Röntgenspektrographische Beobachtungen an Zellulose. II ¹⁾.

Von R. O. Herzog, Willi Jancke und M. Polanyi.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1920.)

Es sind bisher drei verschiedene Arten von Beugungseffekten beobachtet worden, wenn ein ruhender Körper durch monochromatisches Röntgenlicht bestrahlt wurde.

1. Ist der ruhende Körper ein einziger Kristall, so treten Beugungsbilder überhaupt nicht auf;

2. ein Kristallpulver oder ein mikroskopisch amorpher Körper mit feinkristallinischer Struktur gibt Interferenzringe nach Debye-Scherrer;

3. bei Durchstrahlung von Flüssigkeiten und einigen festen, wohl echt amorphen Körpern bilden sich unscharfe Ringe auf der photographischen Platte, deren Wesen noch ziemlich ungeklärt ist.

Eine andere Art von Beugungsbildern, monochromatische Punktdiagramme, entsteht, wenn man ein Bündel parallel gerichteter Zellulosefasern monochromatisch bestrahlt. Sie bestehen aus symmetrisch gelegenen Interferenzpunkten, deren Zustandekommen im Nachstehenden gedeutet werden soll.

Die nach 2. beobachteten Bilder entstehen durch Reflexion an 5 bis 10 verschiedenen Scharen identischer Netzebenen, deren Wirkung sich superponiert. Jede reflektierende Netzebenenschar erzeugt einen

¹⁾ Die im Vorstehenden behandelte Beobachtung ist bei der Korrektur der ersten Veröffentlichung (ZS. f. Phys. 3, 196—198, 1920) anmerkungsweise mitgeteilt, die Theorie in dem Vortrag des Unterzeichneten vor der D. chem. Ges. am 18. 10. unter Demonstration einer Aufnahme angedeutet worden. In der vor zwei Tagen uns zugegangenen Kolloidchemie von Zsigmondy 3. Aufl. hat Herr Scherrer eine Filmaufnahme parallel gerichteter, senkrecht zum Röntgenstrahl gestellter Ramiefasern wiedergegeben. — Um Mißverständnisse zu vermeiden, seien folgende Bemerkungen gestattet. In den Gött. Nachr. 1918, S. 98 schreibt Herr Scherrer von Zellulose und Stärke, daß sie amorphe Struktur zeigen, was „wahrscheinlich macht, daß diese Kolloidteilchen entweder Einzelmoleküle sind oder daß sie aus regellos nebeneinander gelagerten Molekülen bestehen“. Da der Unterzeichnete aus der Doppelbrechung der Zellulose und Stärke schloß, daß diese Angaben nicht zutreffen könnten, forderte er Herrn Jancke auf, die Versuche Herrn Scherrers zunächst mit den genannten Stoffen zu wiederholen. Das Ergebnis, daß Zellulose, Viskose und Stärke unseren Annahmen entsprechend Kristallstruktur zeigen, wurde im Juli d. J. gewonnen und am 28. 9. in dieser Zeitschrift mitgeteilt, bevor uns bekannt geworden war, daß Herr Scherrer seine Versuche an organischen Kolloiden wieder aufgenommen hatte. H.

ganzen Ring eventuell auch durch Reflexion höherer Ordnung 2 bis 3 ganze Ringe. Die räumliche Lage einer Schar identischer Netzebenen sei durch die Richtung ihrer gemeinsamen Flächennormale gegeben. Alle möglichen Richtungen dieser Flächennormale seien durch alle möglichen zu dieser Richtung parallelen Grade dargestellt, die durch einen festen Punkt O gelegt ist. Eine bestimmte Richtung kann man so kennzeichnen, daß man um O als Zentrum eine Kugel schlägt und einen der Durchstoßpunkte der entsprechenden Grade an der Kugel mit S bezeichnet. Die Lage von S auf der Kugel ist durch seinen Längengrad und Breitengrad gegeben.

Damit nun die betrachtete Netzebenenschar im Röntgenlichte einen Debye-Scherrer-Ring erzeuge, muß sie gleichzeitig in allen möglichen Lagen auftreten. Denkt man sich diese Lagen nacheinander erzeugt, so entspricht diesem Prozeß eine Wanderung von S entlang der ganzen Kugeloberfläche, wobei nacheinander alle Punkte derselben durchlaufen werden. Der zweidimensionalen Mannigfaltigkeit der Kugelfläche entspricht also im Röntgenbilde eine eindimensionale Mannigfaltigkeit von Punkten — die Ringe —, was davon herrührt, daß nur ein unendlich kleiner Bruchteil aller Lagen der Netzebenenschar monochromatische Beugungsbilder gibt.

