

Die parakristalline Feinstruktur natürlicher und synthetischer Eiweisse. Visuelles Näherungsverfahren zur Bestimmung der Schwankungstensoren von Gitterzellen

VON R. HOSEMANN

Sickingenstrasse 71, Berlin N.W. 87 (britischer Sektor), Deutschland

(Eingegangen am 28. Dezember 1950)

An 'ideal paracrystal' is understood to be a deformation of the ideal, i.e. periodic, crystal structure, obtained by replacing the constant cell edges a_i by statistically determined vectors varying in both lengths and directions. The individual cells thereby become deformed, and so does their content. The theory of X-ray diffraction for this aperiodic arrangement is discussed by studying its Fourier transform. Only if the deformations of the cells are small will reflexions of different orders be clearly separated; in any case they will be bridged by intensity ridges between neighbouring reflexions. From the ratio of maximum to minimum intensity on a line connecting such reflexions it is possible to obtain the mean-square deviations of the cell edges (both in length and in direction) from the average values obtained from the positions of the reflexions. The theory is applied to the discussion of diagrams obtained by Bear and his co-workers on keratin and collagen and by Hess & Kiessig on polyurethane. In natural fibres these substances display a limited statistical variation in the length of the edge of the macrocell along the fibre axis, but a much larger variation in its orientation. In β -keratin it is still possible to recognize a pseudo-crystalline structure of the macro lattice, but α -keratin displays only a kind of nematic, and collagen of smectic, close-range order. Corresponding to this, two- or one-dimensionally discontinuous low-angle scattering is produced. In polyurethane the statistical variation in the macro lattice is so pronounced that the structure approximates to that of a cybotactic liquid and gives rise only to almost continuous low-angle scattering. The construction of the 'ideal paracrystal' is found to be confirmed as a suitable model for the discussion of the X-ray effects.

1. Hinweis auf frühere Untersuchungen, in denen die mittlere Streuintensität eines einzelnen idealen Parakristalliten berechnet wurde. 2. Die Form stark gestörter Reflexe und die Bereichsgrenze, ausserhalb derer die Reflexe im Fourierraum in einander zerfliessen. 3. Die Guinier'sche Näherung für die Fouriertransformierte einer Ortsfunktion, die sich nicht allzusehr von einer dreiachsigen Gauss'schen Verteilung unterscheidet. 4. Einführung des Schwankungstensors und Diskussion, wann der Gitterfaktor durch ihn in guter Näherung darstellbar ist. 5. Zusammenhang zwischen zusammengewachsenen Reflexpaaren und Schwankungstensor. 6. Visuelle Auswertung einiger Röntgen-Kleinwinkeldiagramme faseriger Eiweisskörper. 7. Zusammenfassung.

1. Problemstellung

Das Aussehen ihrer Röntgenkleinwinkeldiagramme legt es nahe, die Makrogitter von Eiweissen zum mindest in guter Näherung als 'ideale Parakristallite' aufzufassen. Wie Abb. 1 schematisch zeigt, schwankt in einem derartigen idealen Parakristall der Kantenvektor a_k jeder Kante einer Gitterzelle dem Betrage und der Richtung nach statistisch unabhängig von den zufälligen Werten der Nachbarkanten, wobei ausserdem auch die jeweilige Elektronenkonfiguration innerhalb einer Zelle unabhängig von denjenigen ihrer

Nachbarzellen und den individuellen Grössen der Kantenvektoren statistisch schwanken möge (Hosemann, 1950 a, b). Ist $\rho(x)$ die Elektronendichteverteilung

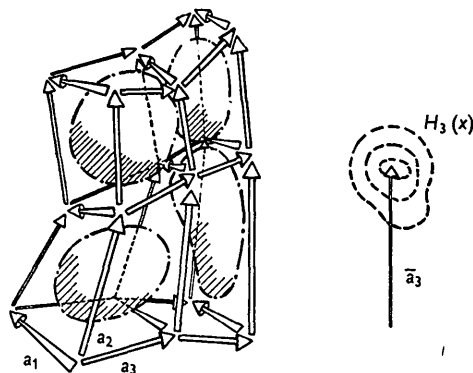


Abb. 1. Idealer Parakristallit aus vier Gitterzellen bestehend (schematisch). a_k Koordinationsvektor mit Häufigkeitsstatistik $H_k(x)$, durch Niveaulinien (---) gleicher Häufigkeit dargestellt. $\rho(x)$ individuelle Elektronendichteverteilung einer Zelle, durch Niveaulinien (-.-) gleicher Elektronendichte dargestellt.

innerhalb einer Zelle und bezeichnet $H_k(x)$ die Häufigkeit, mit der ein Kantenvektor $a_k = x$ im Gitter vorkommt, so gelangt man unter den eben gemachten Voraussetzungen zu einfachen Ausdrücken für die gestreute kohärente Röntgenstrahlung.

