

# Streuung von Röntgenstrahlen an Wasser und an wässrigen Salzlösungen

Autor(en): **Good, William**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **3 (1930)**

Heft III-IV

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-109803>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Streuung von Röntgenstrahlen an Wasser und an wässerigen Salzlösungen

von William Good.

(5. V. 30.)

### I. Einleitung und Übersicht der bestehenden Theorien.

Wird ein eine dünne Flüssigkeitsschicht durchdringendes schmales Bündel homogener Röntgenstrahlen auf einer photographischen Platte aufgefangen, so findet man bei genügend langer Beleuchtung einen Beugungsring, der den vom unabgelenkten Bündel erzeugten Flecken umgibt. Diese Beobachtung wurde schon von DEBYE und SCHERRER (Lit. 1) im Verlaufe ihrer

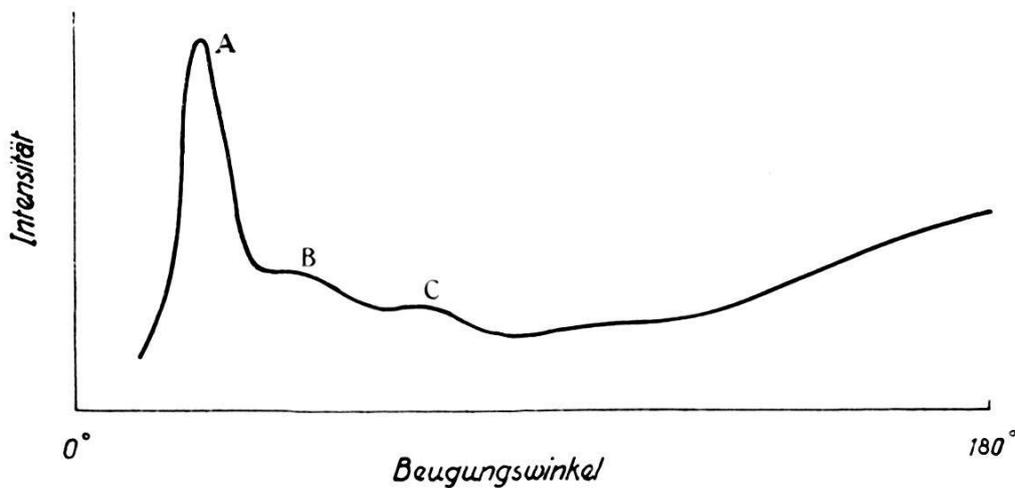


Fig. 1a

Untersuchungen über die Beugung von Röntgenstrahlen gemacht. Später kam HEWLETT (Lit. 2) an Hand von Untersuchungen mit der Ionisationsmethode zum selben Resultat, und im gleichen Jahre gelang es dann KEESOM und SMEDT (Lit. 3) mit der photographischen Methode bei einigen Flüssigkeiten einen zweiten Beugungsring, ausserhalb des ersten, nachzuweisen; in einigen wenigen Fällen ist sogar die Andeutung eines dritten Ringes vorhanden. Seither ist diese Erscheinung von verschiedenen Autoren (Lit. 4—11) eingehend studiert worden. Im allgemeinen

ergaben alle diese Beobachtungen, ausgeführt mit monochromatischem Röntgenlicht in der üblichen Debye-Scherrerschen Anordnung, den in Figur 1a dargestellten typischen Verlauf der Intensität als Funktion des Beugungswinkels. Bisweilen ist das Hauptmaximum (A) von einigen Nebenmaxima (B, C) begleitet. Von besonderer Bedeutung ist auch die geringe Intensität der gestreuten Strahlen bei kleinen Streuwinkeln.

Schon die ersten Untersuchungen zeigten die Proportionalität des Sinus des halben Beugungswinkels mit der Wellenlänge der Strahlung, was offensichtlich auf Interferenzerscheinung gedeutet werden muss. In Übereinstimmung mit unseren modernen Gesichtspunkten muss die Ursache dieser Interferenzerscheinung in einer mehr oder weniger regelmässigen Anordnung der Elektronen

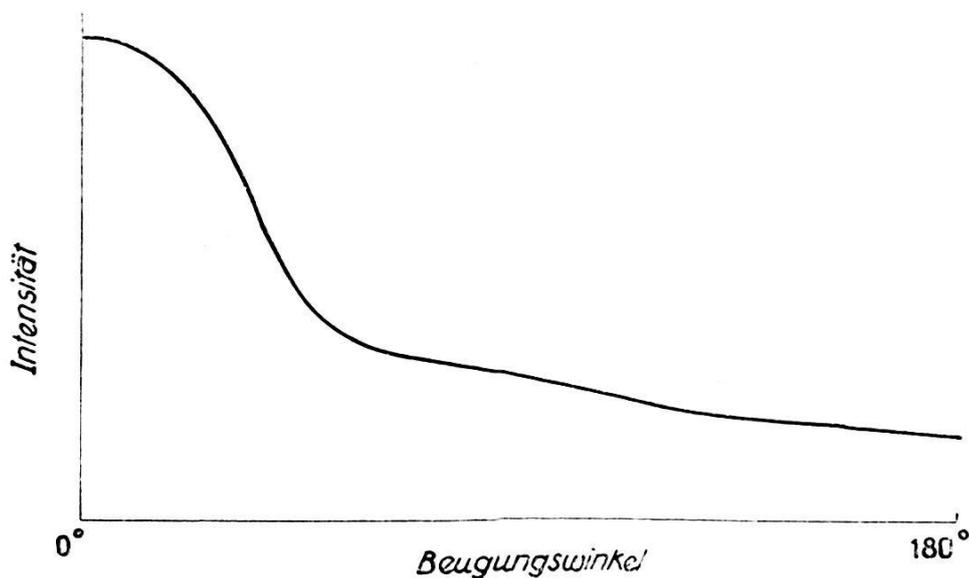


Fig. 2a.

in der Flüssigkeit liegen; für diese Anordnung sind drei Dinge massgebend:

1. Die Anordnung der Elektronen im Atom.
2. Die Anordnung der Atome im Molekül.
3. Die Anordnung der Moleküle gegeneinander.

1. Eine regelmässige Anordnung der Elektronen im Atom führt an sich schon zu einem Beugungseffekt, welcher in seiner Abhängigkeit vom Beugungswinkel mit dem Verlaufe der F-Kurven bei den Kristallen identisch ist. Diese F-Kurven haben die in Figur 2a dargestellte typische Form.

2. Die Wirkung einer bestimmten Anordnung von Atomen im Molekül wurde erstmals von EHRENFEST (Lit. 12) theoretisch erörtert und zwar für den Fall eines zweiatomigen Moleküls. Betrachtet man die beiden Atome dieses Moleküls als zwei streuende

Punkte im festen Abstände gegeneinander, so folgt nach EHRENFEST für die Abhängigkeit der Intensität  $I$  vom Winkel  $\Theta$

$$I(\Theta) = \text{konst} \left[ 1 + \frac{\sin(ksa)}{(ksa)} \right] (1 + \cos^2 \Theta), \quad (1)$$

wobei  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $s = 2 \sin \frac{\Theta}{2}$  und  $a$  den Abstand der beiden Atome bedeutet. Figur 3a stellt die durch Gleichung (1) geforderte Intensitätsverteilung dar. Dass diese mit der Erfahrung nicht übereinstimmt, zeigt sofort ein Vergleich mit Figur 1a. Zudem

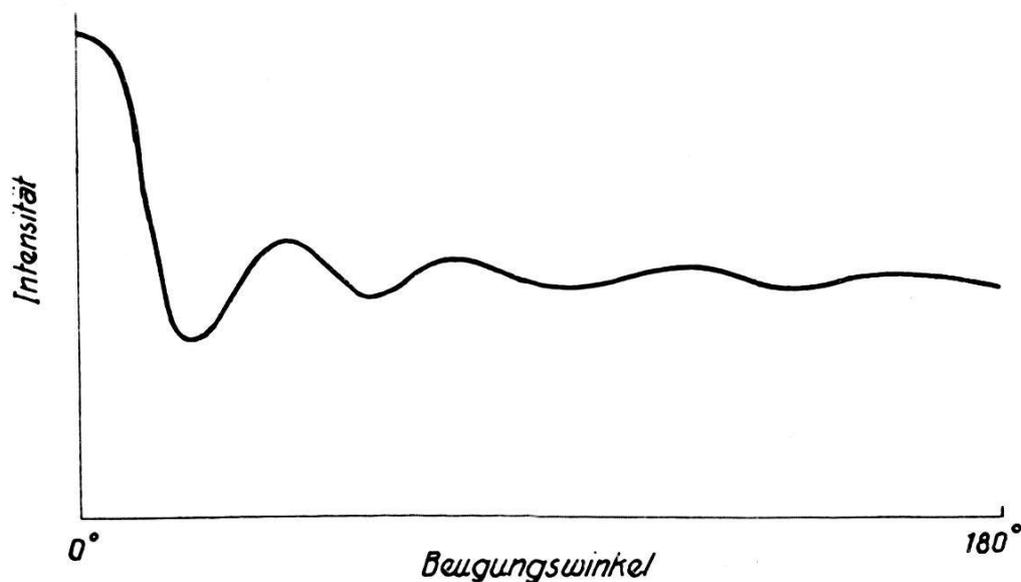


Fig. 3a.

wissen wir nach den Beobachtungen von KEESOM und SMEDT (loc. cit.), dass auch einatomige Flüssigkeiten Beugungsbilder ergeben, die sich nur wenig von jenen der anderen Flüssigkeiten unterscheiden.

3. Die oben gegebene Funktion (1) zeigt maximale Werte für  $ksa = 0,0; 7,72; 14,07$  usw. Demnach befindet sich das erste Maximum bei  $\Theta = 0^\circ$ , und die Lage des zweiten Maximums würde sich aus der Gleichung

$$\lambda = 2(0,812 a) \sin \frac{\Theta}{2} \quad (2)$$

sofort berechnen.

Die Gleichung (2), die die Lage des zweiten Maximums festlegt, ist schon von mehreren Forschern für den Fall von Flüssigkeiten angewandt worden. So hat KEESOM als erster gefunden, dass sich der Beugungswinkel des Ringes von grösster Intensität — bei vielen Flüssigkeiten tritt scheinbar nur ein einziger Ring-

auf — aus dem mittleren Abstand  $a$  zweier benachbarter Moleküle genau mit der oben gegebenen Formel berechnen lässt. Den Abstand  $a$  ermittelte er aus dem Molvolumen unter der Annahme einer dichtesten Kugelpackung:

$$a = 1,33 \sqrt{\frac{M}{d}}$$

$M$  = Molekulargewicht;  $d$  = Dichte.

Später haben dann SOGANI (Lit. 8) und etwas ausführlicher KATZ (Lit. 9) zeigen können, dass die Keesomsche Beziehung (2) nur für jene Flüssigkeiten zutrifft, bei welchen das Flüssigkeitsmolekül der Kugelsymmetrie nahekammt. Als Beispiele für solche Flüssigkeiten gelten Quecksilber, flüssiges Argon, Wasser und Flüssigkeiten mit ringförmig gebauten Molekülen. Für Substanzen, deren Moleküle nach ihrem chemischen Aufbau nicht mehr als kugelförmig angesehen werden können, treten zwischen den aus den Gleichungen (2) und (3) hergeleiteten Werten von  $a$  Differenzen auf, die ausserhalb der Messgenauigkeit liegen. Ist die Abweichung der Moleküle von der Kugelform sehr gross, so kann überhaupt nicht mehr von einer Übereinstimmung der Werte von  $a$  gesprochen werden.

Der Haupteinwand gegen die Keesomsche Auffassung liegt vor allem in der Vorstellung von voneinander *unabhängigen* Paaren von Streuzentren. Weiter muss aber auch erwähnt werden, dass die scheinbare Übereinstimmung bei den oben erwähnten Flüssigkeiten nur so erreicht wird, dass von dem bei  $\Theta = 0^\circ$  auftretenden viel grösseren Beugungsmaximum ohne jede Erörterung schlechthin nicht Notiz genommen wird. Der vorhin gegebenen Deutung der Gleichung (2) darf deshalb nicht zu viel Gewicht gegeben werden. Wir werden im Verlaufe der Diskussion der vorliegenden Arbeit wiederum darauf zurückkommen.

Offenbar muss die Behandlung des Problems dahin erweitert werden, dass wir jetzt nicht mehr zwei Moleküle ins Auge fassen, sondern nun das Zusammenwirken von mehr als zwei Molekülen studieren.

RAMAN und RAMANATHAN (Lit. 13) konnten zeigen, dass eine Erklärung für die Streuung von Röntgenstrahlen bei kleinen Winkeln auf Grund der von SMOLUCHOWSKI und EINSTEIN entwickelten statistisch-thermodynamischen Theorie der Lichtstreuung gegeben werden kann. Der Kern dieser Theorie liegt in der Vorstellung lokaler thermischer Dichteschwankungen, die einem bestimmten Wahrscheinlichkeitsgesetz (zeitlich und räumlich) gehorchen und durch ihre Existenz eine Streuung der Strahlung verur-

sachen. Für Benzol zum Beispiel wäre bei einer Wellenlänge von  $0,71 \text{ \AA}$  und einem Streuwinkel  $\Theta = 10'$  die Dicke einer einem Wegunterschied von  $\lambda$  entsprechenden Flüssigkeitsschicht  $239 \text{ \AA}$ ; es zeigt sich daher, dass die gefundene Schichtdicke genügend viele Moleküle enthält, dass eine statistische Behandlung zulässig ist. Wir kommen damit zur selben Darstellung der Streuung, wie sie in der gewöhnlichen Optik üblich ist. So wird, wie in der Optik, die Streuung an einer Flüssigkeit bedeutend geringer sein als an einem Gas bei gleicher Zahl von Molekülen, weil bekanntermassen die Kompressibilität einer Flüssigkeit, verglichen mit jener eines Gases, sehr klein ist. Zurückkommend auf unser oben angeführtes Beispiel liesse sich leicht zeigen, dass die Intensität der Streuung an flüssigem Benzol ungefähr ein Vierzigstel von jener des Benzoldampfes ausmacht. In der weiteren theoretischen Erörterung gelang es RAMAN und RAMANATHAN zu zeigen, dass mit zunehmendem Streuwinkel die Intensität der Streuung bis zu einem Maximum zunimmt. Die Lage dieses Maximums liegt bei einem Winkel  $\Theta$ , der der Gleichung

$$\lambda = 2 \lambda_0 \sin \frac{\Theta}{2}$$

genügt, worin  $\lambda_0$  den mittleren Abstand benachbarter Moleküle bedeutet.

Der vollständige Ausdruck für die Intensität der Streuung lautet nach RAMAN und RAMANATHAN

$$I = \text{konst} \left\{ \exp \left[ \frac{1}{16} \cdot \frac{N}{R T \beta} \cdot \lambda_0^3 \left( 1 - \frac{\lambda_1^3}{\lambda_0^3} \right)^2 \right] \right\} \quad (4)$$

darin bedeuten  $N$  die Anzahl Moleküle pro  $1 \text{ cm}^3$ ,  $R$  die Gaskonstante,  $\beta$  die isotherme Kompressibilität,  $\lambda_0$  den mittleren Abstand der Moleküle und  $\lambda_1$  eine Grösse, die durch die Gleichung  $\lambda = 2 \lambda_1 \sin \frac{\Theta}{2}$  bestimmt ist. So lange man vom Bestehen weiterer Streumaxima absieht, ist der durch (4) vorgezeichnete Verlauf für die Intensitätsverteilung den bei den Flüssigkeiten experimentell gefundenen Verläufen sehr ähnlich und erhält dadurch eine gewisse Bedeutung. Das Auftreten weiterer Maxima bei bestimmten Flüssigkeiten suchten die Autoren darauf zurückzuführen, dass gewisse Eigenschaften der Röntgenbilder, aufgenommen im festen Zustande nach dem Debye-Scherrerschen Verfahren, „survive and find their counterpart in the liquid pattern, though diffused and modified by the expansion or contraction which takes place on melting“.

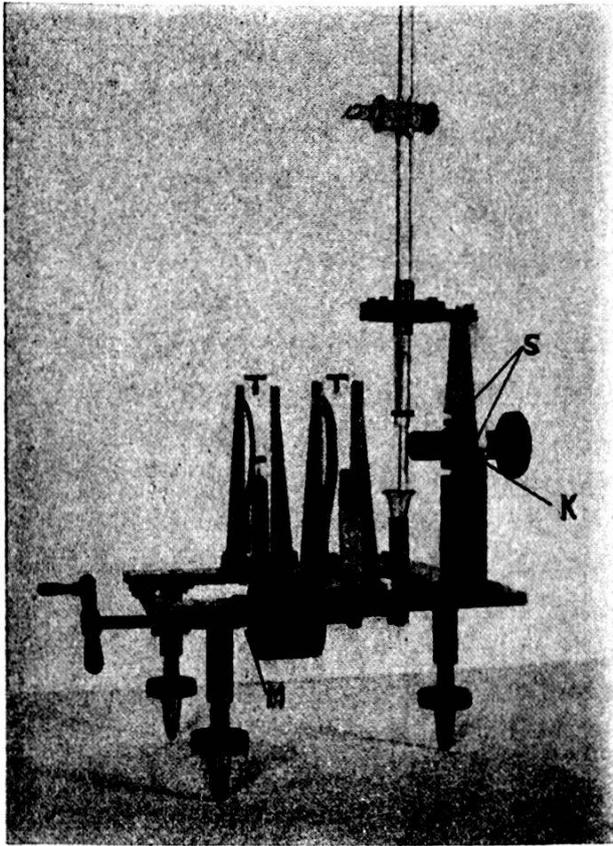


Fig. 1.

