCl ₂	PbJ ₂		
Eu	CaF ₂						
Sr	Ca F ₂	CaF ₂					
Yb				PbJ ₂			
Ca	CaF ₂	TiO ₂ ¹⁾		CdJ ₂	PbJ ₂	PbJ ₂	
Cd	CaF ₂	CdCl ₂	CdCl ₂	W ²⁾	CdJ ₂	PbJ ₂	PbJ ₂
Cu	CaF ₂						
Ge					PbJ ₂		
Mn	TiO ₂	CdCl ₂		PbJ ₂	PbJ ₂	PbJ ₂	
Fe	TiO ₂	CdCl ₂		PbJ ₂	PbJ ₂	PbJ ₂	
Zn	TiO ₂	CdCl ₂			PbJ ₂		Zn(OH) ₂
Co	TiO ₂	CdCl ₂		PbJ ₂	PbJ ₂	PbJ ₂	
Ni	TiO ₂	CdCl ₂	CdCl ₂	W ²⁾	CdCl ₂		PbJ ₂
Mg	TiO ₂	CdCl ₂		PbJ ₂	CdJ ₂	PbJ ₂	PbJ ₂
Pd	TiO ₂	PdCl ₂					
Be	SiO ₂ ¹⁾						

De overgang tusschen CdCl₂- en de PbJ₂-structuur is bijzonder interessant bij de cadmiumhalogeniden. Beide structuren zijn opgebouwd uit hexagonale lagen X-A-X; in de CdCl₂-structuur liggen de kationen van de volgende laag recht boven de holten tusschen drie kationen van de vorige laag, terwijl in de PbJ₂-structuur de

¹⁾ gedefformeerd.

²⁾ W = Wisselstructuur.

kationen van de volgende laag recht boven de kationen van de vorige laag liggen. Dientengevolge bevat de elementaircel bij CdCl_2 drie lagen, bij PbJ_2 slechts één. In energetisch opzicht is de eerste structuur voordeliger wat de Coulomb'sche aantrekking en afstooting betreft; daarentegen is de tweede structuur, zooals uit berekeningen van NIEUWENKAMP ¹⁾ bleek, voordeliger wat de polarisatie-energie betreft. Dit verklaart het optreden van de laatste bij de sterker polariseerbare anionen.

Cadmiumbromide ²⁾ nu heeft behalve een modificatie welke de gewone CdCl_2 -structuur vertoont, nog een tweede modificatie, welke bestaat uit een *onregelmatige* afwisseling van korte stukjes CdCl_2 - en PbJ_2 -structuur. De energetische voorkeur voor één dezer stapelingen blijkt hier dus zeer gering. — Een dergelijke wisselstructuur vindt men ook bij nikkelbromide ³⁾ —. Cadmiumjodide vertoont behalve de *éénlagige* PbJ_2 -structuur, nog een structuur ⁴⁾, die opgebouwd is uit *twee* lagen. Daarbij liggen de kationen van de tweede laag als bij CdCl_2 boven de holten van de eerste laag; de kationen van de derde laag liggen echter niet zooals bij CdCl_2 boven de holten van de tweede laag en die van de eerste laag, doch recht boven de kationen van de eerste laag. Ook deze structuur vormt dus weer een duidelijken overgang tusschen de CdCl_2 - en de PbJ_2 -structuur. — Deze tweelagen structuur komt ook voor bij calciumjodide en magnesiumjodide ⁵⁾ —.

Gaat men bij de chloriden en bromiden over naar grootere kationen, dan vindt men geheel nieuwe structuren. Zoo treedt bij loodchloride en loodbromide ⁶⁾ een onregelmatige omringing van het kation met 9 anionen op (waarvan twee op grooter afstand), welke verklaard kan worden uit de tamelijk groote polariseerbaarheid van het loodion. Het dimorfe loodfluoride vertoont zoowel deze structuur als de fluorietstructuur ⁷⁾; een verwante omringing van het

¹⁾ NIEUWENKAMP, W., Dissertatie, Amsterdam 1932.

²⁾ BIJVOET, J. M., en NIEUWENKAMP, W., Z. Kristallogr. 86 (1933) 466.

³⁾ KETELAAR, J. A. A., Z. Kristallogr. 88 (1934) 26.

⁴⁾ ARNFELT, H., Arkiv Mat. Astron. Fysik 23 B (1932) No. 2;
HASSEL, O., Z. Physikal. Chemie B 22 (1933) 333.

⁵⁾ BLUM, H., Z. Physikal. Chemie B 22 (1933) 298.

⁶⁾ NIEUWENKAMP, W., en BIJVOET, J. M., Z. Kristallogr. 84 (1932) 49.

⁷⁾ KETELAAR, J. A. A., Z. Kristallogr. 84 (1932) 62;
SCHUMANN, H., Centr. Mineral. Geol. 1933 A. 122.

kation met 9 anionen vindt men bij een der modificaties van het strontiumbromide ¹⁾ ²⁾).

Terwijl het grondschemata van de dihalogeniden in zijn vier hoofdtypen — omringingsstructuren met coördinatie 8:4 en 6:3, lagenstructuren met perioden van 3 lagen, resp. 1 laag — zeer overzichtelijk is, blijkt derhalve nog een groote verscheidenheid van overgangsstructuren met beperkter existentiegebied te bestaan. Het doel van dit proefschrift was (1934) het schema aan te vullen met de structuur van HgCl_2 (zie hoofdstuk 2 en 5); later is hieraan toegevoegd het röntgenonderzoek van het systeem $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ (zie hoofdstuk 3) en de structuurbepaling van het nieuwe rooster-type, dat hier in de buurt van de samenstelling HgClBr blijkt op te treden (zie hoofdstuk 4 en 7).

¹⁾ KAMERMANS, Z. Kristallogr. A 101 (1939) 406/11.

²⁾ Volgens W. DÖLL en W. KLEMM zou de loodchloridestructuur ook voorkomen bij BaCl_2 , BaBr_2 , BaI_2 , EuCl_2 en SmCl_2 en de strontiumbromidestructuur bij EuBr_2 en SmBr_2 ; hun gevolgtrekkingen zijn echter uitsluitend gebaseerd op de analogie der poederdiagrammen. Zie: Z. Anorg. Allg. Chemie 241 (1939) 239/58.

HOOFDSTUK 2.

De structuur der kwikhalogeniden, in het bijzonder die van kwikchloride.

Wat is de plaats der kwikhalogeniden in het bovenomschreven schema der verbindingen AX_2 ? Kwikfluoride vertoont de fluorietstructuur ¹⁾, waarin het kwikion een straal van 1.08 Å heeft. Kwikjodide (d.w.z. de roode modificatie) aan den anderen kant van de reeks heeft een uitgesproken lagenstructuur ²⁾, waarin de afstand Hg-J slechts 2.75 Å bedraagt (de straal van het J-ion is 2.2 Å). Deze lagenstructuur is van een ander type dan de overigens zooveel voorkomende cadmiumchloride en cadmiumjodidestructuren daar tengevolge van den kleinen straal het kwikatoom zich slechts met vier anionen omringen kan. Bij de structuren van het bromide ³⁾ en het chloride ⁴⁾ treedt nu een nieuw verschijnsel op: tengevolge van de sterk polariseerende werking van het diep in de electronensfeer der anionen dringende kwikion worden hier molecuulstructuren gevormd. In deze structuren vindt men in de naaste omgeving van een kwikion slechts twee halogeenionen, de andere halogeenionen bevinden zich op aanzienlijk grooteren afstand. In het rooster onderscheidt men duidelijk moleculen $HgBr_2$, resp. $HgCl_2$. Deze moleculen zijn bij beide stoffen rechtlijnig gebouwd en liggen bij beide in de vlakken (100) op nagenoeg dezelfde wijze gerangschikt (zie fig. 3).

De opeenvolging dezer vlakken is echter geheel verschillend: in $HgBr_2$ vormen de moleculen een soort lagenrooster met het kwik in de vlakken $(010)_0$ en $(010)_{\frac{1}{2}}$ ⁵⁾; in $HgCl_2$ zijn de kwikiatomen over de vlakken $(010)_{\frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}}$ verdeeld. Dit verklaart het verschil in

1) EBERT, F., en WOITINEK, Z. anorg. Chemie 210 (1933) 269.

2) CLAASSEN, A. F. P. J., BIJVOET, J. M., en KARSSSEN, A., Proc. Acad. Amst. 29 (1926) 529.

3) VERWEEL, H. J., en BIJVOET, J. M., Z. Kristallogr. A 77 (1931) 122—139.

4) BRAEKKEN, H., en SCHOLTEN, W., Z. Kristallogr. A 89 (1934) 448—455.

5) De verticale as van het model van fig. 5c wordt hier de *b*-as genoemd in overeenstemming met de benaming der assen in $HgCl_2$.

splijtbaarheid naar (010): bij HgBr_2 volledig, bij HgCl_2 onvolledig. Daarentegen splijt HgCl_2 goed naar (120) (volgens de nomencla-

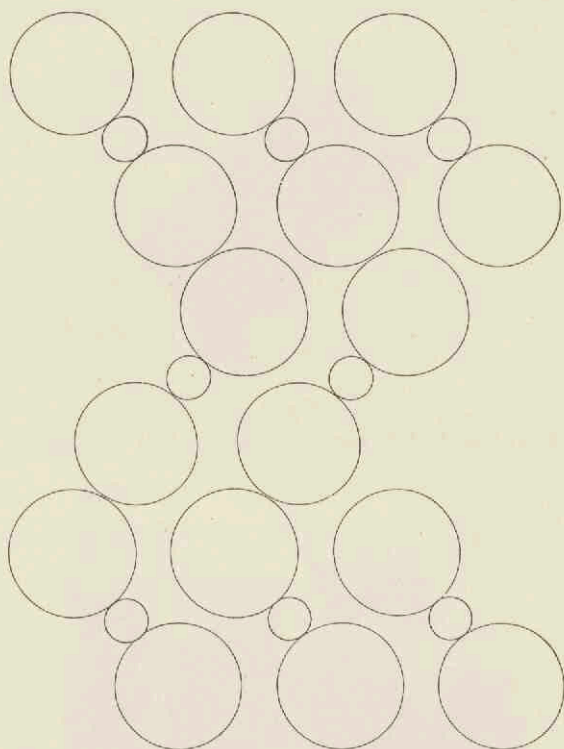


Fig. 3.

Ligging der moleculen HgCl_2 in het vlak $(100)_0$

Kleine cirkels: Hg; groote cirkels: Cl.

tuur van GROTH (011)), hetgeen aan het model van de structuur zeer duidelijk te zien is. In fig. 4 ziet men telkens twee opeenvolgende vlakken (120) met chlooratomen bezet; de samenhang tusschen dergelijke met gelijksoortige atomen bezette vlakken is natuurlijk zeer gering.

Deze verschillende stapeling van HgCl_2 en HgBr_2 vindt wederom haar verklaring in het verschil in polariseerbaarheid tusschen chloor en broom: bij het sterker polariseerbare broom ontstaat een soort lagenrooster (tegelijk molecuulrooster), bij het minder polariseerbare chloor komt een meer gelijkmatige verdeling tot stand (enkel

moleculerooster). De modellen der vier kwikhalogeniden vindt men in fig. 5 afgebeeld, terwijl tabel 1 een overzicht van de atoomafstanden geeft.

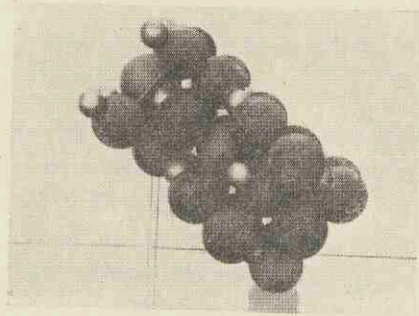
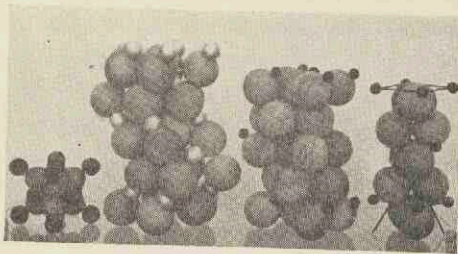


Fig. 4.

Model van HgCl_2 met de vlakken (120) horizontaal.



a b c d

Fig. 5.

De modellen van a: HgF_2 , b: HgCl_2 , c: HgBr_2 , d: HgI_2
(De schaal is niet voor alle modellen dezelfde).

De afstand Hg-Cl in kwikchloride bedraagt 2.2_5 \AA , hetgeen goed overeenkomt met de waarde door BERGMANN en ENGEL ¹⁾ uit het dipoolmoment berekend (2.40 \AA), terwijl zij nauwkeurig overeenkomt met de waarde, die BRAUNE en KNOKE ²⁾ uit elektroneninterferenties voor dampvormig kwikchloride afgeleid hebben (2.20 \AA).

¹⁾ BERGMANN en ENGEL, Z. physik. Chem. B 13 (1931) 247—267.

²⁾ BRAUNE, H., en KNOKE, S., Z. physik. Chem. B 23 (1933) 163.

TABEL 1

Atoomafstanden in de Mercurihalogeniden (in Å)

Verbinding	Hg — X uit de kristal- structuur	Hg — X uit electronen- interferenties	X — X uit de kristal- structuur	Straal X volgens Goldschmidt	
HgF ₂	2.41			1.33	Straal Hg ⁺⁺ = 1.08
HgCl ₂	2.25	2.20	3.4	1.81	
Hg(Cl, Br) ₂	{ 2.24 2.44		3.6		
HgBr ₂	2.50	2.40	3.7	1.96	
HgI ₂	2.75	2.55	4.2	2.20	
NH ₄ HgCl ₃	2.34				
K ₂ HgCl ₄ · H ₂ O	2.4				
CsHgCl ₃	2.72				
Hg(NH ₃) ₂ Cl ₂	2.86				

De afstanden Hal-Hal zijn bijna gelijk aan den dubbelen ionenstraal; de sterk verkorte afstand Hg-Hal bij de moleculestructuren toont de sterk deformeerende werking van het kwikion.

De coördinatie van de chloorionen om het kwikion is vrij regelmatig; de beide tot het molecule behorende chloorionen (afstand 2.2₅ Å) vormen met vier andere op een afstand 3.4 Å een zeshoek, terwijl nog twee andere chloorionen op bijna denzelfden afstand (3.5 Å) liggen.

De in de kristalstructuur geconstateerde sterke binding van twee chloorionen aan het kwikion komt in verschillende eigenschappen van het kwikchloride tot uiting. Zij verklaart den bekenden geringen ionisatiegraad van kwikchloride-oplossingen; ook het lage smelten kookpunt is begrijpelijk wanneer men bedenkt dat de binding tusschen de moleculen onderling zwak zal zijn.

Dezelfde moleculen HgCl₂ vindt men terug in de structuren van

NH_4HgCl_3 ¹⁾ en $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²⁾, ofschoon de afstand Hg-Cl daar iets grooter is. Daarentegen vindt men bij CsHgCl_3 ³⁾ een volkomen regelmatige omringing van het kwik met zes chloor-ionen op grooteren afstand; doorzichtiger is de verbreking van het HgCl_2 -verband bij $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ⁴⁾, waar het kwikion twee sterk polariseerbare NH_3 -groepen aan zich heeft getrokken en vier chlooratomen op grooteren afstand liggen (voor de afstanden zie tabel 1).

¹⁾ HARMSSEN, E. J., Z. Kristallogr. A 100 (1938) 208—211.

²⁾ MAC GILLAVRY, C. H., DE WILDE, J. H., en BIJVOET, J. M., Z. Kristallogr. A 100 (1938) 212—220.

³⁾ NATTA, G., en PASSERINI, L., Gazz. chim. ital. 58 (1928) 472.

⁴⁾ MAC GILLAVRY, C. H., en BIJVOET, J. M., Z. Kristallogr. A 94 (1936) 231—245.

HOOFDSTUK 3.

Het systeem $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2$.

Nadat vastgesteld was, dat de structuur van het kwikchloride gedeeltelijk overeenkomst, gedeeltelijk verschil vertoont met die van het kwikbromide, scheen het interessant, den overgang van de eene structuur in de andere in het systeem $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ te bestudeeren. In het bijzonder rees daarbij de vraag of de in de literatuur somtijds gesignaleerde phase in de buurt van de samenstelling HgClBr bestaat en zoo ja, of zij wellicht een afwijkende structuur bezit, die een overgang vormt tusschen de structuren van HgCl_2 en HgBr_2 .

De eerste die zich met het systeem $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ bezig hield was LUCZIKI ¹⁾, die het ternaire systeem $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2\text{-alcohol}$ onderzocht. Ditzelfde systeem werd ook door VAN NEST ²⁾ onderzocht, die tevens het smeltpunt der aldus verkregen kristallen bepaalde. Beiden constateerden zoowel aan den kant van het HgCl_2 als aan den kant van het HgBr_2 de vorming van mengkristallen. LUCZIKI meende bovendien dat zich bij 50 % HgCl_2 een dubbelzout $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ afscheidt; volgens VAN NEST heeft dit dubbelzout de samenstelling $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgBr}_2$ en vormt het mengkristallen met HgCl_2 en HgBr_2 , zoodat het gebied van dit type zich uitstrekt van ± 54 mol % tot ± 71 mol % HgBr_2 . (De kristallen zijn volgens VAN NEST rhombisch) (zie fig. 6 en 7).

Door VAN PELT en DE BOER ³⁾ werd echter uit alcoholische oplossing slechts één soort mengkristallen gevonden, welker gebied zich van 0 tot ± 60 mol % HgBr_2 uitstrekt.

Het binaire systeem $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ werd verder onderzocht door LOSANA ⁴⁾. Zoowel aan de zijde van het HgCl_2 als aan die van het HgBr_2 constateerde hij mengkristallen, welke bij circa 71 mol % HgBr_2 en 223°C . een eutecticum vormen. Bovendien constateerde hij bij circa 52 mol % HgBr_2 een onregelmatigheid in de smeltlijn,

¹⁾ LUCZIKI, W. J., zie Z. Kristallogr. 46 (1909) 297.

²⁾ VAN NEST, J. S., Z. Kristallogr. 47 (1910) 263.

³⁾ VAN PELT JR., A. J., en DE BOER, F., Z. physik. Chem. A 170 (1934) 256.

⁴⁾ LOSANA, L., Gazz. chim. ital. 56 (1926) 309—311.

welke hij toeschrijft aan de vorming van een verbinding HgClBr , welke zoowel met HgCl_2 als met HgBr_2 mengkristallen vormt (zie fig. 6). Deze verbinding moet volgens hem instabiel zijn en bij iets lagere temperatuur (221°C . voor de samenstelling HgClBr) ontleden, daar men haar bij gewone temperatuur niet gevonden heeft.

Later heeft STRATTA ¹⁾ getracht het bestaan van de verbinding HgClBr röntgenographisch te bevestigen. Hij constateert dat een smelt met 50 mol % HgCl_2 en 50 mol % HgBr_2 een ander poederdiagram vertoont dan een mengsel van HgCl_2 en HgBr_2 en con-

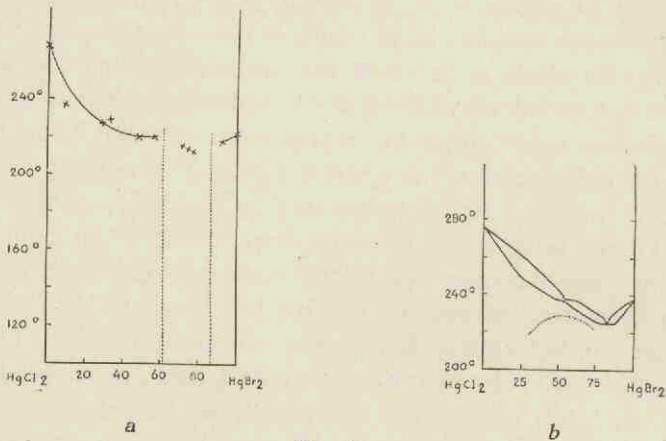


Fig. 6.

- a) Het systeem HgCl_2 - HgBr_2 volgens VAN NEST (uitgedrukt in gew. %).
 b) Het systeem HgCl_2 - HgBr_2 volgens LOSANA (uitgedrukt in gew. %).

cludeert dat hier een verbinding HgClBr aanwezig is. Hij ziet echter geheel over 't hoofd, dat het diagram van de smelt een opvallende gelijkenis vertoont met dat van HgCl_2 , zoodat hij klaarblijkelijk niet anders in handen heeft gehad dan de mengkristallen met kwikchloridestructuur (door ons verderop α -mengkristallen te noemen), welker existentiegebied zich uitstrekt van 0 tot ± 50 mol % HgBr_2 .

Door ons ²⁾ werd door röntgenographisch onderzoek de aard der

¹⁾ STRATTA, R., *Industria chim.* 7 (1932) 726—727.

²⁾ Zie MEERMAN, P. G. en SCHOLTEN, W., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 58 (1939) 800—804. Ik wil niet nalaten den heer MEERMAN ook op deze plaats hartelijk dank te zeggen voor zijn hulp bij het vervaardigen der röntgenogrammen en het verrichten van het dilatometrisch onderzoek.

fasen in het geheele systeem $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ bij gewone temperatuur vastgesteld. Het bleek dat uit de smelt tusschen 0 en ± 50 mol %

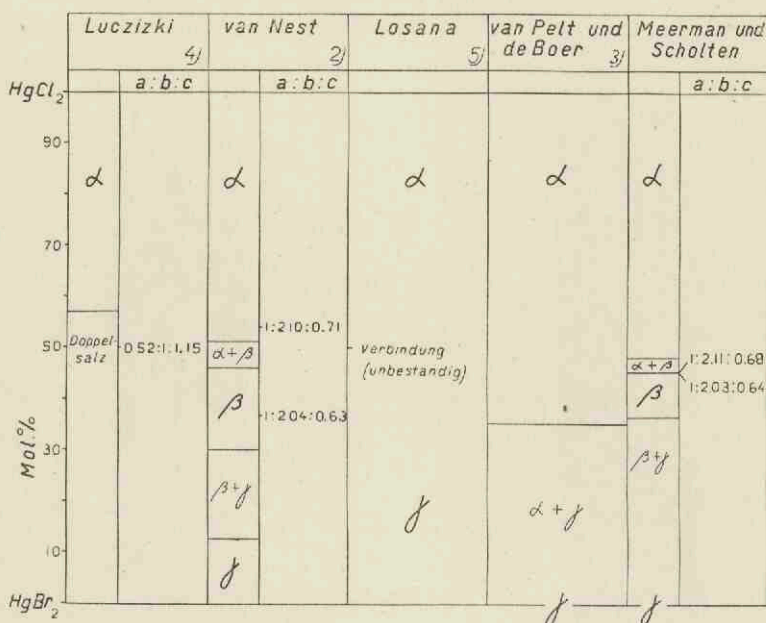


Fig. 7.

Het systeem $\text{HgCl}_2\text{-HgBr}_2$ bij 25°C . volgens verschillende onderzoekers.

- α mengkristallen met HgCl_2 -structuur (α -mengkristallen).
 β id. met afwijkende structuur (β -mengkristallen).
 γ id. met HgBr_2 -structuur.

HgCl_2 mengkristallen (α -modificatie) met de structuur van het HgCl_2 verkregen worden, tusschen ± 50 mol % en ± 85 mol % HgBr_2 treden mengkristallen op met een afwijkende structuur (β -modificatie), terwijl boven 85 mol % HgBr_2 de structuur van het HgBr_2 optreedt. Daarbij kon niet met zekerheid uitgemaakt worden of de HgBr_2 -structuur enkele procenten HgCl_2 onder mengkristalvorming opneemt.

Bij 25° is de volgorde als volgt: van 0—54 mol % HgBr_2 : α -mengkristallen, van 54—56 %: heterogeen mengsel van α - en β -mengkristallen, van 56—60 %: β -mengkristallen, van 60—100 mol % HgBr_2 : heterogeen mengsel van β -mengkristallen en HgBr_2 (wellicht ook van 5—0 mol % HgCl_2 mengkristallen met HgBr_2 -struc-

tuur) (zie fig. 7). Hiermede worden dus de resultaten van VAN NEST (afgezien van kleine wijzigingen in de grenzen der gebieden) bevestigd. De temperaturen van den overgang α - β voor verschillende samenstellingen vindt men in fig. 8 weergegeven.

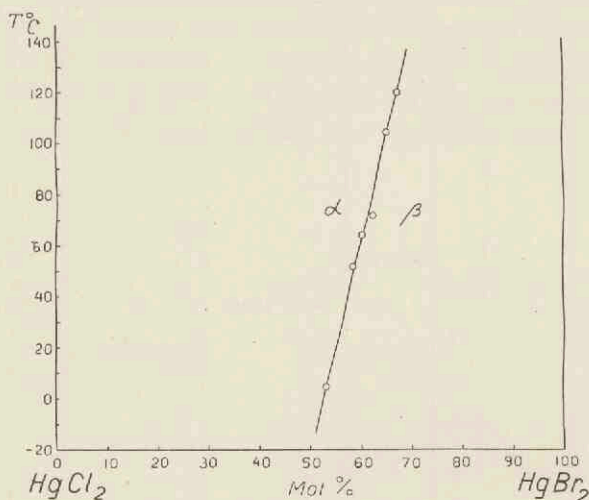


Fig. 8.

De β -modificatie heeft celdimensies welke zoowel in de a - als in de c -richting vrij aanzienlijk (circa 4 %) verschillen van die van de α -modificatie (alleen de b -richting is gelijk). Dit komt ook duidelijk uit wanneer men een naaldvormig kristal verwarmt onder een binoculairloupe. Bij de omzettingstemperatuur constateert men aan het plotseling kromtrekken van het naaldje de uitzetting van de c -as, welke op de microfoto's van fig. 9 ook zeer duidelijk te zien is.

Desondanks bleek het niet mogelijk de omzetting dilatometrisch te registreeren. Dit vindt zijn oorzaak hierin, dat de wijzigingen van a - en c -as elkaar vrijwel compenseeren. Bij het bepalen van de celdimensies aan één praeparaat (45 mol % HgCl₂) boven en beneden de overgangstemperatuur werd het volgende gevonden:

α -modificatie: $a = 6.21 \text{ \AA}$ $b = 13.11 \text{ \AA}$ $c = 4.24 \text{ \AA}$.

β - " : $a = 6.47 \text{ \AA}$ $b = 13.33 \text{ \AA}$ $c = 4.12 \text{ \AA}$.

Inhoud α -cel = $345 \pm 5 \text{ \AA}^3$.

" β -cel = $349 \pm 5 \text{ \AA}^3$.

Binnen de waarnemingsfout komen de inhouds der beide modificaties dus overeen.

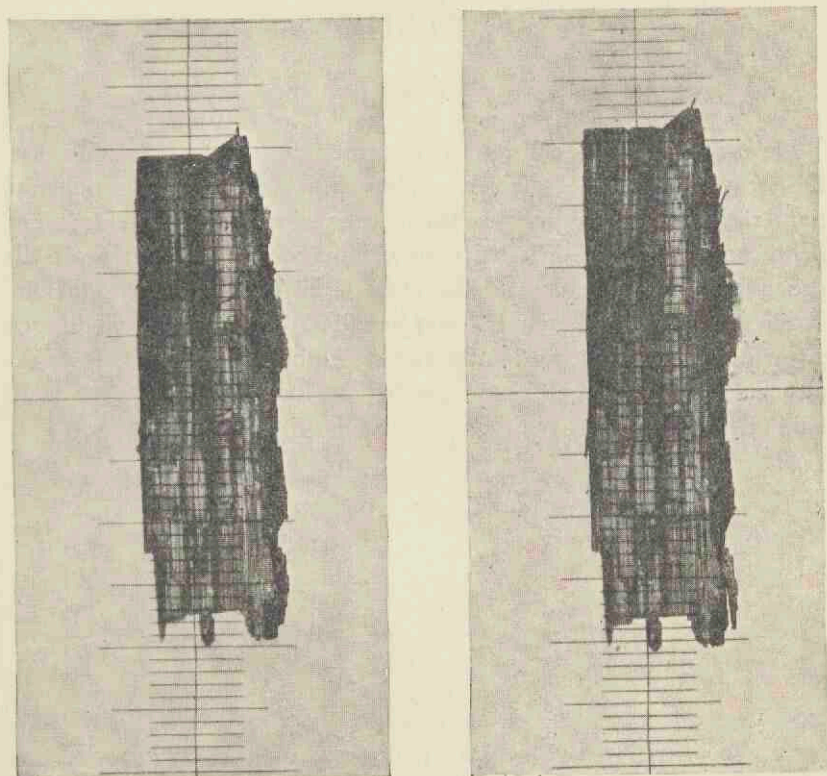


Fig. 9.

$\alpha\text{-Hg}(\text{Cl},\text{Br})_2$ \longrightarrow $\beta\text{-Hg}(\text{Cl},\text{Br})_2$
De uitzetting in de richting der c -as is duidelijk te zien.

We vinden hier in het onderzoek naar de β -modificatie weer eens een voorbeeld, waarin het kristallografisch (röntgenanalytisch) onderzoek de voorkeur blijkt te verdienen boven het dilatometrisch, microscopisch, thermisch of phasentheoretisch onderzoek, ook voor het louter *constateeren* der nieuwe phase.

HOOFDSTUK 4.

De bouw van de α - en β -mengkristallen.

De α -mengkristallen bezitten de structuur van het kwikchloride. De structuur van de β -mengkristallen sluit zich hierbij ten nauwste aan; zij kan uit de kwikchloridestructuur afgeleid worden door een lichte kanteling van de moleculen om het eene halogeenatoom als draaipunt. De moleculen, welke evenals bij HgCl_2 rechtlijnig zijn, vormen dan een hoek van 18° met het (100)-vlak (bij HgCl_2 liggen zij in dit vlak). De coördinatie van de chlooratomen om het kwik-atoom is nagenoeg gelijk aan die bij het kwikchloride (zie fig. 10 en 11).

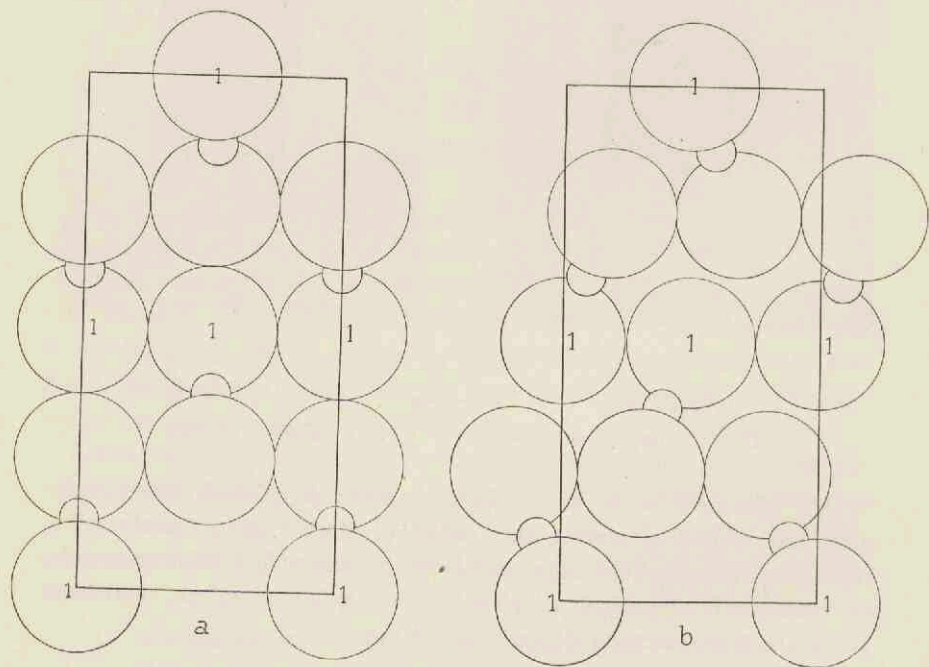


Fig. 10.

Projectie van HgCl_2 langs de c -as.

Projectie van $\beta\text{-HgClBr}$ de c -as.
De Cl-atomen 1 blijven op hun plaats.

De vraag rijst nu hoe de verdeeling van het chloor en het broom zoowel in de α - als in de β -mengkristallen is. In beide structuren

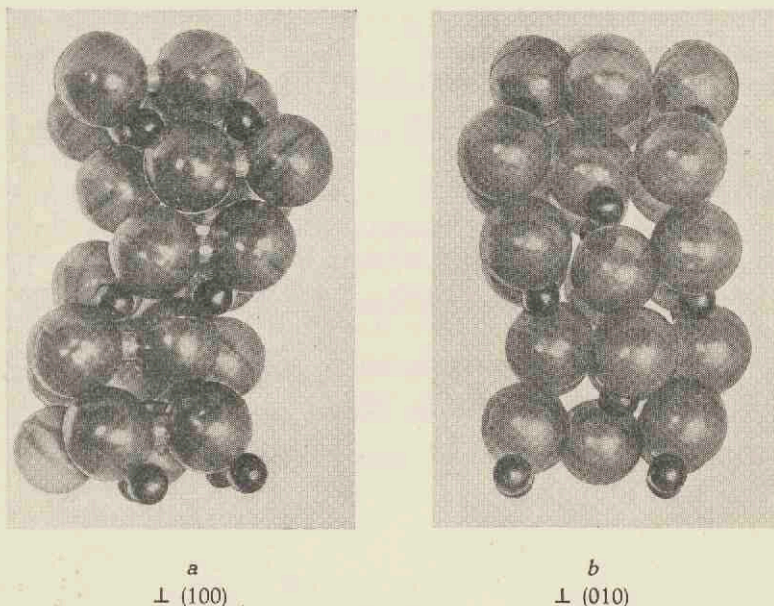


Fig. 11.
Model van β -Hg(Cl,Br)₂.

bevat de elementaircel vier moleculen en bezetten de acht halogeenatomen twee viertallige posities (I en II). Men heeft dan drie mogelijkheden:

a: al het chloor in pos. I, al het broom in pos. II,

b: „ „ broom „ „ I, „ „ chloor „ „ II,

c: chloor en broom willekeurig over de posities I en II verdeeld.

De berekeningen (vergl. het 3de gedeelte) toonden aan dat geval *c*, zoowel bij de α - als bij de β -mengkristallen als het waarschijnlijkste moet worden beschouwd. Geval *c* omvat echter weer drie mogelijkheden, welke röntgenographisch niet van elkaar te onderscheiden zijn:

*c*1: het kristal bevat uitsluitend moleculen HgCl₂ en moleculen HgBr₂, welke op willekeurige wijze dooreen liggen;

*c*2: het kristal bevat uitsluitend moleculen HgClBr, waarbij chloor en broom willekeurig over de posities I en II verdeeld zijn;

c3: het kristal bevat zowel moleculen HgClBr als moleculen HgCl_2 en HgBr_2 , m.a.w. het chloor en broom zijn op willekeurige wijze over de beschikbare plaatsen verdeeld.

Het Ramanonderzoek van de mengsels van kwikchloride en kwikbromide ¹⁾ heeft nu aangetoond, dat de verdeling c3 als de waarschijnlijkste beschouwd moet worden. Bij de mengsels treden zowel in oplossing als in vasten toestand nieuwe Ramanlijnen op, die aan het HgClBr worden toegeschreven; de lijnen van het HgCl_2 en HgBr_2 verdwijnen echter ook in mengsels met 50 mol % HgCl_2 niet.

De oude strijdvraag naar het bestaan van een verbinding HgClBr kan derhalve zóó beantwoord worden: In de buurt van de samenstelling HgClBr ontstaat een nieuw roostertype, dat slechts stabiel is wanneer het meer broom bevat dan met de samenstelling HgClBr overeenkomt; in dit roostertype komen zowel moleculen HgClBr als moleculen HgCl_2 en HgBr_2 voor.

¹⁾ DELWAULLE, Mlle., Comptes rendus Acad. Sciences, Paris 206 (1938) 1965—1967.

TWEEDE GEDEELTE.

HOOFDSTUK 5.

Bepaling der kristalstructuur van kwikchloride (HgCl_2).

§ 1. Bekende gegevens.

Kwikchloride kristalliseert volgens GROTH rhombisch-bipyramidaal. Door BRAEKKEN en HARANG¹⁾ waren reeds eerder de afmetingen van de elementaircel alsmede de ruimtegroep bepaald.

§ 2. Afmetingen der elementaircel.

Uit draaidiagrammen werden de volgende identiteitsperioden afgeleid:

[100]	5,96 Å	
[010]	12,77 „	
[001]	4,32 „	
[101]	7,36 „	7,37 Å
[210]	17,52 „	17,47 „
[212]	19,55 „	19,55 „

} berekend uit de eerste drie.

Een tijdens dit onderzoek door BRAEKKEN²⁾ uitgevoerde nauwkeurige bepaling van de afmetingen der elementaircel had tot resultaat:

$$\begin{aligned}a &= 5,963 \pm 0,005 \text{ Å} \\b &= 12,735 \pm 0,005 \text{ Å} \\c &= 4,325 \pm 0,005 \text{ Å}\end{aligned}$$

waaruit volgt:

$$a : b : c = 0,4682 : 1 : 0,3395$$

terwijl volgens GROTH:

$$a : b : c = 0,4674 : 1 : 0,3391.$$

De formule, waarmede de reflecties geïndiceerd werden, luidt:

$$10^3 \sin^2 \theta = 14,42 h^2 + 3,161 k^2 + 27,42 l^2.$$

¹⁾ BRAEKKEN, H., en HARANG, L., Z. Kristallogr. A 68 (1928) 132.

²⁾ Zie BRAEKKEN, H., en SCHOLTEN, W., Z. Kristallogr. A 89 (1934) 448-455.

§ 3. *Aantal moleculen per elementaircel.*

De dichtheid van HgCl_2 bedraagt 5.4, het gewicht van de elementaircel 1733×10^{-24} gram en het aantal moleculen (het gewicht van het HgCl_2 -molecule is $271,5 \times 1,65 \times 10^{-24} = 448 \times 10^{-24}$ gram) per cel is 3,87. In de elementaircel moeten dus 4 moleculen ondergebracht worden. De röntgenographisch gevonden dichtheid is 5,58.

§ 4. *Vaststellen van de ruimtgroep.*

Uit de tabellen 4 t/m. 7 blijkt de indicering der draaidiagrammen om de assen [001] [210] [010] en [100]. Het blijkt dat de volgende systematische uitdoovingen optreden:

$$(\text{hol}) \text{ uitgedoofd wanneer } h + l = 2n + 1$$

$$(\text{hko}) \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad k = 2n + 1.$$

Pinakoidvlakken komen derhalve slechts in oneven ordes voor.

Deze uitdoovingen wijzen, in verband met de bipyramidale symmetrie, op de ruimtgroep $Pmnb$ (V_h^{16}).

Teneinde de ruimtgroep met zekerheid vast te leggen werden alle in aanmerking komende ruimtgroepen systematisch onderzocht.

Daarbij bleek dat behalve in V_h^{16} ook in C_{2v}^2 , C_{2v}^7 , C_{2v}^9 en V^4 een structuur gevonden kan worden, welke de waargenomen intensiteitsverhoudingen goed weergeeft. Deze structuren leiden echter alle tot dezelfde ruimtelijke rangschikking der atomen, zoodat in het vervolg alleen met V_h^{16} als de waarschijnlijkste ruimtgroep rekening zal worden gehouden.

§ 5. *Bepaling der coördinaten.*

a) De coördinaten der Hg-atomen.

Aangezien het verstrooiend vermogen van het kwik circa $6 \times$ zoo groot is als dat van het chloor, kan de bijdrage van het chloor in eerste instantie verwaarloosd worden.

Het kwik kan alleen de 4-tallige coördinatencombinatie:

$$\begin{array}{cccc} 0 & u & v & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - u & \bar{v} & \frac{1}{2} \end{array} \quad \begin{array}{ccc} u + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - v & \\ \bar{u} & v + \frac{1}{2} & \end{array}$$

bezetten, met den structuurfactor:

$$S = F_{hkl} \cos 2\pi \left\{ \frac{1}{4}(h_1 + h_3) + uh_2 \right\} \cos 2\pi \left\{ \frac{1}{4}(h_2 + h_3) + vh_3 \right\}.$$

De parameter u . De reflecties:

(020)	(220)	(420)	(620)
(060)	(260)	(460)	(660)
(0.10.0)	(2.10.0)	(4.10.0)	
(0.14.0)	(2.14.0)		

zijn geen van allen gevonden, terwijl

(040)	(240)	(440)	(640) ~ ms
(080)	(280)	(480)	(680) ~ zs
(0.12.0)	(2.12.0)		~ zm

Hieruit volgt:

$$u = \pm \frac{1}{8}, \pm \frac{3}{8}.$$

Deze waarde moet vrij nauwkeurig zijn, aangezien zelfs (0.14.0) nog geen merkbare intensiteit bezit.

De parameter v . De reflecties:

(002)	(202)	(402)	(602) ~ ms
(004)	(204)	(404)	~ $0-zz$
(101)	(301)	(501)	(701) ~ $zz-z$
(103)	(303)	(503)	~ s

Hieruit volgt:

$$\begin{aligned} \cos 2\pi 2v &\sim ms & v &= 0 - \frac{1}{12}, \frac{5}{12} - \frac{1}{2} \\ \cos 2\pi 4v &\sim 0 & v &\sim \pm \frac{1}{16}, \pm \frac{3}{16}, \pm \frac{5}{16}, \pm \frac{7}{16} \\ \sin 2\pi v &\sim 0 & v &\sim 0, \frac{1}{2} \\ \sin 2\pi 3v &\sim s & v &\sim \pm \frac{1}{12}, \pm \frac{3}{12}, \pm \frac{5}{12} \end{aligned}$$

Derhalve:

$$v \sim \pm \frac{1}{16}, \pm \frac{7}{16}.$$

De verschillende combinaties van u en v leiden tot dezelfde ruimtelijke verdeling der kwikatomen.

Wij schrijven:

$$u = \frac{3}{8} \qquad v = \frac{1}{16}.$$

Deze ligging der kwikatomen wordt bevestigd door het draai-diagram om de as [212]. Hierop zijn de aequator, de 4de en de 8ste zone sterk, de 1ste, 3de, 5de, 7de en 9de zone zwak, terwijl

de 2de, 4de en 6de zone ontbreken. De kwikatomen moeten derhalve op de as [212] op elkaar volgen in afstanden $0, \frac{1}{4}, 1, \frac{5}{4}$ etc., hetgeen ook uit de gevonden ligging volgt.

b) De coördinaten der Cl-atomen.

De chlooratomen kunnen twee viertallige combinaties:

$$\begin{array}{cccc} 0 & u & v & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2}-u & \bar{v} & \frac{1}{2} \end{array} \quad \begin{array}{ccc} 0 & u + \frac{1}{2} & \frac{1}{2}-v \\ \frac{1}{2} & \bar{u} & v + \frac{1}{2} \end{array}$$

of één achttallige combinatie:

$$\begin{array}{cccc} xyz & x + \frac{1}{2} & \frac{1}{2}-y\bar{z} & \bar{x}y + \frac{1}{2} \\ \bar{x}yz & \frac{1}{2}-x & \frac{1}{2}-y\bar{z} & xy + \frac{1}{2} \end{array} \quad \begin{array}{ccc} \frac{1}{2}-z & \frac{1}{2}-z & \frac{1}{2}-z \\ \frac{1}{2}-z & \frac{1}{2}-z & \frac{1}{2}-z \end{array}$$

Nu is gebleken (men ziet dit het beste bij vergelijking van den aequator en de tweede zone op het draaidiagram om de [100]-as (tabel 2)), dat algemeen geldt:

$$I(hkl) = I(h+2, kl).$$

Derhalve zou $x \sim 0$ moeten zijn; aangezien bij de achttallige combinatie twee chlooratomen in xyz en $\bar{x}yz$ moeten liggen en dus ongeveer zouden samenvallen, is deze combinatie uitgesloten. De chlooratomen liggen dus evenals de kwikatomen in de spiegelvlakken en bezetten daarin twee viertallige combinaties.

De parameters u . In de reeks (040) (080) (0.12.0) valt de groote intensiteit van (080) tegenover (040) en (0.12.0) op. Dit verschil kan slechts ontstaan doordat het chloor bij (080) met het kwik samenwerkt, doch bij (040) en (0.12.0) het kwik tegenwerkt. Dit vereischt dat althans de helft van het chloor een u -parameter heeft die $\frac{1}{8}$ van dien van het kwik verschilt; de intensiteitsverhoudingen maken het echter waarschijnlijk dat dit met beide chlooratomen het geval is, zoodat $u_{Cl_1} = \frac{1}{2}$ en $u_{Cl_2} = \frac{1}{4}$ zou moeten zijn.

De bepaling der v -parameters is niet zoo eenvoudig. Op grond van de intensiteitsverhoudingen alleen is geen doeltreffende keuze te maken, daar de bijdrage van het chloor tot de intensiteit van een reflex verder nergens zoo in het oog springt als bij (040) en (080). Men moet dus ruimtelijke overwegingen te hulp roepen. In een ionenrooster zou de afstand Hg-Cl ongeveer 2.9 Å moeten bedragen, de afstand Cl-Cl circa 3.6 Å. Met deze afstanden blijkt

TABEL 2.

Vergelijking van aequator en tweede zone van het draaidiagram om de as [100].

Aequator		Tweede zone		Aequator		Tweede zone	
Reflex	Intensiteit	Reflex	Intensiteit	Reflex	Intensiteit	Reflex	Intensiteit
011	ms	211	s	082	zm	282	m
021	z	221	zm	0.10.0		2.10.0	
040	z—zm	240	m	053	z	253	z
031	ms	231	s	0.10.1	zz	2.10.1	zz
041		241	zz	063	ms	263	s
051		251	ms	092		292	
002	} s	202	} ms	073	zm	273	ms
012		212		0.11.1	zm	2.11.1	ms
060		260		0.10.2		2.10.2	
022	zz	222	zz	004	} zm	204	} ms
032	} m	232	ms	014		214	
061		261	z	083	283		
042	zs	242	zs	024	224		
071	zm	271	m	0.12.0	zz—z	2.12.0	zm
052	zm	252	m	034	zm	234	ms
080	m	280	ms	0.12.1		2.12.1	
062		262		044	} z	244	} zm
081		281		0.11.2		2.11.2	
013	zm	213	m	093	zz	293	
023	m—ms	223	ms	054	zm	254	zm
072	zz	272	zz—z	064	zz	264	z
033	zz	233	z	0.13.1		2.13.1	
091	zm	291	m	0.10.3	} ms—s	2.10.3	s
043		243		0.12.2		2.12.2	

het echter niet mogelijk, de Cl-atomen in de elementaircel te plaatsen (zie fig. 12).

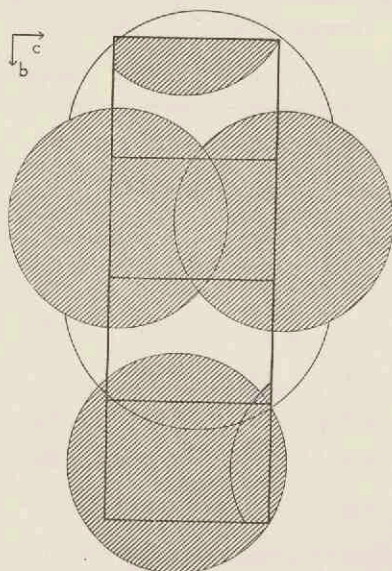


Fig. 12.

Bepaling van de positie der Cl^- -ionen.

De centra der Cl^- -ionen moeten op 0 , $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ of $\frac{3}{4}$ der b -as liggen; zij mogen echter niet binnen de gearceerde cirkels (met straal 2.9 \AA rondom de Hg-atomen) liggen en moeten minstens 3.4 \AA van elkaar verwijderd zijn.

Dit wettigt het vermoeden, dat HgCl_2 , evenals HgBr_2 , een moleculestructuur zal bezitten. De afstand Hg-Cl in een molecuulooster is moeilijk te voorspellen. Vergelijkt men de ionenstralen met de afstanden Hg-Halogeën in HgJ_2 en HgBr_2 :

straal van het J^- -ion = 2.2 \AA

afstand Hg-J in HgJ_2 = 2.75 \AA

„ „ „ Br^- -ion = 2.0 \AA

afstand Hg-Br in HgBr_2 = 2.50 \AA

„ „ „ Cl^- -ion = 1.8 \AA

dan schijnt het wel verantwoord voor den afstand HgCl in HgCl_2 tenminste 2.2 \AA aan te nemen.

De afstand halogeën-halogeën in HgJ_2 , HgBr_2 en vele andere lagen- en molecuuloosters is vrijwel steeds gelijk aan den dubbelen

ionenstraal; den kleinst mogelijken afstand tusschen twee chlooratomen in HgCl_2 kunnen we dus veilig op 3.4 Å stellen.

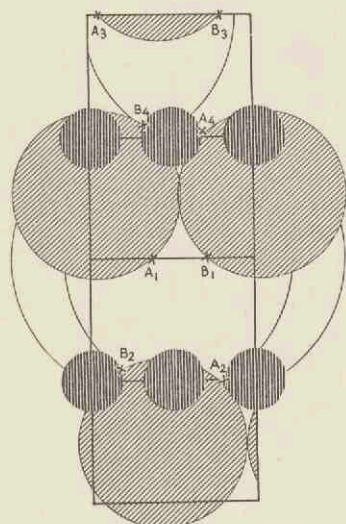


Fig. 13.

Bepaling van de positie der Cl-atomen.

De centra der chlooratomen moeten aan 4 voorwaarden voldoen:

10. Zij moeten op 0 , $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ of $\frac{3}{4}$ der b -as liggen.
20. Zij moeten buiten de zwaar gearceerde cirkels (doorsneden van bollen met straal 1.7 Å om de symmetrie centra met het vlak (100)) liggen.
30. Zij moeten buiten de licht gearceerde cirkels (met straal 2.2 Å rondom de Hg-atomen) liggen.
40. Zij moeten minstens 3.4 Å van elkaar verwijderd liggen.

Aan deze voorwaarden voldoen slechts de combinaties A_1 - A_4 en B_1 - B_4 .

Met deze afstanden en de bovengevonden u -parameters kan men twee verschillende posities voor de chlooratomen vinden, die beide een goede stapeling en coördinatie opleveren (zie fig. 13—16):

$$\begin{array}{l}
 A: \text{Cl}_1 : u_1 = \frac{1}{2} \quad v_1 = \frac{3}{8} \\
 \quad \text{Cl}_2 : u_2 = \frac{3}{4} \quad v_2 = \frac{4}{8} \\
 B: \text{Cl}_1 : u_1 = \frac{1}{2} \quad v_1 = \frac{7}{10} \\
 \quad \text{Cl}_2 : u_2 = \frac{3}{4} \quad v_2 = \frac{1}{10}
 \end{array}$$

Het bleek echter dat alleen voor geval A een bevredigende overeenstemming tusschen berekende en waargenomen intensiteiten verkregen kon worden; voor geval B is dit niet mogelijk (vergl. tabel 3).

c) Röntgenographische beperking der parameters.

Om betrouwbare intensiteitswaarden voor nauwkeuriger bepaling der parameters te verkrijgen, werden cilindres vervaardigd uit groote, uit de smelt geïsoleerde kristallen, zooals door NIEUWENKAMP en BIJVOET bij PbBr_2 toegepast¹⁾.

Bij cilindres heeft men geen last van onregelmatige absorptie; het verschil in intensiteitsverhoudingen, dat door onregelmatige absorptie bij gewone draaidiagrammen kan optreden blijkt duidelijk uit tabel 4 (zie vooral de verhoudingen 040—240 en 080—400).

¹⁾ NIEUWENKAMP, W., en BIJVOET, J. M., Z. Kristallogr. A 84 (1932) 49.

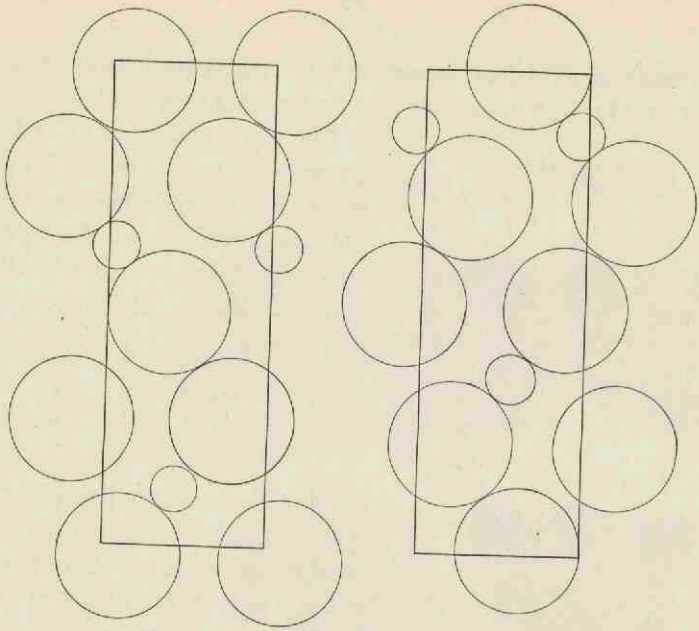


Fig. 14.

$[100]_0$
Kleine cirkels: Hg.

Geval A

$[100]_1$
Groote cirkels: Cl.

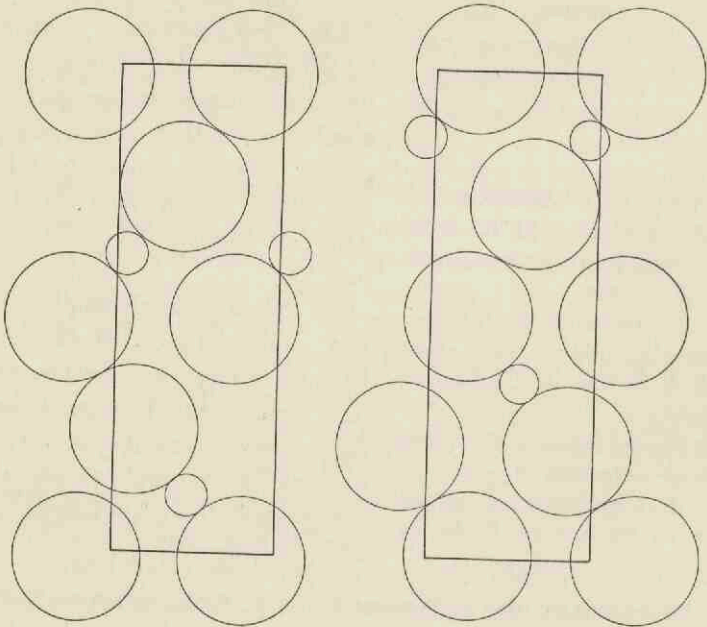


Fig. 15.

$[100]_0$

Geval B

$[100]_1$

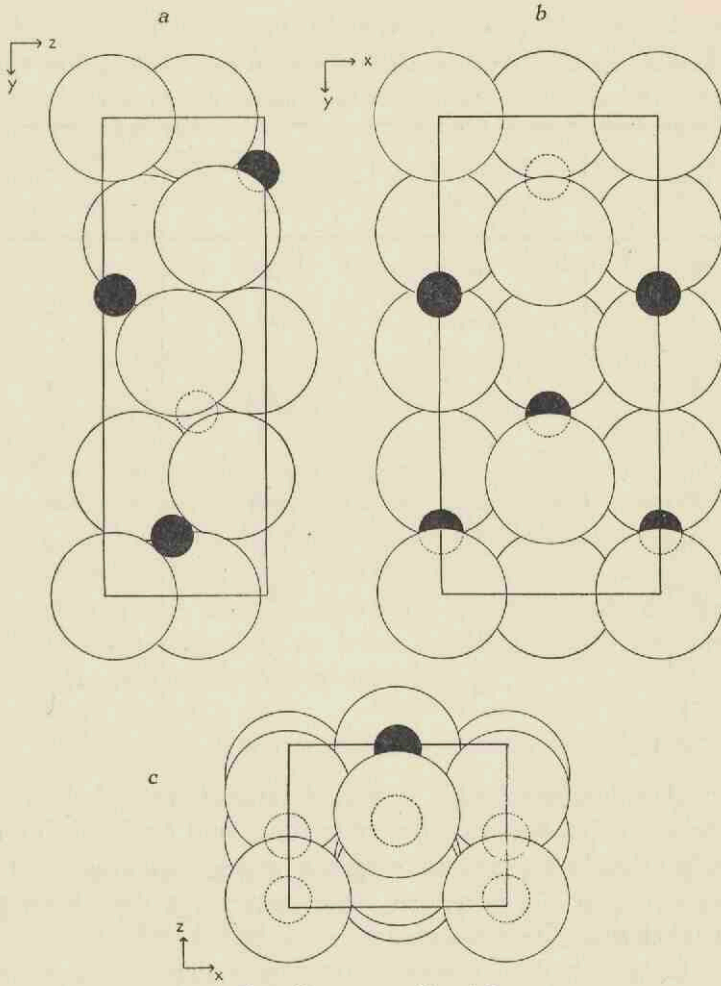


Fig. 16. Geval A.