Die Tatsache, daß bei Fasern statt Linien nur eine abzählbare Punktschar auftritt, beweist, daß die Mannigfaltigkeit der Netzebenenlagen im beugenden Objekte um eine Dimension ärmer geworden ist, als im Falle der regellosen Kristallhaufen. Um die Mannigfaltigkeit dieser Lagen zu erzeugen, müßte S nicht mehr die ganze Kugelfläche durchlaufen, sondern hätte bloß einige Linien an dieser Kugel zu beschreiben.

Die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, wie man dementsprechend jene Objekte, die den neuen Effekt geben, gleichsam in die Mitte zu stellen hat, zwischen dem Einzelkristall und den Kristallhaufen:

Objekt	An der Platte erscheinen	Mannigfaltigkeit dieses Bildes	Mannigfaltigkeit der erzeugenden Lagen	Gesamtheit der Lagen von S
Kristallhaufen .	Ringe	eindimensional	zweidimensional	Fläche einer Kugel
Faserstoffbündel	Punkte	nulldimensional	eindimensional	Linien an einer Kugel
Einzelkristall . (in fester Lage)	nichts	—	nulldimensional	Einzelne Punkte an einer Kugel

Auf Art und Lage jener Linien auf der Kugel, die die Lagenmannigfaltigkeit der Netzebenen im Faserstoffbündel angeben, lassen sich aus dem Umstande Schlüsse ziehen, daß das Beugungsbild eines Faserstoffbündels bei Drehung um seine Achse sich nicht ändert. Daraus folgt, daß die Linien axialsymmetrisch sind, also Kreise bilden, die in einer Ebene vertikal zur Faserachse gelegen sind.

Es läßt sich nun zeigen, daß die soeben gewonnene Kennzeichnung der Lagenmannigfaltigkeit der Netzebenen im Faserstoffbündel ausreicht, um die Symmetrieverhältnisse der Beugungsbilder zu erklären, die die Faserbündel erzeugen.

Da die gefundenen monochromatischen Punktdiagramme jedenfalls durch Superposition der Effekte der einzelnen reflektierenden Netzebenen entstehen, soll das Beugungsdiagramm nur einer einzigen Netzebenenschar, die vertikal zu $\overline{OS}$ gelegen sei, abgeleitet werden, das entsteht, wenn S einen zur Richtung der Strahlen parallelen Kreis beschreibt.

Bezieht man auf ein rechtshändiges Koordinatensystem (Fig. 1), so fallen die Strahlen in der Richtung der negativen x -Achse auf die Fasern, die entlang der z -Achse gerichtet

sind. Der Kegel, den $\overline{OS}$ erzeugt, indem S den Kreis beschreibt, sei „der Kegel (Oz)“.

Es sei nun Fig. 2 das Bild der $x\overline{OS}$ -Ebene in einer reflektierenden Lage der zu $\overline{OS}$ normalen Netzebenenschar. $\overline{NN}$ sei die Spur der durch S gehenden Netzebene; dann wird die Richtung des einfallenden und reflektierenden Strahles durch die mit Pfeilen versehenen Grade X bzw. X' bezeichnet. Man findet also den Sinus des Glanzwinkels zu $\sin \varphi = \cos(x\overline{OS})$. Diese Beziehung gilt freilich auch dann, wenn der Winkel $(x\overline{OS})$ ein stumpfer wird.

Nun ist $\overline{OS} \cdot \cos(x\overline{OS})$ die Projektion von $\overline{OS}$ auf die x -Achse und man sieht, daß, wenn $\overline{OS}$ den Kegel (Oz) erzeugt, diese Projektion und ebenso $\cos(x\overline{OS})$ einen beliebigen Absolutwert bei vier verschiedenen Lagen von $\overline{OS}$ annehmen muß, die in je einem der vier Raumoktanten liegen, welche die positive z -Achse umgeben.

Wenn also (Fig. 1) S_1 eine reflektierende Lage der Netzebenenschar angibt, so geben auch S_2 , S_3 und S_4 solche Lagen an. — Da die Winkel $(\angle OS_1) = (\angle OS_2) = (\angle OS_3) = (\angle OS_4)$ sind, so haben die drei Richtungscosini der OS_1 , OS_2 , OS_3 , OS_4 den gleichen Absolutwert.

