

# Röntgenographische Untersuchungen im System: Platin-Quecksilber<sup>1</sup>.

Von

E. Bauer, H. Nowotny und A. Stempf.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Das System Pt—Hg wird an Legierungen, welche bei 450 bzw. 200° C in abgeschlossenen Glasampullen hergestellt wurden, über den gesamten Konzentrationsbereich röntgenographisch untersucht und die auftretenden intermetallischen Phasen festgelegt.

Bei 450° C nimmt Platin bis 18,5 At.-% Hg als Mischkristall auf. Darauf folgt die im  $L1_0$ -Typ kristallisierende  $\delta$ -Phase (PtHg). Bei etwa 65 At.-% Hg liegt eine weitere tetragonale Phase PtHg<sub>2</sub>, deren Struktur sich aus der Zelle von  $\delta$  durch Ausfall der Pt-Basisatome ableiten läßt. Kristallchemisch bildet sie einen Übergang zwischen dem  $C1$ - und dem  $C16$ -Typ. Ferner findet man eine Verbindung PtHg<sub>4</sub> mit einer kubisch-raumzentrierten Elementarzelle. Ihre Struktur wurde aufgeklärt.

Im Gegensatz zu *J. N. Plaksin* und *N. A. Souworovskaja*<sup>2</sup> konnten wir weder bei 25, noch bei 40 At.-% Hg intermetallische Phasen feststellen.

Die Ähnlichkeit von Pt—Hg mit den von uns bisher studierten Systemen<sup>3</sup> zeigt sich in dem ausgedehnten Pt-Mischkristallbereich sowie im Auftreten der  $\delta$ -Phase. Ferner findet man in allen Systemen bei etwa 75 bis 80 At.-% B-Metall kubisch-raumzentrierte Überstrukturen; doch fällt bei Pt—Hg im Vergleich zu den anderen Systemen von Pt bzw. Pd mit den Metametallen der 2b-Gruppe auf, daß dieses Paar keine *Hume-Rothery- $\gamma$* -Phase enthält.

<sup>1</sup> Vgl. kurze Mitteilung, *Mh. Chem.* **84**, 211 (1953).

<sup>2</sup> *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, Die Legierungen der Platinmetalle (Os, Ir, Pt), Teil A, Lief. 6, 1951, S. 752.

Die im *Gmelin*<sup>2</sup> zusammengefaßten Arbeiten über dieses System beschreiben hauptsächlich die Herstellung Pt—Hg-Legierungen. *J. N. Plaksin* und *N. A. Souworovskaja* kamen auf Grund thermischer und röntgenographischer Untersuchungen zu einem Zustandsdiagramm, nach dem drei intermediäre Phasen mit der ungefähren Zusammensetzung: Pt<sub>3</sub>Hg, Pt<sub>2</sub>Hg und PtHg auftreten sollen. Alle drei Verbindungen bilden sich inkongruent bei Temperaturen von 486, 236 und 159° C. Die Löslichkeit von Hg in Pt wird mit 23 At.-% Hg angegeben. Eine Auswertung der Röntgenogramme wurde nicht durchgeführt.

Die Herstellung der von uns untersuchten Pt—Hg-Legierungen erfolgte durch Verreiben von Pt-Mohr mit Hg und nachträgliches mehrstündiges Tempern in evakuierten Glasampullen bei etwa 450 bzw. 200° C<sup>2</sup>. Zur Homogenisierung wurden die so erhaltenen Proben zerkleinert, gemischt und wie eben beschrieben nochmals wärmebehandelt. Auf diese Weise stellten wir Legierungen von 5 bis 95 At.-% Hg, in Abständen von 5 zu 5 At.-%, her. Diese sind bis zu Gehalten von etwa 85 At.-% Hg pulverförmig, von grauschwarzer Farbe und werden mit steigendem Hg-Gehalt weicher. Von etwa 90 At.-% Hg an sind sie teigig und metallisch glänzend.

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden Pulveraufnahmen mit Cu—K- bzw. Cu—K $\alpha$ -Strahlung gemacht.