Eerst werden twee draaidiagrammen voor cylindere uit verschillende kristallen om de $[001]$ -as opgenomen en toen de intensiteiten nauwkeurig overeen bleken te komen, een fotogram van den aequator vervaardigd. Nu werden door systematische variatie van de 3 u -parameters de berekende met de waargenomen intensiteiten in overeenstemming gebracht; de verkregen waarden waren:

$$\begin{aligned}
 u_{\text{Hg}} &= 0.376 \pm 0.003 & u_{\text{Cl}_1} &= 0.514 \pm 0.008 \\
 u_{\text{Cl}_2} &= 0.742 \pm 0.008.
 \end{aligned}$$

TABEL 3.

Vergelijking van de berekende intensiteiten voor de gevallen A en B uit figuur 13—15 voor enkele reflecties van het draaidiagram om de as [210].

Reflex	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend	
		Geval A	Geval B ¹⁾
$\bar{1}\bar{1}2$	zm	20	6
$\bar{1}32$	zz—z	14	23
032	m	25	14
$2\bar{1}2$	zz	5	17
132	z	14	24
212	zz	5	14
052	zm—m	25	7
$4\bar{3}2$	zm	12	9
$\bar{1}73$	zz—z	8	12

Deze bepaling geschiedde vrijwel uitsluitend met behulp van de gegevens van den aequator; de eerste zone werd hoofdzakelijk voor controle gebruikt en om uit te maken of u_{Hg} iets grooter of iets kleiner dan $\frac{1}{8}$ is. De gevonden u -parameters zijn derhalve vrijwel onafhankelijk van de ruwe v -parameters.

Om in te zien dat de kleine afwijkingen der chloorparameters van de ruwe waarden inderdaad door de waargenomen intensiteitsverhoudingen geëischt worden, kan men b.v. de naburige reflecties (160) en (320) nemen. De door het kwik geleverde intensiteit is bij beide reflecties nagenoeg gelijk, terwijl het verschil door variatie van u_{Hg} practisch niet veranderd wordt. Met $u_{\text{Cl}_1} = \frac{1}{2}$ en $u_{\text{Cl}_2} = \frac{3}{4}$ is het aandeel der chlooratomen 0; pas door een kleine verandering

¹⁾ De hier weergegeven waarden gelden voor de in den tekst aangegeven parameters. Door systematische variatie van de parameters werd vastgesteld, dat ook door andere combinaties geen overeenstemming te verkrijgen is.

der chloorparameters wordt het waargenomen intensiteitsverschil goed weergegeven. Iets dergelijks ziet men bij (400) en (360).

Voor de beperking van de ν -parameters werden twee draai-diagrammen van cylinders uit verschillende kristallen om de [210]-as vervaardigd ¹⁾. Daar deze kristallen lastiger te bewerken waren, waren de diagrammen niet zoo fraai als de eerste twee; de waargenomen intensiteiten kwamen echter voldoende overeen. Door systematische variatie van de ν -parameters werden de volgende waarden gevonden:

$$\nu_{\text{Hg}} = 0.053 \pm 0.008 \quad \nu_{\text{Cl}_1} = 0.37_5 \pm 0.02_8$$

$$\nu_{\text{Cl}_2} = 0.77_8 \pm 0.02_8$$

Aangezien de waarden voor ν_{Cl_1} en ν_{Cl_2} nogal afwijken van de oorspronkelijk aangenomene, werd met de gevonden ν -parameters de eerste zone van het draaidiagram om [001] nogmaals berekend onder variatie van de u -parameters, met het resultaat dat u_{Hg} en u_{Cl_2} onveranderd blijven, terwijl $u_{\text{Cl}_1} = 0.517 \pm 0.008$ wordt, dus geheel binnen de foutengrens van de eerste bepaling ligt. De definitieve waarden der parameters luiden dus:

$$u_{\text{Hg}} = 0.375 \pm 0.003 = 135^\circ,5 \pm 1^\circ = 4.79 \pm 0.04 \text{ \AA}$$

$$\nu_{\text{Hg}} = 0.053 \pm 0.008 = 19^\circ \pm 3^\circ = 0.23 \pm 0.04 \text{ \AA}$$

$$u_{\text{Cl}_1} = 0.517 \pm 0.008 = 186^\circ \pm 3^\circ = 6.5_8 \pm 0.1 \text{ \AA}$$

$$\nu_{\text{Cl}_1} = 0.37_5 \pm 0.03 = 135^\circ \pm 10^\circ = 1.6_2 \pm 0.1 \text{ \AA}$$

$$u_{\text{Cl}_2} = 0.742 \pm 0.008 = 267^\circ \pm 3^\circ = 9.4_4 \pm 0.1 \text{ \AA}$$

$$\nu_{\text{Cl}_2} = 0.77_8 \pm 0.03 = 280^\circ \pm 10^\circ = 3.3_6 \pm 0.1 \text{ \AA}$$

De met deze waarden berekende intensiteiten vindt men in de tabellen 4 en 5 en in figuur 17 weergegeven. Later gelukte het nog cylinders om de assen [010] en [100] te vervaardigen, die ter

¹⁾ Aanvankelijk kon geen cylinder om de [100] verkregen worden; dit gelukte eerst veel later.

controle eveneens met de boven weergegeven parameters berekend werden. Het resultaat daarvan vindt men in de tabellen 6 en 7.

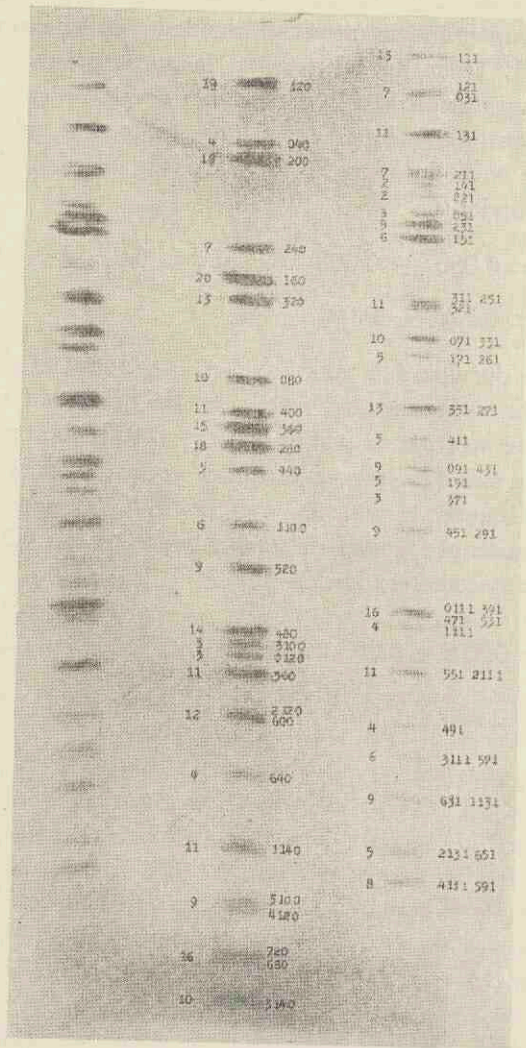


Fig. 17.

Cylinderdraaidiagram om [001] met de indicering en de berekende intensiteiten.

TABEL 4.
Draaidiagram om de as [001] Koperstraling $K\alpha$ $HgCl_2$

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit (cylinder) geschat	Foto- gram	Intensiteit berekend	Intensit. niet afgedraaid kristal
9.0	33	32	120	s	16	191	m
12.2	60	59	040	m	7	40	m
13.0	68	67	200	zs	21	177	zs
		76	140	0			
		82	220	0			
		126	240	ms		13	
18.0	127	133	060			0	
		150	160	zs	48	202	s
		166	320	s—zs	30	132	s
200	260		1				
210	340		0				
25.0	236	236	080	s—zs	16	101	zm
		253	180			2	
26.9	268	269	400	s	17	106	s
27.8	284	284	360	} zs	27	154	154 0
		284	420				
28.8	302	303	280	zs	35	180	s
30.3	332	328	440	zm	9	53	zm
		369	0.10.0			0	
33.0	385	386	1.10.0	} m	8	62	60 2
		387	380				
		402	460				
35.5	434	435	520	} m—ms	8	86	86 0
		436	2.10.0				
		479	540				
38.9	502	505	480	ms—s	18	138	ms
39.7	518	520	3.10.0	z—zm	7	52	z—zm
40.3	530	531	0.12.0	z	4	28	z
		548	1.12.0			0	
41.4	552	553	560	ms—s	14	109	ms
~ 43.8	~ 600	599	2.12.0	} s	14	121	52 69
		605	600				

TABEL 4 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit (cylinder) geschat	Foto- gram	Intensiteit berekend	Intensit. niet afgedraaid kristal
		620	620			0	
		638	4.10.0			0	
		656	580			1	
47.0	663	664	640	zz—z	5	36	zm
		683	3.12.0			0	
		723	0.14.0			2	
51.0	737	738	660	} s—zs	19	113	0
		740	1.14.0			113	ms
~ 54.3	~ 794	789	5.10.0	} m	12	89	41
		790	2.14.0			3	z—zm
		800	4.12.0			45	zm
57.1	838	838	720	} s—zs		161	59
		841	680			102	s
59.4	870	874	3.14.0	s		102	m—ms
3.4	35	36	011	z		44	
6.8	50	47	021	} zz		18	10
		49	101			8	
7.8	54	52	111	m		59	
9.6	65	64	121	} m		73	18
		65	031			55	
11.9	84	82	131	zs		108	
		91	041			0	
14.2	105	103	211	ms—s		73	
14.6	110	108	141	z		24	
15.1	115	114	221	zz—z		17	
15.8	123	124	051	zm—m		30	
16.4	132	132	231	s—zs		89	
17.2	141	141	151	s—zs		98	
		158	241			1	
19.2	166	165	061	zz		9	
		182	161			8	
		183	301			6	

TABEL 4 (vervolg).

Afstand in m m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit (cylinder) geschat	Foto- gram	Intensiteit berekend		Intensit. niet afgedraaid kristal
21.0	191	187	311	}	s	96	44	
		191	251				52	
		198	321				10	
22.8	217	213	071	}	zs	101	24	
		216	331				77	
23.9	233	230	171	}	ms	55	37	
		232	261				18	
24.5	243	242	341	}	z	18		
		268	081				2	
26.6	278	275	351	}	zs	118	74	
		280	271				44	
		285	181				8	
28.2	305	304	411		ms	48		
29.0	318	316	361	}	z	17	6	
		316	421				11	
29.8	333	331	091	}	s	90	26	
		334	431				61	
		335	281				3	
30.7	349	348	191	}	ms	47		
		360	441				0	
31.7	366	364	371		zm	29		
33.3	394	393	451	}	ms—s	82	37	
		398	291				45	
		401	0.10.1				5	
34.5	418	418	1.10.1	}	zz	11	5	
		419	381				6	
35.3	434	434	461		zz	11		
36.5	456	452	501	}	z	33	4	
		456	511				29	
37.1	468	467	521	}	zz	15	7	
		468	2.10.1				8	

TABEL 4 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit (cylinder) geschat	Foto- gram	Intensiteit berekend	Intensit. niet afgedraaid kristal	
37.8	481	478	0.11.1	} z s			33	
		482	391				40	
		482	471				33	
		485	531				52	
38.5	494	495	1.11.1	} z		39		
		511	541				12	
		537	481				3	
41.1	544	544	551	} s—z s		114	52	
		546	2.11.1					62
		552	3.10.1					4
		563	0.12.1					1
43.1	581	580	1.12.1	} z z		14		
		585	561					4
44.0	598	600	491	} z—z m		37		
45.7	630	630	3.11.1					34
46.3	641	631	2.12.1	} m		58	2	
		633	571					22
		640	611				} z z	32
652	621		8					
48.0	671	656	0.13.1	} s		18	10	
		670	4.10.1					7
		670	631					91
		672	1.13.1					42
		688	581					42
		696	641					5
		715	3.12.1					0
51.1	724	723	2.13.1	} z—z m		13	18	
		729	651					45
		727	651					27
52.4	746	747	4.11.1	} s		83	52	
		751	591					31
		755	0.14.1					4
		770	661					8
		772	1.14.1					1

TABEL 4 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit (cylinder) geschat	Foto- gram	Intensiteit berekend	Intensit. niet afgedraaid kristal
56.2	804	807	3.13.1	zm—m		38	
57.4	821	818	671	} zm		24	
		821	5.10.1			34	3
		822	2.14.1				7
		832	4.12.1			2	
60.1	857	855	701	} ms		3	
		859	711			36	21
		862	0.15.1				12
12.1	187	187	042	z		62	
		195	202			28	
		199	212			10	
		203	142			0	
		210	222			4	
16.2	219	220	052	zz		25	
17.3	228	228	232	z		42	
		237	152			10	
20.0	255	254	242	m		109	
		260	062			1	
22.1	278	277	162	m		68	
23.0	288	283	312	} zm		74	30
		287	252				44
23.6	294	294	322	m		76	
24.9	310	308	072	} zz		28	6
		312	332				22
26.2	327	325	172	} zz		20	18
		328	262				2
		338	342				0
29.3	366	364	082	z		22	
		371	352			8	
		376	272			10	
		381	182			2	

TABEL 4 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit (cylinder) geschat	Foto- gram	Intensiteit berekend		Intensit. niet afgedraaid kristal
31.7	401	396	402	}	z	28	20	
		400	412				8	
32.7	412	411	422	}	zm	56	1	
		412	362				55	
34.0	431	427	092	}	ms	76	6	
		430	432				30	
		431	282				40	
35.0	445	443	192		z	32		
36.0	459	455	442		ms	82		
		460	372			16		
38.2	492	489	452		zz	34		
		494	292			10		
		497	0.10.2			2		
39.8	514	513	1.10.2	}	m	66	64	
		515	382				2	

TABEL 5.

Draaidiagram om de as [210]

Koperstraling $K\alpha$ $HgCl_2$

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend				
9.0	33	32	120	zs	95				
12.8	66	64	121	z	18				
18.2	130	126	240	}	}	36			
		128	002				zs	68	32
20.4	161	158	241	}	}	1			
		159	122				s	97	96
26.2	256	254	242	zs	109				
27.8	285	284	360	s	77				
29.7	320	316	361	}	}	6			
		319	123				zz	6	0
34.5	413	412	362	}	}	55			
		413	243				m	55	0
39.1	506	505	480	}	}	69			
		510	004				ms	71	2
40.8	540	537	481	}	}	3			
		542	124				zz	9	6
		571	363					1	
45.6	636	633	482	}	}	32			
		637	244				zm—m	38	6
54.0	789	789	5.10.0	}	}	21			
		792	483				z—zm	24	1
		794	364						2
9.6	39	36	011	m	44				
11.6	56	52	111	m	30				
14.5	85	82	131	s	54				
18.5	134	131	012	}	}	6			
		132	231				s	51	45
19.6	150	148	112	zm	20				
21.6	180	178	132	zz—z	14				
22.3	192	191	251	m—ms	26				
24.5	228	228	232	zm—m	21				

TABEL 5 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\psi}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\psi}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend			
27.2	275	275	$\bar{3}51$	ms	37			
28.1	289	287	$\bar{2}52$	}	m	34	22	
		291	013					12
29.0	308	308	$\bar{1}13$	zm	14			
30.7	340	337	$\bar{1}33$	zz	3			
32.0	365	364	$\bar{3}71$	zm	15			
32.4	373	371	$\bar{3}52$	zz	4			
33.2	388	388	$\bar{2}33$	zz	4			
36.2	447	447	$\bar{2}53$	zz	6			
36.8	460	460	$\bar{3}72$	zz	8			
37.9	482	482	471	zm	16			
39.5	514	514	014	zm	21			
40.4	532	531	353	}	zm	18	4	
		531	$\bar{1}14$					14
41.8	561	560	$\bar{1}34$	}	m	27		
		577	472					4
43.8	600	600	$\bar{4}91$	zm	18			
44.4	612	611	234	zm	18			
44.8	620	619	$\bar{3}73$	zz	9			
47.4	669	670	$\bar{2}54$	}	zm	18		
		695	492					4
51.1	738	737	473	zm	11			
52.0	754	751	591	}	m	35	15	
		754	354					20
10.1	51	47	021	}	zz	18	10	
		49	101					8
		76	$\bar{1}40$					0
		82	$\bar{2}20$					0
16.0	109	108	$\bar{1}41$	z—zm	12			
16.3	114	114	221	z	8			
18.6	142	142	022	zz	2			

TABEL 5 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend		
		200	$\bar{2}60$	}	0	0	
		203	$\bar{1}42$			0	
		210	340			2	0
		210	222				2
24.7	235	232	$\bar{2}61$	zz—z	9		
25.1	242	242	$\bar{3}41$	zz	9		
28.6	303	302	023	}	105	37	
		304	103			68	
		328	$\bar{2}62$		1		
		338	342		0		
31.8	363	363	$\bar{1}43$	z	19		
32.2	369	369	223	zm—m	33		
		387	380		0		
		402	460		0		
		419	$\bar{3}81$		3		
		434	461		6		
38.1	486	487	$\bar{2}63$	zm—m	41		
38.6	496	497	343	zz—z	16		
		515	$\bar{3}82$		1		
		525	024	}	3	3	
		529	462			0	
		586	$\bar{1}44$		0		
		592	224		3		
		638	$\bar{4}.10.0$		0		
		656	$\bar{5}80$		0		
47.6	671	670	$\bar{4}.10.1$	}	43	3	
		675	$\bar{3}83$			40	
48.5	687	688	581	}	35	2	
		689	463			33	
		710	$\bar{2}64$		2		
		721	$\bar{3}44$		0		
		765	$\bar{4}.10.2$		1		
		784	$\bar{5}82$		0		

TABEL 5 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend	
55.8	812	812	025	} ms—s	55	35
		814	105			20
60.0	871	873	145	ms	46	
60.5	878	880	225	ms	34	
9.8	53	52	111	m	30	
11.7	68	65	031	m—ms	55	
15.3	105	103	211	m—ms	36	
18.4	144	141	151	s	49	
18.9	150	148	112	m	20	
19.8	162	160	032	m	25	
22.5	201	199	212	zz	5	
23.5	217	216	331	m	38	
24.7	238	237	152	zz	5	
27.3	281	280	271	m	22	
28.9	311	308	113	} m	25	14
		312	332			11
29.5	321	320	033	zz	4	
31.6	360	358	213	z—zm	11	
32.5	377	376	272	zz	5	
33.3	393	393	451	} m	23	18
		396	153			5
		472	333			3
38.0	484	482	391	zm	20	
38.4	492	489	452	z	17	
40.5	535	531	114	} zm—m	27	14
		535	273			13
41.0	544	544	034	zm	19	
42.9	581	578	392	} m	34	14
		581	214			20
45.0	620	620	154	m	22	
45.7	633	633	571	z	11	