Die vier Interferenzpunkte, die den vier verschiedenen Lagen (S_1 , S_2 , S_3 , S_4) von S entsprechen, müssen in den Ebenen (xOS_1 , xOS_2 , xOS_3 bzw. xOS_4) liegen. Von diesen fallen nun die Ebenen (xOS_1) und (xOS_2) bzw. (xOS_3) und (xOS_4) paarweise zusammen, also liegen die Interferenzpunkte in zwei Ebenen, die sich in der

Fig. 2.

Fig. 3.

x -Achse kreuzen und sich daher auf einer zur x -Achse normalen Platte in einem Kreuz schneiden, deren Kreuzungspunkt der Durchstoßpunkt (D) des Röntgenstrahles ist (s. Fig. 3).

Die Lage der Interferenzpunkte auf dem Kreuze ergibt sich dadurch, daß

1. die vier Punkte auf einem Kreise mit D als Zentrum liegen müssen, da sie durch Reflexion an der gleichen Netzebenenschar in gleicher Ordnung entstehen;
2. daß die vier Punkte auch nicht teilweise zusammenfallen können, da sie durch Reflexion desselben Strahles an verschiedenen gelegenen Ebenen entstehen.

Die gesuchten vier Punkte sind somit die vier Schnittpunkte des Kreuzes der Fig. 3 mit einem Kreise, welcher D zum Mittelpunkt hat, und liegen in den Ecken eines aus horizontalen und vertikalen Seiten gebildeten Rechtecks, dessen Schwerpunkt D ist (s_1 , s_2 , s_3 , s_4 in Fig. 3).

Wir finden nun tatsächlich, daß die Interferenzflecken aus Vierergruppen bestehen, die analog zu s_1 , s_2 , s_3 und s_4 liegen. Außer diesen Vierergruppen finden sich nur einzelne Zweiergruppen, deren Punkte auf der horizontalen Bildachse auftreten, beiderseits vom Durchstoßpunkte des Primärstrahles, im gleichen Abstände von ihm. Diese Zweiergruppen lassen sich als entartete Vierergruppen auffassen, bei

denen die vertikalen Seiten des Rechtecks s_1, s_2, s_3, s_4 zu einem Punkt zusammenschrumpfen und hierdurch s_1 und s_2 bzw. s_3 und s_4 paarweise zusammenfallen. Dies entspricht also dem Falle, daß der Öffnungswinkel unseres Kegels (Oz) $= 180^\circ$ wird.

Somit kann man sich die Flecken der gefundenen monochromatischen Punktdiagramme durch die Drehung der Netzebenennormalen

Fig. 4.

Parallel geordnetes Flachsfaserbündel, senkrecht zur Faserrichtung durchstrahlt.
Abstand Bündel—Platte 3,7 cm.

Fig. 5.

Dasselbe Bündel unter 45° Neigung durchstrahlt. Abstand 4,5 cm.

um eine vertikale Achse erzeugt denken, bzw. diese Bilder auf das gleichzeitige Auftreten all jener Netzebenenlagen zurückführen, die bei einer solchen Drehung entstehen. Die Folgerungen, die bezüglich

der Lagenmannigfaltigkeit der Netzebene im Faserbündel lediglich aus der Punktförmigkeit der Beugungsbilder gezogen wurden, reichen also aus, um die Symmetrieverhältnisse der Beugungsbilder zu erklären.

Die Vorstellung über diese Lagenmannigfaltigkeit erlaubt auch die Verschiebungen quantitativ vorauszusehen, welche die einzelnen Punkte des Beugungsbildes durchmachen müssen, wenn die Achse des Faserbündels von 90° verschiedene Winkel zum Strahl bildet.

Fig. 6.

Parallel gerichtetes Faserbündel von 5 mm Länge, parallel zur Faserrichtung durchstrahlt. Abstand 4,3 cm.

Die Überlegung zeigt weiter, daß sich die Punkte dabei zu kreisförmigen Strichen ausziehen müssen, sowie auch, daß eventuell neu auftretende Elemente des Beugungsbildes als solche kreisförmig ausgezogenen Striche erscheinen, die bei Lagerung des Faserbündels parallel zur Strahlrichtung in Kreise ausarten.

Aufnahmen von schief bzw. parallel zum Strahl gerichteten Faserbündeln (Flachs) (siehe Fig. 4 bis 6) bestätigen die gezogenen quantitativen und qualitativen Schlüsse, soweit sie geprüft werden konnten.

Die gleichmäßige Intensität aller zusammengehörigen Punkte eines vier- (zwei-) Punktsystems läßt schließen, daß die geschilderte Lagenmannigfaltigkeit der Netzebenen bereits in den Einzelfasern vorhanden ist.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem.