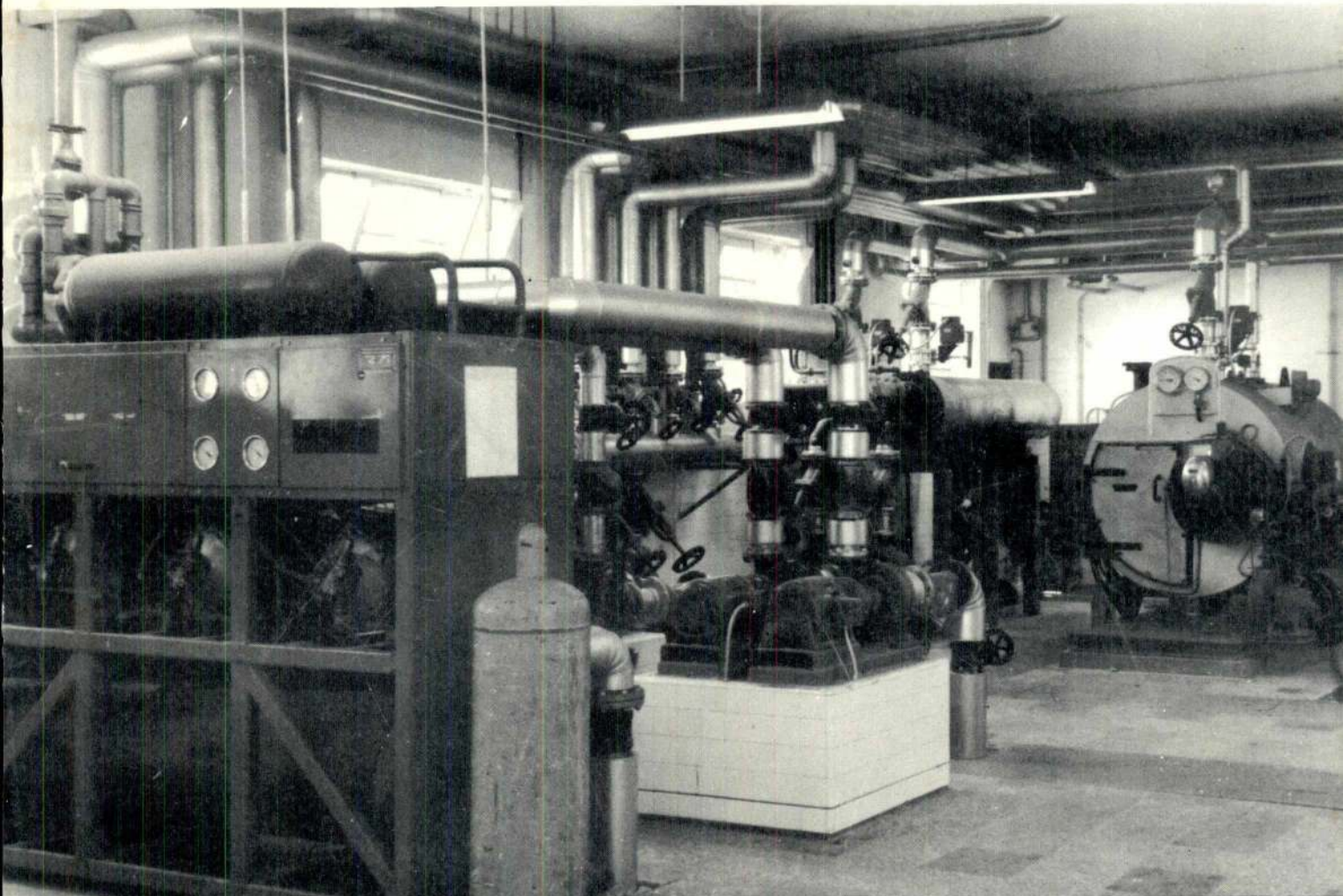


técnica



362

associação dos estudantes do instituto superior técnico
novembro 1966

revista de engenharia

TECNICA

NUMERO 362 * NOVEMBRO DE 1966 * ANO XLI * VOLUME XXIX * PUBLICAÇÃO MENSAL

Director

Assis Farinha Martins

Administrador

V. M. Martins Pinto

Secretário

Victor Coias e Silva

Redactores

Carlos A. C. Monteiro

J. E. Pinto Ferreira

João M. G. Caraça

Editor e Proprietário

Associação dos Estudantes
do Instituto Superior Técnico

Redacção e Administração

Avenida Rovisco Pais

Telefone 77 54 49

Lisboa 1

★

Assinaturas

5 N.os 10 N.os

Continente e Ilhas — 70\$00 130\$00

Ultramar, Brasil

e Espanha — 80\$00 140\$00

Estrangeiro — 90\$00 150\$00

Número avulso — 20\$00

★

Os artigos assinados são da
exclusiva responsabilidade dos
seus autores.