TABEL 5 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend	
		648	$\bar{4}53$		5	
49.0	695	695	$\bar{3}34$	zm—m	24	
		728	$\bar{5}72$		6	
51.3	736	737	$\bar{3}93$	zz	7	
51.8	745	747	$\bar{4}11.1$	m	26	
52.5	756	758	$\bar{2}74$	z	13	
8.9	62	59	040	m	20	
9.4	66	64	121	s	98	9
		67	200		0	89
		91	041		50	
18.0	151	150	$\bar{1}60$	ms	48	
18.6	159	159	122	ms	33	
19.2	167	166	$\bar{3}20$	m	4	
		182	$\bar{1}61$		62	
20.8	189	187	042	ms	33	28
21.4	198	195	202	m	34	5
		198	321		38	
26.5	277	277	$\bar{1}62$	zm	45	
27.6	295	294	$\bar{3}22$	m	0	
28.1	304	303	$\bar{2}80$	m	13	
		319	123		2	
29.5	328	328	440	z	0	
		335	$\bar{2}81$		0	
		346	043		0	
		360	441		0	
35.2	431	431	$\bar{2}82$	zm	20	
		437	$\bar{1}63$		0	
36.4	454	453	323	m	41	0
		455	442		41	41
39.8	519	520	$\bar{3}10.0$	z	13	
		542	124		3	

TABEL 5 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend	
41.5	552	552	$\bar{3}.10.1$	} zm	29	2
		553	$\bar{5}\bar{6}0$			27
		569	044			3
		578	204			2
		585	$\bar{5}\bar{6}1$			2
		591	$\bar{2}83$			0
		615	443			0
46.6	646	648	$\bar{3}.10.2$	zm	28	
		660	$\bar{1}64$			1
48.3	676	676	$\bar{3}24$	} z	24	3
		680	$\bar{5}\bar{6}2$			21
9.8	85	82	131	ms	54	
12.1	103	103	211	m	36	
14.6	126	124	051	m	30	
19.2	179	178	132	z	14	
19.9	189	187	$\bar{3}11$	zm	22	
20.8	200	199	212	zz	5	
22.4	222	220	052	zm—m	25	
23.0	232	230	$\bar{1}71$	zm	18	
26.4	284	283	$\bar{3}12$	zm	15	
28.9	325	325	$\bar{1}72$	zz	9	
29.4	333	334	431	} m—ms	33	30
		337	133			3
30.9	359	358	213	z—zm	11	
32.2	381	379	053	zz—z	6	
33.2	399	398	$\bar{2}91$	zm—m	23	
34.9	430	430	432	zm	15	
35.6	442	442	$\bar{3}13$	z—zm	12	
37.9	484	485	$\bar{1}73$	zz—z	8	
		494	$\bar{2}92$	5		
41.2	544	544	551	zm	26	

TABEL 5 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend	
42.0	559	560	134	zm	27	
43.2	580	581	214	zm	20	
		589	$\bar{4}33$		4	
44.5	603	603	054	zm	19	
45.9	629	630	$\bar{3}11.1$	zm	17	
		640	552		3	
47.3	652	653	$\bar{2}93$	zz	4	
47.9	664	665	314	z	12	
50.5	706	708	174	z—zm	14	
51.5	723	725	$\bar{3}11.2$	z	12	
10.2	110	108	141	z	12	
10.8	115	114	221	z	8	
		133	060		0	
16.7	166	165	061	zz	9	
		183	301		6	
		203	142		0	
		210	222		2	
		253	180		0	
		260	062		1	
26.0	285	284	420	} zz	4	0
		285	$\bar{1}81$		4	4
27.9	316	316	421	zz	6	
30.9	363	363	143	zm	19	
31.2	369	369	223	m	33	
		381	182		1	
		411	422		1	
34.2	421	420	063	ms	40	
35.2	438	436	$\bar{2}10.0$	} ms—s	56	0
		438	303		56	56
		468	$\bar{2}10.1$		4	
		479	540		0	

TABEL 5 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend
41.1	540	511	$\bar{5}41$	ms	6
		540	$\bar{1}83$		46
		564	$\bar{2}.10.2$		2
43.0	571	571	$\bar{4}23$	m	26
		586	144		0
		592	224		3
		607	542		0
		643	064		3
		683	$\bar{3}.12.0$		0
51.8	714	715	$\bar{3}.12.1$	zz	6
52.3	722	723	$\bar{2}.10.3$	z	16

TABEL 6.

Draaidiagram om de as [010]

Koperstraling $K\alpha$ $HgCl_2$

Afstand in mm	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend
11.2	51	49	101	z	16
13.0	68	67	200	s	177
18.2	129	128	002	m	32
22.0	185	183	301	zz	12
22.7	197	195	202	s	56
27.0	270	269	400	ms	106
28.9	305	304	103	zs	136
33.7	398	396	402	m	40
35.8	439	438	303	s	112
		452	501		7
		510	004		2
42.7	579	578	204	zz	4
44.0	605	605	600	m	69
49.3	706	707	503	ms	87
50.7	732	732	602	z	30
53.4	778	779	404		3
55.5	812	814	105	m	40
9.1	38	36	011	zm	44
11.2	55	52	111	s	59
16.0	105	103	211	ms	73
		131	012		6
19.4	149	148	112	m	40
22.0	187	187	311	m	44
22.8	201	199	212	zz	10
27.6	283	283	312	zm	30
28.1	292	291	013	z	12
28.8	305	304	411		
		308	113	ms	76
31.7	359	358	213	zm	22
33.9	403	400	412		8

48

28

TABEL 6 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend
35.9	442	442	313	zm	24
36.6	456	456	511	z	29
39.5	514	514	014	z	21
40.7	529	531	114	z	28
41.3	552	551	512	z	21
41.7	560	560	413	z	17
42.9	582	581	214	z—zm	40
45.8	639	640	611	z	32
47.2	665	665	314	z	24
49.6	710	711	513	z	18
		736	612		5
53.7	781	783	414	zm	33
6.6	32	32	120	m	95
9.1	47	47	021	zz	10
11.4	65	64	121	zm	18
		82	220		0
16.0	114	114	221	z—zm	17
		142	022		2
19.6	159	159	122	zs	96
20.1	166	166	320	m	66
22.2	198	198	321	z	10
23.0	211	210	222	zz	4
		284	420		0
28.0	294	294	322	zs	76
28.4	302	302	023	m	37
29.3	316	316	421	}	}
		319	123		
32.1	370	369	223	s	66
34.3	412	411	422		1
35.6	435	435	520	m	43
		453	323		0

11
0

TABEL 6 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend	
37.1	467	467	521	zz	7	
		525	024		3	
40.9	542	542	124	z	6	
41.8	561	562	522	ms	53	
42.4	571	571	423	ms	52	
		592	224		6	
		620	620		0	
		651	621	zz	8	
46.6	675	676	324	zz	6	
		722	523		0	
		747	622		2	
		794	424		6	
		812	025	ms	35	
56.1	812	812	025	ms	35	
		829	125		0	
57.5	836	838	720	m	29	
		870	721		5	
60.8	877	880	225	s	68	
63.0	904	907	623	ms	40	
8.2	66	65	031	m	55	
10.7	82	82	131	zs	108	
16.0	131	132	231	s—zs	89	
18.3	159	160	032	zm	25	
19.7	178	178	132	zm	28	
22.5	217	216	331	ms—s	77	
23.3	229	228	232	ms	42	
28.5	312	312	332	z	22	
		320	033	zz	4	
29.8	336	334	431	}	m	67
		337	133			
32.8	389	388	233	z	8	
35.1	431	430	432	m	30	

61
6

TABEL 6 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend
37.2	471	472	333	zz	6
38.0	485	485	531	m	52
41.2	545	544	034	z	19
42.0	560	560	134	m	54
43.1	580	581	532	zz	16
43.6	589	589	433	zz	7
44.8	610	611	234	m	36
48.1	669	670	631	zm—m	42
49.6	694	695	334	m	48
		740	533		5
54.0	766	767	632	z	22
57.0	810	812	434	m	32
		831	035		0
		848	135		2
63.0	885	888	731	m	38
11.6	108	108	141	zm	24
13.7	126	126	240	zm—m	36
		158	241		1
19.3	188	187	042	s	62
		203	142		0
		210	340		0
23.3	242	242	341	z	18
24.2	255	254	242	zs	109
28.9	329	328	440	z—zm	26
		338	342		0
		346	043		0
31.0	363	360	441	} m	38
		363	143		0
		413	243		0
36.2	454	455	442	s	82
		479	540		0
					0
					38

TABEL 6 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend
38.6	496	497	343	m	32
39.4	512	511	541	zz	12
42.7	569	569	044	zz	3
43.6	586	586	144	zz	1
		607	542		0
		615	443		0
46.6	636	637	244	z	6
48.1	665	664	640	z	18
		696	641		0
		721	344		0
54.9	767	766	543	zm—m	24
56.7	791	791	642	s	59
60.3	837	838	444	z	4
		857	045		0
64.0	875	873	145	zs	92
8.6	124	124	051	m	30
11.2	141	141	151	ms—s	98
17.1	192	191	251	ms—s	52
19.7	221	220	052	zm—m	25
21.1	238	237	152	z	10
24.1	276	275	351	ms—s	74
25.0	288	287	252	ms	44
30.7	371	371	352	zz	8
31.3	380	379	053	zz	6
32.1	393	393	451		
		396	153	ms	46
35.6	448	447	253	z	12
38.2	490	489	452	m	34
40.7	531	531	353	z	8
41.6	545	544	551	m	52
45.2	602	603	054	z	19

36
10

TABEL 6 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\psi}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\psi}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend
46.3	620	620	154	m	44
		640	552		6
48.2	647	648	453	zz	10
49.7	671	670	254	m	36
53.9	729	729	651	zm	27
55.8	754	754	354	ms	40
59.8	800	799	553	z	8
62.0	823	825	652	zm	24
67.3	870	872	454	m—ms	30

TABEL 7.

Draaidiagram om de as [100]

Koperstraling $K\alpha$ $HgCl_2$

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend	
9.7	38	36	011	ms	88	
11.1	50	47	021	z	20	
12.5	63	59	040	z—zm	40	
13.0	68	65	031	ms	110	
		91	041		0	
~ 18.1	~ 128	124	051	} s	60	
		128	002		104	32
		131	012			12
		133	060			0
19.4	146	142	022	zz	4	
20.6	164	160	032	} m	68	50
		165	061			
22.3	190	187	042	zs	124	
23.9	216	213	071	zm	48	
24.4	225	220	052	zm	50	
25.2	239	236	080	m	101	
		260	062		2	
		268	081		4	
28.2	292	291	013	zm	24	
28.9	305	302	023	m—ms	74	
29.1	309	308	072	zz	11	
29.9	324	320	033	zz	8	
30.4	333	331	091	zm	52	
		346	043		0	
32.1	366	364	082	zm	43	
		369	0.10.0		0	
32.9	382	379	053	z	12	
34.0	404	401	0.10.1	zz	10	
35.0	423	420	063	ms	80	
		427	092		12	
37.3	470	468	073	zm	29	
37.8	480	478	0.11.1	zm	66	

TABEL 7 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend	
		497	0.10.2		4	
		510	004		4	
39.6	516	514	014	zm	42	
		523	083		3	
		525	024		6	
40.4	532	531	0.12.0	zz—z	28	
41.0	545	544	034	zm	38	
		563	0.12.1		2	
		569	044		6	
42.4	573	574	0.11.2	z	15	
43.0	585	586	093	zz	9	
44.0	605	603	054	zm	38	
46.0	644	643	064	zz	6	
46.7	657	656	0.13.1		20	
		656	0.10.3	} ms—s	115	34
		659	0.12.2			61
6.3	31	32	120	ms	95	
9.3	49	49	101	zz	8	
9.8	53	52	111	ms	59	
11.2	64	64	121	zm	18	
		76	140		0	
13.2	83	82	131	s	108	
15.7	110	108	141	zm	24	
18.3	142	141	151	s	98	
18.9	150	148	112	} s	141	40
		150	160			101
19.6	160	159	122	s	96	
21.0	180	178	132	} zm	36	28
		182	161			8
		203	142			0
24.3	231	230	171	zm	37	

TABEL 7 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend
24.7	238	237	152	z	10
		253	180		0
27.1	279	277	162	ms	68
27.5	286	285	181	zz	8
28.6	306	304	103	} s	96
		308	113		68
		319	123		28
29.8	328	325	172	zz	18
30.4	338	337	133	zz	6
31.0	350	348	191	zm	47
31.8	364	363	143	zm	38
		381	182		2
33.0	387	386	1.10.0	z	30
33.6	399	396	153	z	10
		418	1.10.1		5
		437	163		0
36.0	445	443	192	zm	32
38.1	486	485	173	z	16
38.6	496	495	1.11.1	zm	39
39.5	514	513	1.10.2	ms	64
40.4	531	531	114	z—zm	28
40.9	542	540	183	} ms	92
		542	124		6
		548	1.12.0		0
41.9	561	560	134	m—ms	54
42.8	579	580	1.12.1	zz	14
		586	144		0
43.4	590	591	1.11.2	zz	27
44.0	602	603	193	z	15
44.9	618	620	154	m	44
47.1	660	660	164	zz	2
47.6	669	672	1.13.1	} zm	42
		673	1.10.3		0

TABEL 7 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\psi}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\psi}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend		
		676	1.12.2		0		
49.6	706	708	174	zm	28		
51.4	737	740	1.14.0	zm—m	57		
9.6	102	103	211	s	73		
11.2	114	114	221	zm	17		
12.8	127	126	240	m	36		
13.4	132	132	231	s	89		
16.0	157	158	241	zz	1		
19.0	191	191	251	ms	52		
19.4	196	195	202	}	28		
		199	212			ms	38
		200	260				10
					0		
20.5	210	210	222	zz	4		
21.9	228	228	232	ms	42		
22.1	231	232	261	z	18		
23.8	255	254	242	zs	109		
25.6	282	280	271	m	44		
26.1	288	287	252	m	44		
27.1	304	303	280	ms	90		
		328	262		2		
		335	281		3		
30.6	360	358	213	m	22		
31.2	370	369	223	ms	66		
31.5	375	376	272	zz—z	10		
32.4	390	388	233	z	8		
32.9	399	398	291	m	45		
		413	243		0		
34.9	432	431	282	m	40		
		436	2.10.0		0		
35.7	446	447	253	z	12		
37.0	469	468	2.10.1	zz	8		

TABEL 7 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend	
38.1	488	487	263	s	82	
		494	292		10	
40.9	537	535	273	ms	26	
41.3	544	546	2.11.1	ms	62	
42.4	563	564	2.10.2	zz	4	
43.5	582	578	204	ms		2
		581	214		42	40
		591	283			0
		592	224		6	6
44.4	596	599	2.12.0	zm	26	
45.2	610	611	234	ms	36	
		631	2.12.1		2	
46.9	638	637	244	zm		6
		641	2.11.2		20	14
		653	293		8	
48.8	669	670	254	zm	36	
51.4	710	710	264	z	4	
52.2	722	723	2.13.1	s		18
		723	2.10.3		109	32
		726	2.12.2			59

DERDE GEDEELTE.

BEPALING DER KRISTALSTRUCTUREN IN HET SYSTEEM



HOOFDSTUK 6.

De kristalstructuur der α -mengkristallen.

Reeds uit de poederfilms blijkt duidelijk, dat de α -mengkristallen dezelfde structuur als het kwikchloride bezitten, natuurlijk met iets gewijzigde celdimensies en intensiteiten, daar het broomatoom een grooter volume en verstrooiend vermogen heeft dan het chlooratoom.

De vraag was nu slechts of de halogeenatomen willekeurig over de beschikbare plaatsen verspreid zijn, dan wel of een zekere ordening plaats vindt, in dien zin dat al het broom de plaats van Cl_1 of van Cl_2 inneemt. Dit moet het duidelijkste uitkomen bij samenstellingen met ongeveer 50 mol % HgBr_2 . Dan zijn de volgende drie gevallen mogelijk:

- a. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Al het chloor in de positie Hal-1} \\ \text{,, ,, broom ,, ,, ,, Hal-2} \end{array} \right\} \text{Cl—Hg—Br}$
b. $\left\{ \begin{array}{l} \text{,, ,, broom ,, ,, ,, Hal-1} \\ \text{,, ,, chloor ,, ,, ,, Hal-2} \end{array} \right\} \text{Br—Hg—Cl}$
c. Statistische verdeling van chloor en broom: $\text{Hg}(\text{Cl,Br})_2$.

De voor deze drie gevallen berekende intensiteiten vindt men in de tabellen 8 en 9 vergeleken met de waargenomen intensiteiten op twee draaidiagrammen om de assen [010] resp. [001], opgenomen met cilindervormig afgeslepen kristallen.

Hieruit blijkt — men vergelijkte vooral de reflecties (101), (301), (141), (341) met naburige reflecties — dat geval c de waargenomen intensiteiten het beste weergeeft. In de α -mengkristallen zijn de halogenen derhalve statistisch over de beschikbare plaatsen verdeeld.

TABEL 8.