Der  $\alpha$ -Bereich für die bei 450° C getemperten Legierungen erstreckt sich, wie aus dem Verlauf der Gitterkonstanten des Pt-Mischkristalls folgt (Abb. 1), bis 18,5 At.-% Hg. Die Zunahme der Gitterkonstanten ist geringer, als man nach dem Additivitätsgesetz berechnet. Auf den  $\alpha$ -Mischkristallbereich folgt ein heterogenes Gebiet:  $\alpha + \delta$ , das sich röntgenographisch bis etwa 35 At.-% Hg eindeutig nachweisen läßt.

Proben über 40 At.-% Hg enthalten neben  $\alpha + \delta$  in wechselnder Menge die nächst Hg-reichere Phase PtHg<sub>2</sub>, was auf eine nicht völlige Gleichgewichtseinstellung schließen läßt. Erfahrungsgemäß bietet aber die Herstellung der Legierungen mittlerer Konzentrationen wegen der relativ großen Menge an leicht siedendem B-Metall einerseits und der schon hohen Reaktionstemperaturen andererseits größere Schwierigkeiten als solcher mit höherem oder geringerem Hg-Gehalt. Trotzdem ist wahrscheinlich, daß bei niedrigen Temperaturen ein Zerfall der  $\delta$ -Phase in  $\alpha + \text{PtHg}_2$  eintritt, wofür die Änderung der Röntgenogramme von sowohl bei 450 wie bei 200° C getemperten Proben spricht.

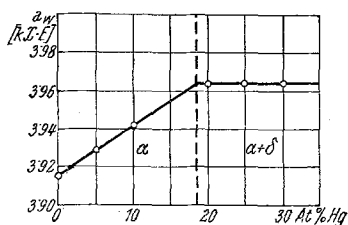


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstante im  $\alpha$ -Mischkristallbereich. Proben bei 450° C wärmebehandelt.

Die  $\delta$ -Phase (PtHg) entspricht vollkommen der analogen Phase in den Systemen von Pd—Zn (Cd, Hg) bzw. Pt—Zn (Cd)<sup>3</sup> und ist mit der  $L1_0$ -Struktur isotyp. Die Auswertung der Pulveraufnahme einer Legierung von 49,3 At.-% Hg wird in Tabelle 1 gegeben. Die Gitterkonstanten betragen:  $a = 4,19_3 \text{ k X} \cdot E$ ,  $c = 3,81_7 \text{ k X} \cdot E$ ,  $c/a = 0,910$ . Der Homogenitätsbereich ist zumindest bei tiefen Temperaturen im Gegensatz zu den  $\delta$ -Phasen bei Pd (Pt)—Zn (Cd) sehr schmal. Dies folgt aus der Tatsache, daß kein Röntgenogramm von Proben mit 30 bis 60 At.-% Hg völlig reines  $\delta$  zeigte. Es ist anzunehmen, daß erst bei höheren Temperaturen Pt bzw. Hg in  $\delta$  aufgenommen wird.

Zwischen 50 und 65 At.-% Hg fanden wir ein heterogenes Gebiet:  $\delta + \xi$ . Die  $\xi$ -Phase entspricht einer ungefähren Zusammensetzung  $\text{PtHg}_2$ ; ihr Pulverdiagramm kann man tetragonal mit:  $a = 4,67_8 \text{ k X} \cdot E$ ,  $c = 2,90_7 \text{ k X} \cdot E$  und  $c/a = 0,621$  indizieren, siehe Tabelle 2. Die Auswertung geschieht für eine Probe mit 64,5 At.-% Hg; sie führt für 1 Formelgewicht  $\text{PtHg}_2$  in der Elementarzelle auf eine Röntgendichte von  $\rho_{\text{röntg.}} = 15,6 \text{ g/cm}^3$  in guter Übereinstimmung mit dem interpolierten Wert. Wegen der Feinteiligkeit sowie stets vorhandener Quecksilberhäute lieferte die übliche Pyknometerbestimmung in der Regel zu geringe Werte.

Als Raumsystem kommt  $D_{4h}^1$  in Frage mit den Punktlagen: Pt in 000 und 2 Hg in  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$  und  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ . Diese Anordnung kann allerdings wegen des fast gleichen Streuvermögens von Pt und Hg von einer statistischen Verteilung über diese Plätze nicht unterschieden werden. Die Intensitätsrechnung steht mit der Annahme einer derartigen Struktur vollkommen im Einklang (Tabelle 2).