Dazu definiert man zweckmässig mit Ewald (1940)

als Fouriertransformierte $B(b)$ einer beliebigen vorgegebenen Ortsfunktion $\beta(x)$

$$B(b) = \mathfrak{F}(\beta) = \int \beta(x) e^{-2\pi i(bx)} dv_x$$

und gewinnt durch Inversfouriertransformation aus der Ortsfunktion $B(b)$ im Fourierraum wieder die Ortsfunktion $\beta(x)$ im physikalischen Raum:

$$\beta(x) = \mathfrak{F}^{-1}(B) = \int B(b) e^{2\pi i(bx)} dv_b.$$

Insbesondere bezeichnet man als Bausteinfaktor $f(b)$ und Statistikfaktor $F_k(b)$ die Fouriertransformierten der Ortsfunktionen $\rho(x)$ und $H_k(x)$:

$$f(b) = \mathfrak{F}(\rho), \quad F_k(b) = \mathfrak{F}(H_k). \quad (1)$$

Dabei ist b der reziproke Vektor, der genau wie x im physikalischen Raum auch als Ortsvektor im Fourierraum aufgefasst werden kann. Er ist bei Anwendung der Fouriertransformation auf das Streuphänomen gegeben durch

$$b = \frac{s - s_0}{\lambda}, \quad |b| = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda},$$

wo λ die Wellenlänge (A.) der Röntgenstrahlung, 2ϑ der Streuwinkel und s, s_0 Einheitsvektoren in Richtung der gestreuten und einfallenden Röntgenstrahlen sind. dv_x und dv_b sind Volumelemente (A.³), (A.⁻³) an den Orten x (A.) und b (A.⁻¹), (xb) ist das dimensionslose skalare Produkt beider dieser Ortsvektoren, und die Integration ist jeweils über die gesamten Räume zu erstrecken.

Betrachtet man nun (Abb. 1) einen einzelnen Parakristalliten, der beim Fehlen von Gitterstörungen die Gestalt eines Parallelepipeds mit den Kantenvektoren $(N_1 - 1)a_1, (N_2 - 1)a_2, (N_3 - 1)a_3$ hätte, andernfalls aber mit Kratky (1933, 1946) ein 'verwackeltes Parallelepiped' darstellt, so gilt für die mittlere Intensität der von ihm gestreuten Röntgenstrahlung einfach (vgl. Hosemann, 1950b):

$$J = J_1 + J_2, \quad (2)$$

$$J_1 = N(|f|^2 - |f|^2)f_e^2, \quad N = N_1 N_2 N_3, \quad (3)$$

$$J_2 = f_e^2 |f|^2 \prod_k \left\{ N_k \mathcal{R}e \frac{1 + F_k}{1 - F_k} - 2 \mathcal{R}e F_k \frac{1 - F_k^{N_k}}{(1 - F_k)^2} \right\}. \quad (4)$$

Dabei ist f_e die Streuamplitude eines Elektrons, $\mathcal{R}e$ bedeutet den Realteil des jeweils folgenden komplexen Ausdrucks und Π die Produktbildung über die dahinter stehende geschweifte Klammer für $k=1, 2$ und 3 . Entsprechend den Koordinationsstatistiken H_k und der Schwankung der Elektronenkonfiguration von Zelle zu Zelle sind die verschiedensten individuellen Parakristallite zu erwarten. Die Gleichungen (2)–(4) geben die mittlere Streuintensität, zu der jeder individuelle Parakristallit entsprechend seiner statistischen Gesamthäufigkeit einen Teilbeitrag liefert.

Wenngleich zu einer vollständigen Feinstrukturanalyse derartiger Gebilde die genaue Angabe der Koordinationsstatistiken H_k und der Statistik der Bausteinkonfigurationen gehört und diese exakt nur

durch Photometrierung der Röntgendiagramme zu erhalten sind, so lassen sich in vielen Fällen ohne Photometrierung allein durch visuelle Betrachtung der Röntgendiagramme und Bestimmung der Winkellagen der 'diskontinuierlichen' Reflexe immerhin die Hauptparameter \bar{a}_k und Δa_k der Koordinationsstatistiken gewinnen. Der mittlere Koordinationsvektor \bar{a}_k und seine mittlere statistische Schwankung in Bezug auf die Raumrichtung r ergibt sich zu

$$\left. \begin{aligned} \bar{a}_k &= \int x H_k(x) dv_x, \\ \Delta a_{kr} &= \sqrt{\{\bar{a}_{kr}^2 - \overline{a_{kr}^2}\}} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

wo a_{kr} die Vektorkomponente von a_k in Richtung r ist. Es soll im Folgenden gezeigt werden, dass jedes Röntgendiagramm in dem Winkelbereich, wo noch deutlich aus einem diffusen Untergrund sich erhebende Reflexe festzustellen sind (Bereich der eigentlichen Reflexe), in guter Näherung allein durch diese Hauptwerte (5) bestimmt ist. Es ist sodann nicht allzu schwer, den Weg zu finden, wie man diese Hauptwerte durch blosse visuelle Betrachtung gewinnt.

2. Allgemeines über den Intensitätsverlauf

Die folgenden Betrachtungen mögen sich auf den besonders häufig vorkommenden Fall beschränken, dass die drei Koordinationsstatistiken H_k nur jeweils einen häufigsten Wert für die Koordinationsvektoren a_k aufweisen, im übrigen aber monoton rings um diesen Wert herum gegen Null absinken. Der Gitterfaktor (1) derartiger homogener Statistiken hat im Fourierraum dann einen Verlauf derart, dass $|F_k(b)|$ mit wachsendem $|b|$ nach einigen mehr oder weniger ausgeprägten Nebenmaximis gleichfalls monoton gegen Null geht. Stets ist wegen der Normierungsbedingung

$$\int H_k(x) dv_x = 1 \quad \text{nun} \quad F_k(0) = 1.$$

Es ist darum für $N_k \geq 2$ schon bei

$$|F_k(b)| = 0,3 \quad (6)$$

in der geschweiften Klammer von (4) der zweite Summand (Spiegelkomponente) gegen den ersten Summanden (Anteil der diffusen Komponente) vernachlässigbar; dies um so mehr, je grösser N_k gegen den Wert 1 ist. Für $N_k = 1$ aber geht die ganze geschweifte Klammer über in den Wert 1. Die Produktbildung in (4) ist darum bei derartigen parakristallinen Kreuzgittern nur über die beiden anderen k -Werte zu nehmen, bei parakristallinen Fadengittern nur über einen k -Faktor, während sich für die Streuintensität eines einzelnen Gitterbausteines $N_1 = N_2 = N_3 = 1$ aus (2)–(4) wie erforderlich ergibt:

$$J = f_e^2 |f|^2.$$

Allgemein vereinfacht sich (4) darum an der durch (6) gegebenen Bereichsgrenze der eigentlichen Reflexe zu

$$J_2 = f_e^2 |f|^2 N Z^{w_r}, \quad Z^{w_r} = \prod_k \mathcal{R}e \frac{1 + F_k}{1 - F_k}. \quad (7)$$

$Z^{w_r}(b)$, der Gitterfaktor des Parakristalls, ist eine Ortsfunktion im Fourierraum. Es ist auffallend, dass sich an der durch (6) gegebenen Bereichsgrenze die Grösse der Parakristallite in keiner Weise auf den relativen Verlauf der Streuintensität auswirkt (nur für $N_k=2$ oder 3 oder 4 tritt ein kleiner, im Folgenden zu vernachlässigender Effekt der Parakristallitgrössen auf). Erst nahe genug bei $b=0$ treten, falls überhaupt, Reflexe auf, die je nach der besonderen Grösse der statistischen Störungen als 'Kristallreflexe' ansprechbar sind, also etwa aus ihrer Breite nach der v. Laue'schen Methode die Grösse der Parakristallite zu berechnen gestatten.

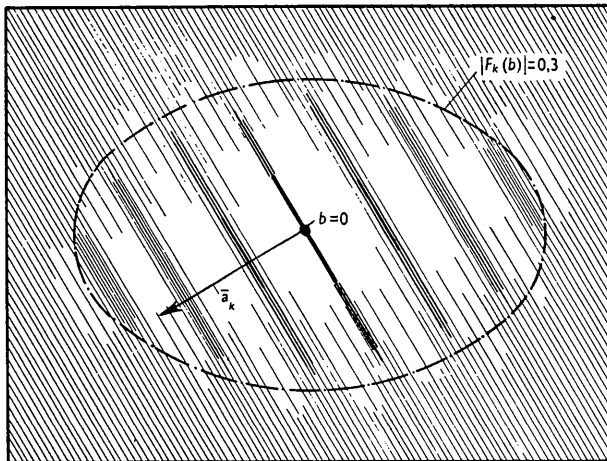


Abb. 2. Verlauf der Ortsfunktion $\beta_k(b)$ entsprechend Gleichung (8) längs einer durch $b=0$ gehenden Ebene im Fourierraum, in der auch \bar{a}_k liegt (schematisch). Die Schwärzung ist proportional zu $\beta_k(b)$. -.- Bereichsgrenze der eigentlichen Reflexe (Gleichung (6)), ausserhalb dieser Grenze erreicht β_k schliesslich seinen Endwert 1 (hellgrau gezeichnet).

Hier interessiert zunächst allein der Intensitätsverlauf im Gebiet der durch (6) gegebenen Bereichsgrenze der eigentlichen Reflexe. Sie ist in Abb. 2 schematisch in einer durch $b=0$ gehenden Ebene im Fourierraum als strichpunktierte Linie dargestellt. Die Ortsfunktion

$$\beta_k(b) = \mathcal{R}e \frac{1 + F_k}{1 - F_k} \quad (8)$$

stellt sich als eine Schaar von scheinbarartigen Gebilden dar, die in der Nähe von $b=0$ unendlich schmal und äquidistant parallel orientiert auf einander folgen, sich bei Annäherung an die Bereichsgrenze (6) aber immer mehr verschmieren und im allgemeinen Fall verzerren, um ausserhalb dieser Grenze völlig in einander zu verlaufen, sodass dort $\beta(b)$ bald seinen Grenzwert 1 erreicht hat (hellgrau in Abb. 2 markiert). Man kann nämlich, wie weiter unten gezeigt wird, den Statistikfaktor in der Form anschreiben:

$$F_k(b) = |F_k(b)| e^{-2\pi i(b\bar{a}_k)}, \quad (9)$$

was für Koordinationsstatistiken mit Symmetriezentrum streng sogar im ganzen Fourierraum gilt. Die Mitte der Scheibchen ist also durch

$$(b\bar{a}_k) = h_k$$

gegeben, wobei h_k , eine ganze positive oder negative Zahl ist und einem Miller'schen Index entspricht. Die Scheibchen stehen im Fourierraum senkrecht zu \bar{a}_k und haben an der Bereichsgrenze (6) einen Maximalwert

$$\beta_k(b) = (1 + 0,3)/(1 - 0,3) = 1,9$$

während dort zwischen je zwei Scheibchen ein Minimalwert

$$\beta_k(b)_- = (1 - 0,3)/(1 + 0,3) = 1/1,9$$

erreicht wird. Demnach unterscheidet sich auch die an dieser Grenze durch (7) gegebene Streuintensität zweier benachbarter Reflexe von dem zwischen ihnen liegenden diffusen Untergrund um etwa das vierfache. Da der Gitterfaktor durch die Multiplikation dreier derartiger nichtkomplanarer Scheibchenscharen entsteht und entsprechend (7) proportional zur Streuintensität ist, so kann man umgekehrt aus der Beobachtung zweier Reflexe (h_1, h_2, h_3) und $(h_1 + 1, h_2, h_3)$, zwischen denen der Untergrund etwa ein Viertel ihrer Maximalintensitäten beträgt, den Schluss ziehen, dass dort die Bereichsgrenze $|F_1(b)| = 0,3$ erreicht ist. Gleiches gilt für F_2 bei zwei 'zusammengewachsenen' Reflexen (h_1, h_2, h_3) und $(h_1, h_2 + 1, h_3)$ usf. Für eine genauere Diskussion ist allerdings auch der durch die diffuse Komponente J_1 entsprechend (3) erzeugte Untergrund mit in Rechnung zu stellen und zu berücksichtigen, dass auch der Bausteinfaktor $f(b)$ von Reflex zu Reflex Änderungen erleidet. Derartige Feinheiten spielen aber bei dem weiter unten entwickelten Näherungsverfahren eine nur recht unbedeutende Rolle, wie überhaupt die durch den Zahlenwert 0,3 in (6) definierte Bereichsgrenze eine gewisse Willkür in sich einschliesst. Würde man z.B. dort einen Zahlenwert 0,2 einführen, so unterschieden sich zusammengewachsene Reflexe nur etwa um das Doppelte von dem sie verbindenden Untergrundsattel. Die weitere Auswertung nach dem nachher beschriebenen Näherungsverfahren ändert sich dadurch nur in Nebensächlichem, sodass wir hier bei der Definition (6) verbleiben wollen.