Draaidiagram om de as [010]

Koperstraling $K\alpha$ α -HgClBr

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend						
					a		b		c		
11.0	49	47	101	zz	1		37		12		
12.9	67	63	200	s	244		244		244		
18.0	127	124	002	z—zm	14		32		22		
21.3	175	173	301	zz—z	1		28		9		
22.3	190	187	202	m	25		57		39		
26.1	254	253	400	ms	148		148		148		
28.5	298	295	103	s	191		180		185		
32.6	376	377	402	z	19		41		29		
34.9	421	421	303	} ms	157	157	149		153		
		424	501		0	167	18	159	6		
		496	004		6	0		1			
		559	204		11	0		3			
41.9	564	568	600	zm	96		96		96		
47.4	671	672	503	m	121		115		118		
9.0	37	35	011	zm	39		47		43		
11.0	53	50	111	ms	59		30		43		
15.7	101	98	211	ms—s	64		76		70		
		127	012		3		0		1		
19.1	145	143	112	m—ms	52		44		48		
21.3	178	177	311	zm	45		23		33		
		190	212		10		0		4		
27.0	272	270	312	m	41		34		37		
		283	013		18		11		14		
27.9	289	287	411	m	44		52		47		
28.6	302	298	113	m	28		49		38		
31.1	348	346	213	m	33		20		26		
		380	412		7		0		3		
35.1	426	425	313	} m	53	23	40		32		
		428	511		30	56	16	55	23		
38.9	502	500	014	zz	22		22		22		
39.6	516	515	114	zz—z	17		29		22		

TABEL 8 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend					
					a		b		c	
		521	512		29		24		26	
40.4	532	535	413	z	26		16		21	
41.9	562	563	214	z	41		40		40	
		30	120	m	91		87		89	
		45	021		12		8		10	
11.1	63	61	121	ms	56		43		50	
		77	220		4		5		0	
15.8	111	108	221	z	16		22		19	
18.2	140	138	022	zz	12		2		6	
19.4	157	154	122	}	zs	168	104 64	159	98 61	163 101 62
		156	320							
21.7	190	187	321	z—zm	35		26		30	
22.4	201	201	222	zz—z	19		4		10	
		267	420		3		3		0	
27.2	281	280	322	s	81		77		79	
28.0	295	293	023	z—zm	35		34		35	
		298	421		13		9		11	
		309	123		5		2		0	
31.3	355	356	223	m	64		61		62	
		391	422		14		3		7	
34.0	407	407	520	zz	42		40		41	
35.6	437	435	323	}	zz	26	4 22	19	2 17	20 0 20
		438	521							
		510	024		8		10		9	
40.1	526	526	124	}	z—zm	63	5 58	63	8 55	7 56
		531	522							
41.0	544	546	423	zz—z	51		49		50	
		63	031	m	61		62		62	
11.2	78	78	131	zs	112		159		134	
16.1	127	126	231	s	102		104		102	
18.5	156	156	032	z	24		47		34	

TABEL 8 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend										
					a	b	c								
19.7	172	171	132	z	20	38	28								
22.1	206	205	331	ms	81	114	97								
23.0	220	219	232	ms	41	81	59								
27.9	299	298	332	zz	16	30	22								
28.7	313	311	033	}	m	72	2	3	}	72	2				
		315	431			70	74	71				70			
		327	133			6	1	3							
		374	233			3	5	4							
33.9	408	408	432	z	30	59	43								
36.2	451	453	333	}	z	60	5	1	}	68	3				
		455	531			55	78	77				65			
40.1	525	527	034	zz	21	20	21								
41.0	543	543	134	}	z—zm	85	74	54	}	80	64				
		548	532									11	76	22	16
		563	433												
43.3	587	591	234	zz	39	37	38								
45.5	626	631	631	zz	48	49	48								
47.7	666	670	334	z	66	48	57								
11.2	104	103	141	z	61	8	29								
13.2	121	119	240	zz	16	18	17								
		150	241	2	3	2									
19.0	183	180	042	ms	93	63	77								
		196	142	0	0	0									
		198	340	0	1	0									
22.7	233	229	341	zz	45	7	22								
23.5	245	243	242	zs	165	111	137								
27.6	307	309	440	zz	13	14	13								
		322	342	0	0	0									
		335	043	0	0	0									
		340	441	1	2	2									
		351	143	z	18	22	20								
30.2	350	398	243		1	0	0								

TABEL 8 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend				
					a	b	c		
34.8	429	433	442	ms	122		83	102	
		449	540		0		0	0	
37.3	473	477	343	} zz—z	45	15 30	24	19	17 15
		480	541					5	
41.4	546	552	044		1		9	3	
		568	144		1	3	2		
		573	542		0	0	0		
		588	443		0	0	0		
45.0	609	615	244	zz—z	1		17	6	
8.7	120	119	051	zm	35		25	30	
11.1	135	135	151	ms	97		137	117	
16.5	182	182	251	m—ms	61		43	52	
19.3	213	212	052	z	26		43	34	
		228	152	6	4	5			
23.2	261	261	351	m—ms	74		104	88	
24.2	274	275	252	m—ms	47		76	61	
		354	352	5	3	4			
		367	053	3	8	5			
30.7	370	372	451	z	44		31	37	
31.5	382	383	153	z	12		4	8	
34.3	427	430	253	zz	5		16	10	
36.2	457	464	452	z	36		58	46	
39.1	505	509	353	} zm	64	11 53	3	69	6 63
		511	551				77	74	
43.4	575	583	054	zz	17		19	18	
44.5	593	599	154	m	62		45	53	

TABEL 9.

Draaidiagram om de as [001]

Koperstraling $K\alpha$ α -HgClBr

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend			
					a	b	c	
9.0	33	30	120	ms	182	174	177	
		56	040		18	19	18	
12.9	67	63	200	s	244	244	244	
		72	140		0	0	0	
		77	220		8	10	0	
17.6	122	119	240	zz	33	35	34	
		126	060		6	1	1	
19.2	144	142	160	s	231	256	243	
20.2	158	156	320	m	128	121	125	
		190	260		12	2	1	
		198	340		0	0	0	
24.4	225	225	080	m	142	129	134	
		240	180		0	10	3	
26.0	253	253	400	m	148	148	148	
27.0	270	267	420	m	182	5	7	0
		269	360			177	196	188
28.0	288	288	280	m	250	231	240	188
7.1	53	50	111	m	59	30	43	
9.0	65	61	121	s	117	56	43	50
		63	031			61	62	62
11.0	80	78	131	s	112	159	134	
		87	041		1	2	2	
13.2	100	98	211	m	64	76	70	
14.0	107	103	141	zz—z	77	61	8	29
		108	221			16	22	19
15.2	120	119	051	z	35	25	30	
15.8	127	126	231	s	102	104	102	
16.7	137	135	151	s	97	137	117	
		150	241		2	3	2	
18.4	158	157	061	zz	6	14	10	

TABEL 9 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend							
					a		b		c			
19.6	174	173	161	}	m	75	29	19	62	24		
		173	301				1	56			14	5
		177	311				45	23			33	
20.2	182	182	251	}	m	96	61	43	82	52		
		187	321				35	26			30	
21.9	206	203	071	}	ms—s	103	22	17	117	20		
		205	331				81	131			114	97
22.8	219	219	171	}	zm	45	35	23	47	29		
		221	261				10	48			25	17
23.5	230	229	341	}	zz	45	45	7	22			
		256	081				3	4			3	
25.5	262	261	351	}	ms—s	114	74	104	123	88		
		266	271				14	135			31	35
		271	181				0	16			5	
27.0	286	287	411	}	zm	44	52	47				
27.7	298	298	421				}			z	34	13
28.7	315	300	361	}	m	102		21	23			29
		315	091				24	36	30			
		315	431				70	116	71	108	70	
29.5	329	319	281	}	zm	51	8	9	43	8		
		331	191				36	2			2	
		340	441				1	2			2	
30.3	343	345	371	}	zz	29	19	23				
32.0	374	372	451				}			m	87	44
		378	291					43	97			66

HOOFDSTUK 7.

De kristalstructuur der β -mengkristallen.

§ 1. *Bereiding.*

Zoals reeds vermeld wordt de β -modificatie verkregen door afkoeling van een smelt van HgCl_2 en HgBr_2 met iets meer dan 50 mol % HgBr_2 . Dit geschiedt het eenvoudigst door een toegesmolten buis, die de smelt bevat, langzaam uit een verticaal opgestelden electrischen oven te trekken. Daarbij sublimeert een gedeelte van het praeparaat in fraaie naalden, waarvan de langste as de c -as is. Aanvankelijk gelukte het alleen van deze naalden draaidiagrammen te verkrijgen, later konden deze ook van kristalstukken uit de smelt gemaakt worden, zoodat toen ook draaidiagrammen om andere assen ($[100]$ en $[010]$) gemaakt konden worden. Getracht werd steeds een praeparaat te verkrijgen, welks samenstelling zoo dicht mogelijk in de buurt van de 50 mol % HgBr_2 lag, teneinde de eventuele vorming van een verbinding HgClBr zooveel mogelijk te begunstigen. Wanneer men van de gesublimeerde naalden gebruik maakt moet men uitgaan van een mengsel, dat circa 65 mol % HgBr_2 bevat; dit werd door verschillende analyses bevestigd.

§ 2. *Afmetingen der elementaircel.*

Het bleek dat de diagrammen rhombisch geïndiceerd kunnen worden.

De identiteitsperiode langs de c -as werd op de gebruikelijke wijze gevonden uit het draaidiagram om $[001]$, volgens de formule:

$$d = n\lambda \sqrt{1 + \frac{r^2}{l^2}}$$

waarin d = identiteitsperiode, n = het getal der zone, λ = de golflengte der Röntgenstralen (hier $\text{CuK}\alpha$), r = de straal der camera (24,7 mm.) en l = de zonehoogte.

Aldus werd gevonden:

$$\text{eerste zone : } l = 9,8 \text{ mm. } d = 4,18 \text{ \AA.}$$

De beide andere identiteitsperioden werden gevonden met behulp van een Schiebold-Sauterdiagram van den aequator van het draai-

diagram om [001]. De dubbele afbuigingshoek volgt hierbij uit de formule:

$$\operatorname{tg} 2\vartheta = \frac{a}{r}$$

waarin r de afstand van het kristal tot de film ($r = 3,5$ cm) en a de afstand van een reflex tot het middelpunt van de film is.

Met behulp van de bekende formule van BRAGG: $n\lambda = 2d \sin \vartheta$ kan vervolgens de identiteitsperiode berekend worden. Aldus werd gevonden:

Reflex	a (mm)	ϑ	d	
200	19.1	$14\frac{1}{3}^\circ$	6.2	
400	54.0	$28\frac{1}{2}^\circ$	6.5	$a = \sim 6.5 \text{ \AA}$
040	21.0	$15\frac{1}{2}^\circ$	11.6	
080	56.1	29°	12.7	$b = \sim 12.5 \text{ \AA}$

De gebezigde apparatuur was zeer primitief (uit meccano-onderdelen samengesteld), zoodat de gevonden afstanden zeer ruw zijn.

Met de aldus gevonden ruwe waarden werd de formule:

$$10^3 \sin^2 \vartheta = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \frac{\lambda^2}{4}$$

(waarin hkl de indices der reflecteerende vlakken zijn) berekend en daarmee de lagere reflecties van het draaidiagram om [001] geïndiceerd.

Vervolgens werd door variëren de meest passende formule gevonden en werden hieruit de nauwkeurige waarden voor de identiteitsperioden afgeleid. Zij luiden:

$$a = 6,78 \text{ \AA} \quad b = 13,17 \text{ \AA} \quad c = 4,10 \text{ \AA}.$$

De formule waarmee de reflecties geïndiceerd werden, luidt:

$$10^3 \sin^2 \vartheta = 12,9 h^2 = 3,42 k^2 + 35,3 l^2.$$

Uit de gevonden identiteitsperioden wordt de verhouding der assen berekend als:

$$a : b : c = 0,515 : 1 : 0,301.$$

§ 3. Aantal moleculen per elementaircel.

Daar de elementaircel van het β -Hg(Cl,Br)₂ slechts weinig in grootte verschilt met die van HgCl₂ en HgBr₂, ligt het voor de hand, dat zij evenals de beide laatstgenoemden vier moleculen bevat. De Röntgenographisch gevonden dichtheid is 5,62.

§ 4. Vaststellen van de ruimtgroep.

Uit de tabellen 11 tot 13 blijkt de indicering der draaidiagrammen om de assen [100], [010] en [001]. Het blijkt dat nagenoeg alle reflecties vertegenwoordigd zijn, alleen de oneven ordes van $h00$, $0k0$ en $00l$ ontbreken. Aangezien omtrent de makroskopische kristallographische gegevens van de β -modificatie niets bekend was, moest bij het bepalen van de ruimtgroep met de geheele rhombische klasse rekening worden gehouden. Indien men aanneemt dat de gevonden regelmatigheid vereischte is, komt alleen de groep $P2_1 2_1 2_1$ (V^4) in aanmerking; neemt men echter aan, dat deze regelmatigheid geheel of ten deele aan toevallige waarden der parameters te danken is, dan komen bovendien de groepen $P2 2 2$ (V^1), $P2 2 2_1$ (V^2), $P2_1 2_1 2$ (V^3), $Pm m m$ (V_h^1), $Pm m$ (C_{2v}^1) in aanmerking. Men moet dan echter steeds minstens een der parameters zoo kiezen, dat alle atomen in pinakoidvlakken komen te liggen, welke op den halven elementairafstand van elkaar liggen. Dit zou medebrengen dat in een der richtingen de reflecties met indices $0-2-4$ etc. of $1-3-5$ etc. hetzelfde intensiteitsverloop moeten vertoonen, zooals dit bijv. bij $HgCl_2$ met de reflecties (hkl) en $(h+2, kl)$ het geval is. Hiervan nu is niets te bespeuren. Als eenig mogelijke ruimtgroep blijft dus over $P2_1 2_1 2_1$, zoodat de β -modificatie tot de rhombisch-bisphenoidische klasse behoort.

§ 5. Bepaling der coördinaten.

In de ruimtgroep $P2_1 2_1 2_1$ is slechts één viertallige coördinatencombinatie mogelijk:

$$\begin{array}{ccc} x & y & z \\ \bar{x} & y + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - z \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} x + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - y & \bar{z} \\ \frac{1}{2} - x & \bar{y} & z + \frac{1}{2} \end{array}$$

Deze leidt tot de volgende formule voor den structuurfactor:

$$\begin{aligned} S = \Sigma F \left\{ 4 \cos . 2\pi \left(\frac{k-h}{4} + hx \right) \cos . 2\pi \left(\frac{l-k}{4} + ky \right) \right. \\ \times \cos . 2\pi \left(\frac{h-l}{4} + lz \right) - 4i \sin . 2\pi \left(\frac{k-h}{4} + hx \right) \times \\ \left. \times \sin . 2\pi \left(\frac{l-k}{4} + ky \right) \sin . 2\pi \left(\frac{h-l}{4} + lz \right) \right\} \end{aligned}$$

waarin F de atoomfactor van Hg, Cl, of Br is. Voor de 4 moleculen, die de elementaircel bevat, moeten 3 stel combinaties van 3 parameters aangegeven worden, zoodat in het geheel 9 parameters bepaald moeten worden (voor Hg, voor Hal-1 en voor Hal-2). Het schier onbegrensd aantal mogelijkheden dat hierbij opdoemt kan door de volgende overwegingen aanzienlijk beperkt worden.

Allereerst valt het op, dat de volgorde der reflecties $0k0$ geheel overeenkomstig die van HgCl_2 is:

	$\beta\text{-Hg}(\text{Cl}, \text{Br})_2$	HgCl_2
020	—	—
040	zz	m
060	—	—
080	s	zs
0.10.0	—	—
0.12.0	$zz-z$	zm

Dit wijst erop dat de y -parameters nagenoeg dezelfde zijn als de u -parameters van HgCl_2 , t.w.

$$Y_{\text{Hg}} = \pm \frac{3}{8}$$

$$Y_{\text{Hal}_1} = \pm \frac{1}{2}$$

$$Y_{\text{Hal}_2} = \pm \frac{3}{4}$$

(Aangezien het broomatoom sterker verstrooit dan het chlooratoom is de verhouding 040 : 080 bij $\beta\text{-Hg}(\text{Cl}, \text{Br})_2$ kleiner dan bij HgCl_2).

Vervolgens valt het op, dat de coördinaten van $\beta\text{-Hg}(\text{Cl}, \text{Br})_2$ voor het geval dat $x = 0$ overgaan in die van HgCl_2 :

$$\begin{array}{ccc}
 x & y & z \\
 x + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - y & \bar{z} \\
 \bar{x} & y + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - z \\
 \frac{1}{2} - x & \bar{y} & z + \frac{1}{2}
 \end{array}
 \qquad
 \begin{array}{ccc}
 0 & u & v \\
 \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - u & \bar{v} \\
 0 & u + \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - v \\
 \frac{1}{2} & \bar{u} & v + \frac{1}{2}
 \end{array}$$

Dit wekt tezamen met de gesignaleerde overeenkomst der y -parameters het vermoeden, dat mogelijkerwijs de projecties loodrecht op de x -as bij beide kristallen elkaar gelijkken. In tabel 10 zijn de overeenkomstige $(0kl)$ reflecties der beide kristallen met de waargenomen intensiteiten naast elkaar geschreven. De overeenkomst is duidelijk; de geringe verschillen kunnen hun oorzaak vinden ¹⁰. in de veel sterkere verstrooiing van het broomatoom t.o. van het

chlooratoom en 2^0 . in kleine wijzigingen van de parameters. De gedetailleerde berekeningen waarvan het resultaat in tabel 13 te

TABEL 10.

Vergelijking van de intensiteiten der reflecties $0kl$ bij HgCl_2 en $\beta\text{-HgClBr}$.

Reflex	Intensiteit		Reflex	Intensiteit	
	HgClBr	HgCl_2		HgClBr	HgCl_2
011	m—ms	ms	0.10.0		
021	z	z	033		zz
040	zz	z—zm	082	m	zm
031	ms—s	ms	043		
041	zzz		0.10.1	z	zz
060	} ms—s	} s	053		z
051				092	
002	} zm		063	s	ms
012			0.11.1	zm	zm
022	z—zm	zz	0.10.2	} zm	
061	zzz		073		
032	s	m	0.12.0	zz—z	zz—z
042	s	zs	0.12.1	} zm	
071	z	zm	083		
080	s	m	0.11.2	} ms	z
052	ms—s	zm	004		
081			014		zm
062	zz—z		024		
072	zz—z	zz	093	} s	zz
091	} s	zm	034		
013			zm	0.13.1	} zm
023	ms	m—ms	044		

vinden is, wezen inderdaad uit dat de beste overeenkomst met de waargenomen intensiteiten verkregen wordt door kleine wijzigingen van de parameters van het HgCl_2 . De overeenkomst van de beide projecties wordt daardoor echter niet aangetast.

De eerste conclusie is dus dat we te doen hebben met een HgCl_2 -structuur welke in de richting der x -as gedeformeerd is.

Teneinde de aard van deze deformatie vast te stellen kunnen we uitgaan van een projectie der HgCl_2 -structuur loodrecht op de c -as (zie fig. 18).

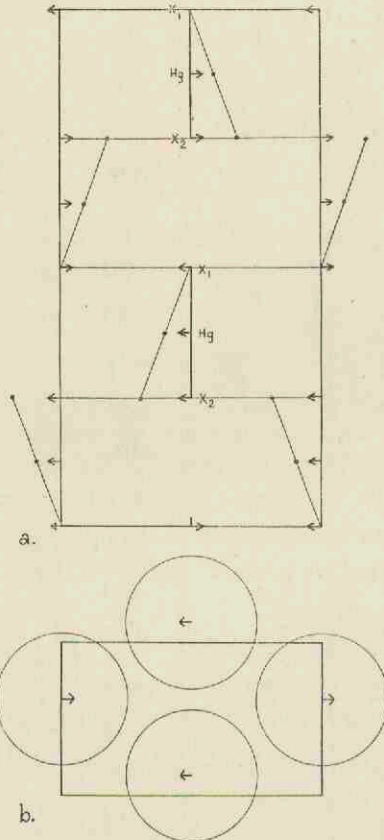


Fig. 18.

- a: Projectie \perp c -as voor HgCl_2 (verticale moleculen) en $\beta\text{-Hg}(\text{Cl,Br})_2$ (hellende moleculen).
 b: Doorsnede \perp b -as ter halve hoogte van de cel, aangevende de geringe bewegelijkheid der atomen X_1 .