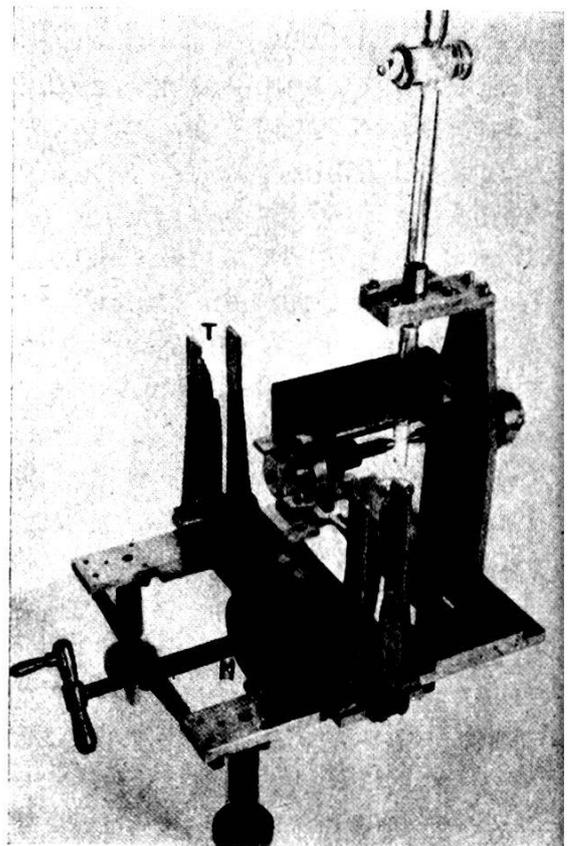


Fig. 2.

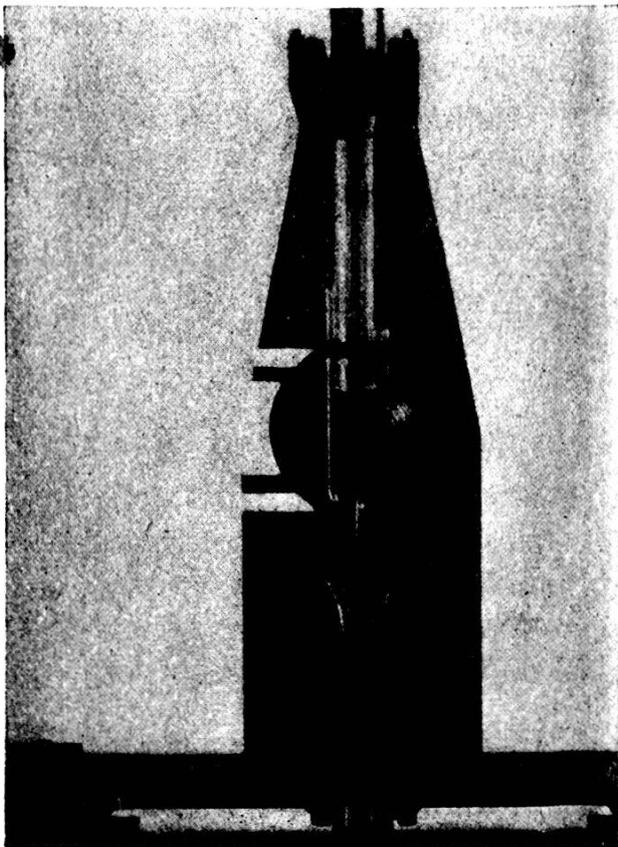


Fig. 3.

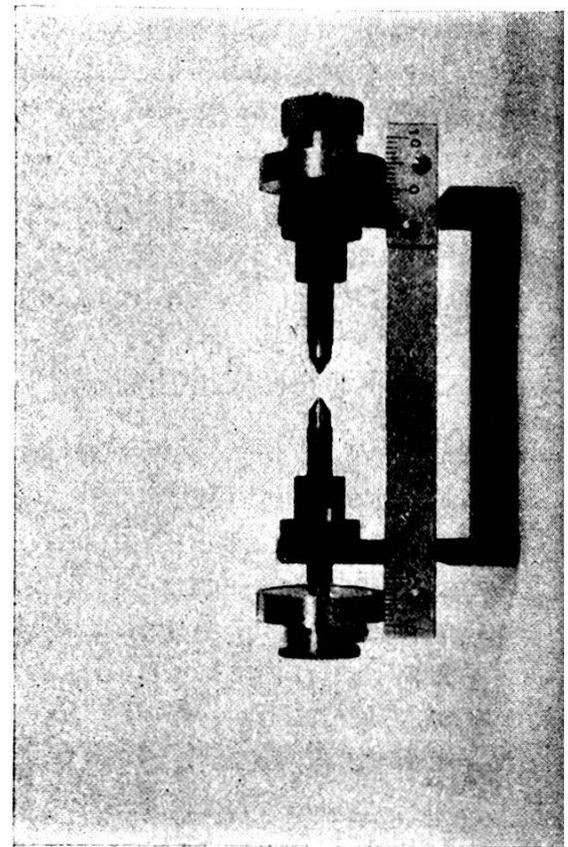


Fig. 4.

Trotzdem die von RAMAN und RAMANATHAN gegebene Theorie, wenigstens solange nicht das Auftreten weiterer Maxima in Betracht gezogen wird, die Streuung zu erklären vermag, ist doch daran festzuhalten, dass die Anwendung der für ein Kontinuum entwickelten Wahrscheinlichkeitsbeziehungen auf diskrete Teilchen, deren gegenseitige Abstände von der Grössenordnung der Dicke der Flüssigkeitsschicht (für grosses  $\Theta$ ) sind, unzulässig ist.

Wäre es experimentell möglich, die Streuung an verdünnten Gasen hinreichend genau zu studieren, so könnte man in Erfahrung bringen, wie weit die Beugung vom einzelnen Molekül als Ganzes, und wie weit von den einzelnen Atomen, die das Molekül auf-

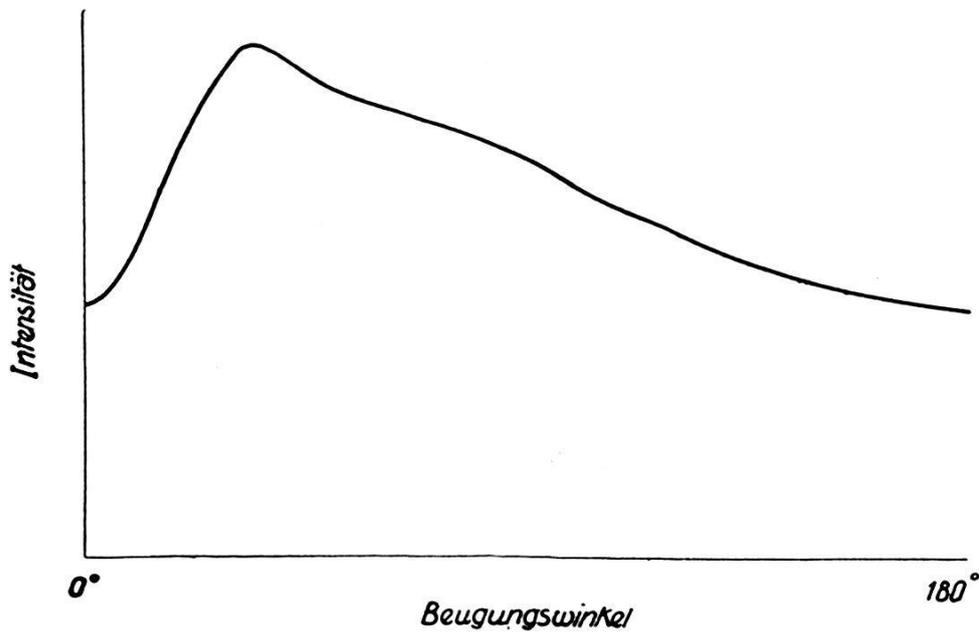


Fig. 4a.

bauen, erfolgt. Auf diese Weise wäre es dann möglich, durch Untersuchung der Streuung in ihrer Abhängigkeit von der Dichte den intermolekularen Effekt herauszuschälen. Diese Methode wurde erstmals von DEBYE (Lit. 14) in Erwägung gezogen. Ausgehend von Molekülen, die als voneinander unabhängige, starre Kugeln betrachtet werden, fand er die folgende Streufunktion:

$$I = \text{konst } \psi^2 \left[ 1 - \frac{\Omega}{V} \Phi (2 k s a) \right] \quad (5)$$

worin  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $s = 2 \sin \frac{\Theta}{2}$  und  $a =$  Kugelradius bedeutet und  $\Phi(u)$  eine Funktion, die durch die Gleichung

$$\Phi(u) = \frac{3}{u^3} [\sin u - u \cos u]$$

gegeben ist. Der Quotient  $\frac{\Omega}{V}$  stellt das Verhältnis des Gesamtvolumens der Wirkungssphären aller Moleküle zum Gesamtvolumen des Gases dar, wobei der Wirkungsradius gleich  $2\alpha$  genommen wird. Im weiteren bedeutet  $\psi$  den Streufaktor, welcher im Fall eines einfachen Resonators bei unpolarisiertem Licht proportional dem Ausdruck  $\sqrt{1 \mp \cos^2 \Theta}$  ist.

Für den besonderen Fall, wo  $\lambda = 0,7 \text{ \AA}$ ,  $2a = 2,1 \text{ \AA}$  und  $\frac{\Omega}{V} = \frac{1}{2}$ , nimmt die Streufunktion den in Figur 4a dargestellten Verlauf an. Dieser Kurve sind aber jene Interferenzen, welche von den das Molekül aufbauenden, einzelnen Atomen herrühren, noch überlagert. Weil der intermolekulare Effekt eine Funktion der Dichte ist, so muss man durch Untersuchungen der Streuung

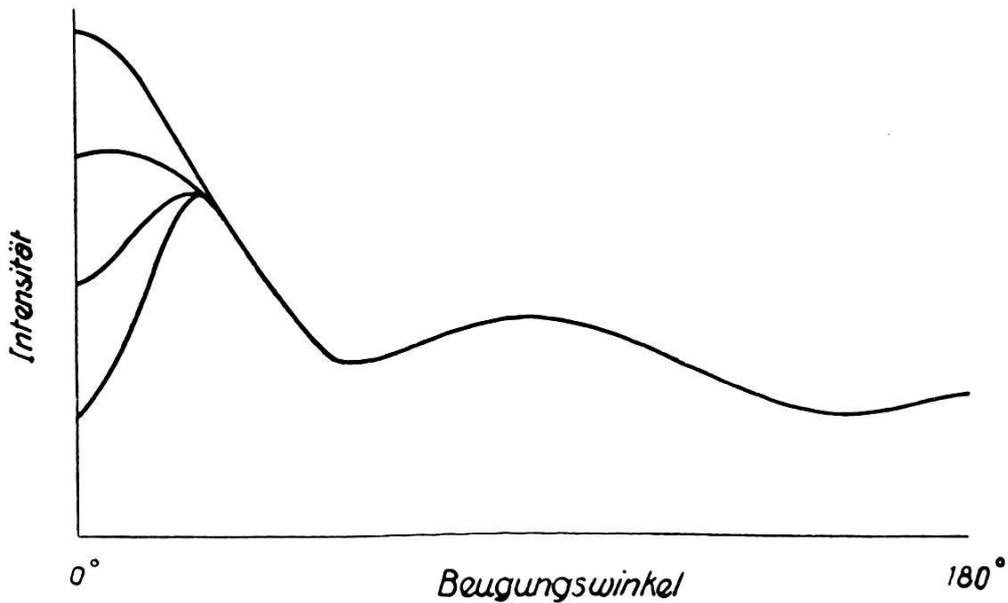


Fig. 5a.

bei verschiedenen aber kleinen Gasdrucken zu einer Reihe von Messresultaten gelangen, von welchen jedes die Summe des dichteunabhängigen oder also konstanten „innermolekularen“ Effektes und des dichteabhängigen „äusseren“ molekularen Effektes darstellt. Extrapoliert man nun auf Dichte Null, so erhält man den Effekt für die Atome allein. So verschwindet zum Beispiel für ein zweiatomiges Molekül bei einer Abnahme der Dichte bis zur Dichte Null das erste dem „äusseren“ Effekt entsprechende Maximum der Intensitätskurve nach und nach, während das zweite Maximum, das dem „inneren“ Effekt zukommt, unverändert bleibt. Diese Verhältnisse sind in Figur 5a für verschiedene Werte von  $\frac{\Omega}{V}$  veranschaulicht, und zwar sind als abgrenzende Werte

genommen worden  $\frac{\Omega}{V} = 0$ , was schlechthin einem idealen Gas entspricht, und  $\frac{\Omega}{V} = \frac{3}{4}$ , was ungefähr einer tatsächlichen Flüssigkeit zukommt.

Obwohl die Methode für Flüssigkeiten nur eine sehr grobe Näherung bedeutet, gibt sie doch wenigstens eine vernünftige Vorstellung von der Wirkung wachsender Dichte auf den Streuvorgang. Eine vollständige Anordnung der Moleküle besteht allerdings in Wirklichkeit nie. Denkt man sich aber vielleicht die Moleküle einer Flüssigkeit im zeitlichen Mittel in zwei Klassen getrennt, nämlich in eine erste Klasse von Molekülen, die mehr oder weniger regelmässig geordnet sind, und eine zweite Klasse von Molekülen, deren Anordnung als vollkommen regellos betrachtet werden kann, so wird für eine Bestimmung des Beitrages der regellos verteilten Moleküle der von DEBYE vorgeschlagene Weg am ehesten Erfolg zeigen.

Um die gegenseitige Anordnung der Moleküle zu berücksichtigen, haben ZERNIKE und PRINS eine Verteilungsfunktion eingeführt, mit welcher es dann möglich wird, die Phasenbeziehungen zwischen den Streuwellen benachbarter Moleküle in Rechnung zu bringen und so den Intensitätsverlauf des Beugungsbildes als Funktion des Streuwinkels zu bestimmen, oder auch im umgekehrten Sinne aus dem experimentell bestimmten Verlaufe der Intensität die Verteilungsfunktion zu ermitteln. Die beiden Verfasser gelangen dabei zu folgender Darstellung der Streuung:

$$2\pi^2 r g_0(r) = \int_0^\infty ds \cdot s \cdot i(s) \sin(sr) . \quad (6)$$

Es bedeutet darin,  $r$  den Abstand eines Punktes von einem beliebig gewählten Molekül,  $g_0(r)$  die Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion der übrigen Moleküle um das gewählte Molekül und  $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}$ ; ferner ist die Funktion  $i(s)$  durch die Gleichung

$$i(s) = \frac{I(\Theta) - \frac{1}{2} NA^2}{\frac{1}{2} NA^2}$$

definiert, wobei  $N$  die Anzahl der betrachteten Moleküle,  $A$  die Streuamplitude jedes dieser Moleküle und schliesslich  $I(\Theta)$  die bei einem Winkel  $\Theta$  auftretende wirkliche Streuintensität darstellt. Zuerst wird die Verteilung der Moleküle auf einer Geraden betrachtet und die Beziehungen für die freie Weglänge in der kinetischen Gastheorie auf die von Molekülen unbesetzten Teil-

stücke der Geraden angewandt. Ausgehend von diesem linearen Gitter finden die beiden Verfasser schliesslich einen Ausdruck für  $I(\Theta)$ . Da die räumliche Verteilungsfunktion  $g(r)$  nicht bekannt ist, wird die für den Fall des eindimensionalen Problem es ermittelte Form der Gleichung (6) schlechthin auf den drei-dimensionalen Fall übernommen. Auf diese Weise gelingt es den Autoren zu zeigen, dass bei sehr kleinen Beugungswinkeln oder bei grossen Wellenlängen die Streuintensitäten einer Flüssigkeit und eines Gases bei gleicher Anzahl von Molekülen sich wie ihre Kompressibilitäten verhalten. Gerade darin stimmt nun die von ZERNIKE und PRINS hervorgebrachte Theorie mit den Folgerungen aus der Raman und Ramanathanschen Theorie überein. Wie die Behandlung des Problems als ein rein dimensionales zeigt, bei welcher die Verteilung der molekülfreien Strecken streng durch die oben gegebene Funktion geschieht, nähert sich bei grossen Winkeln  $\Theta$  die Intensität dem Werte  $\frac{1}{2} NA^2$ , also demselben Werte, den wir bei der Berechnung von vollständig voneinander unabhängigen, molekularen Streuzentren erhalten. Bei kleinen Beugungswinkeln dagegen nähert sich die Intensität dem Werte  $\frac{1}{2} \cdot \frac{NA^2 l^2}{(l+a)^2}$  ( $l$  = mittlerer Zwischenraum der Moleküle,  $a$  = Moleküldurchmesser). Es zeigt sich also, dass bei kleinen Winkeln die Intensität bei relativ kleinem Spielraum gering wird.

Auf Grund dieser Theorie versuchte PRINS (Lit. 16) unter vereinfachenden Voraussetzungen für die Bestimmung der  $g$ -Funktion das Beugungsbild für flüssiges Quecksilber zu berechnen und erhielt auch, hinsichtlich der Lage der Beugungsmaxima, gute Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Resultat.

Das Wesentliche der Theorie liegt vor allem darin, dass sie uns eine Methode verschafft, um gegebenenfalls die Verteilungsfunktion zu bestimmen. Das Verfahren scheint allerdings nicht besonders handlich zu sein, abgesehen vom Nachteil der eindimensionalen Behandlung des Problems. Dann wird auch die stillschweigend vorausgesetzte Annahme einer in  $r$  symmetrischen Verteilungsfunktion  $g(r)$  im allgemeinen nicht der Wirklichkeit entsprechen.

STEWART und seine Mitarbeiter haben in einer Reihe von Mitteilungen (Lit. 11) die Ansicht vertreten, dass jede Flüssigkeit aus einer sehr grossen Zahl kleinerer Molekülgruppen besteht, die trotz ihres kristallinen Charakters weder vollkommen in ihrer Gestalt noch dauerhaft sind; diese Erscheinung wird als „Kybotaxis“ bezeichnet. Die durch ein solches Gebilde hervorgerufene Beugung von Röntgenstrahlen kann weder die Eigenschaften der Beugungsbilder von Kristallpulvern noch diejenigen vollkommen

ungeordneter Moleküle, wie sie die Raman und Ramanathansche Theorie oder die Debyesche Theorie in ihrem ersten Teil verlangt, zeigen. Allerdings werden wir annehmen können, dass die für ein Kristallpulver charakteristischen Bilder wenigstens eine erste Näherung für unser Gebilde darstellen. Dann muss aber das Braggsche Gesetz für die Beugungsmaxima Gültigkeit besitzen. In dieser Weise gelangt STEWART zu einer einfachen Erklärung der geringen Intensitäten bei sehr kleinen Winkeln  $\theta$ , der experimentell gefundenen, charakteristischen Breite der einzelnen Beugungsmaxima und auch der bei grösseren Winkeln auftretenden, raschen Abnahme der Intensität der Maxima mit zunehmendem Winkel.