Composto e impresso na Tipografia
Jorge Fernandes, Lda. — Rua da
Cruz dos Poiais, 108 — Lisboa

SUMÁRIO

- 45 **MANUEL ROCHA — Rock mechanics em Portugal**
A Mecânica das Rochas em Portugal
- 61 **DELGADO DOMINGOS — O mínimo de produção de entropia no escoamento uniforme dum fluido Newtoniano**
Minimum entropy production in the uniform flow of a Newtonian fluid
- 73 **ALVES MARQUES et al. — A investigação da estrutura das soluções de electrólitos por meio do difracção dos raios X**
A X-ray diffraction arrangement for the study of molecular structures.
- 81 **ARTUR RAVARA — Elementos sobre análise matricial de estruturas reticuladas em regime linear**
Approach to matrix analysis of linear structures
- 93 **Vida Escolar e Associativa**
ALMEIDA ALVES — Ao Professor Ferreira Dias
- *
- 92 **Notas Informativas**
Elementos sobre a produção e o consumo de energia na rede eléctrica nacional
- 95 **Do Mundo Técnico**
Regulador de nível flutuante para líquidos corrosivos — Processo que evita a corrosão e criação de depósitos nas caldeiras para óleos pesados — Película de protecção permanente contra a corrosão
- 99 **Biblioteca**

CAPA Central do Equipamento Electro-Mecânico do Centro de Biologia do Instituto Guitenkian de Ciência — Vista parcial

A INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA DAS SOLUÇÕES DE ELECTRÓLITOS POR MEIO DA DIFRAÇÃO DOS RAIOS X

por MANUEL ALVES MARQUES
Ass. de Física do Instituto Superior Técnico
Bolsheiro do Instituto de Alta Cultura
MARIA ISABEL ALVES MARQUES
Bolsreira do Instituto de Alta Cultura

RESUMO

*Indica-se o objectivo actual da instalação para a difracção dos raios X recentemente montada no Laboratório de Física do Instituto Superior Técnico * a qual se destina ao estudo de estruturas moleculares. Referem-se algumas circunstâncias do seu projecto e faz-se a descrição dos elementos da montagem nos seus aspectos essenciais.*

SYNOPSIS

An X-ray diffraction arrangement for the study of molecular structures is described in its main points. Some circumstances of the project are pointed out.

INTRODUÇÃO

São consideradas aqui apenas as soluções aquosas dos sais inorgânicos de catiões metálicos com a estrutura electrónica dos gases raros; serão postas de parte as interacções entre o ião H^+ e as moléculas do solvente e não será analisada a interacção entre o anião e as moléculas de água.

A ideia de que os iões em solução coordenam em torno de si as moléculas de água do solvente tem sido utilizada, pelo menos qualitativamente, na descrição de um grande número de propriedades das soluções electrolíticas, mas o desconhecimento da forma como as moléculas de água estão associadas ao ião central leva por vezes à utilização de esquemas demasiado simplistas: os cálculos baseados nesses mecanismos conduzem para uma mesma solução electrolítica a um número de moléculas do solvente associadas aos iões que é variável conforme a propriedade física ou química que se pretende explicar.

A reorganização da estrutura da água devida à presença de iões dissolvidos pode ser posta em evidência pela alteração do volume da solução aquosa relativa a cada molécula grama de electrolito que se dissolve a mais (1), pela alteração

nas mesmas condições da compressibilidade (1), (2), da capacidade calorífica (3), da constante dieléctrica (4), do índice de refração (5), da viscosidade (1), da condutividade eléctrica (6), da solução aquosa, pela alteração da frequência de ressonância magnética dos núcleos do hidrogénio ou dos núcleos de oxigénio (7) (8) das moléculas de água, pela medição do calor e da entropia (10) de dissolução, etc.

O confronto do número de hidratação que é o número de moléculas de água ligadas ao cation determinado por alguns métodos experimentais—não se pretendem mencionar aqui todos os numerosos trabalhos referentes à hidratação dos iões em solução até agora publicados—ilustra a discordância referida atrás.

Números de Hidratação

MÉTODOS EXPERIMENTAIS	Li ⁺	Mg ²⁺	K ⁺
Medição da capacidade calorífica (3)	19	14	11
da velocidade de propagação das ondas hipersónicas (11)	10 a 6	4	15 a 12
da constante dieléctrica (4)	6	5	—

* Alguma aparelhagem foi adquirida com uma verba concedida pelo Instituto de Alta Cultura mediante um acordo estabelecido entre esta entidade e a Shell Portuguesa.

E que a introdução dos iões na água determina nalguns casos dois efeitos contrários e às vezes não é fácil destrinçar a influência de cada um deles: um, ao nível da primeira camada de hidratação, promove uma *solidificação* do líquido fixando ao catião as moléculas de água dessa camada, o outro, ao nível das segunda, terceira camadas rompe a estrutura tetraédrica da água líquida e promove assim um aumento de *fluidéz* (12). Estes dois efeitos influem nos resultados que os diversos métodos experimentais permitem obter de maneira muito diferente.

Como as moléculas de água directamente ligadas aos catiões metálicos constituem um edifício suficientemente estável para se poderem definir estados de vibração própria a espectrografia do efeito de Raman — e eventualmente a do infravermelho — podem fornecer importantes resultados relativos às forças que constituem o *complexo*, às suas propriedades de simetria e à sua vida média. Estes complexos constituídos por uma camada de moléculas de água aderentes ao catião metálico foram estudados pelo efeito de Raman pela primeira vez por A. da Silveira (13) em 1932 o qual conseguiu observar as bandas que individualizam o complexo octaédrico $Me^+(OH_2)_6$ de moléculas de água nas soluções de sais de alumínio de magnésio de zinco e de cobre. Mais tarde, em 1961 (14), estabeleceu definitivamente a estrutura dos complexos $Mg^{2+}(OH_2)_6$ e $Al^{3+}(OH_2)_6$ e em 1965 (15) publicou investigações sobre as soluções de sais de berílio que revelam as bandas de Raman devidas às vibrações dos complexos $Be^{2+}(OH_2)_4$. Investigações mais recentes (16) permitem admitir a coexistência de complexos $Be^{2+}(OH_2)_6$ e de complexos $Be^{2+}(OH_2)_4^{2+}$ em solução. Estes resultados experimentais foram confirmados primeiro por J. P. Mathieu (17) que estudou pelo efeito de Raman os cristais e as soluções aquosas de certos sais; e mais recentemente por R. Lafont (18), R. Hester e R. Plane (19), e por D. E. Irish (20).

É a observação de um espectro de Raman idêntico nas soluções de diversos sais de um mesmo catião, espectro de Raman que é diferente de catião para catião, que permite afirmar a existência de uma estrutura intermolecular estabelecida por esse catião. A persistência das bandas de Raman quando a concentração dimi-

nui garante a presença da estrutura intermolecular nas soluções diluídas e simultaneamente afasta a hipótese de se tratar de um fenómeno característico das altas concentrações porque a intensidade das bandas diminui sensivelmente segundo a mesma lei que a concentração do catião. Como os cristais hidratados se depositam da solução saturada decerto que a configuração interna da solução na vizinhança de uma grande parte dos catiões presentes consiste numa camada de moléculas de água ligadas a estes iões tal como nos cristais hidratados. A difracção dos raios X pelos sais hidratados (21) dos catiões respectivos fornece pois um ponto de partida para o número de moléculas de água adjacentes ao catião, a cuja aderência a observação pela espectrografia do efeito de Raman permitiu atribuir uma vida média relativamente longa, e fornece a distância entre o catião e as moléculas de água do mesmo complexo. Estas distâncias — raios de equilíbrio dos complexos — são ligeiramente discordantes nos diversos sais cristalizados do mesmo catião porque no estado sólido a cooperação entre os diversos constituintes da rede cristalina é mais efectiva e permite assim que os aniões deformem ligeiramente os complexos.

São pouco numerosas as determinações feitas até hoje sobre as soluções electrolíticas com o objectivo de determinar as distâncias entre o catião e as moléculas de água (22) (23). Nenhuma incidiram sobre uma estrutura firmemente estabelecida previamente pela espectrografia do efeito de Raman. A montagem experimental que se descreve a seguir permitirá observar em solução por meio da difracção dos raios X os complexos da forma $Me(OH_2)_n$ cuja individualidade foi investigada já por métodos espectrográficos.

MONTAGEM EXPERIMENTAL

É conhecido que as figuras obtidas por meio da difracção dos raios X pela matéria no estado líquido são diferentes das figuras de difracção produzidas pelos gases e diferentes das figuras de difracção produzidas por um cristal: uma chapa fotográfica em que incidiu um feixe de radiação X monocromático difractado por uma fina camada de um gás monoatômico mos-

tra uma constante diminuição da densidade de enegrecimento a partir do centro onde incidiu o feixe directo até à periferia. Na figura da difracção de um feixe de raios X por um cristal pulverizado observa-se, a partir de uma certa distância do centro onde incidiu o feixe directo uma sucessão de anéis concêntricos cujas intensidades variam por variar a concordância de fase dos raios X que interferem em cada ponto do alvo. A estrutura electrónica do cristal permite calcular satisfatoriamente as intensidades obtidas sobre a chapa fotográfica por meio da teoria ondulatória dos raios X.

Se o meio material que produz a difracção dos raios X for um líquido observa-se naturalmente uma figura de simetria circular que não coincide, apesar de se notarem algumas semelhanças, com a série de anéis de difracção produzidos pelo respectivo cristal pulverizado. Os anéis, em menor número, são mais difusos e vão-se esbatendo até desaparecerem à medida que o seu raio aumenta. Nas diferentes formas de considerar as posições relativas médias dos átomos no líquido, formas que permitam explicar satisfatoriamente os diagramas de difracção, consistem os diversos modelos do estado líquido da matéria. Estes modelos conservam vestígios mais ou menos pronunciados de uma estrutura cristalina cuja extensão e subsistência têm sido largamente discutidas nos últimos anos.

É possível architectar modelos intermoleculares de um determinado líquido bastante diferentes entre si que, no entanto conduzam por meio da análise de Fourier a diagramas de difracção praticamente indistinguíveis dentro dos limites da precisão experimental. Apesar desta latitude da indeterminação do modelo do líquido a partir dos resultados experimentais fornecidos pela difracção dos raios X, tem sido estudada por este método uma extensa série de substâncias no estado líquido (24) (25) (26) — os gases raros, os metais, os compostos orgânicos, a água, os sais, as soluções aquosas e não aquosas, as substâncias vítreas. A estrutura de muitos destes líquidos é quase estabelecida à priori; reservam-se as experiências de difracção para determinar a grandeza das distâncias intermoleculares, ou para decidir, entre um pequeno número de arranjos intermoleculares cujas figuras de difracção se prevêem bem diferentes, qual é a forma interna do líquido investigado.

Descrição

O feixe de raios X é estritamente monocromático para permitir a interpretação pormenorizada da figura de difracção obtida no alvo. Usa-se como monocromatizador a lâmina encurvada de um cristal.

A montagem resulta geralmente mais manejável quando a difracção se executa em planos horizontais. A superfície livre do espécimen será por isso vertical. No estudo da água e das soluções aquosas têm sido usadas até hoje quase exclusivamente dois tipos de montagem do espécimen: *a*) montagem de jacto livre vertical em que o líquido é exposto directamente ao feixe de raios X sem a interposição da parede da célula que o contém (23) (27); *b*) montagem em que o líquido está contido no interior de uma célula de paredes transparentes aos raios X (22) (28) (29). O primeiro tipo tem a vantagem evidente da pureza da amostra — não é necessário descontar a difracção devida à parede da célula. O segundo tipo tem a vantagem de permitir uma regulação cómoda da espessura da solução a usar e de permitir expor ao feixe de raios X uma região extensa: um jacto livre dificilmente se regula até um diâmetro de 0,4 mm — quando se tenta obter um diâmetro menor que este começa a dividir-se em gotinhas — e para aproveitar todo o feixe de raios X teria de se utilizar uma cortina de pequeninos jactos o que não é cómodo. Optou-se pelo segundo tipo — célula plano paralela (fig. 4) — exigindo-se então um ensaio a branco, com a célula vazia para corrigir a figura de difracção obtida. Esta montagem foi já usada por F. Debot (28) para estudar os complexos Cl_4Zn^{2-} nas soluções aquosas de Cl_2Zn . As paredes da célula eram películas de nitrocelulose com a espessura de menos de 0,1 mm. G. Brady (29) usou uma célula com parede de berílio com 0,125 mm de espessura para estudar as soluções electrolíticas.

A utilização de contadores Geiger-Müller na exploração do alvo onde se forma a figura de difracção tem a grande vantagem de rejeitar o radiamento de fluorescência do espécimen, cuja frequência é mais baixa que a frequência do radiamento X do feixe incidente (29): os impulsos correspondentes à região espectral da fluorescência do espécimen são muito mais fracos e não atingem por isso o limiar do registor de impulsos que só terá em conta os im-

da alimentação da ampola de raios X — por exemplo 30 KV, 16 mA — a tensão aos seus terminais não oscila mais que 2 0/0.

INSTALAÇÃO DE VÁCUO

O vácuo no interior da ampola de raios X, da ordem de 10^{-5} mm de Hg, é obtido por meio de uma bomba de difusão de óleo que aspira um caudal de 20 l/seg. Entre a bomba e a ampola intercala-se uma trapa refrigerada por água a 20° C que serve para condensar os vapores de óleo. O vácuo preparatório desta bomba de difusão é obtido por meio de outra bomba de difusão precedida por uma bomba rotativa. Entre as duas bombas de difusão insere-se em derivação um reservatório com a capacidade de 10 l para adaptar as suas velocidades. Todos os troços do circuito são munidos de tubos de descarga indicadores de vácuo; o troço do circuito em que reina o vácuo mais elevado é rectilíneo e tem uma secção superior 15 cm². A pressão no interior da ampola de raios X é medida por meio de uma *jauge* de Pirani no intervalo de 1 a 10^{-4} mm Hg e por meio de uma *jauge* de ionização no intervalo de 10^{-3} a 10^{-6} mm Hg.

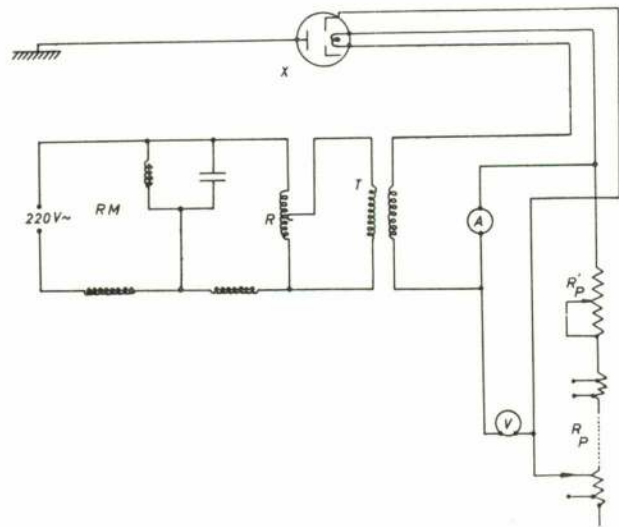
O circuito de aquecimento das bombas de difusão é interrompido automaticamente quando falta a água de refrigeração, e só pode ser ligado quando a água circula de novo, com a intervenção do experimentador. O dispositivo de segurança instalado na saída de água de uma das bombas de difusão é baseado nas variações de pressão da água escoada.

AMPOLA DE RAIOS X

Trata-se de uma ampola desmontável cujo anticátodo permite a incrustação de metais diferentes por deposição electrolítica, de harmonia com o comprimento de onda do radiação X desejado: possui um anticátodo de crómio ($\lambda = 2,29 \text{ \AA}$), de cobre ($\lambda = 1,34 \text{ \AA}$), de molibdénio ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$) e outro de volfrâmio ($\lambda = 0,21 \text{ \AA}$).

Necessita de um vácuo da ordem de 10^{-5} mm Hg. O foco pode atingir as dimensões aparentes mínimas de $0,1 \times 0,2$ mm (vistas sob o ângulo de 6°). As dimensões são determinadas pelo

campo eléctrico estabelecido na vizinhança do cátodo com o auxílio de uma cúpula de concentração de potencial regulável (Fig. 2) — Polarização de Wehnelt (31). Do metal do anticátodo depende, naturalmente, a energia do feixe electrónico, por unidade de tempo e por unidade de superfície que pode suportar, sem perigo de craterização. A ampola é refrigerada por água (2,5 l/min); na saída é instalado um dispositivo de segurança semelhante ao que possui a bomba de difusão que interrompe a alimentação quando o caudal desce abaixo do valor indicado.



- R_p Resistência de polarização
(reg. grosseira): $14 \times 7.5000 \Omega + 2 \times 15.000 \Omega$
- R'_p Resistência de polarização 15.000Ω
(a tensão de polarização não deve exceder 750 volt)
- Transformador de aquecimento da ampola de raios X
42 60 Hz 1 ário: 188 V 1,28 A
2 ário: 144 V 8 A
- RM Regulador de tensão de saída constante
(estabilizador de ferroressonância)

Fig. 2 — Circuito da ampola de raios X

Como o diagrama de difracção é obtido sobre filme é suficiente a constância de tensão dentro de intervalo $\pm 0,5$ 0/0, obtida por um único estabilizador alimentado pela rede de distribuição, que suporta variações de tensão da ordem dos ± 5 0/0. É a regulação da corrente de filamento da ampola de raios X que determina a corrente electrónica e portanto a intensidade do feixe de raios X. Nunca pode exceder 6 A. O circuito de aquecimento da ampola de raios X está protegido contra o refluxo da energia eléctrica: sempre que falte a energia na rede de distribuição o cir-

cuito é interrompido e só volta a ser ligado com a intervenção do experimentador; poderá assim aguardar-se o tempo necessário para que o vácuo retome o valor de 10^{-5} mm Hg dentro da ampola.

possa diminuir-se a pressão e reduzir como atrás se disse a difusão de radiação X pelo ar. A depressão que não pode permitir, à temperatura a que o ensaio é feito, a evaporação da solução aquosa colocada no interior da câmara, é

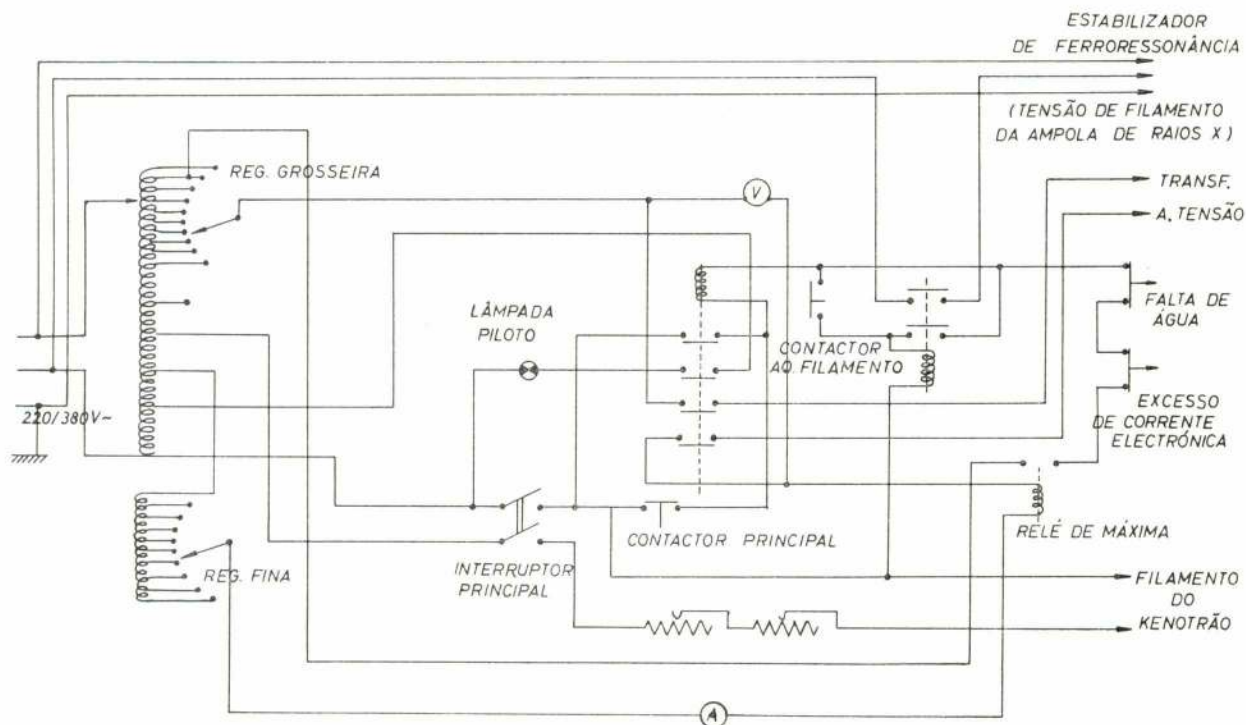


Fig. 3 — Circuitos de baixa tensão (a automatização dos interruptores está pormenorizada no esquema para melhor se acompanhar o texto)

Com o anticátodo de molibdénio é utilizada para monocromatizar o radiação uma lâmina de quartzo talhada paralelamente aos planos reticulares ou talhada de forma que estes planos formem o ângulo de 3° com as faces qualquer delas encurvadas sobre uma superfície cilíndrica com o raio de 1300 mm. Os planos de Bragg são os planos 10^{-11} distanciados de 3,3362 kX que possuem um bom factor de reflexão (32). Para o anticátodo de cobre as lâminas de quartzo devem ser encurvadas sob um raio de 600 mm. As riscas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ ficam focadas à distância angular de $6 \cdot 10^{-4}$ rad no caso do cobre e à distância de $5 \cdot 10^{-4}$ rad no caso do molibdénio, distâncias pequenas comparadas com a largura dos máximos de difracção. Utilizamos uma câmara de difracção de diâmetro igual a 70 mm, sensivelmente metade da distância do centro da lâmina de quartzo ao plano de focagem.

A câmara é estanque para que no seu interior

produzida por uma trompa de água. A janela de entrada é vedada por uma película muito fina — 0,015 mm — de makrofol KG ⁽¹⁾. A câmara é munida de uma janela com um alvo fluorescente, vedada por vidro de chumbo, para verificar o correcto alinhamento da montagem. A célula em que se introduz a solução é de latão cromado com uma janela de 5 mm \times 20 mm onde são coladas duas películas de colódio muito finas e tensas. Permite que a observação se faça até ângulos de difracção de 65° para um lado e para o outro do feixe directo. Uma circulação de água na célula faz variar a temperatura da solução electrolítica. A fig. 4 mostra a célula em alçado principal e em corte e elucida o seu funcionamento.

(1) policarbonato do 4,4 — dioxidifenil — 2,2 — propano, BAYER

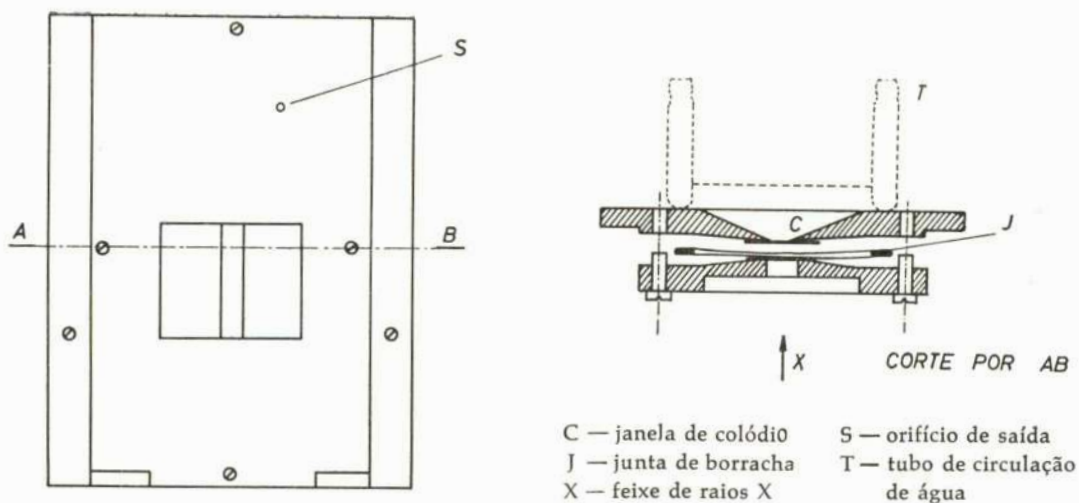


Fig. 4 — Célula que contém o líquido a estudar

A câmara de difracção é montada sobre uma banca de óptica que é regulável em altura e no plano horizontal.

O filme *Kodak Definix* permite obter uma figura

de difracção de uma solução electrolítica em menos de 24 horas com o radiamento $K\alpha$ do cobre e do molibdénio.

Teve muito interesse para a orientação do

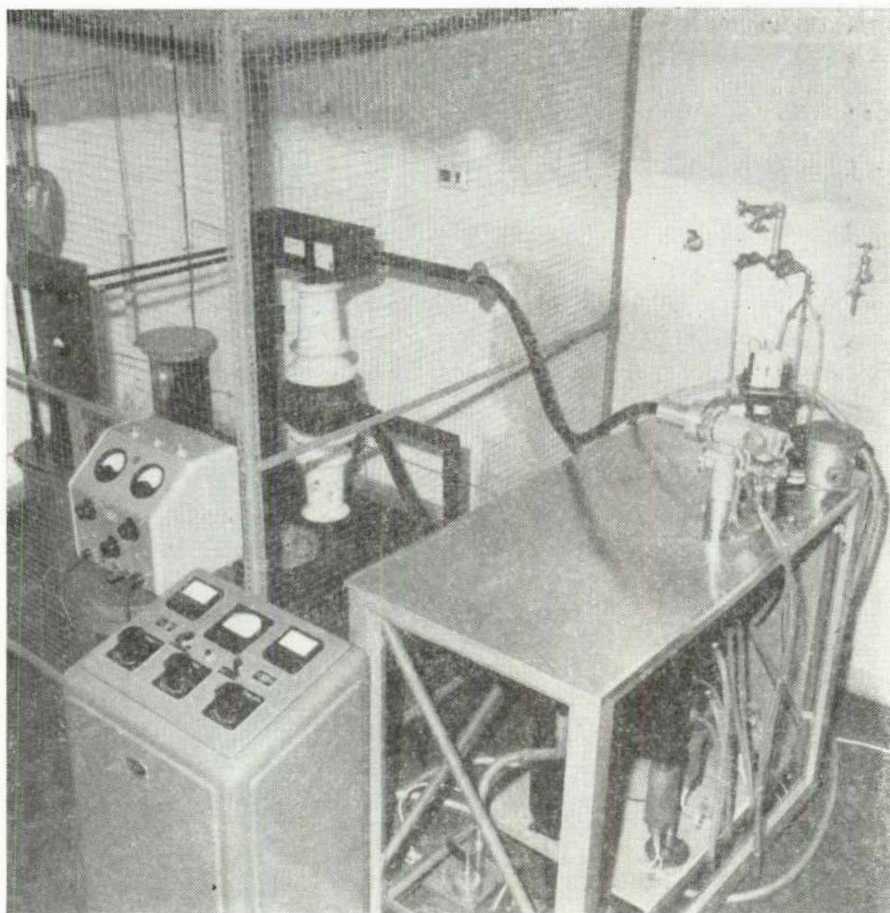


Fig. 5 — Instalação para a difracção dos raios X

projecto desta montagem a breve visita, subsidiada pelo Instituto de Alta Cultura, que nos foi permitido fazer ao Laboratório de Difracção dos Raios X do Prof. J. A. Prins, da Technische Hogeschool de Delft.