Het blijkt dan dat de coördinaten van het eerste stel halogeenatomen slechts weinig in de x -richting varieren kunnen, daar steeds 2 halogeenatomen naar elkaar toe bewegen en de afstand tusschen twee halogeenatomen (4.0 Å) slechts weinig grooter is dan de dubbele straal van het Cl'-ion of het Br'-ion volgens GOLDSCHMIDT (3.6 resp. 3.9 Å; de afstand Cl-Cl in HgCl_2 bedraagt 3.4 Å, de afstand Br-Br in HgBr_2 3.7 Å). Daarentegen kunnen de coördinaten van de kwikatomen en die van het tweede stel halogeenatomen aanzienlijk varieren zonder dat men op bezwaren van ruimtelijken aard stoot. We moeten dus in de eerste plaats trachten den x -parameter van het kwik ongeveer vast te leggen; de x -parameter van het halogeen-1 volgt uit bovengenoemde ruimtelijke overweging, terwijl die van het halogeen-2 hoogstwaarschijnlijk zoodanig met X_{Hg} samenhangt, dat het molecule HgX_2 gehandhaafd wordt.

Uit de intensiteiten (zie tabel 11) vinden we:

120,160	$\cos x \sim s$
200,240	$\cos 2x \sim z$
320,360	$\cos 3x \sim o$
400,440	$\cos 4x \sim zm$

Hierbij is telkens de intensiteit van $(hk0)$ met die van $(h(k+4)0)$ vergeleken, teneinde den eventueelen invloed van de halogeenatomen zooveel mogelijk uit te schakelen. Deze invloed is bijv. bij de paren 200, 240, en 400, 440 duidelijk te zien; bij 200 en 440 werken de halogeenatomen met het kwikatoom samen, bij 240 en 400 werken zij het kwikatoom tegen. De intensiteit van het kwikatoom alléén moet dus ongeveer in het midden liggen. Dat 120 en 160 beide sterk zijn wil dus zeggen, dat hier of de beide halogeenatomen elkaar tegenwerken, of dat de intensiteit van het kwikatoom overheerscht, zoodat het mee- of tegenwerken der halogeenatomen er weinig toe doet.

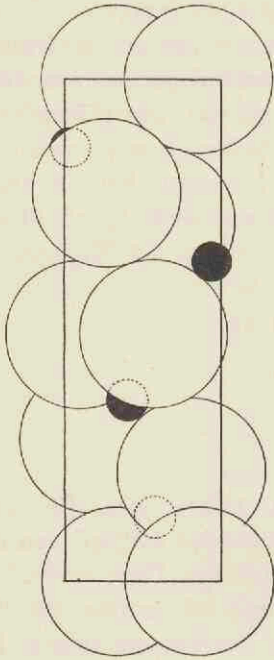
Uit het tabelletje zien we dat x een der volgende waarden moet hebben:

$$\sim 30^\circ \quad \sim 150^\circ \quad \sim 210^\circ \quad \sim 330^\circ$$

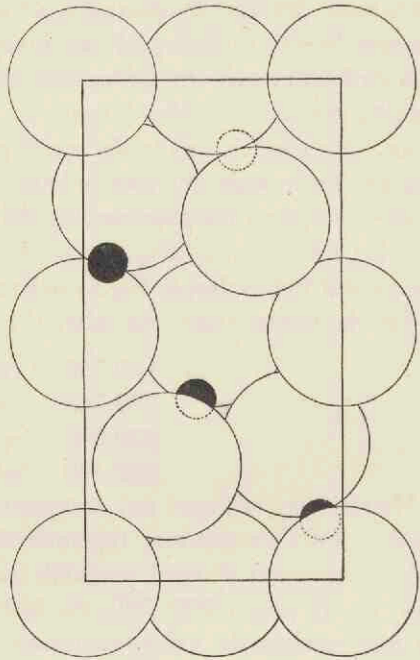
De beide middelste waarden stooten op bezwaren van ruimtelijken aard, doordat in dit geval de afstand Hg-Hal-1 ~ 1.9 Å zou worden, wat met de voor HgCl_2 en HgBr_2 gevonden afstanden moeilijk in overeenstemming te brengen is.

De eerste en de laatste waarden geven structuren, die elkaars spiegelbeeld zijn; voor het verdere zal dus alleen rekening gehouden worden met het eerste geval.

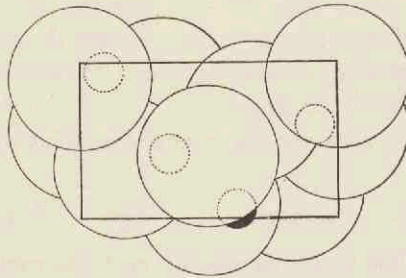
De positie van het tweede halogeenaatoom is niet zoo eenvoudig



Projectie \perp a-as



Projectie \perp c-as



Projectie \perp b-as

Fig. 19.

Elementaircel van β -HgClBr.

te bepalen. Nemen we aan dat het molecuul nagenoeg recht zal zijn evenals in HgCl_2 en HgBr_2 dan moet X_{Hal_2} ongeveer 300° zijn; houden we ook rekening met een hoekig molecuul, dan kan X_{Hal_2} elke waarde hebben tusschen circa 240° en circa 60° , bij een ongeveer normale waarde van den afstand Hg-Halogen.

Gedetailleerde berekeningen toonden aan, dat X_{Hal_2} inderdaad in de buurt van de 300° moet liggen, zoodat het rechtlijnige molecuul klaarblijkelijk gehandhaafd blijft. De berekeningen leidden tot de volgende meest waarschijnlijke waarden voor de parameters:

$$X_{\text{Hg}} = 31^\circ \pm 3^\circ \quad Y_{\text{Hg}} = 134^\circ \pm 1^\circ \quad Z_{\text{Hg}} = 20^\circ \pm 5^\circ$$

$$X_{\text{Hal}_1} = 0^\circ \pm 10^\circ \quad Y_{\text{Hal}_1} = 180^\circ \pm 3^\circ \quad Z_{\text{Hal}_1} = 150^\circ \pm 15^\circ$$

$$X_{\text{Hal}_2} = 300^\circ \pm 10^\circ \quad Y_{\text{Hal}_2} = 262^\circ \pm 3^\circ \quad Z_{\text{Hal}_2} = 290^\circ \pm 15^\circ$$

De met behulp van deze parameters berekende intensiteiten vindt men in de tabellen 11 tot 13 weergegeven, terwijl de projecties van de gevonden structuur langs de hoofdassen in fig. 18 zijn afgebeeld.

TABEL 11.

Draaidiagram om de as [001]

Koperstraling $K\alpha$ β -Hg (Cl, Br)₂

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Foto- gram	Intensiteit berekend					
						a	b	c			
		14	020			6	5	0			
		16	110			22	25	23			
8.3	27	27	120	s	78	141	151	146			
10.6	44	44	130	zm	13	9	19	14			
11.2	51	52	200	z—zm	36	20	62	38			
11.9	57	55	210	} s	109	214	} 193 21	143	} 125 18	175	} 156 19
		55	040								
12.9	67	66	220	} m	40	25	} 25 0	44	} 44 0	34	} 34 0
		68	140								
14.4	83	83	230	z	29	13	36	23			
15.8	99	99	150	m	43	51	30	40			
16.5	108	107	240	zz—z	16	37	3	16			
17.5	121	119	310	} m	72	79	} 79 0	91	} 79 12	82	} 79 3
		123	060								
		130	320								
18.7	137	136	160	} zs	156	184	} 157 27	182	} 132 50	181	} 144 37
		138	250								
19.4	147	147	330	ms	92	85	85	85			
21.4	176	171	340	} m	46	23	} 6 17	36	} 1 35	28	} 3 25
		175	260								
21.7	181	181	170	m	61	67	39	52			
23.1	203	202	350	m	75	56	56	56			
23.6	212	206	400	} z	29	34	} 24 10	30	} 4 26	30	} 12 18
		209	410								
24.1	220	219	080								
		220	270	} s	195	204	} 116 70 18	220	} 138 51 31	211	} 127 60 24
		220	420								
		232	180								
25.2	239	237	360	} m	66	108	} 14 94	64	} 4 60	84	} 8 76
		239	430								
26.5	261	261	440	m	51	38	93	63			
27.0	270	271	280	m	49	35	79	55			
27.8	285	284	370	ms	85	73	73	73			

TABEL 11 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Foto- gram	Intensiteit berekend					
						a		b		c	
28.2	291	290	190	} ms	79	74	{ 0	67	{ 3	79	{ 1
		292	450			{ 74	{ 64		{ 78		
30.2	330	326	510	} ms	116	92	{ 13	89	{ 11	90	{ 12
		329	290				{ 73		{ 63		{ 68
		329	460				{ 6		{ 15		{ 10
30.6	337	335	380	} m	127	112	{ 13	96	{ 3	103	{ 7
		337	520			{ 99	{ 93		{ 96		
		342	0.10.0			{ 4	{ 15		{ 8		
31.6	356	354	530	} zm—m	44	68	{ 23	76	{ 15	72	{ 19
		355	1.10.0			{ 45	{ 61		{ 53		
32.5	374	374	470	} zz	8	13	{ 10	20	{ 19	17	{ 15
		378	540				{ 3		{ 1		{ 2
33.5	394	393	390	} z—zm	29	35	{ 34	43	{ 34	38	{ 34
		394	2.10.0				{ 1		{ 9		{ 4
		409	550				{ 0		{ 4		{ 2
34.9	421	425	480	} zz		23	{ 22	12	{ 4	15	{ 11
		427	1.11.0				{ 1		{ 8		{ 4
36.1	445	446	560	} zm	39	54		66		60	
		458	3.10.0				{ 9		{ 1		{ 4
37.1	466	464	600	} zz	23	31	{ 10	32	{ 10	32	{ 10
		466	2.11.0				{ 20		{ 21		{ 21
		467	610				{ 1		{ 1		{ 1
		478	620				{ 2		{ 6		{ 0
38.2	488	483	490	} z	31	29		35		32	
38.5	494	491	570	} z	28	33	{ 0	21	{ 4	26	{ 2
		492	0.12.0				{ 33		{ 17		{ 24
		495	630				{ 0		{ 0		{ 0
39.0	504	505	1.12.0	zzz		0		1		0	
39.8	520	519	640	ms—s	113	187		196		191	
40.2	528	530	3.11.0	zm—m	62	61		61		61	
5.8	48	38	011	} m		38		43		41	
		48	101				{ 5		{ 26		{ 13
		49	021				{ 23		{ 16		{ 20

TABEL 11 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Foto- gram	Intensiteit berekend								
						a		b		c				
6.4	51	51	111	m		46		15		28				
8.2	60	62	121	ms		68		73		70				
8.9	65	66	031	m		45		41		43				
10.8	79	79	131	s		133		157		143				
11.8	87	86	201	m		53		57		55				
12.2	91	89	211	} m		33	} 26	27	} 25	30	} 26			
		90	041									} 7	} 2	} 4
13.4	102	101	221	} z—zm		19	} 1	4	} 3	10	} 2			
		103	141									} 18	} 1	} 8
14.9	117	118	231	} ms		85	} 37	71	} 27	78	} 32			
15.3	121	121	051									} 48	} 44	} 46
16.3	133	134	151	ms—s		79		106		90				
17.1	142	142	241	zs		120		112		115				
17.8	150	151	301	zz		18		14		16				
18.7	162	154	311	} z		13	} 13	27	} 24	19	} 18			
		158	061									} 0	} 3	} 1
19.1	167	165	321	ms		138		131		130				
19.5	173	171	161	} ms		51	} 36	66	} 49	57	} 42			
		173	251									} 15	} 17	} 15
20.3	184	182	331	z		7		14		10				
21.9	206	203	071	} m		67	} 21	66	} 23	67	} 23			
		206	341									} 46	} 43	} 44
		210	261											
22.4	214	216	171	zm		32		16		23				
23.9	236	237	351	} m		72	} 11	80	} 18	76	} 14			
24.3	242	241	401									} 44	} 41	} 43
25.1	255	244	411	} z		26	} 17	17	} 21	21	} 19			
		254	081									} 6	} 1	} 3
		255	271									} 11	} 10	} 10
25.9	268	267	181	} z		17	} 9	36	} 6	25	} 8			
		272	431											
26.3	273	274	361	} s		120	} 17	124	} 18	120	} 18			
		274	361									} 103	} 106	} 102
27.5	294	296	441	m		64		67		65				

TABEL 11 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Foto- gram	Intensiteit berekend							
						a	b	c					
28.3	308	306	281	ms	80	77		79					
28.7	314	312	091	z	33	33		33					
		319	371		6	14		9					
29.3	325	325	191	} m	87	{ 50	41	{ 14	60	{ 29			
		327	451								{ 37	{ 27	{ 31
31.4	363	358	501	} ms	116	{ 8	115	{ 1	111	{ 3			
		361	511								{ 70	{ 89	{ 77
		364	291								{ 38	{ 23	{ 30
32.1	375	364	461	} z	27	{ 0	34	{ 2	30	{ 1			
		370	381								{ 3	{ 5	{ 4
		372	521								{ 24	{ 29	{ 26
33.0	392	377	0.10.1	} m	26		12		18				
		389	531								{ 30	{ 13	{ 20
		390	1.10.1								{ 30	{ 30	{ 30
34.0	411	409	471	} m	44	{ 31	52	{ 20	47	{ 26			
		413	541								{ 13	{ 32	{ 21
35.0	428	428	391	} zm	13	{ 11	20	{ 17	16	{ 14			
		429	2.10.1								{ 2	{ 3	{ 2
36.2	451	444	551	} zm	33	{ 21	20	{ 8	25	{ 13			
		449	0.11.1								{ 12	{ 12	{ 12
36.7	461	460	481	} s	122	{ 59	145	{ 60	133	{ 59			
		462	1.11.1								{ 63	{ 85	{ 74
37.9	483	481	561	z	21		24		22				
38.4	493	493	3.10.1	ms	76		81		78				
38.8	500	499	601	} m—ms	81	{ 0	62	{ 0	71	{ 0			
		501	2.11.1								{ 34	{ 19	{ 26
		502	611								{ 47	{ 43	{ 45
		513	621								4	7	5
		518	491								17	15	15
40.2	526	526	571	} ms	98	{ 63	112	{ 79	104	{ 70			
		527	0.12.1								{ 8	{ 2	{ 5
		530	631								{ 27	{ 31	{ 29
		540	1.12.1								4	1	3

TABEL 12.

Draaidiagram om de as [010]

Koperstraling $K\alpha$ β -Hg (Cl, Br)₂

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend					
					a		b		c	
11.5	53	48	101	z	10		52		26	
11.9	57	53	200	zm	20		62		38	
15.3	93	88	201	s	106		114		110	
19.3	145	140	002	zm—m	12		29		20	
20.3	160	153	301	} ms	66	} 36 30	50	} 38 22	58	} 32 26
		102	102							
22.8	198	193	202	m	41		26		33	
23.9	216	209	400	z	24		4		12	
25.9	251	244	401	ms	88		82		86	
26.6	263	258	302	m	51		51		51	
30.3	331	328	103	} zs	113		126		120	
		349	402							
32.4	372	362	501	} zm	37	6	13	27	10	32
		368	203							
		433	303							
		468	502							
		471	600							
		506	601							
		524	403							
		559	004							
		572	104							
		572	104							
44.4	612	611	602	} zm	81	} 77 4	55	} 45 10	67	} 60 7
		612	204							
		643	503							
		643	503							
47.6	675	677	701	} m	81	} 9 72	73	} 1 72	75	} 3 72
		677	304							
9.8	43	38	011	m	38		43		41	
11.4	57	51	111	z	46		15		28	
11.9	61	56	210	s	97		63		78	
15.4	98	91	211	m	26		25		26	
17.8	129	121	310	m—ms	40		40		40	

TABEL 12 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend					
					a		b		c	
		143	012		5		0		2	
20.3	163	156	311	} ms—s	60	} 13 47	57	} 24 33	58	} 18 40
		156	112							
22.9	203	196	212	zz	4		21		10	
24.0	221	212	410	zz	5		13		9	
26.0	255	247	411	zz—z	17		21		19	
26.7	267	264	312	m	38		36		37	
29.8	324	318	013	z	17		11		14	
30.5	337	331	510	} m—ms	63	} 7 56	61	} 6 55	60	} 6 54
		331	113							
31.6	358	352	412	ms	78		77		76	
32.4	373	366	511	} ms	96	} 70 26	118	} 89 29	104	} 77 27
		371	213							
35.8	440	436	313	zm	37		42		39	
37.5	474	474	610	} zz	14	} 0 14	18	} 0 18	17	} 0 17
		471	512							
39.5	514	509	611	zm	47		43		45	
40.3	530	527	413	zz—z	32		28		30	
42.0	564	562	014	zz	21		20		21	
42.6	578	575	114	zz	19		25		22	
44.7	617	614	612	} zm	48	} 31 17	66	} 54 12	54	} 41 13
		614	214							
6.1	29	27	120	s	70		75		73	
9.8	53	49	021	z	23		16		20	
11.4	65	62	121	s	68		63		70	
12.0	71	67	220	z—zm	12		22		17	
		102	221		1		3		2	
		132	320		0		0		0	
19.5	158	154	022	z	8		1		4	
20.4	171	167	321	} zs	213	} 138 75	199	} 131 68	201	} 130 71
		167	122							
23.1	212	207	222	m	44		42		43	

TABEL 12 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend						
					a		b		c		
24.2	229	223	420	z	9		15		12		
26.3	265	258	421	zz	9		6		8		
		272	322		2		1		2		
30.2	334	329	023	m	33		37		35		
30.9	348	342	520	} m	54	} 49	55	} 46	53	} 48	
		342	123								
32.0	368	363	422	zm—m	35		31		33		
32.7	382	377	521	} zm—m	47	} 24	48	} 29	47	} 26	
		382	223								
36.2	449	447	323	m	40		38		39		
38.0	485	482	522	} m	39	} 38	44	} 41	39	} 39	
		485	620								
40.7	538	520	621		4		7		5		
		538	423	z	18		18		18		
		573	024		8		10		9		
45.2	624	586	124		6		2		4		
		625	622	} s	76	} 10	72	} 2	72	} 6	
		626	224								
46.8	654	656	720	} zm	33	} 28	34	} 26	32	} 27	
		657	523								
48.8	691	691	721	} zm	29	} 29	32	} 32	31	} 31	
		691	324								
53.8	776	782	424	ms	37		46		41		
54.9	794	796	722	} ms	84	} 23	79	} 24	81	} 23	
		800	623								
6.0	44	44	130	zm	5		10		7		
9.8	66	66	031	ms	45		41		43		
11.5	79	79	131	zs	133		157		143		
12.0	84	84	230	zz	7		18		12		
15.6	121	119	231	m—ms	37		27		32		
18.2	152	149	330	ms	43		43		43		
19.8	173	171	032	ms	26		52		38		

TABEL 12 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend					
					a	b	c			
20.8	187	184	331	} ms	46	} 7 39	48	} 14 34	46	} 10 36
		184	132							
23.5	227	224	232	s	94		93		92	
24.6	244	240	430	m	47		30		38	
26.7	279	275	431	z	17		18		18	
27.5	292	289	332	m	39		38		38	
		346	033		2		4		3	
31.5	364	359	530	} z	15	} 12 3	12	} 8 4	12	} 10 2
		363	133							
		380	432							
33.5	400	394	531	} m	56	} 30 26	44	} 13 31	49	} 20 29
		399	233							
37.0	466	464	333	zm	31		37		33	
38.8	500	499	532	} zz—z	19	} 19 0	19	} 19 0	19	} 19 0
		502	630							
41.0	543	537	631	zz—z	27		31		29	
41.7	555	555	433	zm	31		28		30	
43.5	589	590	034	ms	41		44		42	
44.2	601	603	134	ms	42		32		37	
46.3	641	642	632	} zm	21	} 11 10	24	} 1 23	21	} 5 16
		643	234							
48.1	673	673	730	} zm	46	} 18 28	35	} 11 24	39	} 14 25
		674	533							
9.7	93	90	041	zz	7		2		4	
11.5	106	103	141	z	18		1		8	
12.1	112	108	240	zz	18		1		8	
15.8	147	143	241	zs	120		112		115	
		173	340		3		0		1	
20.3	200	195	042	s	80		55		66	
21.3	214	208	341	} ms	56	} 46 10	56	} 44 12	56	} 45 11
		208	142							
		248	242							

TABEL 12 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend			
					a	b	c	
25.2	268	264	440	m	19	46	31	
27.4	303	299	441	ms	64	67	65	
28.2	316	313	342	ms	50	47	48	
		370	043	0	0	0		
32.3	385	383	540	} z	27	{ 3 24	{ 1 17	{ 2 20
		383	143					
33.6	408	404	442	zm	38	37	37	
34.5	424	418	541	} z	18	{ 13 5	{ 32 11	{ 21 7
		423	243					
		488	343					
40.4	528	523	542	} s	105	{ 12 93	{ 8 98	{ 10 95
		526	640					
		561	641					
43.3	580	579	443	z	34	22	28	
		614	044	0	7	3		
45.9	625	627	144	ms	47	30	38	
48.3	665	666	642	} zm	23	{ 16 7	{ 30 12	{ 23 9
		667	244					
50.1	695	697	740	} s	79	{ 1 78	{ 0 89	{ 1 84
		698	543					
52.2	727	732	741	} s	74	{ 4 70	{ 16 68	{ 9 69
		732	344					

TABEL 13.