Zwischen dem Gittertyp von  $\text{PtHg}_2$  und der  $\delta$ -Phase besteht eine nahe Verwandtschaft; werden nämlich die basiszentrierenden Pt-Atome im  $L1_0$ -Typ fortgelassen, so kommt man zwangsläufig zur Elementarzelle der  $\xi$ -Phase. Damit entsteht natürlich eine beträchtliche Abnahme des Achsenverhältnisses  $c/a$  beim Übergang von  $\delta$  nach  $\xi$ .

Andererseits steht  $\text{PtHg}_2$  hinsichtlich des Aufbaus sowohl dem  $C1$ - wie auch dem  $C16$ -Typ nahe, was kristallchemisch durchaus plausibel ist, da mehrere  $\text{TX}_2$ -Phasen (T = Platinmetall, X = B-Metall) in  $C16$ -ähnlichen Strukturen kristallisieren<sup>4</sup>. Das besonders einfache  $\text{PtHg}_2$ -Gitter stellt einen Übergangstyp zwischen der  $C1$ - und der  $C16$ -Struktur dar. Betrachtet man die Schichten der B- und T-Atome als

<sup>3</sup> H. Nowotny, A. Stempfl und H. Bittner, Mh. Chem. 82, 949 (1951). — H. Nowotny, E. Bauer und A. Stempfl, ibid. 82, 1086 (1951). — H. Nowotny, E. Bauer, A. Stempfl und H. Bittner, ibid. 83, 221 (1952). — H. Bittner und H. Nowotny, ibid. 83, 287 (1952).

<sup>4</sup> U. Rösler und K. Schubert, Z. Metallkunde 42, 395 (1951).

Tabelle I\*. Auswertung einer Pulveraufnahme mit Intensitätsrechnung für PtHg, Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{gef}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber}}$	Int. <sub>gef</sub>	Int. <sub>ber</sub>
001	—	40,5	—	0,0
110	—	67,2	—	0,0
$\beta$ (111)	87,5	87,6	ms	—
111	107,6	107,8	sst	20,9
$\beta$ (002) }	134,9	133,0 }	st	— }
200 }		134,4 }		
002	162,9	162,2	mst	2,7
201	170,0	175,0	ss	0,0
$\beta$ (220)	219,7	220,0	ss	—
112	—	229,4	—	0,0
$\beta$ (202)	241,7	242,2	s	—
220	269,9	268,8	mst	2,5
202	296,6	296,6	st	4,2
$\beta$ (311)	307,9	307,5	ms	—
221	—	309,4	—	0,0
310	—	336,0	—	0,0
$\beta$ (222)	352,2	352,2	ms	—
003	—	365,0	—	0,0
311	377,4	376,6	st	5,7
222 }	432,1	431,0 }	st	2,3 }
113 }		432,2 }		
312	—	498,2	—	0,0
203	—	499,4	—	0,0
$\beta$ (331) }	526,2	527,0	ss	—
$\beta$ (004) }				
400	540,1	537,6	ms	0,9
$\beta$ (420)	554,9	550,0	ss	—
$\beta$ (402) }	571,3	571,0	s	—
$\beta$ (313) }				
401	—	578,2	—	0,0
330	—	604,8	—	0,0
223	—	633,8	—	0,0
331 }	646,2	645,4 }	mst	1,5 }
004 }		648,8 }		
420	672,7	672,0	mst	1,6
$\beta$ (422)	680,0	680,0	s	—
402 }	701,0	699,8 }	st	1,6 }
313 }		701,0 }		
421	—	712,6	—	0,0
114	—	716,0	—	0,0
$\beta$ (511) }	748,5	746,0	ss	—
$\beta$ (224) }				

\* Abkürzungen für die Tabellen 1 bis 3 :

- |                     |                    |
|---------------------|--------------------|
| ss = sehr schwach,  | mst = mittelstark, |
| ms = mittelschwach, | st = stark,        |
| s = schwach,        | sst = sehr stark.  |
| m = mittel,         |                    |