O Prof. J. A. Prins dedica-se ao estudo da estrutura da matéria pela difracção dos raios X e o seu método de cálculo das correlações intermoleculares a partir da intensidade dos raios X difractados pelos líquidos é utilizado desde 1927 (30).

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. D. BERNAL and R. H. FOWLER, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).
- (2) Y. WADA, S. SHIMBO and M. ODA, *J. Acoust. Soc. Amer.*, **22**, 880 (1950) citado por T. SATYAVATI, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, **2**, 6, 201 (1964).
- (3) A. EUCKEN, *Z. Electrochem.*, **51**, 6 (1948).
- (4) F. HAGGIS, J. HASTED and T. J. BUCHANAN, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1452 (1952).
- (5) K. FAJANS, P. HOLEMANN und Z. SHIBATA, *Z. Phys. Chem. B*, **13**, 354 (1931).
- (6) O. YA Samoilov, *Disc. Far. Soc.*, **24**, 141 (1957).
- (7) J. N. SHOOLERY and B. I. ALDER, *J. Chem. Phys.*, **23**, 805 (1955).
- (8) R. E. CONNICK and R. E. POULSON, *J. Chem. Phys.*, **30**, 759 (1959).
- (9) J. A. JACKSON, J. F. LEMONS and H. TAUBE, *J. Chem. Phys.*, **32**, 553 (1960).
H. ULICH., *Z. Electrochem.*, **36**, 504 (1930) citado por (3).
- (10) R. E. CONNICK and D. N. FIAT, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1349 (1963).
- (11) E. VERWEY, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **61**, 127 (1942).
- M. G. SESHAGIRI RAO and B. RAMACHANDRA RAO, *J. Phys. Japan*, **19**, 8, 1394 (1964).
- (12) H. S. FRANK, *J. Phys., Chem.*, **58**, 691, (1954).
- (13) A. DA SILVEIRA, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **194**, 1336 (1932); A. DA SILVEIRA et E. BAUER, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **195**, 416 (1932); A. DA SILVEIRA, *J. Chem. Phys.*, **7**, 380 (1939).
- (14) A. DA SILVEIRA, M. A. MARQUES et N. M. MARQUES, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **252**, 3983 (1961).
- (15) A. DA SILVEIRA, M. A. MARQUES et N. M. MARQUES, *Mol. Phys.*, **9**, 3, 271 (1965).
- (16) M. ALVES MARQUES e N. MACIAS MARQUES *Seminário de Teorias Fisicas e Fisica Nuclear do Instituto de Alta Cultura conf. 22 Nov. 1966* (não publicada).
- (17) J. P. MATHIEU, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **231**, 896 (1950).
- (18) R. LAFONT, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **244**, 1481 (1957).
- (19) R. HESTER, Thesis, Cornell University, June 1962, R. HESTER et R. A. PLANE, *J. Inorg. Chem.*, **3**, 768, (1964).
- (20) D. E. IRISH, B. MCCARROL et T. F. YOUNG, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3436 (1963).
- (21) W. HÜCKEL, *Structural Chemistry of Inorganic Compounds*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam (1951).
- (22) BECK, *Phys. Z.*, **40**, 474 (1939).
- (23) C. L. VAN PANTHALEON VAN ECK, H. MENDEL and W. BOOG, *Disc. Far. Soc.*, **24**, 200 (1957).
- (24) R. F. KRUH, *Chem. Rev.*, **62**, 4, 319 (1962).
- (25) K. FURUKAWA, *Rep. Progr. Phys.*, **XXV** (1962).
- (26) H. H. PAALMAM and C. J. PINGS, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 2389 (1963).
- (27) J. MORGAN and B.E. WARREN, *J. Chem. Phys.*, **6**, 1 (1938).
- (28) F. DEBOT, *Physica*, **XXI**, 605 (1955).
- (29) G. BRADY, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1,304 (1957).
- (30) F. ZERNIKE and J. A. PRINS, *Z. Phys.*, **41**, 184 (1927).
- (31) A. GUINIER et J. DEVAUX *C. R.*, **217**, 682 (1943), *Rev. Sci.*, **341** (1943).
- (32) T. JOHANSSON, *Z. Phys.*, **82**, 507 (1933).