Draaidiagram om de as [100]

Koperstraling $K\alpha$ β -Hg(Cl, Br)₂

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend					
					a	b	c			
10.1	41	38	011	m—ms	76	86	82			
11.5	53	49	021	z	46	32	40			
12.1	59	57	040	zz	21	18	19			
13.3	71	67	031	ms—s	90	82	86			
15.5	95	92	041	zzz	14	4	8			
18.0	127	124	051	} ms—s	96	} 96	100	} 88	95	} 92
		127	060							
19.2	144	141	002	} zm	22	} 12	29	} 29	24	} 20
		144	012							
20.2	158	155	022	z—zm	16	2	8			
20.6	164	162	061	zzz	0	6	2			
21.4	176	173	032	s	51	104	75			
22.9	200	198	042	s	159	110	133			
23.5	210	208	071	z	42	44	43			
24.5	227	225	080	s	116	138	127			
24.7	230	229	052	ms—s	57	90	73			
		260	081		12	2	6			
27.0	270	268	062	zz—z	13	4	8			
29.5	316	314	072	zz—z	23	3	11			
29.7	320	320	091	} s	112	} 78	100	} 78	106	} 78
		321	013							
30.4	333	332	023	ms	66	74	70			
		352	0.10.0	}	7	} 4	22	} 15	13	} 8
		350	033							
32.1	366	366	082	m	38	50	44			
		375	043		1	0	0			
33.1	386	387	0.10.1	z	48	23	35			
		406	053		6	10	8			
		426	092		1	0	0			
36.0	443	444	063	s	115	88	101			
36.8	460	461	0.11.1	zm	24	24	24			

TABEL 13 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\psi}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\psi}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend					
					a		b		c	
38.1	486	493	0.10.2	} zm	19	4	16	5	17	4
		491	073			15		11		13
38.9	502	506	0.12.0	zz—z	27		13		20	
40.6	537	541	0.12.1	} zm	46	22	19	8	31	14
		543	083			24		11		17
41.9	563	567	0.11.2	} ms	73	27	101	61	86	43
		565	004			4		0		1
		568	014			42		40		42
		579	024			16		20		18
43.3	591	603	093	} s	99	17	103	15	100	16
		597	034			82		88		84
45.0	624	630	0.13.1	} z—zm	49	48	64	49	54	48
		622	044			1		15		6
46.0	644	647	0.12.2	zm—m	39		41		40	
3.0	19	16	110	zm	11		13		12	
6.1	30	27	120	ms—s	70		75		73	
9.1	47	45	130	zz	5		10		7	
9.7	52	48	101	zz	5		26		13	
10.2	56	51	111	z	46		15		28	
11.5	66	62	121	ms	68		73		70	
		69	140	0	0	0				
13.4	85	80	131	zs	133		157		143	
15.2	104	101	150	z	26		15		20	
15.5	107	104	141	zz	18		1		8	
18.1	139	136	151	zs	79		106		90	
18.5	145	139	160	m	79		66		72	
19.5	159	154	102	zz	15		11		13	
19.7	161	157	112	m	47		33		40	
20.5	173	168	122	ms	75		68		71	
20.9	179	174	161	m	36		49		42	
21.5	188	185	170	} m—ms	73	34	54	20	62	26
		186	132			39		34		36

TABEL 13 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend								
					a		b		c				
23.2	214	210	142	zz	10		12		11				
23.8	224	220	171	z	32		16		23				
		238	180		6		3		4				
25.1	245	242	152	zz—z	18		24		21				
27.0	277	273	181	zz—z	17		36		25				
27.3	283	280	162	m	33		43		37				
		297	190		0		1		0				
		326	172		16		19		17				
30.1	332	331	191	} zs	163	} 50	132	} 14	143	} 29			
		331	103								} 57	} 63	} 60
		334	113										
30.7	344	345	123	zz	5		9		5				
31.7	362	363	1.10.0	} zz—z	26	} 23	} 35	} 31	29	} 27			
		363	133								} 3	} 4	} 2
32.5	378	379	182	zz—z	8		10		9				
33.0	387	387	143	z	27		17		20				
33.5	397	399	1.10.1	z—zm	30		30		30				
34.5	416	419	153	zz—z	6		6		5				
35.5	435	437	1.11.0	} ms	47	} 0	36	} 4	40	} 2			
		438	192								} 47	} 32	} 38
36.5	454	457	163	zz—z	14		17		14				
37.3	471	472	1.11.1	ms	63		85		74				
38.9	503	503	1.10.2	} m—ms	102	} 61	92	} 46	96	} 53			
		503	173								} 41	} 46	} 43
		517	1.12.0										
41.4	551	552	1.12.1	} ms	77	} 4	90	} 1	84	} 3			
		556	183								} 73	} 89	} 81
42.5	573	578	1.11.2	} m	63	} 40	56	} 34	59	} 32			
		578	104								} 4	} 7	} 5
		581	114										
0.8	55	55	210	zs	97		63		78				
5.6	67	66	220	m	13		22		17				

TABEL 13 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend								
					a		b		c				
9.2	85	84	230	zz	7		18		12				
9.7	89	87	201	m—ms	53		57		55				
10.2	92	90	211	m	26		25		26				
		101	221		1		3		2				
12.4	110	108	240	zz	19		2		8				
13.6	121	119	231	m	37		27		32				
15.7	142	140	250	m ?	14		25		19				
16.0	145	143	241	zs	120		112		115				
19.0	181	175	251	} zm—m	24	} 15	35	} 17	28	} 15			
		178	260								} 9	} 18	} 13
20.1	195	193	202	} m	25	} 21	34	} 13	27	} 17			
		196	212								} 4	} 21	} 10
21.2	209	207	222	m—ms	44		42		43				
21.6	214	213	261	z	16		8		12				
22.5	228	224	270	} zs	129	} 35	119	} 26	122	} 30			
		225	232								} 94	} 93	} 92
24.1	251	249	242	zz	5		11		8				
24.7	260	259	271	zz	11		10		10				
25.9	278	277	280	zm ?	18		40		28				
26.1	281	281	252	s	80		83		79				
28.0	311	312	281	s	80		77		79				
28.5	320	319	262	m	48		40		44				
29.5	336	336	290	m	37		32		34				
		365	272		6		15		10				
31.5	371	371	291	} s	83	} 38	66	} 23	73	} 30			
		371	203								} 19	} 14	} 16
		373	213										
32.2	383	384	223	zm	23		19		21				
33.2	400	402	2.10.0	} m	26	} 0	36	} 5	31	} 2			
		402	233								} 26	} 31	} 29
34.1	415	418	282	m	21		16		18				
		426	243		10		14		12				
		438	2.10.1		2		3		2				

TABEL 13 (vervolg).

Afstand in m.m.	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ gevonden	$10^3 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berekend	Reflex hkl	Intensiteit geschat	Intensiteit berekend					
					a	b	c			
36.3	455	458	253	m	48	34	41			
37.5	477	476	2.11.0	} z	30	10 20	38	11 27	32	11 21
		477	292							
38.4	493	496	263	z	7		11		9	
39.3	509	511	2.11.1	m	34		19		26	
41.0	540	543	2.10.2	} ms	78	18 60	65	22 43	72	21 51
		543	273							
		556	2.12.0							
43.8	590	591	2.12.1	} ms	78	56 22	71	54 17	74	55 19
		595	283							
45.2	614	617	2.11.2	} m	48	29 2 17	62	45 5 12	53	36 4 13
		617	204							
		620	214							
45.9	626	631	224	m—ms	66		70		66	
46.8	642	645	2.13.0	} m	33	26 5	32	24 11	32	25 7
		649	234							
		654	293							

Daarbij is wederom steeds rekening gehouden met de 3 mogelijkheden:

- al het chloor in de positie halogeen-1, al het broom in de positie halogeen-2: Cl—Hg—Br;
- al het broom in de positie halogeen-1, al het chloor in de positie halogeen-2: Br—Hg—Cl;
- chloor en broom willekeurig over de posities halogeen-1 en -2 verdeeld: (Cl,Br)—Hg—(Cl,Br).

Zoals men ziet is een definitieve keuze uit deze drie gevallen niet mogelijk. Geval *a* schijnt wel met zekerheid uitgesloten te kunnen worden: geval *b* kan echter niet met zekerheid uitgesloten worden, alhoewel geval *c* verreweg de beste overeenstemming met de waargenomen intensiteiten te zien geeft.

Het ligt natuurlijk voor de hand, dat de beste overeenstemming

voor geval *a* of *b* niet bij dezelfde parameters zal liggen als die voor geval *c*. Het blijkt echter dat men bij variatie van de parameters in de gevallen *a* en *b* wel op sommige punten een betere overeenstemming kan bereiken dan de tabellen te zien geven, doch slechts ten koste van een veel minder goede overeenstemming op tal van andere punten. Het totale beeld, dat men van de gevallen *a* of *b* krijgt, wordt dus door parameterwijziging niet verbeterd.

Ook uit ruimtelijke overwegingen blijkt geval *c* het waarschijnlijkste te zijn. Berekent men n.l. met de gevonden parameters de afstanden $\text{Hg}-X_1$ en $\text{Hg}-X_2$, dan blijken deze binnen de nauwkeurigheidsgrenzen der parameters aan elkaar gelijk te zijn, n.l. 2.4 Å. Dit zou men ook op grond van het geringe verschil in straal tusschen het Cl^- -ion (1.81 Å) en het Br^- -ion (1.96 Å) kunnen verwachten. Hiermede is ook in overeenstemming de waarneming dat de structuur over een tamelijk breed concentratiegebied stabiel is (n.l. van ± 50 tot ± 85 mol % HgBr_2).

§ 6. *Fourieranalyse.*

Ter bevestiging van de gevonden structuur en in de hoop een definitieve keuze uit de gevallen *a*, *b* en *c* te kunnen doen, werd een Fourieranalyse van de beide projecties [001] en [100] gemaakt.

Hierdoor werden de gevonden parameters bevestigd, doch een verdere preciseering kon niet verkregen worden. Evenmin kon de vraag, welk van de gevallen *a*, *b* of *c* de voorkeur verdient, op ondubbelzinnige wijze beantwoord worden.

Tenslotte rest mij nog de aangename taak mijn welgemeenden dank te betuigen aan den amanuensis A. KREUGER voor zijn onvermoeide hulp bij het vervaardigen der röntgenogrammen.

STELLINGEN

I.

Bij de Röntgenanalyse van een kristalstructuur dient op een Fourieranalyse een controleberekening van de intensiteiten uit de parameters en de verstrooiende vermogens der atomen te volgen.

II.

De mengkristallen met de samenstelling HgClBr bevatten zowel moleculen ClHgBr als moleculen ClHgCl en BrHgBr .

III.

Uit de gegevens van GOLDSZTAUB volgt, dat laurioniet — Pb(OH)Cl — de loodchloridestructuur bezit.

S. GOLDSZTAUB: Comptes rendus Acad. Sci. Paris 204 (1937) 702/3 en 208 (1939) 1234/5.

IV.

De kristalliethypothese van RANDALL c.s. inzake de structuur van glas verdient de voorkeur boven de netwerkhypothese van ZACHARIASEN.

I. T. RANDALL, H. P. ROOKSBY en B. S. COOPER:
Z. Kristallogr. A 75 (1930) 196.
W. J. ZACHARIASEN: J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 3841.

V.

De beschouwingen van MASON en PELLISSIER maken het aannemelijk, dat een hoge-temperatuur-modificatie van tin — het zgn. γ -tin — niet bestaat.

C. W. MASON & G. E. PELLISSIER: Techn. Pap. Am. Inst. Min. Metall. Engrs. 1043, Metals Technology 6 (1939) No. 3.

VI.

De aanwezigheid van driewaardig mangaan in mangaaniet — $Mn(OH)O$ — is zeer onwaarschijnlijk.

- M. J. BUERGER: Z. Kristallogr. A 95 (1936) 163/174.
S. V. KRISHNAN & S. BANERJEE: Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 385/387.

VII.

De door HARTLEY gegeven verklaring van de oplosbaarheid van in zuiver water onoplosbare organische vloeistoffen in waterige zeepoplossingen, is onjuist.

- E. LESTER SMITH: J. Phys. Chemistry 36 (1932) 1401 en 1672.
G. S. HARTLEY: Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts. Actualités Scient. et Industr. 387 pag. 41 vlg., Paris 1936.

VIII.

De verklaring door HOUWINK gegeven voor den grooten afstand tusschen de deeltjes van een kleisuspensie verdient de voorkeur boven die van MATTSON.

- S. MATTSON: Soil Science 33 (1932) 301.
R. HOUWINK: Elasticity, Plasticity and Structure of Matter pag. 336/337, Cambridge 1937.

IX.

De door DUBRISAY verrichte schuimproeven kunnen niet voor de toetsing van het theorema van GIBBS dienen.

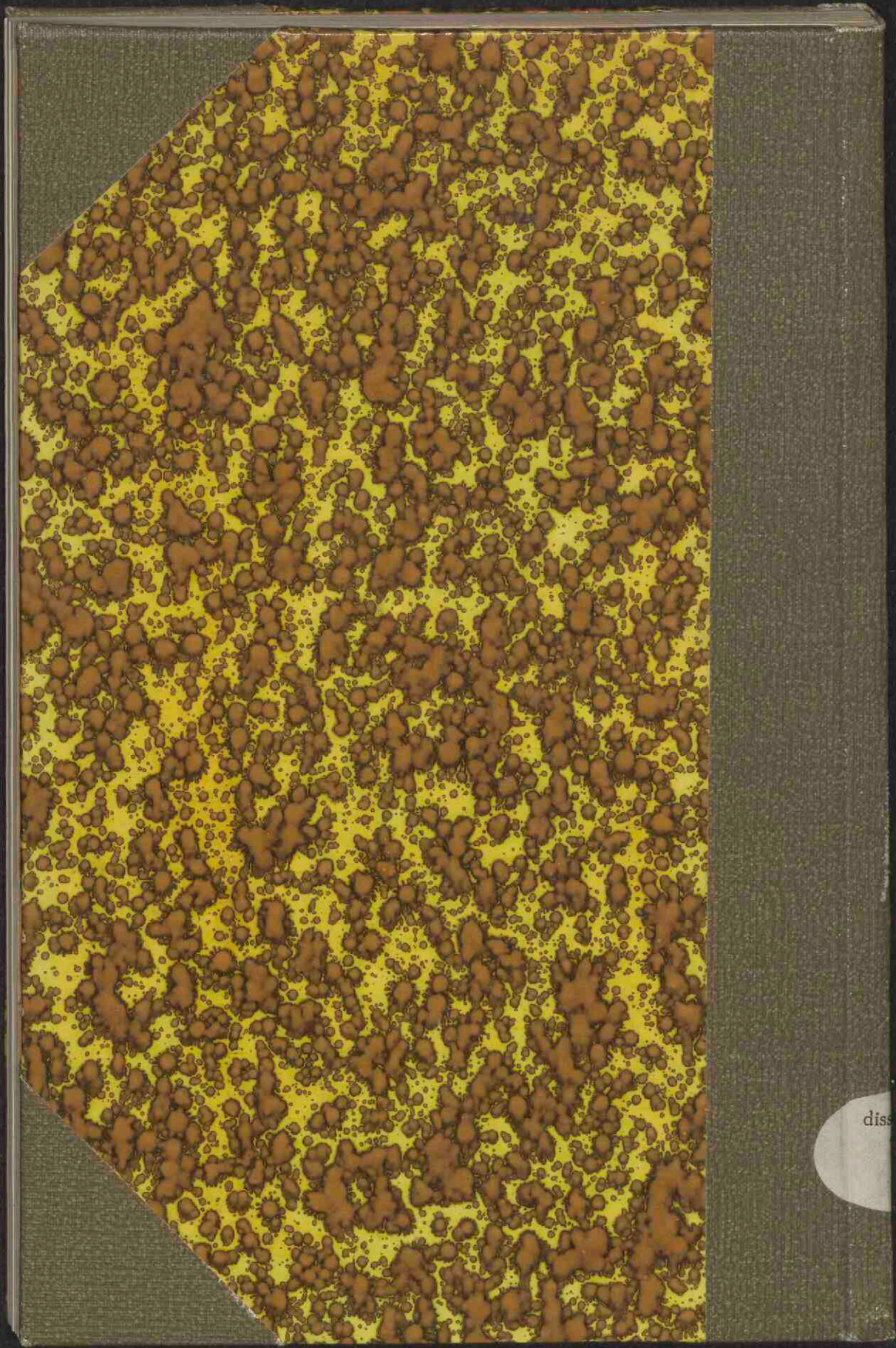
- R. DUBRISAY: Koll. Z. 86 (1939) 273/279.

X.

Uit het nieuwere feitenmateriaal volgt, dat in de door A. F. HOLLEMAN opgestelde reeks van naar de ortho- en paraplatsen richtende substituenten, n.l. $OH > NH_2 > Cl > J > Br > CH_3$, de hydroxylgroep en de aminogroep van plaats dienen te verwisselen.

- A. F. HOLLEMAN: Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. 1910, blz. 465/466.
W. THEILACKER: Ber. 71 (1938) 2065/2070.

Rijksbuis voor Psychopactien
te Avereest,



diss