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{gef}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber}}$	Int. <sub>gef</sub>	Int. <sub>ber</sub>
332	—	767,0	—	0,0
204	782,5	783,2	mst	1,9
422	834,6	834,2	st	4,3
510	—	873,6	—	0,0
403	—	902,6	—	0,0
511	915,0	914,2	st	6,2
224		917,6		3,1
333		968,6		4,9

Bauelemente, so findet man im  $C1$ -Typ (z. B.  $\text{PtSn}_2$ ) eine Folge:  $T B T B T \dots$ , wobei die B-Atome zweier aufeinanderfolgender Schichten übereinander liegen. Im  $C16$ -Typ befindet sich dagegen zwischen jeder B-Schicht eine Lage von T-Atomen. Außerdem sind die B-Atome zweier aufeinanderfolgender Schichten gegeneinander verdreht ( $B'$ ), so daß erst jede zweite Schicht mit der ursprünglichen identisch wird:  $T B T B' T B T B' T \dots$ . Zwei Übergangstypen sind somit zwischen  $C1$  und  $C16$  möglich. Einmal kann die Schichtfolge von  $C1$  mit den verschränkten Koordinationswürfeln des  $C16$ -Typs kombiniert sein:  $T B B' T B B' T \dots$ , was in  $\text{PtPb}_4$  realisiert ist<sup>4</sup>, zum anderen kann die Schichtfolge von  $C16$  erhalten bleiben, die Verschränkung der Koordinationswürfel aber wegfallen:  $T B T B T B T \dots$ .

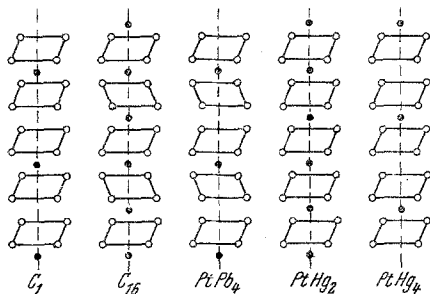


Abb. 2. Darstellung der mit den  $C1$ - bzw.  $C16$ -Strukturen verwandten Gitter. (Schema nach Rösler und Schubert.) T-Metall, o B-Metall.

Einmal kann die Schichtfolge von  $C1$  mit den verschränkten Koordinationswürfeln des  $C16$ -Typs kombiniert sein:  $T B B' T B B' T \dots$ , was in  $\text{PtPb}_4$  realisiert ist<sup>4</sup>, zum anderen kann die Schichtfolge von  $C16$  erhalten bleiben, die Verschränkung der Koordinationswürfel aber wegfallen:  $T B T B T B T \dots$ .

Eine solche Anordnung der Atome besitzt  $\text{PtHg}_2$  (Abb. 2).

Noch stärker kommt diese Über-

gangsstellung zum  $C1$ -Gitter zum Ausdruck, wenn man berücksichtigt, daß tetragonal verzerrte  $C1$ -Strukturen existieren, wie z. B. die metastabile Aushärtungsphase ( $\text{CuAl}_2$ ) im System Al—Cu.  $\text{PtHg}_2$  erfährt bei tiefen Temperaturen ( $200^\circ \text{C}$ ) gegenüber den ähnlich zusammengesetzten Verbindungen in den Systemen: Pd—Zn, Pd—Cd und Pt—Zn weder eine Umwandlung noch einen Zerfall. Ein homogener Bereich dieser Phase konnte nicht nachgewiesen werden.

Auf die  $\xi$ -Phase folgt das heterogene Gebiet:  $\xi + \beta$ . Der Kristallart  $\beta$  kann etwa die Formel  $\text{PtHg}_4$  zugeschrieben werden. Sie besitzt eine kubisch-raumzentrierte Struktur (Tabelle 3). Die Gitterkonstante beträgt  $a_w = 6,17_4 k X \cdot E$ . Demnach müssen in der Elementarzelle

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsrechnung für PtHg<sub>2</sub> Cu—K-Strahlung.