Die Auffassung von kristallartigen Molekülgruppierungen innerhalb einer Flüssigkeit stützt sich auf eine grosse Anzahl von Untersuchungen, ausgeführt an den verschiedenen Gliedern ganzer, homologener Reihen von Alkoholen, gesättigten Fettsäuren und Paraffinen. Dabei zeigen die Glieder der beiden erstgenannten Reihen zwei amorphe Ringe, während die Glieder der letzten Reihe nur einen Ring aufweisen. Berechnet man nach dem Braggschen Gesetz die den beiden Ringen zugehörigen Abstände der Streuzentren, so findet man, dass der eine der beiden gefundenen Werte nahezu für alle Glieder einer Reihe konstant ist, während der andere der beiden Werte mit der Länge der Kohlenstoffkette zunimmt. So lag es nahe, die gefundenen Abstände mit der Länge und Breite des von den einzelnen Molekülen beanspruchten Raumes zu identifizieren; dafür scheint auch unter anderem die gute Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den an den festen Stoffen ermittelten Gitterkonstanten zu sprechen. Dass im besonderen die Paraffine nur einen Interferenzring aufweisen, kann zusammenhängen mit dem Fehlen einer polaren Endgruppe am Schlusse der Kette, wodurch es den Ketten ermöglicht wird, beliebige seitliche Verschiebungen auszuführen.

Beim gegenwärtigen Stande der Untersuchungen ist es immer noch unmöglich mit Bestimmtheit zu sagen, welche der vorgelegten Theorien über die Streuung von Röntgenstrahlen an Flüssigkeiten die richtige ist. Wir dürfen in Anbetracht der komplizierten Vorgänge in Flüssigkeiten nicht übersehen, dass jede bisherige Theorie bestenfalls immer nur eine Näherung an den tatsächlichen Verlauf des Streuprozesses bedeutet. Dann aber macht sich auch der Mangel an quantitativen Messungen, die den genauen Verlauf der Intensität in seiner Abhängigkeit vom Streuwinkel festlegen, für eine Entscheidung besonders nachteilig bemerkbar.

Bis heute liegen hauptsächlich nur quantitative Messungen vor, von HEWLETT (Lit. 2), WYCKOFF (Lit. 4) und STEWART (Lit. 11) mit seinen Mitarbeitern. Von diesen aufgezählten Beobachtern scheint aber meines Wissens HEWLETT der einzige zu sein, der in der Auswertung seiner Ergebnisse die im streuenden Medium auftretende Absorption der primären und der gestreuten Strahlen in Rechnung gezogen hat. Wie wir aber später sehen werden, ist *diese Korrektur für die Bestimmung des wahren Beugungsbildes im allgemeinen unumgänglich* und deshalb für die Erforschung der Natur des flüssigen Aggregatzustandes von Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit, die sich hauptsächlich mit Untersuchungen an Wasser und Salzlösungen befasst, soll einen weiteren Beitrag darstellen zur quantitativen Erforschung der Streuung an Flüssigkeiten, auch in der Hoffnung, dass durch die Erörterung der Ergebnisse weitere Einsicht in die Struktur des flüssigen Zustandes gewonnen wird.

## II. Bisherige Untersuchungen an Wasser und Salzlösungen.

Es wird vernünftig sein, noch eine kurze Übersicht zu geben von den bis heute vorliegenden Messungen an Wasser und Salzlösungen. Für eine quantitative Betrachtung kommen allerdings nur die Intensitätsmessungen von WYCKOFF (loc. cit.), ausgeführt an reinem Wasser und wässriger Kaliumchlorid-Lösung, in Frage. Immerhin sind seiner eigenen Aussage nach die Messungen nur bedingt genau; er findet auch keinen Unterschied zwischen der Streukurve, aufgenommen an Wasser und jener an einer wässrigen KCl-Lösung.

KEESOM und SMEDT (loc. cit.) fanden bei ihren Untersuchungen der Streuung an Wasser drei Beugungsringe, deren Intensitäten aber nicht genauer bestimmt wurden.

PRINS und KRISHNAMURTI (loc. cit.) untersuchten Wasser und Salzlösungen, haben aber den durch die Beugungsbilder vorgezeichneten Intensitätsverlauf nur näherungsweise abgeschätzt. Im besonderen hat PRINS (Lit. 16) bei schweren Ionen beträchtliche Abweichungen der Beugungsbilder von jenen des Wassers gefunden.

Anschliessend muss aber gesagt werden, dass sowohl für Wasser, wie auch für alle anderen untersuchten Flüssigkeiten schon in der Zahl der nach der Debye-Scherrerschen Methode gefundenen Beugungsringe keine Übereinstimmung besteht; es ist sogar von verschiedener Seite behauptet worden, dass die von einigen Verfassern beobachteten Ringe in Wirklichkeit nur einen einzigen Ring darstellen, dessen Schärfe von innen nach aussen

abnimmt. Die gefundenen experimentellen Unstimmigkeiten haben voraussichtlich ihre Ursache nicht nur in den verwendeten unterschiedlichen Versuchsanordnungen, sondern, wie schon erwähnt, auch in der Vernachlässigung der in der untersuchten Flüssigkeit auftretenden Absorption primärer und sekundärer Strahlung. So wird z. B. bei Vernachlässigung der Absorption das Beugungsbild ein und derselben Flüssigkeit je nach der Gestalt der vom Strahl getroffenen Flüssigkeitsmenge verschieden ausfallen.

### III. Die Apparatur.

Die in dieser Arbeit vorgelegten Messungen sind auf photographischem Wege gemacht worden. Ein paralleles Bündel von Röntgenstrahlen fällt auf die zu untersuchende Flüssigkeit, und ein in kleinem Abstand hinter der Flüssigkeit aufgestellter photographischer Film wird zum Nachweis der Streuung verwendet.

Es schien von Anfang an ratsam, ohne Flüssigkeitsbehälter zu arbeiten. Die einzigen bis heute vorliegenden derartigen Untersuchungen sind jene von DEBYE und SCHERRER (*loc. cit.*), bei welchen die Flüssigkeit aus einer kurzen Glaskapillare ins Freie tritt und dort vom Röntgenlicht getroffen wird, so dass der Flüssigkeitsstrahl an der beleuchteten Stelle einen runden Querschnitt aufweist. Es zeigt sich aber bald, dass die Verwendung eines zylinderförmigen Flüssigkeitsstrahles in der nachherigen Auswertung der photographischen Aufnahmen zu grossen Schwierigkeiten führt (HEWLETT, *loc. cit.*). Um bei der Auswertung der Filme diese Schwierigkeiten zu umgehen und dabei auch keine allfälligen unerlaubten Näherungen einzuführen, schien es angebracht, an Stelle eines runden Flüssigkeitsstrahles eine Flüssigkeitsschicht zu verwenden.

Zur Erreichung einer gleichmassigen, im beleuchteten Gebiet überall gleich dicken Flüssigkeitsschicht wurde nach einigen anfänglichen vergeblichen Versuchen die folgende einfache Anordnung gewählt. Ein zu einem U-förmigen Rahmen gebogenes Glasröhrchen (Figur 6 und 3) von 1,5 mm äusserem Durchmesser und 10 cm Länge wird mit einem kleinen Gummiband an der zum Flüssigkeitsbehälter führenden Glasröhre (äusserer Durchmesser 7 mm) befestigt. Lässt man die Flüssigkeit durch die Röhre hinunterfliessen, so erhält man auf diese Weise eine den Rahmen überspannende Flüssigkeitshaut. Die Dicke dieser Haut war, abgesehen von den Randgebieten, praktisch überall gleich gross und konnte durch Regulierung der Abflussgeschwindigkeit der Flüssigkeit mittels eines an der Zuführungsröhre angebrachten

Hahnes bis zu einem gewissen Grad verändert werden. Gewöhnlich wurde mit einer Flüssigkeitsschicht von ungefähr 0,4 mm gearbeitet. Um ein ruhiges Abfließen der Flüssigkeit zu erreichen, wurde ein hakenförmiges Glasstäbchen unten an den Rahmen

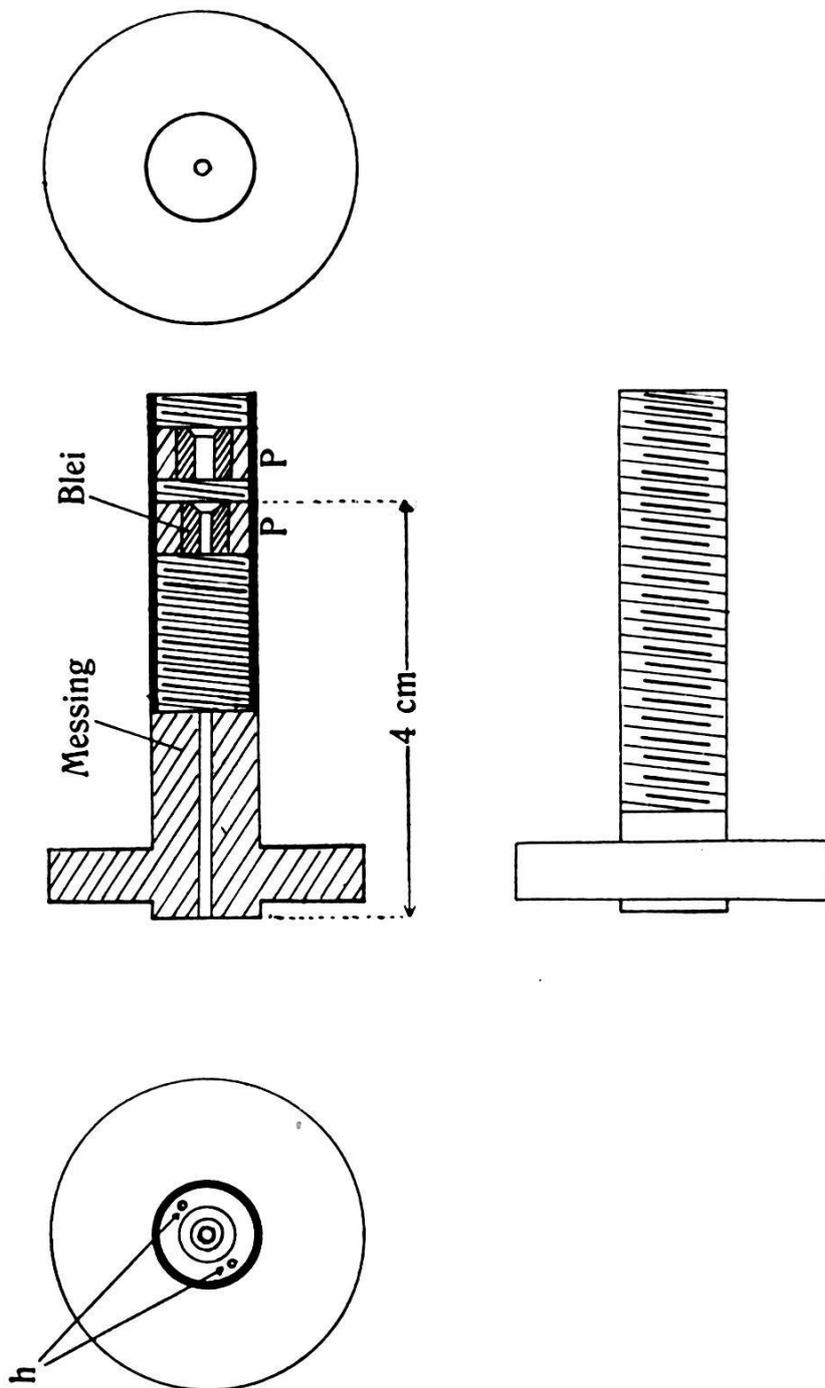


Fig. 5.

gehängt; das Ende des Glasstäbchens ragt in die trichterförmige Öffnung der Abflussröhre hinein.

Die Konstruktion der Kamera ist aus Figur 1, 2, 3 und 4 ersichtlich. Unmittelbar vor dem U-förmigen Rahmen befindet sich das Ende der in Figur 5 abgebildeten Blende. Der Durch-

messer der Blende beträgt 1 mm. Das Blendenstück  $P$  wird so weit aufgeschraubt, bis die wirksame Blendenlänge 4 cm beträgt. Auf diese Weise gelingt es, ein Strahlenbündel von sehr kleiner

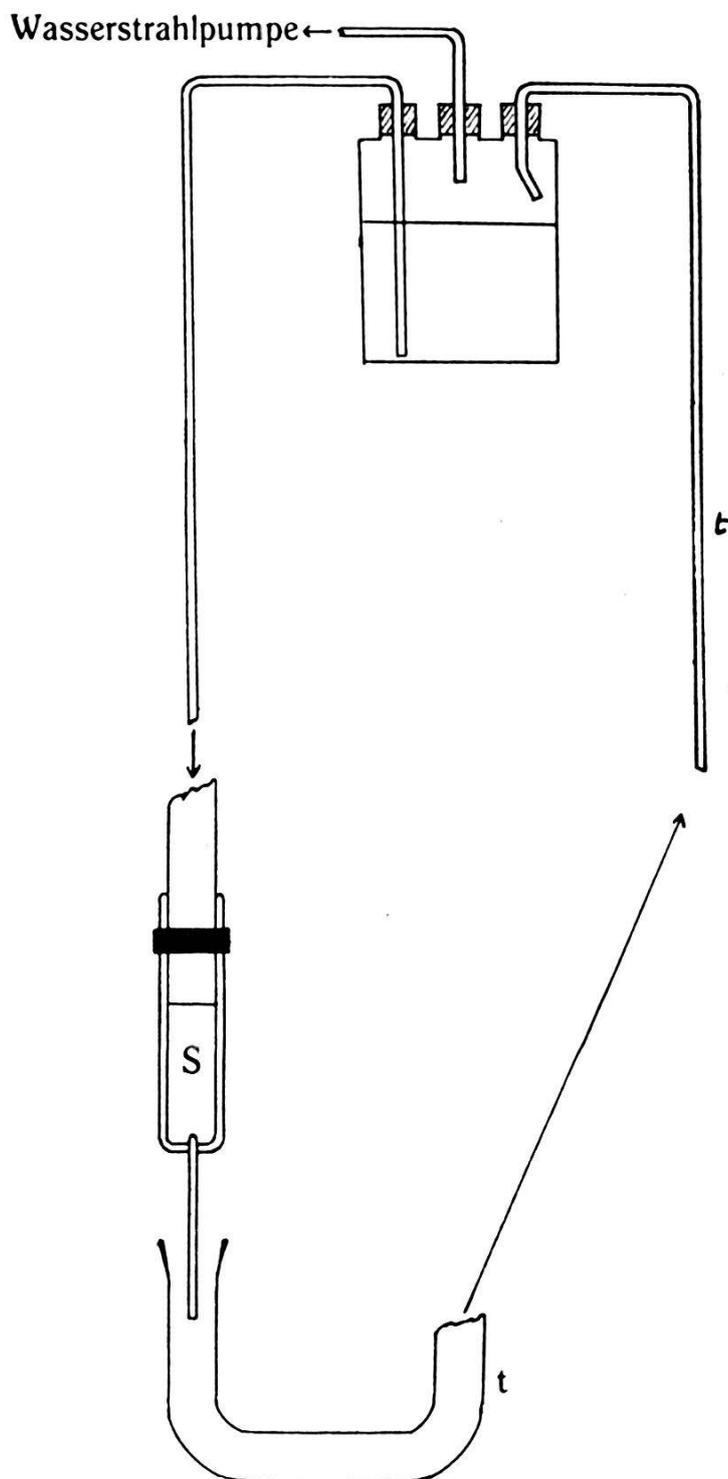


Fig. 6.

Divergenz zu formen, so dass die Strahlen als parallel angesehen werden können. Der Abstand der Zusatzblende  $P'$  (2 mm Lichtweite) vom Blendenstück  $P$  wurde so gewählt, dass alle von  $P$

reflektierten oder gestreuten Strahlen möglichst vollständig ausgeblendet wurden, ohne selber zu solchen Strahlen weiter Veranlassung zu geben. Die Blende lässt sich ihrerseits in eine Hülse einschrauben und diese kann von der Seite her in die an der Kamera angebrachten Gleitbahnen *s* eingesetzt werden. Auf diese Weise gelingt es, ohne an der Apparatur irgendwelche Veränderungen vorzunehmen, die Blende mitsamt der Hülse zu entfernen und durch eine zur Messung der Dicke der Flüssigkeitsschicht hergestellte Mikrometervorrichtung (Figur 4) zu ersetzen. So ist es möglich, die Messung der Dicke der Flüssigkeitsschicht gerade an der Stelle auszuführen, wo die Röntgenstrahlen auf die Schicht trafen (Figur 2 zeigt das in die Kamera eingesetzte Mikrometer).

Bequemlichkeitshalber sind Zufluss- und Abflussrohr um etwa 1,5 cm in Richtung des Röntgenstrahlenbündels verschiebbar.

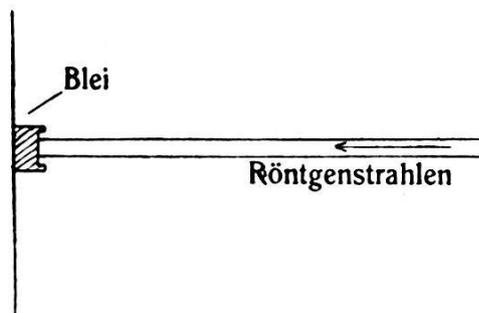


Fig. 7.

Die Messung der Schichtdicke geschieht auf folgende Weise. Zunächst wird die Spitze einer der beiden Mikrometerschrauben so weit vorgetrieben, bis dieselbe die Flüssigkeitsoberfläche berührt, was durch eine leicht zu beobachtende Störung in der glatten Oberfläche sofort ersichtlich ist. Durch eine zweckmässig angebrachte Teilung wird dann die Lage der Spitze in dieser Stellung genau ermittelt. Hierauf wird die Schraube wieder zurückgedreht und dasselbe mit der zweiten Mikrometerschraube von der anderen Seite her wiederholt. Die beiden auf diese Weise bestimmten Grenzlagen der Schraubenspitzen ergeben sofort die Schichtdicke mit einer Genauigkeit von  $\frac{1}{100}$  mm.