Index	10 <sup>3</sup> .sin <sup>2</sup> θ <sub>gef</sub>	10 <sup>3</sup> .sin <sup>2</sup> θ <sub>ber</sub>	Int. <sub>gef</sub>	Int. <sub>ber</sub>
β (100)	21,8	22,2	ss	—
100	27,2	27,0	m	11,4
110	54,5	54,0	ms	7,1
001	70,5	69,9	s	2,7
β (101)	79,9	79,6	ss	—
β (200)	88,9	88,1	s	—
101	97,6	96,9	ms	5,9
β <sub>k</sub> (111)	101,2	101,0	ms	—
200	108,7	108,0	st	23,4
111	123,8	123,9	sst	76,3
210	135,5	135,0	s	3,6
201 } β (220) }	178,6	177,9 } 178,0 }	s	2,6 }
211	206,1	204,9	s	3,6
220	217,5	216,0	m	8,7
300	241,0	243,0	ss	0,7
310	273,0	270,0	ss	1,3
β (311) } 002 }	279,3	275,8 } 279,6 }	ms	2,6 }
221	287,1	285,9	ss	1,2
102	306,2	306,6	ss	1,0
301 } β (202) }	314,2	312,9 } 316,0 }	s	0,9 }
112	333,1	333,6	ss	1,0
311	338,9	339,9	st	15,3
320	352,2	351,0	ss	0,7
202	387,5	387,6	m	6,1
β (401) } β (222) }	403,7	405,0	ss	—
212	414,9	414,6	s	1,2
321	423,5	420,9	s	1,2
400	433,9	432,0	ms	2,6
β (420)	442,5	441,5	ss	—
410	461,6	459,0	ss	0,7
330	—	486,0	—	0,2
222 } 401 }	496,5	495,6 } 501,9 }	m	4,4 }
302	523,6	522,6	ss	0,4
411	528,8	528,9	ss	0,9
420	541,0	540,0	m	4,1
312	548,8	549,9	ss	0,9
β (500) } 331 }	555,7	553,0 } 555,9 }	m	4,0 }
β (402)	576,5	579,0	ss	—
421	606,5	609,9	ss	0,9
003 } β (511) }	628,6	629,1 } 630,0 }	s	0,1 }
322 }		630,6 }		0,9 }

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{gef}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{\text{ber}}$	Int <sub>gef</sub>	Int <sub>ber</sub>
103	652,9	656,1	ss	0,4
$\beta$ (422)	668,5	667,0	ss	—
500	678,4	675,0	m	0,2
430		675,0		0,4
113		683,1		4,5
510	—	702,0	—	0,4
402	710,5	711,6	m	3,8
$\beta$ (313)	731,7	731,0	s	—
203	736,3	737,1	s	0,5
412		738,6		0,8
501	743,2	744,4	s	0,4
431				0,8
213	761,3	764,1	s	0,9
332		765,6		0,4
511	772,3	771,9	mst	8,5
520	—	783,0	—	0,5
$\beta$ (531)	804,4	806,0	ss	—
422	817,4	819,6	st	8,3
223	—	845,1	—	0,6
521	852,3	852,9	s	1,1
440	865,7	864,0	ms	2,7
303		872,1		0,6
313	895,1	899,1	st	12,7
530	—	918,0	—	0,9
441	—	933,9	—	0,9
502	952,0	954,6	s	1,0
432				1,9
600	970,1	972,0	ms	5,7
323	978,6	980,1	ss	2,9
531	$\sim$ 985	987,9	mst	32,0

2 Formelgewichte enthalten sein. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, stimmen die beobachteten und berechneten Intensitäten in befriedigender Weise überein, wenn man in der Raumgruppe  $O^5$  für die Pt-Atome die Punkt-lage  $2a$  annimmt und die Hg-Atome auf  $8c$  verteilt. Ein teilweiser statistischer Austausch der Pt-Atome mit Lückenplätzen  $\left(\frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right.$  und  $\left.0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$  in Richtung auf einen  $L2_1$ -Typ ( $AB_3$ ) ist auf Grund von Intensitätsberechnungen nicht möglich. Der neue Strukturtyp weist wiederum eine Verwandtschaft mit  $PtPb_4$  auf, wobei in diesem der B-Metallwürfel (siehe Abb. 2) gegenüber der Anordnung in  $PtHg_4$  verschränkt ist. Außerdem ist das T-Gitter nicht raumzentriert, sondern basiszentriert und daher im Grad der Symmetrie erniedrigt (tetragonal). Im Vergleich zur  $C1$ -Struktur besteht die

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsrechnung für PtHg<sub>4</sub>, Cu—K-Strahlung, mit Ni gefiltert.