Die Kassette für Platten oder Filme wird in einen Träger (siehe Figur 1 und 2) eingesetzt. Der Träger selber lässt sich mittels einer Schraube *M* innerhalb eines grossen Bereiches parallel zu sich selbst verschieben. Dadurch ist es zum Beispiel möglich, bei einer allfälligen verschiedenen Lage der Flüssigkeitsschicht zweier Versuche den Abstand zwischen Platte und Flüssigkeit genau gleich einzuhalten (in unserem Falle 4 cm). Die Vorderseite der Kassette ist mit einem lichtdichten schwarzen Papier

überzogen, hinter welchem eine dünne Aluminiumfolie von 0,03 mm Dicke angebracht ist, um die Intensität der Eigenstrahlung der Flüssigkeit auf praktisch vernachlässigbare Werte zu reduzieren (siehe später). Unmittelbar hinter der Aluminiumfolie befindet sich der photographische Film. Verwendet wurden doppelseitig begossene Agfa-Röntgenfilme,  $9 \times 12$  cm. Um den Primärstrahl aufzufangen, ist an der betreffenden Stelle auf dem schwarzen Papier ein kleines zylinderförmiges Bleistückchen aufgeklebt (Figur 7).

In Figur 6 ist die Vorrichtung zu sehen, die zur Erzielung eines kontinuierlichen Flüssigkeitsstromes verwendet wurde. Arbeitet die Wasserstrahlpumpe genügend schnell und fließt durch das Aufsteigrohr  $t$  genügend Luft mit, so strömt die Flüssigkeit in der in der Figur 6 angedeuteten Richtung: dabei bildet sich im Rahmen  $S$  die gewünschte Flüssigkeitsschicht. Auch nach zwölfstündigem Betrieb konnte keine merkliche Konzentrationsänderung der Lösung festgestellt werden.

Als Quelle des Röntgenstrahles diente eine Haddingröhre mit einer Kupferantikathode. Die Spannung von ungefähr 35 KV wurde von einem Transformator mit Ventilröhrengleichrichtung geliefert; die Stromstärke betrug ca. 9 mA. Infolge der relativ niedrig angelegten Spannung und der Verwendung einer Kupferantikathode (kleines Atomgewicht) ist der Anteil der Bremsstrahlung verhältnismässig klein. Wird zudem noch die Cu-K- $\beta$ -Strahlung, wie dies in den Untersuchungen gemacht wurde, durch ein vor der Blende angebrachtes Nickelfilter von  $20 \mu$  Dicke sozusagen vollständig ausgeschieden, so können wir die Strahlung praktisch als monochromatisch ansehen.

Die Belichtungszeiten betragen je nach der untersuchten Lösung 4—8 Stunden. Die erhaltenen Negative sind im Physikalischen Staatsinstitut der Universität Hamburg von Herrn Dr. KUHLMANN ausphotometriert worden.

#### IV. Grundlagen zur Auswertung der Messungen.

In Figur 8 bezeichnet  $d$  den Durchmesser des zylindrischen Röntgenstrahlenbündels, welches aus einer zu einer Achse senkrecht stehenden Schicht der zu untersuchenden Flüssigkeit den Zylinder  $ABCD$  ausschneidet. Im Abstand  $L$  von dieser Schicht befindet sich die photographische Platte, die ebenfalls senkrecht zum Röntgenstrahl steht.

Um die Grösse der Schwärzung der photographischen Platte zu berechnen, die durch die gestreuten Strahlen verursacht wird,

hat man daran zu denken, dass neben dem in der Flüssigkeit direkt gestreuten Röntgenlicht (Primärstrahlung) auch indirekt

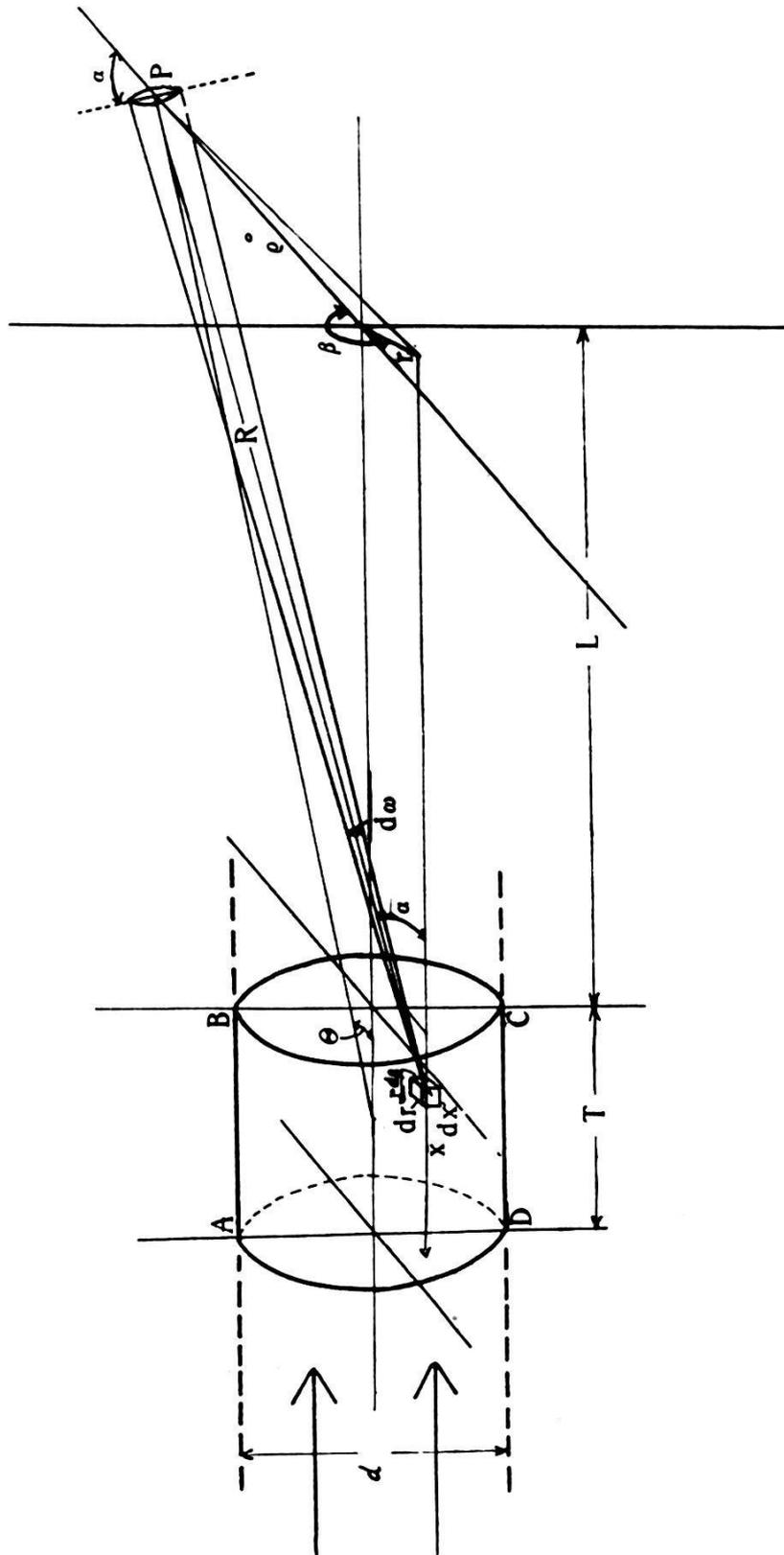


Fig. 8.

gestreute Strahlen (Mehrfachstreuung) die Platte treffen. Für die folgenden Rechnungen wollen wir die Mehrfach- gegenüber der

Primärstreuung vernachlässigen. Den Beweis für die Berechtigung dieser Annahme werden wir später erbringen.

Im Flüssigkeitszylinder  $ABCD$  sei  $dV$  ein Volumenelement, dessen Lage durch die Zylinderkoordinaten  $x$ ,  $r$  und  $\beta$  bestimmt ist (Figur 8). Dabei wird  $\beta$  von einer Null-Lage aus gerechnet, die mit der Lage des Aufpunktes  $P$  auf dem photographischen Film gemäss der Konstruktion in Figur 8 zusammenhängt. In der Zeit  $dt$  werde vom Volumenelement  $dV$  die Energie  $dE$  in einen Kegel mit dem Raumöffnungswinkel  $d\omega$  gesandt. Offensichtlich ist  $dE$  proportional der an der Stelle  $x$  herrschenden primären Röntgenintensität  $I_0 e^{-\mu x}$ , wo  $\mu$  den Absorptionskoeffizienten in der Flüssigkeit bedeutet, ferner der Anzahl der streuenden Teilchen  $dN$  in  $dV$ , dem Öffnungswinkel  $d\omega$  und der Zeit  $dt$ . Ausserdem hängt die gestreute Energie vom Winkel  $\alpha$  zwischen Kegelachse und der primären Röntgenstrahlenrichtung ab. Die Funktion, welche diese Abhängigkeit darstellt, heisst Streufunktion  $\psi(\alpha)$ . Damit ergibt sich die unter dem Winkel  $\alpha$  gestreute Energie zu

$$dE_{(\alpha)} = \psi(\alpha) I_0 e^{-\mu x} dN d\omega dt. \quad (1)$$

Ist  $N$  die Anzahl der streuenden Zentren in der Volumeneinheit, so ist

$$dN = N dV. \quad (2)$$

Auf dem Wege vom Streuvolumen zur photographischen Platte erleidet die Energie eine Abschwächung durch Absorption in der Flüssigkeitsschicht und der umgebenden Luft und zwar um  $e^{-\mu \frac{T-x}{\cos \alpha}}$  bzw.  $e^{-\mu_s \frac{L}{\cos \alpha}}$ . Dabei bedeuten  $T$  die Dicke der Flüssigkeitsschicht und  $\mu_s$  den Absorptionskoeffizienten in Luft;  $\frac{L}{\cos \alpha}$  ist der Absorptionsweg in der Luft. Die im Punkte  $P$  mit dem Abstand vom Volumenelement  $dV$  auffallende Energie ist also

$$dE_{(\alpha R)} = \psi(\alpha) I_0 e^{-\mu x} \cdot e^{-\mu \frac{T-x}{\cos \alpha}} \cdot e^{-\mu_s \frac{L}{\cos \alpha}} \cdot N dV d\omega dt. \quad (3)$$

Diese Energie verteilt sich auf der Platte auf ein Flächenelement von der Grösse  $\frac{R^2 d\omega}{\cos \alpha}$ . Wir erhalten also für die Intensität  $dI_{(\alpha R)}$  der Streustrahlung im Punkte  $P$ :

$$\begin{aligned} dI_{(\alpha R)} &= \frac{\text{Energie}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}} \\ &= \frac{dE_{(\alpha R)}}{\frac{R^2 d\omega}{\cos \alpha} \cdot dt} = N I_0 \psi(\alpha) \frac{\cos \alpha}{R^2} e^{-\mu x} \cdot e^{-\mu \frac{T-x}{\cos \alpha}} \cdot e^{-\mu_s \frac{L}{\cos \alpha}} dV. \quad (4) \end{aligned}$$

Aus Figur 8 erkennt man die Beziehungen

$$dV = r d\beta dx dr \quad (5)$$

und

$$R = \frac{L + T - x}{\cos \alpha} \quad (6)$$

und daher wird

$$dI_{(\alpha R)} = NI_0 \psi(\alpha) \frac{\cos^3 \alpha}{(L + T - x)^2} e^{-\mu x} \cdot e^{-\mu \frac{T-x}{\cos \alpha}} \cdot e^{-\mu_s \frac{L}{\cos \alpha}} \cdot r dr dx d\beta. \quad (7)$$

Die Summierung über alle Volumenelemente des Zylinders  $ABCD$  liefert die Gesamtintensität in  $P$  zu:

$$I_{(\alpha R)} = NI_0 \int_{x=0}^{x=T} \int_{r=0}^{r=\frac{d}{2}} \int_{\beta=0}^{\beta=2\pi} \psi(\alpha) \frac{\cos^3 \alpha}{(L + T - x)^2} e^{-\mu x} \cdot e^{-\mu \frac{T-x}{\cos \alpha}} \cdot e^{-\mu_s \frac{L}{\cos \alpha}} \cdot r dr dx d\beta. \quad (8)$$

Nach Figur 8 berechnet sich der Streuwinkel  $\alpha$  aus

$$\text{tang } \alpha = \frac{\sqrt{\varrho^2 + r^2 - 2 r \varrho \cos \beta}}{L + T - x}$$

worin  $\varrho$  den Abstand des Punktes  $P$  vom Durchstosspunkt des Primärstrahles mit der photographischen Platte bedeutet. Die dreifache Integration in Gleichung (8) kann durchgeführt werden, wenn wir einige vereinfachende Annahmen treffen, deren Berechtigung später erörtert werden soll. Hierzu führt man vorteilhaft den Winkel  $\Theta$  zwischen der Primärstrahlrichtung und der Verbindungsgeraden vom Mittelpunkt des Streuzylinders nach  $P$  ein. Da in den Versuchen  $T$  und  $d$  klein gegenüber  $L$ ,  $\varrho$  andererseits gross gegenüber  $d$  war, kann man  $\alpha$  durch  $\Theta$  ersetzen. Es ist bekannt, dass die Streufunktion einen stetigen Verlauf hat, so dass wir für  $\psi(\alpha)$  auch  $\psi(\Theta)$  schreiben dürfen. Schliesslich gilt angenähert  $L + T - x = L + T$ . Damit wird aus Gleichung (8):

$$I_\Theta = NI_0 \psi(\Theta) \frac{\cos^3 \Theta}{(L + T)^2} e^{-\frac{\mu T}{\cos \Theta}} \cdot e^{-\mu_s \frac{L}{\cos \Theta}} \int_{x=0}^{x=T} \int_{r=0}^{r=\frac{d}{2}} \int_{\beta=0}^{\beta=2\pi} e^{\mu x \left( \frac{1}{\cos \Theta} - 1 \right)} \cdot r dr dx d\beta \quad (10)$$

oder

$$I_\Theta = NI_0 \psi(\Theta) \frac{\pi d^2}{4(L + T)^2} \cdot e^{-\mu_s \frac{L}{\cos \Theta}} \cos^3 \Theta \left[ \frac{e^{-\mu T} - e^{-\frac{\mu T}{\cos \Theta}}}{\mu \left( \frac{1}{\cos \Theta} - 1 \right)} \right]. \quad (11)$$

Die Schwärzung  $H$  der photographischen Platte ist der Intensität  $I$  der auffallenden Röntgenstrahlen und der Zeit proportional (P. P. KOCH [Lit. 17]), d. h.

$$H_{\theta} = ktI_{\theta}. \quad (12)$$

Die Konstante  $k$  hängt vom Plattenmaterial, von der Entwicklung usw. ab. Für das Verhältnis der Schwärzungen unter den beiden Streuwinkeln  $\Theta$  und  $\Theta_1$  errechnet man mit Hilfe von Gleichung (11) und (12):

$$\frac{H_{\theta}}{H_{\theta_1}} = \frac{\psi(\Theta)}{\psi(\Theta_1)} \cdot \frac{e^{-\mu_s \frac{L}{\cos \theta}}}{e^{-\mu_s \frac{L}{\cos \theta_1}}} \cdot \frac{\cos^3 \Theta}{\cos^3 \Theta_1} \left[ \frac{e^{-\mu T} - e^{-\frac{\mu T}{\cos \theta}}}{\mu \left( \frac{1}{\cos \theta} - 1 \right)} \right] \cdot \left[ \frac{e^{-\mu T} - e^{-\frac{\mu T}{\cos \theta_1}}}{\mu \left( \frac{1}{\cos \theta_1} - 1 \right)} \right]. \quad (13)$$

Aus den experimentell gefundenen Photometerkurven für den Schwärzungsverlauf können wir für einen angenommenen Wert das Verhältnis  $\frac{H_{\theta}}{H_{\theta_1}}$  für alle Werte  $\Theta$  entnehmen. Gleichung (13) liefert dann die zugehörigen gesuchten Verhältniswerte.

In Figur 9 ist für  $\mu = 36,8$  und  $T = 0,036$  der Faktor

$$\cos^3 \Theta \left[ \frac{e^{-\mu T} - e^{-\frac{\mu T}{\cos \theta}}}{\mu \left( \frac{1}{\cos \theta} - 1 \right)} \right]$$

aus Gleichung (11) in Funktion von  $\varrho$  gezeichnet. Aus dem Kurvenverlauf erkennt man, dass die Berücksichtigung dieser Korrektur für die Beurteilung der Resultate sehr wichtig ist und daher nicht vernachlässigt werden darf, wie das beinahe in allen bisherigen Zerstreungsmessungen geschah. Vergleicht man diesen Kurvenverlauf mit demjenigen von  $\cos^3 \Theta$ , so sieht man, inwieweit die Absorption der primären und gestreuten Strahlen in der Flüssigkeit der Gesamtkorrektur beiträgt. Der Faktor  $e^{-\mu_s \frac{L}{\cos \theta}}$  spielt eine sehr geringe Rolle.

Im folgenden soll gezeigt werden, inwieweit die gemachte Annahme  $\alpha = \Theta$  die Ergebnisse beeinflusst. Für die Intensität  $I_{(\alpha R)}$  nach Gleichung (8) bleibt bis auf konstante Faktoren zu berechnen:

$$\int_{x=0}^{x=T} \int_{r=0}^{r=\frac{d}{2}} \int_{\beta=0}^{\beta=2\pi} \frac{\cos^3 \Theta}{(L+T-x)^2} e^{\mu x \left( \frac{1}{\cos \alpha} - 1 \right)} \cdot e^{-\frac{\mu T}{\cos \alpha}} \cdot e^{-\mu_s \frac{L}{\cos \alpha}} \cdot r \, dr \, dx \, d\beta. \quad (14)$$

Setzen wir  $\alpha = \Theta + \eta$  (15), wo  $\eta$  eine kleine Grösse ist, so findet man leicht den Zusammenhang

$$\frac{1}{\cos \alpha} = \frac{1}{\cos \Theta} (1 + \eta \operatorname{tang} \Theta).$$

Durch Entwicklung von  $\operatorname{tang} \alpha$  nach der Grösse  $\eta$  in einer Taylorschen Reihe erhält man

$$\operatorname{tang} \alpha = \operatorname{tang} \Theta + \eta \frac{1}{\cos^2 \Theta}. \quad (17)$$

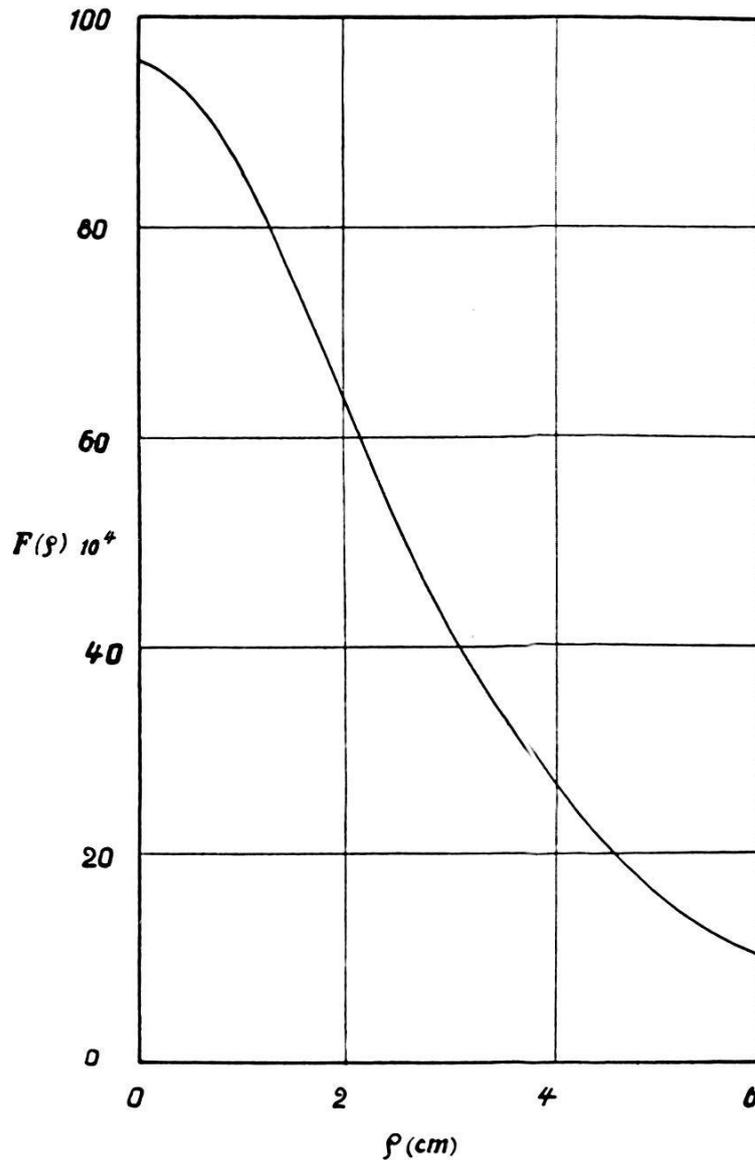


Fig. 9.

Weil in der benutzten Kamera  $q$  gross gegen  $r$  und  $x$  klein gegen  $L$  ist, gilt

$$\sqrt{q^2 + r^2 - 2 q r \cos \beta} = q \left( 1 - \frac{r}{q} \cos \beta \right) \quad (18)$$

und

$$\frac{1}{L + T - x} = \frac{1}{L + T} \left( 1 + \frac{x}{L + T} \right). \quad (19)$$

Aus Gleichungen (9), (18) und (19) ergibt sich

$$\text{tang } \alpha = \frac{\varrho}{L + T} + \frac{\varrho x}{(L + T)^2} - \frac{r \cos \beta}{L + T}. \quad (20)$$

In Figur 8 erkennt man die Beziehung

$$\text{tang } \Theta = \frac{\varrho}{L + \frac{T}{2}}.$$

Bei den Versuchen war die Dicke  $T$  der Flüssigkeitsschicht sehr klein im Verhältnis zum Filmabstand  $L$ , so dass im Nenner von  $\text{tang } \Theta$   $T$  an Stelle von  $\frac{T}{2}$  geschrieben werden darf. Mit Gleichungen (17) und (20) bekommen wir somit:

$$\eta \text{ tang } \Theta = \frac{\sin^3 \Theta}{\varrho \cos \Theta} - \frac{\sin^2 \Theta}{\varrho} r \cos \beta \quad (21)$$

und schliesslich für Gleichung (16):

$$\frac{1}{\cos \alpha} = \frac{1}{\cos \Theta} \left( 1 + \frac{\sin^3 \Theta}{\varrho \cos \Theta} - \frac{\sin^2 \Theta}{\varrho} r \cos \beta \right). \quad (22)$$

Für den Ausdruck

$$\frac{\cos^3 \alpha}{(L + T - x)^2}$$

in Gleichung (14) finden wir unter Benutzung von Gleichungen (19) und (22)

$$\begin{aligned} & \frac{\cos^3 \alpha}{(L + T - x)^2} \\ &= \frac{\cos^3 \Theta}{(L + T)^2} \left\{ 1 - \left( 3 \frac{\sin^3 \Theta}{\varrho \cos \Theta} - \frac{2}{L + T} \right) x + 3 \frac{\sin^3 \Theta}{\varrho} r \cos \beta \right\}, \quad (23) \end{aligned}$$

wobei in der Reihen-Entwicklung von  $\cos^3 \alpha$  aus Gleichung (22) nur die linearen Glieder in  $x$  und  $r$  beibehalten wurden.

Zur Berechnung des in Gleichung (14) auftretenden Exponenten führt man den Wert von  $\frac{1}{\cos \alpha}$  aus Gleichung (22) ein und erhält

$$\begin{aligned} \mu x \left( \frac{1}{\cos \alpha} - 1 \right) - \frac{\mu T}{\cos \alpha} - \frac{\mu_s L}{\cos \alpha} &= \mu x \left( \frac{1}{\cos \Theta} - 1 \right) - \mu x T \frac{\sin^3 \Theta}{\varrho \cos^2 \Theta} \\ &+ \mu x^2 \frac{\sin^3 \Theta}{\varrho \cos^2 \Theta} + \mu r T \frac{\sin^2 \Theta}{\varrho \cos \Theta} \cos \beta - \mu x r \frac{\sin^2 \Theta}{\varrho \cos \Theta} \cos \beta \\ &- \frac{\mu T}{\cos \Theta} - \frac{\mu_s L}{\cos \Theta} - \mu_s L x \frac{\sin^3 \Theta}{\varrho \cos^2 \Theta} + \mu_s L r \frac{\sin^2 \Theta}{\varrho \cos \Theta} \cos \beta. \end{aligned} \quad (24)$$

Darin dürfen wir Glieder mit  $\mu x^2$ ,  $\mu x T$ ,  $\mu x r$  und  $\mu r T$  gegenüber solchen mit  $\mu x$  vernachlässigen, zumal der ganze Ausdruck (24) im Exponenten von  $e$  steht. Ausserdem ist  $\mu_s L$  nur wenige Prozente von  $\mu T$ . Deshalb können ebenfalls Summanden mit  $\mu_s L x$  und  $\mu_s L r$  weggelassen werden. Es wird also

$$e^{+\mu x \left( \frac{1}{\cos \alpha} - 1 \right) - \frac{\mu T}{\cos \alpha} - \frac{\mu_s L}{\cos \alpha}} = e^{+\mu x \left( \frac{1}{\cos \theta} - 1 \right)} \cdot e^{-\frac{\mu T}{\cos \theta}} \cdot e^{-\frac{\mu_s L}{\cos \theta}}. \quad (25)$$

Zusammen mit Gleichung (23) erhalten wir für die Grösse (14)

$$\begin{aligned} &\frac{\pi a^2}{4} \cdot \frac{\cos^3 \Theta}{(L + T)^2} \\ \times &\frac{e^{-\frac{\mu T}{\cos \theta}}}{a} \left[ \left\{ e^{aT} - 1 \right\} - \left\{ 3 \frac{\sin^3 \Theta}{\varrho \cos \Theta} - \frac{2}{L + T} \right\} \left\{ T e^{aT} - \frac{e^{aT} - 1}{a} \right\} \right], \end{aligned} \quad (26)$$

worin

$$a = \mu \left( \frac{1}{\cos \Theta} - 1 \right)$$

gesetzt wurde.

Um die Gültigkeit der Annahme  $\alpha = \Theta$  zu zeigen, ist der genauer berechnete Wert des Absorptionseinflusses nach (26) mit der Grösse

$$\frac{\pi a^2}{4} \cdot \frac{\cos^3 \Theta}{(L + T)^2} \left[ \frac{e^{-\mu T} - e^{-\frac{\mu T}{\cos \theta}}}{\mu \left( \frac{1}{\cos \Theta} - 1 \right)} \right] \quad (27)$$

aus Gleichung (11) zu vergleichen. Die beiden Ausdrücke unterscheiden sich nur durch den zweiten Summanden der eckigen Klammer in (26). Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 1 die numerischen Werte des ersten Summanden

$$I = e^{aT} - 1$$

und die des zweiten

$$\text{II} = \left\{ 3 \frac{\sin^3 \Theta}{\varrho \cos \Theta} - \frac{2}{L + T} \right\} \left\{ T e^{aT} - \frac{e^{aT} - 1}{a} \right\}$$

für das in Betracht kommende Intervall als Funktion von  $\Theta$  eingetragen. Die Rechnung ist mit den Konstanten  $\mu = 30$ ,  $T = 0,05$  und  $L = 4$  durchgeführt.

Tabelle 1.

Grad	I	II
60	3,500	0,008
30	0,260	—0,002
5	0,00570	—0,00014

Die angegebenen Zahlen erweisen ohne weiteres die Gültigkeit der vereinfachten Rechnung mit der Annahme  $\alpha = \Theta$ .

Eine weitere Voraussetzung für die Berechnung der Streuintensität bildete die Annahme, dass die Sekundär- und höheren Streustrahlungen gegenüber der primären zu vernachlässigen sind. Man sieht dies folgendermassen ein. Bedeutet  $E_0$  die einfallende Primärenergie und  $\sigma$  den Streukoeffizienten pro Volumeneinheit, so ist die im Volumen  $v$  primär gestreute Energie

$$E_p = E_0 \sigma v.$$

Das Streuvolumen  $v$  ist bei den vorliegenden Versuchen ungefähr  $0,15 \text{ cm}^3$ . Nehmen wir nun den ungünstigen Fall an, dass diese ganze Energie  $E_p$  nochmals sekundär in der Flüssigkeit gestreut werde. Wir erhalten dann die Sekundärstreuenergie

$$E_s = E_p \sigma V.$$

Einen Anhaltspunkt für die Grösse des Sekundärstreuvolumens  $V$  erhält man aus der Überlegung, wie weit die Primärstreustrahlung in der Flüssigkeitsschicht senkrecht zur Röntgenstrahlrichtung kommt, bis sie durch Absorption auf einen praktisch verschwindenden Betrag, etwa 1%, reduziert worden ist. Diese Strecke ist  $r \cdot \frac{\lg n 100}{\mu}$ . Das Volumen  $V$  ist ein Zylinder von der Höhe der Flüssigkeitsschicht  $T = 0,09 \text{ cm}$  und einer kreisförmigen Grundfläche mit dem Radius  $r$ , d. h.

$$V = 0,09 \pi \left( \frac{\lg n 100}{\mu} \right)^2.$$

Damit wird

$$\frac{E_s}{E_p} = 0,09 \pi \left( \frac{\lg n 100}{\mu} \right)^2 \sigma .$$

In Wasser ist für eine Wellenlänge  $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$   $\sigma = 0,2$  und  $\mu = 8,7$  oder

$$\left( \frac{E_s}{E_p} \right)_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02 .$$

Im allgemeinen ist  $\mu$  proportional  $Z^4$  ( $Z = \text{Atomnummer}$ ) und  $\sigma$  ungefähr proportional  $Z$ , d. h.

$$\frac{E_s}{E_p} = \text{konst} \frac{1}{Z^7} .$$

Nachdem oben gezeigt ist, dass schon für Wasser dieses Verhältnis recht klein ist, wird also um so mehr für schwerere Flüssigkeiten die Sekundär- gegenüber der Primärstreustrahlung vernachlässigbar sein. Das gleiche gilt entsprechend für die Streustrahlungen höherer Ordnung.

Bisher haben wir die Tatsache ausser Betracht gelassen, dass die Luftsäule zwischen der Flüssigkeit und dem photographischen Film, welche vom Röntgenbündel durchsetzt wird, ebenfalls durch Streuung zur Schwärzung des Filmes beiträgt. Um diesen Einfluss abzuschätzen, könnte man zu jeder Aufnahme mit Flüssigkeit eine entsprechende Leeraufnahme machen, wobei die Intensität des primären Röntgenbündels möglichst gleich sein soll. Dieses Verfahren ist jedoch recht zeitraubend; im folgenden wird eine Methode gezeigt, nach welcher man mit einer einzigen Leeraufnahme für alle untersuchten Flüssigkeiten auskommt.

Bei der Photometrierung des Röntgenbildes einer Flüssigkeit ( $'$ ) seien die Schwärzungen  $S_{\theta}'$  bzw.  $S_{\theta_1}'$  unter den Streuwinkeln  $\theta$  bzw.  $\theta_1$  gefunden worden. Diese Gesamtschwärzung rührt von der Streuintensität der Flüssigkeit  $H_{\theta}'$  bzw.  $H_{\theta_1}'$  und derjenigen der Luftsäule  $h_{\theta}'$  bzw.  $h_{\theta_1}'$  her. Es gilt also:

$$S_{\theta}' = H_{\theta}' + h_{\theta}' \quad (28)$$

$$S_{\theta_1}' = H_{\theta_1}' + h_{\theta_1}' \quad (29)$$

Mit den Abkürzungen

$$\frac{S_{\theta}'}{S_{\theta_1}'} = p' \quad (30)$$

$$\frac{h_{\theta}'}{h_{\theta_1}'} = q' \quad (31)$$

und

$$\frac{H_{\theta_1'}}{h_{\theta_1'}} = c' \quad (32)$$

findet man leicht aus (28) und (29)

$$\frac{H_{\theta'}}{H_{\theta_1'}} = p' - \frac{q' - p'}{c'}. \quad (33)$$

Besitzen wir zu dieser Aufnahme mit Flüssigkeit eine zugehörige Leeraufnahme, so können aus den beiden Schwärzungskurven die Werte  $q'$  und  $c'$  entnommen werden. Gleichung (33) liefert dann  $\frac{H_{\theta'}}{H_{\theta_1'}}$  und damit das gesuchte Streuverhältnis  $\frac{\psi(\Theta)}{\psi(\Theta_1)}$  [Gleichung (13)] der reinen Flüssigkeitsstreuung.

Für eine zweite Flüssigkeit (") haben wir entsprechend

$$\frac{H_{\theta''}}{H_{\theta_1''}} = p'' - \frac{q'' - p''}{c''}. \quad (34)$$

Die Grösse  $q$  bedeutet das *Verhältnis* der Luftstreuung für zwei bestimmte Winkel. Sie hängt also nur von der Streufunktion für Luft ab und ist demnach unabhängig von der zu untersuchenden Flüssigkeit. Deshalb darf man in Gleichung (34)  $q''$  durch den aus der einen Leeraufnahme bekannten Wert  $q'$  ersetzen.  $p''$  erhält man aus der Photometrierung für die neue Flüssigkeitsaufnahme. Wir haben nun noch  $c''$  in Gleichung (34) zu berechnen, wozu die folgenden Überlegungen dienen.

Für das Verhältnis

$$\frac{c'}{c''} = \frac{H_{\theta_1'}}{H_{\theta_1''}} \cdot \frac{h_{\theta_1''}}{h_{\theta_1'}}, \quad (35)$$

worin sich alle Grössen auf den gleichen Winkel  $\Theta_1$  jedoch bei zwei verschiedenen Flüssigkeiten beziehen, ergibt sich mit der Abkürzung

$$F(\mu T \Theta) = \cos^3 \Theta \left[ \frac{e^{-\mu T} - e^{-\frac{\mu T}{\cos \Theta}}}{\mu \left( \frac{1}{\cos \Theta} - 1 \right)} \right] \quad (36)$$

und Gleichungen (11) und (12)

$$\frac{c'}{c''} = \frac{k' t' N' I_0' (L + T'')^2 \psi'(\Theta_1) F(\mu' T' \Theta_1)}{k'' t'' N'' I_0'' (L + T')^2 \psi''(\Theta_1) F(\mu'' T'' \Theta_1)} \cdot \frac{h_{\theta_1''}}{h_{\theta_1'}}. \quad (37)$$

Entsprechend dem Ansatz, wie er für die Flüssigkeitsstreuung früher diskutiert worden war, kann die Plattenschwärzung  $h_\theta$ , die von der Luftsäule herrührt, geschrieben werden als:

$$h_\theta = ktI_0 e^{-\mu T} A \Phi(\Theta). \quad (38)$$

$k$  bezeichnet die gleiche Konstante, die in Gleichung (12) auftritt,  $t$  die Expositionszeit.  $I_0 e^{-\mu T}$  ist die durch die Absorption in der Flüssigkeitsschicht geschwächte Primärintensität.  $\Phi(\Theta)$  soll die Streufunktion der Luft bedeuten; die Konstante  $A$  hängt nur von den Dimensionen der streuenden Luftsäule ab.

Setzen wir die Werte  $h_{\theta_1}'$  und  $h_{\theta_1}''$  nach Gleichung (38) in (37) ein, so finden wir

$$\frac{c'}{c''} = \frac{N'}{N''} \cdot \frac{\psi'(\Theta_1)}{\psi''(\Theta_1)} \cdot \frac{F(\mu' T' \Theta_1)}{F(\mu'' T'' \Theta_1)} \cdot \frac{e^{-\mu'' T''}}{e^{-\mu' T'}} \cdot \frac{(L + T'')^2}{(L + T')^2}. \quad (39)$$

Die durch Photometrierung erhaltenen  $\psi$ -Werte sind relative Grössen, die also gegenüber ihrem absoluten Werte nur bis auf einen konstanten aber unbekanntem Faktor festgelegt sind. Um die Streukurven verschiedener Flüssigkeiten vergleichen zu können, wollen wir daher willkürlich die  $\psi$ -Werte für den Winkel  $\Theta_1$  einander gleichsetzen, d. h.  $\psi'(\Theta_1) = \psi''(\Theta_1)$  machen.

Wie aus Beobachtungen des Reflexionsvermögens an Kristallen hervorgeht, sind die *Elektronen* und nicht etwa die Schwerpunkte der Atome die Streuzentren. Wir haben also für  $N'$  bzw.  $N''$  in Gleichung (39) die Elektronenzahl pro Kubikzentimeter zu setzen. Somit kann aus Gleichung (39) als einzige Unbekannte  $c''$  bestimmt werden. Gleichung (34) in Verbindung mit (13) ergibt dann den Verlauf der  $\psi$ -Funktion für die zweite Flüssigkeit, ohne dass hierfür eine neue Leeraufnahme nötig war.

Die Luftsäule zwischen dem Ende des Blendensystems und der Flüssigkeitsschicht gibt wegen ihrer kleinen Länge eine sehr geringe Streuung. Diese Streuintensität wird zudem beim Durchtritt durch die Flüssigkeit geschwächt, so dass ihre Einwirkung auf dem photographischen Film vernachlässigt worden ist.

## V. Die Ergebnisse.

In Figur 10 ist als Beispiel die Photometerkurve des Beugungsbildes einer Aufnahme von LiCl-Lösung abgebildet. Für alle Aufnahmen wurde das Beugungsbild in drei verschiedenen Richtungen vom Durchstosspunkt  $\varrho = 0$  an ausphotometriert. Mit Hilfe der links angebrachten Schwärzungsmarken, deren absolute Schwär-

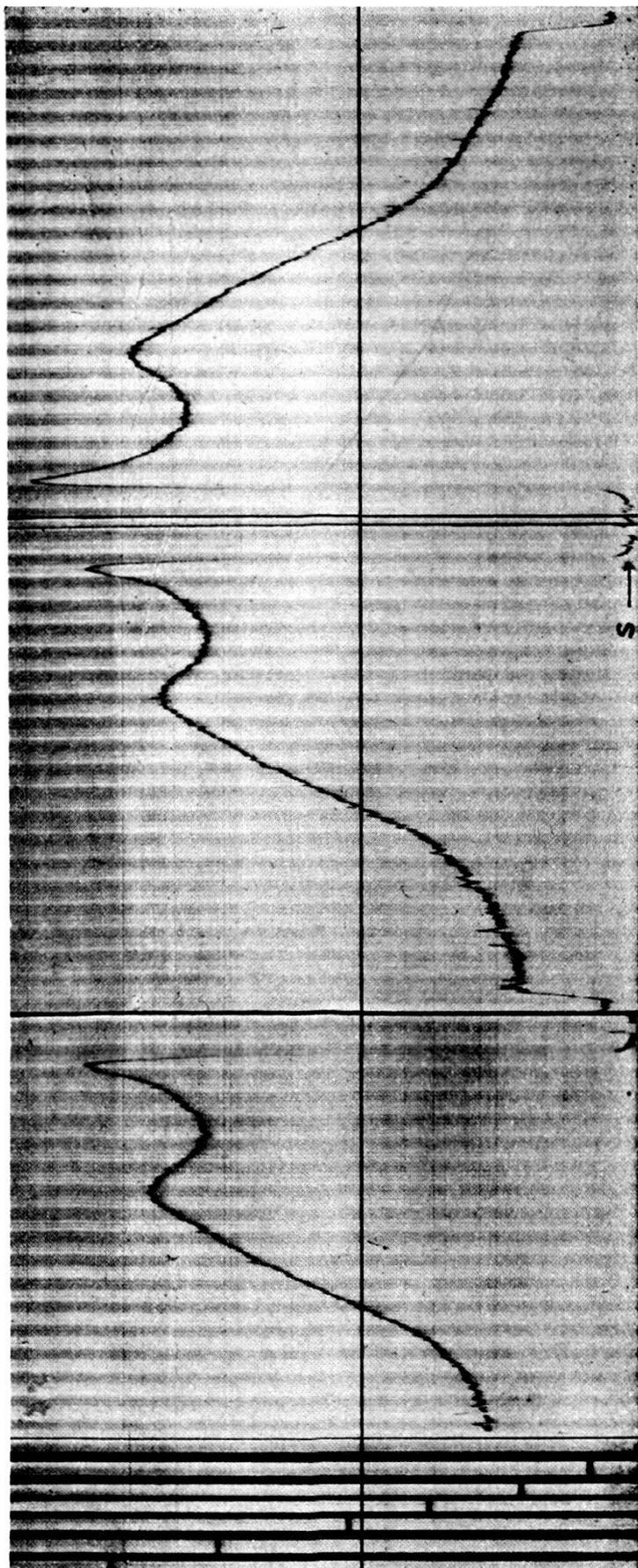


Fig. 10.

zung bekannt ist, kann aus den Photometerkurven der Schwärzungsverlauf berechnet werden. Als endgültige Werte (*S*-Kurven) wurden die Mittelwerte von je drei zusammengehörigen Photometerkurven verwendet. Die Schleierschwärzung wurde dort gemessen, wo der Film durch das Bleistück abgedeckt war.

Als Beispiel sei im folgenden die Berechnung der  $\psi$ -Kurve für Wasser durchgeführt. Figur 11 zeigt die *S*-Kurve entsprechend

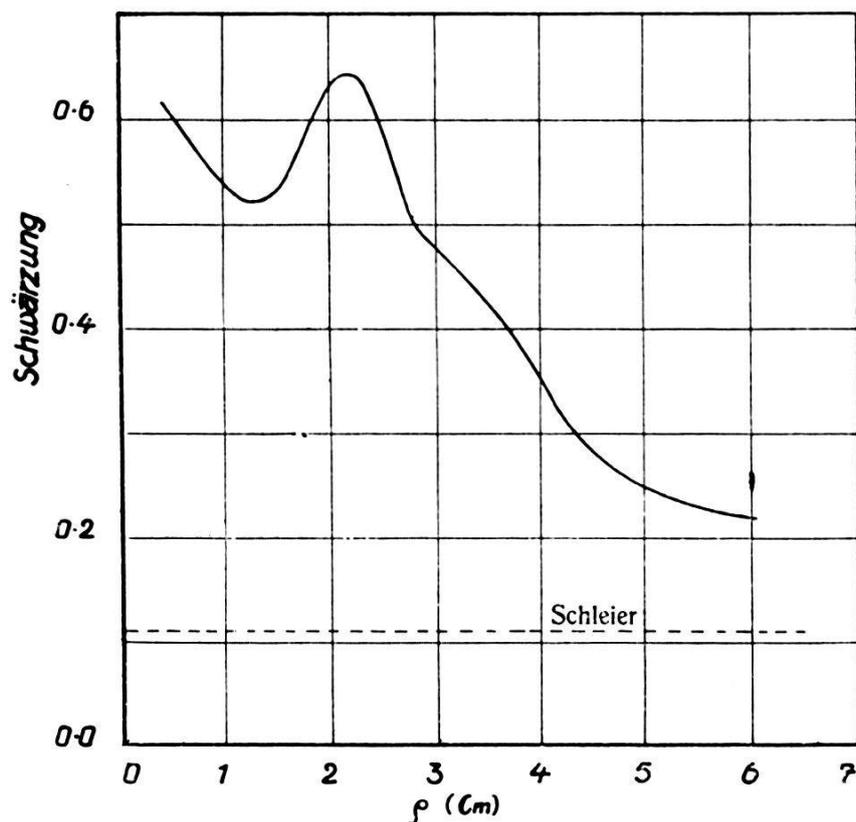


Fig. 11.

einer vierstündigen Aufnahme an Wasser bei einer Schichtdicke von 0,093 cm, einer Betriebsspannung der Röntgenröhre von 35 KV und einer Stromstärke von 9 mA.

Die Absorptionskoeffizienten aller untersuchten Substanzen für  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  wurden nach der Glockerschen Formel berechnet unter Zugrundelegung der von WINGHARD (Lit. 20) für  $\frac{\mu}{\delta}$  ( $\delta = \text{Dichte}$ ) experimentell gefundenen Werte bei  $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ . Für Wasser fand WINGHARD  $\frac{\mu}{\delta} = 1,0$ . Nach GLOCKER (Lit. 19) ergibt sich also für 1,54  $\text{\AA}$

$$\frac{\mu}{\delta} = 1 \cdot \frac{1,54^{2,8}}{0,71^{2,8}} = 8,7$$

mit  $\delta = 1$  wird dann  $\mu = 8,7$ .

Die  $S$ -Kurve der unter möglichst gleichen Bedingungen gemachten zugehörigen Leeraufnahme ist in Figur 12 aufgetragen. Die Ordinaten dieser Kurve müssen gemäss Gleichung (38) mit dem Faktor  $e^{-\mu T} = e^{-(8,7-0,093)}$  multipliziert werden.  $\Theta_1$  wurde entsprechend  $\varrho = 5$  cm gewählt. Somit wird nach Gleichung (28) und (32)

$$c = 35.$$

Daraus berechnet man nun  $\frac{H_\theta}{H_{\theta_0}}$  aus Gleichung (33) und erhält

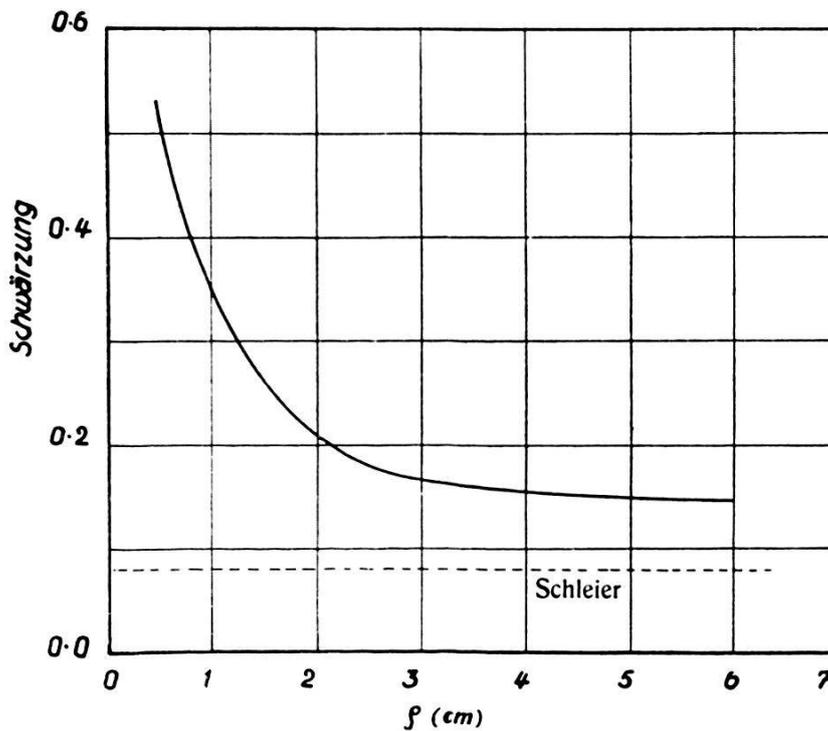


Fig. 12.

so die Kurve, welche die Streuung der *Flüssigkeitsschicht* angibt (Figur 13). Die reine Streukurve der *Flüssigkeit*, d. h. der  $\psi$ -Verlauf, wird dann durch Benützung der Gleichung (13) ausgerechnet und ist in Figur 14 gezeichnet. Ein Vergleich der Figuren 13 und 14 zeigt sofort, dass bei Berücksichtigung des Korrekturfaktors (Seite 24) eine Streukurve (Figur 14) entsteht, die wesentlich von der in Figur 13 gezeichneten verschieden ist, welche im allgemeinen in den bisherigen Arbeiten als die wirkliche Streukurve angesehen wurde.

Analoge Rechnungen ergeben die  $\psi$ -Kurven für die Lösungen,  $c$  wird in diesem Falle gemäss Gleichung (39) berechnet. Die Streukurven der Lösungen sind im nächsten Abschnitt dargestellt.

### VI. Diskussion der Ergebnisse.

Wir haben gesehen, dass bei Berücksichtigung des Korrekturfaktors eine Streufunktion entsteht, die z. B. für Wasser wesentlich von derjenigen verschieden ist, welche frühere Forscher erhielten. Diese vernachlässigten das ausserhalb des sogenannten Wasserringes liegende Maximum (Figur 14) wegen der scheinbar geringen Intensität und haben daher ihre Diskussion fast gänzlich auf die Deutung des ersten Wasserringes beschränkt. Ein Blick auf Figur 14 zeigt jedoch, dass dem zweiten Maximum ebensoviel

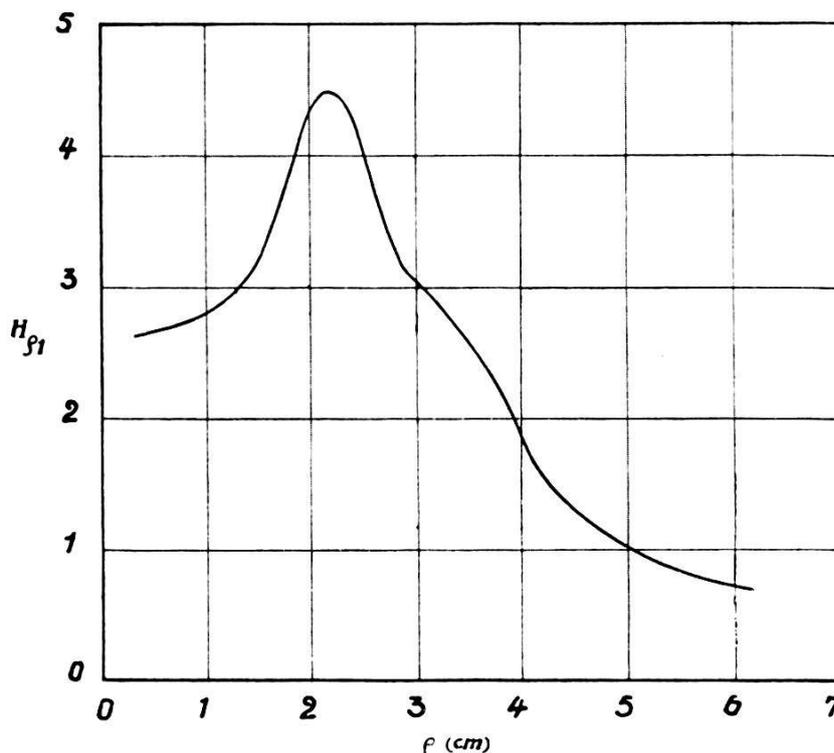


Fig. 13a.

Bedeutung wie dem ersten beigelegt werden muss. Ausserdem wird durch die Einbeziehung des Korrekturfaktors meistens auch die *Lage* der Intensitätsmaxima verschoben, für Wasser z. B. um etwa 7%.

Will man die Wasserstreukurve mit den allgemeinen Resultaten der Debyeschen Theorie über die Streuung von Röntgenstrahlen an Flüssigkeiten (Physikalische Zeitschrift 28, 1927) vergleichen, so könnte man folgendes annehmen: Das Hauptmaximum wird durch die gegenseitige Wirkung der Moleküle hervorgebracht (äusserer Effekt); das zweite Maximum ist die Folge der Interferenzen der Streuwellen der einzelnen Atome eines Moleküls (innerer Effekt). Nach der Methode von DEBYE wollen wir die Intensität  $I$  der Streuung als Funktion des Streuwinkels  $\Theta$  be-

rechnen. Für das Wassermolekül sollen der Rechnung die zwei wahrscheinlichsten Modelle zugrunde gelegt werden: Die zwei Wasserstoffkerne liegen in einem Abstand  $a = 1,3 \text{ \AA}$  vom Sauerstoffkern entfernt und bilden mit diesem einmal einen Winkel von  $140^\circ$ , das andere Mal von  $60^\circ$ .

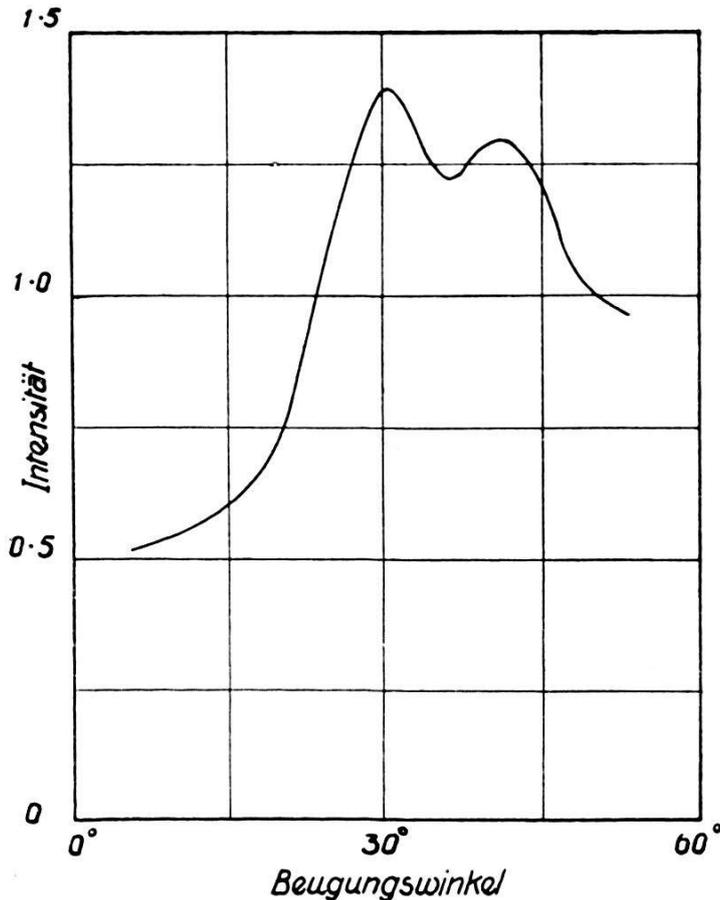


Fig. 14.

Das erste Modell gibt:

$$I = \text{konst} (1 + \cos^2 \Theta \left[ \left\{ 3 + 4 \cdot \frac{\sin [k s a]}{[k s a]} + 2 \frac{\sin [k s (1,88 a)]}{[k s (1,88 a)]} \right\} - \frac{\Omega}{V} \Phi (2 k s R) \left\{ 1 + 4 \frac{\sin [k s a]}{[k s a]} + 4 \left( \frac{\sin [k s a]}{[k s a]} \right)^2 \right\} \right] \right),$$

wo

$$k = \frac{2 \pi}{\lambda}; \lambda = 1,54 \text{ \AA}; a = 1,3 \text{ \AA}; s = 2 \sin \frac{\Theta}{2}; \varphi(u) = \frac{3}{u^3} (\sin u - u \cos u)$$

bedeuten. Der Radius  $R$  des Moleküls wurde gleich  $a$  gesetzt.  $\Omega$  ist das Gesamtvolumen der Wirkungssphären aller Moleküle im Volumen  $V$ , wobei der Radius jeder Wirkungssphäre gleich dem Durchmesser eines Moleküles ist.

In Figur 15 sind die so berechneten Intensitätswerte als Funktion von  $\Theta$  aufgetragen und zwar für  $\frac{\Omega}{V} = \frac{1}{2}$  und  $\frac{\Omega}{V} = \frac{3}{4}$ . Das zweite Wassermodell würde einen ähnlichen Verlauf ergeben.