Index	10 <sup>3</sup> .sin <sup>2</sup> θ <sub>gef</sub>	10 <sup>3</sup> .sin <sup>2</sup> θ <sub>ber</sub>	Int. <sub>gef</sub>	Int. <sub>ber</sub>
110	31,4	31,0	s	1,4
200	62,3	62,0	mst	3,0
211	94,0	93,0	s bis ss	0,5
220	123,8	124,0	sst	6,4
310	155,8	155,0	s bis ss	0,4
222	187,4	186,0	s	0,8
321	219,0	217,0	s bis ss	0,4
400	248,5	248,0	m	1,1
411	279,3	279,0	ss	0,14
330				0,07
420	311,1	310,0	m	1,1
332	342,2	341,0	ss	0,1
422	373,1	372,0	st bis mst	2,2
510	402,0	403,0	s	0,08
431				0,16
521	466,0	465,0	ss	0,1
440	497,4	496,0	m bis ms	0,75
530	527,0	527,0	s bis ss	0,05
433				0,05
600	559,2	558,0	m bis ms	0,12
442				0,48
611	590,3	589,0	s bis ss	0,05
532				0,10
620	621,0	620,0	mst	1,3
541	647,9	651,0	ss	0,1
622	682,4	682,0	ms	0,5
631	712,1	713,0	ss	0,1
444	743,9	744,0	ms	0,5
710	772,3	775,0	s	0,06
550				0,03
543	805,1	806,0	ms	0,12
640				0,6
721	836,5	837,0	s	0,12
633				0,06
552	866,3	868,0	sst	0,06
642				3,8
730	—	899,0	—	0,08
732	958,9	961,0	mst bis m	0,27
651				0,27

gleiche Anordnung für die B-Atome, doch bilden die T-Atome im C 1-Typ ein flächenzentriertes, im PtHg<sub>4</sub>-Typ aber ein raumzentriertes Gitter.

Wir vermuten, daß das von *R. Brill* und *W. Haag*<sup>5</sup> hergestellte

<sup>5</sup> *R. Brill* und *W. Haag*, Z. Elektrochem. **38**, 211 (1932); inzwischen hat sich diese Vermutung als richtig herausgestellt, vgl. *F. Lihl* und *H. Nowotny*, Z. Metallkunde, im Druck.



Ni-Amalgam mit etwa 8,8% Ni, entsprechend einer Formel  $\text{NiHg}_{3-4}$ , isotyp mit obiger Struktur ist. Die Autoren fanden eine kubisch-raumzentrierte Zelle mit  $a_w = 3,00_1 k X \cdot E$ , deren Gitterkonstante zu verdoppeln sein würde. Jedenfalls läßt sich das dort wiedergegebene Diagramm auf diese Weise bezüglich Lage und Intensitäten der Linien ohne Schwierigkeiten deuten. Ebenso dürfte die von *R. E. Rundle* und *A. S. Wilson*<sup>6</sup> angegebene Phase  $\text{UHg}_4$  mit  $\text{PtHg}_4$  isotyp sein.

Die Röntgenogramme, welche das Linienmuster der  $\beta$ -Phase enthalten, lassen keinerlei Änderung der Gitterkonstante feststellen, so daß auch für diese Verbindung nur ein ganz schmaler homogener Bereich anzunehmen ist.

An die  $\beta$ -Phase schließt bei den untersuchten Temperaturen das heterogene Gebiet:  $\beta + \text{Hg}$  (gesättigt an Pt) an. Bei Legierungen mit 85,90 und 95 At.-% Hg beobachtet man daher im Pulverdiagramm neben den Interferenzen von  $\beta$  die für Flüssigkeiten charakteristischen verwaschenen Reflexe.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Fa. Dr. *Th. Bauer*, Scheideanstalt Wien, für die Unterstützung dieser Arbeit zu danken.

<sup>6</sup> *R. E. Rundle* und *A. S. Wilson*, *Acta Crystallogr.* (London) **2**, 148 (1949).