Diese Kurve zeigt nur ein Maximum, welches den „äusseren“ Interferenzen entspricht. Es stimmt aber in seiner Lage nicht mit dem experimentell gefundenen Hauptmaximum überein. Ein Zusammenfallen des theoretisch und experimentell gefundenen Maximums könnte wohl aber durch entsprechende Abänderung der Modelldimensionen erreicht werden. Nach den Messungen von SÄNGER (Lit. 18) sollte  $a$  eher gleich 1 Å sein; die Kurve für  $\frac{\Omega}{V} = \frac{3}{4}$

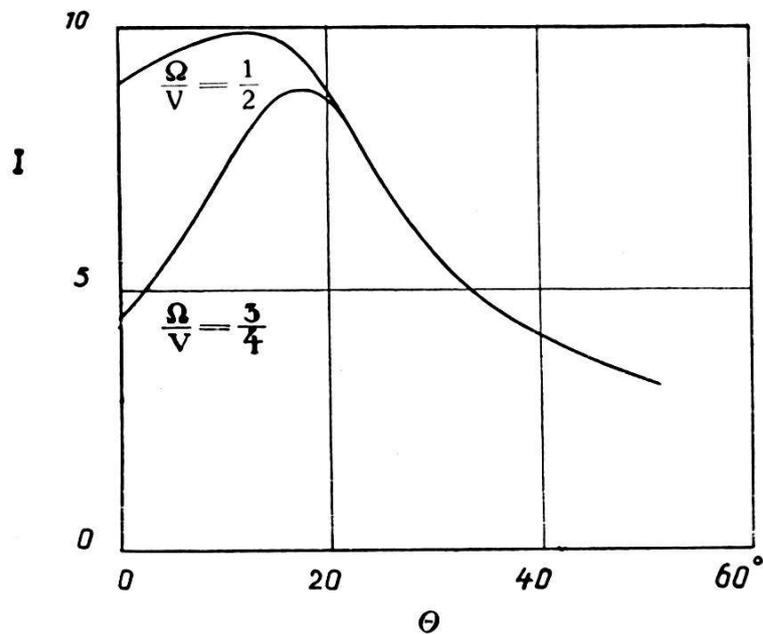


Fig. 15.

wird dann etwa wie in Figur 18. Man sieht, dass aber auch hier kein zweites Maximum auftritt, so dass jedenfalls das *zweite* Maximum des Experimentes durch die Debyesche Theorie nicht erklärt werden kann.

Wenden wir jetzt die Theorie von ZERNIKE und PRINS (siehe Einleitung) an, und zwar in ähnlicher Weise wie diese Autoren es für Quecksilber (Lit. 16) getan haben, so finden wir in der Streukurve ein Maximum bei einem Winkel von ungefähr  $29^\circ$  und das nächste bei  $65^\circ$ . Die Kurve hat dieselbe Form wie für Quecksilber (Figur 16) ( $s = \frac{4\pi \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$  und  $a =$  mittlere Entfernung benachbarter Moleküle, im Fall Hg = 3,25 Å). Obwohl also gute Übereinstimmung in den Lagen des theoretischen Maximums ( $29^\circ$ ) und des experimentellen ( $30,5^\circ$ ) besteht, bleibt eine Erklärung des

zweiten Wasserringes ( $41^\circ$ ) immer noch aus. Wir wollen deshalb versuchen, dafür eine Erklärung zu geben, bevor wir weitere Bemerkungen über diese Theorie machen.

Vor allem zeigt eine einfache Rechnung, dass das zweite Maximum im Sinne der Braggschen Beziehung nicht die zweite Ordnung des ersten sein kann: Wir finden nämlich für die Grösse, die bei festen Körpern den Netzebenenabstand bedeutet, aus dem ersten Maximum  $2,2 \text{ \AA}$ , während das zweite  $2,9 \text{ \AA}$  ergibt.

Öfters ist schon die Auffassung vertreten worden, dass die Moleküle einer Flüssigkeit in kleinen Gruppen angeordnet sind, wobei jede Gruppe einem Kristall ähnlich ist. Ein gewisser molekularer Abstand spielt dann die Rolle einer Gitterkonstanten.

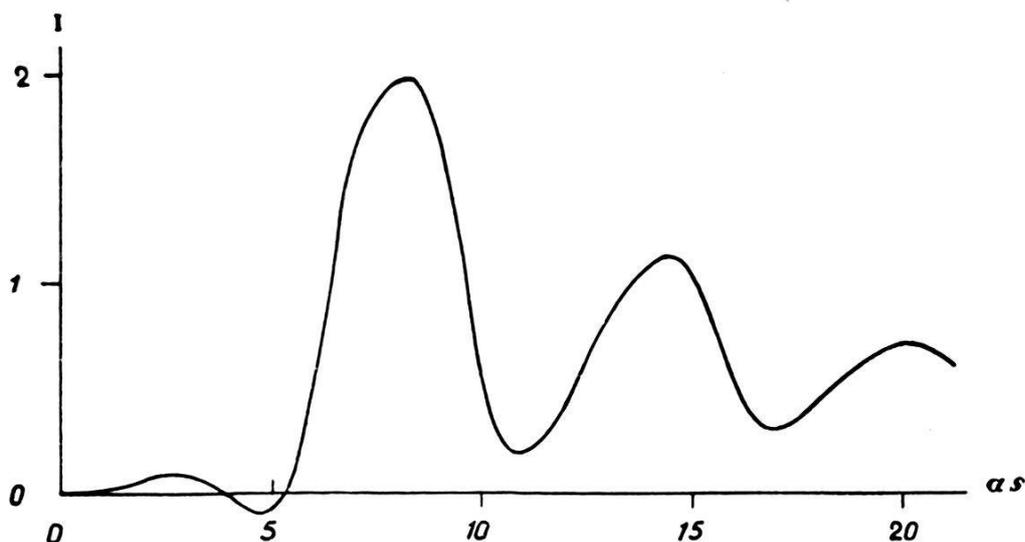


Fig. 16.

Diese Vorstellung kann als eine Verallgemeinerung des Keesom'schen Gedankens angesehen werden, nach welchem ein solcher „Flüssigkeitskristall“ nur aus zwei Molekülen besteht. Die Tatsache, dass die Streuintensität bei kleinen Winkeln dem Werte Null zustrebt, scheint für diese Auffassung kleiner kristallmolekularer Gruppen zu sprechen. Unter dem Namen „Kybotaxis“ haben auch STUART und MORROW (*loc. cit.*) eine mildere Form dieser Auffassung eingeführt, indem „Kybotaxis“ als ein Zustand definiert wird, welcher Mobilität, aber nicht regellose Bewegung der Moleküle erlaubt, und welcher der Substanz eigen ist.

Für den Fall des Wassers können wir uns auf Grund der obigen Ideen das folgende Bild der Vorgänge machen, welche in diesem flüssigen Medium vor sich gehen. Zu einer gewissen Zeit sind in einem kleinen Volumenelement der Flüssigkeit die Moleküle ganz beliebig orientiert. Allmählich nehmen sie jedoch zueinander bestimmte Lagen an, um schliesslich während einer kurzen Zeit

in einer Konfiguration zu existieren, die der festen Phase (Eis) entspricht. An verschiedenen Stellen der Flüssigkeit besteht gleichzeitig entweder der Zustand der „Eiskriställchen“ oder auch der der vollständigen Unordnung, und es wird sich schliesslich ein Zustand einstellen, indem ein Teil des Wassers aus kleinen Eiskriställchen zusammengesetzt ist, während der Rest ganz unregelmässig angeordnete Moleküle enthält.

Das Beugungsbild eines solchen Mediums können wir also als Superposition einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme von Eis und dem Beugungsbild von völlig ungeordneten Wassermolekülen auffassen.

Die folgenden Werte der Intensitäten der Interferenzlinien einer solchen DEBYE-SCHERRER-Aufnahme von Eis wurden von

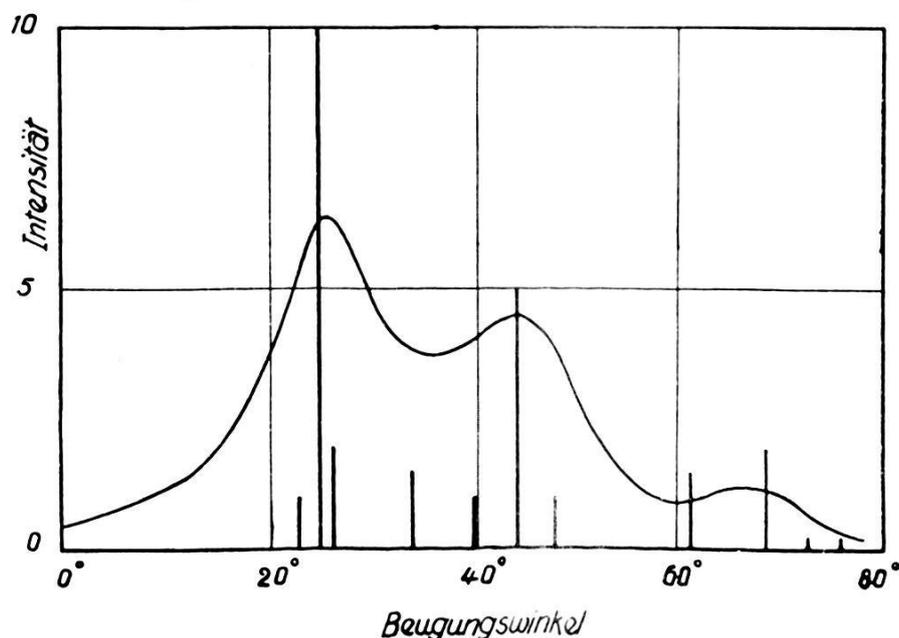


Fig. 17.

DENNISON (Physical Review 17, 20, 1921) erhalten; die Stellen der Linien wurden für  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  umgerechnet:

Linien bei $\Theta^\circ$	22,6	24,5	25,8	33,6	39,8	43,8	47,6	61,3	68,8	72,9	76	83
Intensität . .	1	10	2	1,5	1	5	1	1,5	2	0,25	0,25	0,5

Weil die „Eiskriställchen“ ausserordentlich klein und zudem sicherlich mit Gitterfehlern behaftet sind, werden die Eislinien so ineinander verschmiert sein, dass im wesentlichen nur die Intensitätsunterschiede der beiden stärksten Linien sichtbar bleiben (Intensitäten 10 und 5). Es wird sich also für die Beugung an den „Eiskriställchen“ ein Intensitätsverlauf ergeben, wie er etwa in Figur 17 dargestellt ist. Die Eislinien sind als Gerade eingezeichnet, deren Länge der Intensität der einzelnen Linien entspricht.

Diesem Beugungsbild muss nun der Intensitätsverlauf der Streuung für gänzlich ungeordnete Moleküle überlagert werden, wie es sich aus der Debyeschen Theorie ergibt:

$$I = \text{konst} (1 + \cos^2 \Theta) \left[ 1 - \frac{\Omega}{V} \Phi \left( 8 \frac{\pi a}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2} \right) \right].$$

Mit  $a = 1 \text{ \AA}$  und  $\frac{\Omega}{V} = \frac{3}{4}$  wurde so die Kurve  $M$  (Figur 18) erhalten. Das Maximum liegt ungefähr bei  $\Theta = 35^\circ$ , also zwischen den Maxima der Streukurve für das Eis. Nach den allgemeinen Schlüssen der Theorie von ZERNIKE und PRINS hat die Kurve  $M$  jedoch ein bedeutend schärferes Maximum als in Figur 18 auftritt. Auf jeden Fall ist es klar, dass man eine passende Überlagerung zweier solcher Kurven (Figur 17 und 18) finden kann,

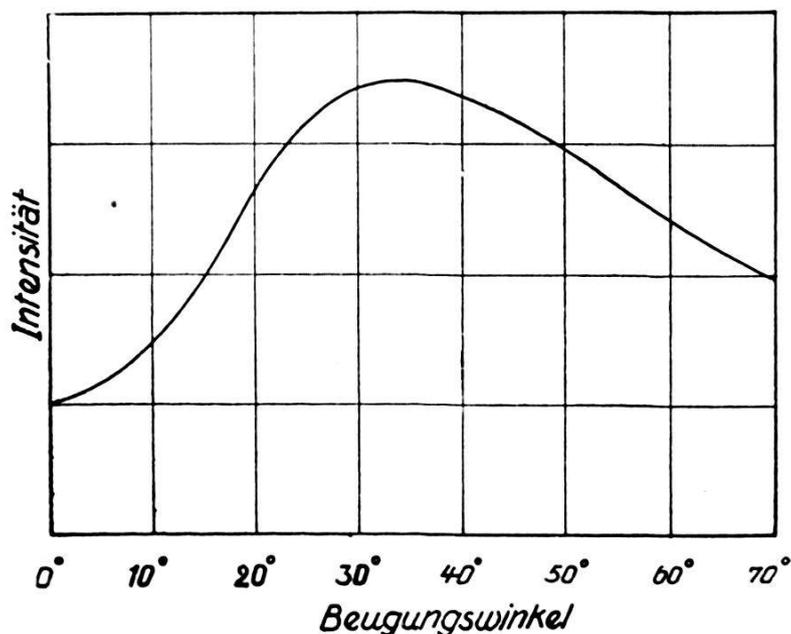


Fig. 18.

die mit dem experimentellen Befund in gutem Einklang stehen würde. Durch die Zusammensetzung der beiden Kurven werden die Lagen der beiden Interferenzmaxima für die Eiskriställchen verschoben und zwar *das innere nach aussen* und *das äussere nach innen*.

Diese Überlegungen scheinen dem Verfasser einen auffallenden Zusammenhang mit dem bisher unerklärten Befund zu haben, den HERZOG und JANCKE (Zeitschrift für Physik 45, 194, 1927) so formulierten: „*Liegen amorphe Ringe in der Nähe des Durchstosspunktes, so sind sie gegen die Kristallinterferenzen nach aussen, liegen sie an der Peripherie, relativ nach innen verschoben.*“

Wenn man von dem Verhältnis der Intensitäten der beiden Maxima in Figur 17 und demjenigen der beiden experimentell gefundenen Maxima in Figur 14 ausgeht, so gibt eine einfache Rechnung, dass 85% von Wasser nach der Kurve *M* streuen, oder mit anderen Worten, dass 15% aus „Eiskriställchen“ zusammengesetzt sind. Dies ist natürlich eine sehr grobe Annäherung. Auch aus anderen Gebieten (Spezifische Wärme, Wärme-Ausdehnung usw.) ist schon öfters auf das Vorhandensein von sehr kleinen Eiskriställchen im Wasser geschlossen worden; PICCARD (Lit. 21) hat aus seinen magnetischen Messungen an Wasser den Eisgehalt bei 0° C zu etwa 24% angegeben, bei Zimmertemperatur zu 18%. Man kann erwarten, dass mit steigender Temperatur die Tendenz zur Bildung von Kriställchen vermindert wird und damit auch ihre Grösse, woraus eine Verschmierung oder Verbreiterung der Maxima im Beugungsbild entsteht. Eine Temperaturzunahme ist ebenfalls von einer Abnahme von  $\frac{\Omega}{V}$  begleitet. Obwohl diese für den flüssigen Zustand klein ist, weist die Debyesche Theorie (Figur 15) auf eine Intensitätszunahme bei kleinen Winkeln hin. Diese Zunahme dürfte wahrscheinlich nach dieser Theorie im Vergleich zum Experiment zu klein sein, trotzdem ist es interessant, dass eine Änderung im richtigen Sinne auftritt, wie die Versuche von RAMASUBRAMANYAN (Ind. Journ. Phys. III, 137, 1928) zeigen. Dieser Autor findet auch eine Verbreiterung des Hauptmaximums bei steigender Temperatur. Weiter fand er mit steigender Temperatur eine Verschiebung der Lage des Maximums (er hat nur ein Maximum beobachtet) gegen den Durchstosspunkt hin. Im Gegensatz dazu fand ONKEN (Dissertation Hamburg 1928) eine Vergrößerung des Streuwinkels für das Maximum. Wegen der Vorsichtigkeit und Genauigkeit der Messungen scheinen die Versuche von ONKEN zuverlässiger zu sein. Dieser Autor weist nach, dass die Ursache der Erscheinung nicht in einer Dichteänderung des Wassers liegt. Er vermutet den Grund in der Depolymerisation bei steigender Temperatur, nimmt also implizit an, dass das Beugungsmaximum mit der Polymerisation zusammenhängt. Dem entspricht ganz unsere Erklärung der Maxima mit den „Eiskriställchen“.

Nach KEESOM gilt die Beziehung  $\lambda = 2 (0,814 a) \sin \frac{\Theta}{2}$ , wo *a* den durchschnittlichen Abstand zwischen zwei Molekülen bedeutet. Setzen wir nun den Wert  $\Theta = 30,5^\circ$  ein, so erhalten wir  $a = 3,6 \text{ \AA}$ . Für die dichteste Kugelpackung ist  $a = 1,33 \sqrt[3]{\frac{M}{a}}$ , für Wasser demnach gleich 3,6 Å. Die Keesomsche Beziehung bestätigt sich

also für Wasser. Jedoch ist schon in der Einleitung gezeigt worden, dass dieser Zusammenhang zufällig ist, weil er nur zutrifft, solange die Gestalt der Moleküle kugelförmig ist. Nichtsdestoweniger kann man durch Änderung des Zahlenfaktors in der Keesomschen Formel für alle Flüssigkeiten auskommen. Im Zusammenhang mit der Erklärung für die zwei Wassermaxima ist es interessant zu erwähnen, dass die Unterschiede des Zahlenfaktors mit den Unter-

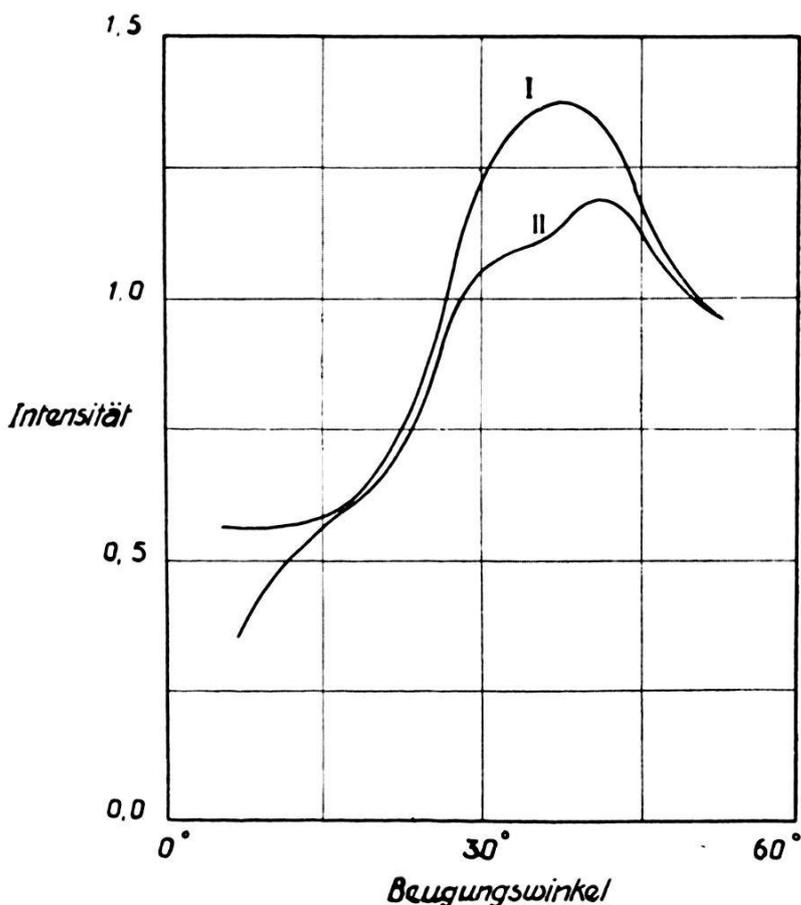


Fig. 19.

schieden in der Kristallstruktur des bezüglichen festen Körpers anscheinend Hand in Hand gehen.

Die vorhergehenden Überlegungen zeigen, dass sich die Streufunktion von Wasser aus der Annahme erklären lässt, dass in demselben immer von neuem zerstörte und sich wieder neubildende Eiskriställchen enthalten sind.

Es ist kaum nötig anzuführen, dass auch aus chemischen Gründen wohl bekannt ist, dass in Wasser unzweifelhaft  $(\text{H}_2\text{O})_n$  besteht, wo  $n$  gleich 1, 2, 3 oder 4 und vielleicht noch grösser ist.

Figur 19: I stellt die erhaltene Streukurve für eine Lithium-Chlorid-Lösung (27,4 g pro  $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $\mu$  [gerechnet] = 28,4) dar. Die zwei Wassermaxima sind hier verschwunden. Dies lässt

sich dadurch erklären, dass die Bildung der Eiskriställchen durch die bekannte sehr starke Hydratation der Lithiumionen fast vollkommen verhindert wird. Infolgedessen sollte die Streukurve einer fast gänzlich regellosen Anordnung von Molekülen entsprechen. An eine solche Unordnung der Moleküle in einer Flüssigkeit kann man aber deswegen nicht glauben, weil man sich die Moleküle einigermaßen gepackt zu denken hat. Es ist darum zu erwarten, dass die Form der wirklichen Streukurve irgendwo zwischen derjenigen nach DEBYE und der nach PRINS liegt, d. h. zwischen der Form der Kurve für vollständige Unordnung (Figur 18) und derjenigen für die geometrisch dichteste Kugel-

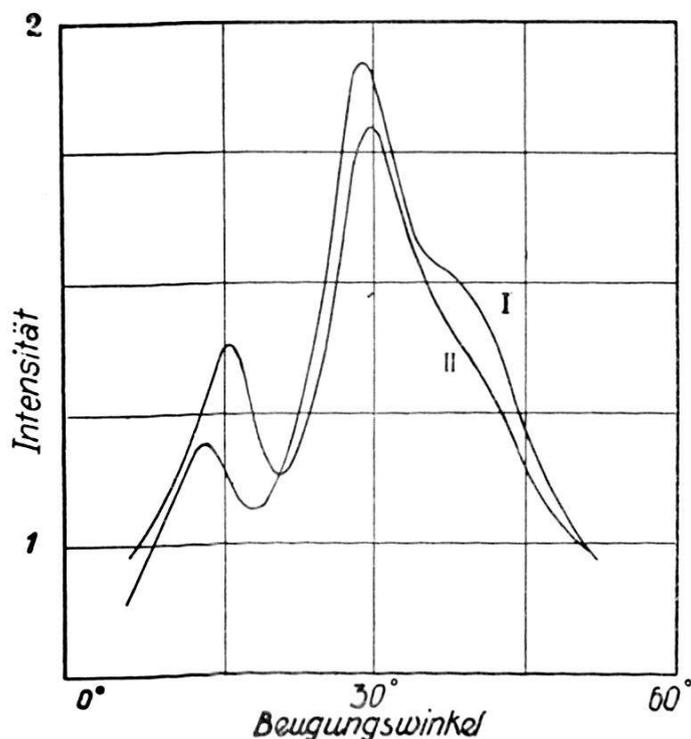


Fig. 20.

packung der Moleküle (Figur 16). Ein Vergleich der Kurven (Figur 6, 18 und 19, I) zeigt, dass dies der Fall zu sein scheint.

Eine *Calcium-Chlorid-Lösung* (26,5 g pro 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O;  $\mu$  [gerechnet] = 40,5) ergibt eine Streukurve (Figur 19, II), bei der die beiden Wassermaxima eben noch sichtbar sind. Diese Lösung zeigt also, wenn auch in vermindertem Masse, ebenso wie die *Lithium-Chlorid-Lösung*, Auslöschungen der Wassermaxima.

Das merkwürdige Auftreten eines neuen Maximums bei etwa  $\Theta = 15^\circ$  und die auffallende Verschärfung des ersten Wassermaximums im Fall von *Ammonium-Sulfat-Lösungen*, Figur 20, I (24,5%;  $\mu$  [gerechnet] = 14,5) und II (43,5%;  $\mu$  [gerechnet] = 19,0) erfordert eine Erklärung, die bis jetzt nicht gegeben werden kann.

Jedoch scheint der beste Weg zu einer Aufklärung dieser Erscheinung darin zu liegen, dass Komplexe von Wassermolekülen und  $\text{NH}_4^+$  gebildet werden, vielleicht auch mit gleichzeitiger Änderung der Struktur der Eiskriställchen. Der neue innere Ring wurde auch schon von KRISHNAMURTI (Lit. 10) bei Ammonium-Nitrat-Lösungen gefunden. Dieser Autor vermutet die Ursache in einer Assoziation, diskutiert aber die Sache nicht weiter. Eine

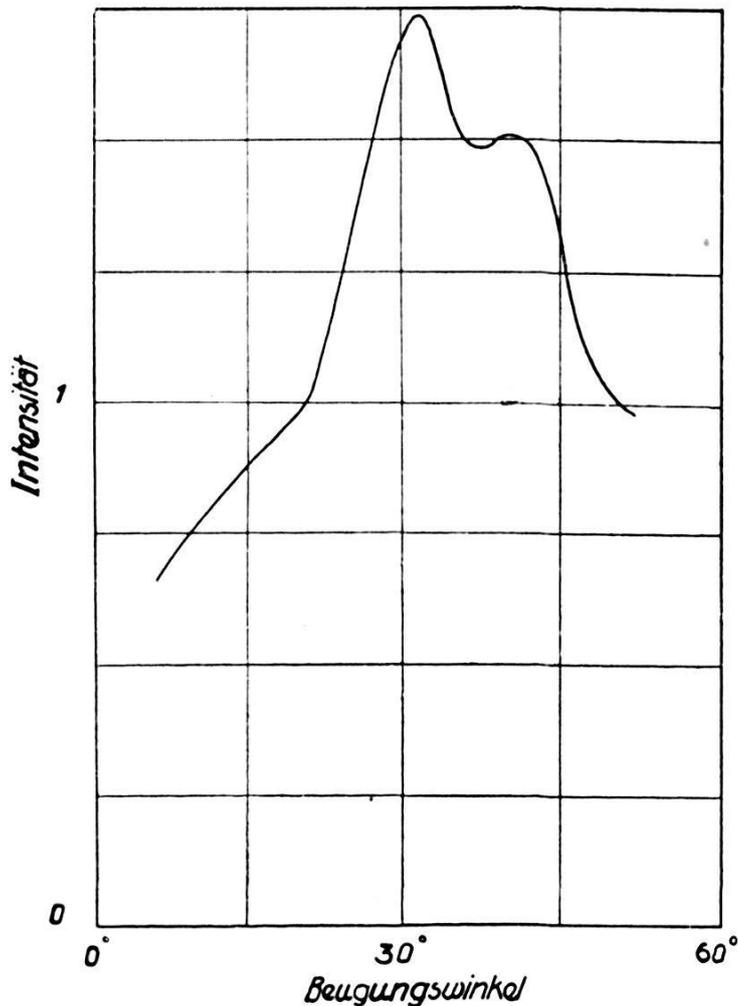


Fig. 21.

Lösung von *Kalium-Carbonat* zeigt dieselbe Tendenz zur Bildung eines inneren Ringes und zur Verschärfung des ersten Wasserrings.

Die Kurve (Figur 21) für *Kalium-Chlorid-Lösung* (26 g pro  $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ ;  $\mu$  [gerechnet] = 36,8) ist der Wasserkurve sehr ähnlich, wie auch aus dem Verhalten des Salzes in Wasser zu erwarten ist. Jedoch merkt man eine kleine Verschärfung und Erhöhung des ersten Wasserrings, wie auch den Einfluss der schwereren Ionen (siehe später).

Im Fall eines einfachen aber schweren Ions (sagen wir  $J^-$ ), wo man vom Beitrag des Wassers zur Gesamtstreuung im Vergleich zu demjenigen der  $J$ -Ionen annähernd absehen kann, hat PRINS (loc cit.) die  $g$ -Funktion der Ionen unmittelbar der Abhandlung von DEBYE und HÜCKEL (Physikalische Zeitschrift 24, 185, 1923) entnommen, indem er den Ionendurchmesser vernachlässigt und so das theoretische Beugungsbild berechnet. PRINS fand dabei im wesentlichen, dass der Verlauf für die Streuintensität der Ionen bei kleinen Winkeln stark ansteigt und bei grossen Winkeln immer

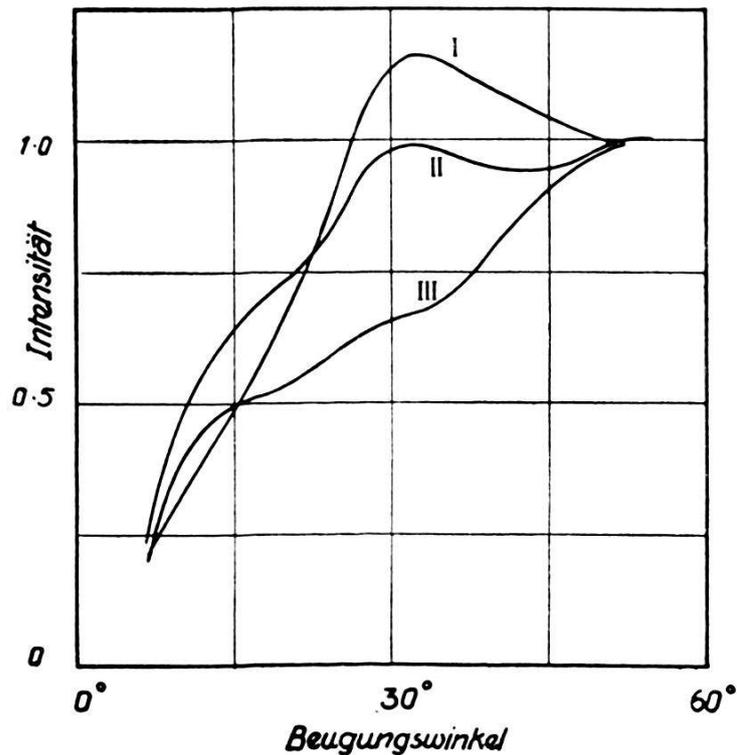


Fig. 22.

flacher wird. Für Lösungen von *Kaliumbromid*, *Kaliumjodid* und *Bariumchlorid*

Figur 22:

- I. KBr 30%;  $\mu$  (gerechnet) = 49,3,
- II. KJ 20 g pro 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O;  $\mu$  (gerechnet) = 64,5;
- III. KJ 40 g pro 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O;  $\mu$  (gerechnet) = 116;

Figur 23:

- I. } BaCl<sub>2</sub> 29,7 g pro 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O;  $\mu$  (gerechnet) = 95,5,
- II. }

wurde dies auch experimentell gefunden; selbst bei KCl- und CaCl<sub>2</sub>-Lösungen zeigt sich dieser Einfluss, wenn auch viel weniger stark.

Die Absorption bei KBr-, KJ- und BaCl<sub>2</sub>-Lösungen ist natürlich sehr gross; infolgedessen war die Schwärzung trotz längerer Expositionszeit verhältnismässig klein, so dass die S-Kurven die Intensität der Schleierschwärzung von etwa  $\Theta = 40^\circ$  nur wenig überragten. Zur Kontrolle der Berechnungen der Streukurve nach Abschnitt IV wurde für BaCl<sub>2</sub>-Lösung eine zweite Aufnahme hergestellt. Dabei war vor allem die Schichtdicke der Flüssigkeit, daneben aber auch die Expositionszeit, geändert worden. Die

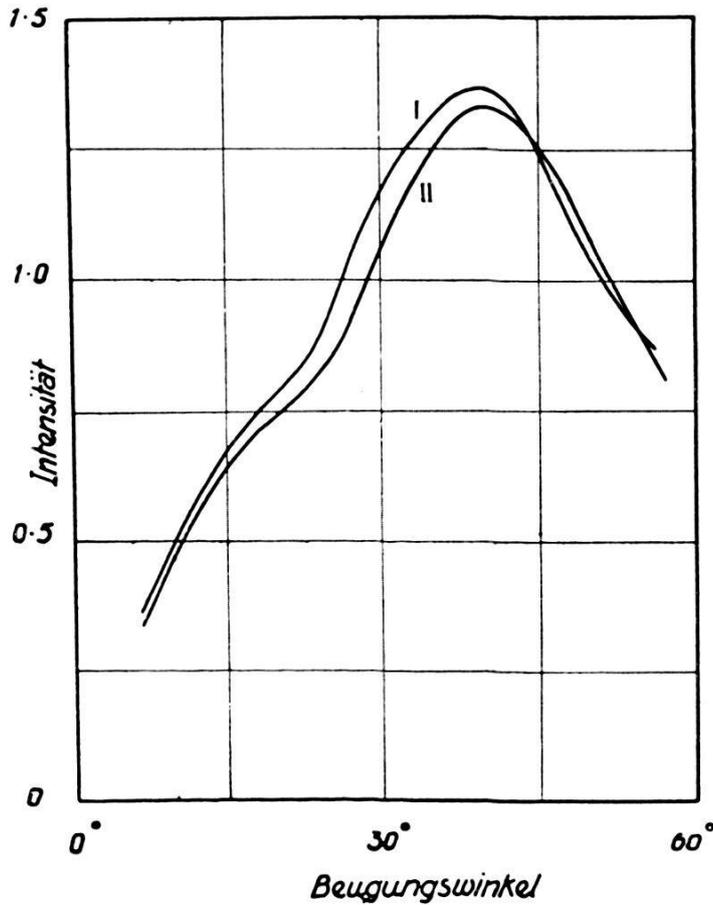


Fig. 23.

Wahl von BaCl<sub>2</sub>-Lösung erfolgte, weil bei dieser Lösung (mit grossem Absorptionskoeffizienten) eine Änderung der Schichtdicke eine starke Änderung der Absorption mit sich bringt. Die erhaltenen zwei Streukurven (Figur 23, I und II) zeigen einen ganz entsprechenden Verlauf, was wohl für die Richtigkeit der Berechnungsmethode spricht.

Zusammenfassend kann gezeigt werden, dass die vorliegenden Untersuchungen die sogenannte kybotactische Auffassung einer Flüssigkeit unterstützen. Sie deuten aber auch auf die teilweise Anwendbarkeit der Theorie von DEBYE und derjenigen von ZERNIKE und PRINS hin.

**Literaturverzeichnis.**

1. DEBYE und SCHERRER, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen, 1916.
  2. HEWLETT, Phys. Rev. **20**, 688, 1922.
  3. KEESOM und SMEDT, Proc. Amster. Acad. **25**, 118, 1922, und **26**, 112, 1923.  
KEESOM, Proc. Amster. Acad. **30**, 341, 1927.
  4. WYCKOFF, Am. Journ. Sci., 1923.
  5. EASTMAN, Am. Chem. Soc. Journ. **46**, 917, 1924.
  6. HERZOG und JANCKE, Zeitschr. f. Phys. **45**, 194, 1927.
  7. RAMAN und SOGANI, Nature Apr. **23**, 1927.
  8. SOGANI, Ind. Journ. Phys. **1**, 387, 1927; **2**, 97, 1927.
  9. KATZ, Zeitschr. f. Phys. **45**, 97, 1928; KATZ und SELMAN, Zeitschr. f. Phys. **46**, 392, 1928.
  10. KRISHNAMURTI, Ind. Journ. Phys. **2**, 355, 1928; **4**, 104, 1928; **3**, 225, 1928.
  11. STEWART und MORROW, Phys. Rev. **30**, 232, 1927; STEWART und SKINNER, Phys. Rev. **31**, 1, 1928; STEWART **31**, 174, 1928, und **32**, 153, 1928; MORROW, Phys. Rev. **31**, 10, 1928.
  12. EHRENFEST, Proc. Amster. **17**, 1184, 1915.
  13. RAMAN und RAMANATHAN, Proc. Ind. Assoc. for Cultiv. Science **8**, 127, 1923.
  14. DEBYE, Phys. Zeitschr. **28**, 135, 1927.
  15. ZERNIKE und PRINS, Zeitschr. f. Phys. **41**, 184, 1927.
  16. PRINS, Zeitschr. f. Phys. **56**, 617, 1929.
  17. FRIEDRICH und KOCH, Ann. d. Phys. **45**, 399, 1915.
  18. SÄNGER und STEIGER, Helv. Phys. Acta **1**, 369, 1928.
  19. Handbuch der Physik, XXIII.
  20. WINGHARD, Zeitschr. f. Phys. **8**, 363, 1922.
  21. PICCARD, Diss. Zürich, 1913.
-