3. Die Guinier'sche Näherung für die Koordinationsstatistik

In diesem Abschnitt sei eine homogene Koordinationsstatistik betrachtet, die also nur einen Maximalwert kennt. Einfachheit halber sei hier der Index k weggelassen.

Man kann den Statistikfaktor in der Form schreiben:

$$F(b) = e^{-2\pi i(b\bar{a})} \int e^{-2\pi i(b, x - \bar{a})} H(x) dv_x$$

Setzt man $u = 2\pi |b|$, $2\pi(bx) = ux_b$, (10)

wobei x_b die Projektion von x auf die Richtung von b ist, so findet man durch Reihenentwicklung der Exponentialfunktion im obigen Integranden:

$$F(b) = e^{-2\pi i(b\bar{a})} \left\{ 1 - \frac{u^2}{2!} \overline{(x_b - \bar{a}_b)^2} + \frac{u^4}{4!} \overline{(x_b - \bar{a}_b)^4} - \dots + \dots - i \left[\overline{u(x_b - \bar{a}_b)} - \frac{u^3}{3!} \overline{(x_b - \bar{a}_b)^3} + \dots \right] \right\}. \quad (10a)$$

Der Summand mit u verschwindet stets wegen (5), alle anderen Summanden mit ungeradem Exponenten jedoch nur für Koordinationsstatistiken mit Symmetriezentrum (siehe (9)). Führt man zur Vereinfachung ein

$$\Delta_n^2(x_b) = \overline{(x_b - \bar{a}_b)^n}, \quad (11)$$

so ergibt sich allgemein, wie man durch Reihenvergleich sofort bestätigt:

$$F(b) = e^{-2\pi i(b\bar{a})} \left\{ \exp \left[-\frac{u^2}{2!} \Delta_2^2(x_b) \right] + \text{Summanden mit } u^3, u^4, \dots \right\}. \quad (12)$$

Diese Näherung entspricht für $\bar{a} = 0$ völlig einer von Guinier (1939) bei der Betrachtung der Streuintensität von amorphen Elektronenhäufen gegebenen. Es soll an einigen Beispielen homogener Statistiken gezeigt werden, dass diese Näherung (12) in vielen Fällen zum mindest im Bereich der eigentlichen Reflexe eine ausserordentlich gute ist.

1. $H(x)$ ist eine Kugel-Stufenfunktion

$$\text{Es sei } H(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } |x - \bar{a}| > \delta, \\ \frac{3}{4\pi\delta^3} & \text{für } |x - \bar{a}| \leq \delta. \end{cases}$$

Führt man im physikalischen Raum Kugelkoordinaten r, ϕ, γ ein, so ist nun

$$|F(b)| = \frac{3}{2\delta^3} \int_0^\delta dr \int_0^\pi e^{-iur \cos \gamma} r^2 \sin \gamma d\gamma.$$

Die Integration führt sofort auf die bekannte Kugelfunktionsfunktion

$$F(b) = e^{-2\pi i(b\bar{a})} 3 \frac{\sin u\delta - u\delta \cos u\delta}{(u\delta)^3}. \quad (13)$$

Umgekehrt ist hier

$$\Delta_2^2(x_b) = \frac{3}{4\pi} 2\pi \int_0^\delta (\delta^2 - r^2) r^2 dr = \frac{\delta^2}{5}.$$

Setzt man dies in (12) ein, folgt durch Reihenentwicklung:

$$|F(b)| = 1 - \frac{(u\delta)^2}{10} + \frac{(u\delta)^4}{200} - \frac{(u\delta)^6}{6000} + \dots,$$

während sich aus der Kugelfunktionsfunktion ergibt:

$$|F(b)| = 1 - \frac{(u\delta)^2}{10} + \frac{(u\delta)^4}{280} - \frac{(u\delta)^6}{15120} + \dots$$

Innerhalb der Bereichsgrenzen (6) stimmen beide Funktionen auf $\pm 0,03$ genau mit einander überein.

2. $H(x)$ ist eine Prismen-Stufenfunktion

Ein schiefwinkliges Prisma mit den Kantenvektoren $2\delta_1, 2\delta_2, 2\delta_3$ liege mit seinem Mittelpunkt bei $x = \bar{a}$. Es sei

$$H(x) = \begin{cases} 0 & \text{für alle ausserhalb dieses Prismas} \\ & \text{endigende Ortsvektoren } x, \\ \frac{1}{8(\delta_1\delta_2\delta_3)} & \text{für alle anderen Vektoren } x. \end{cases}$$

Es ist dann

$$F(b) = e^{-2\pi i(b\bar{a})} \frac{\sin(u\delta_{1b})}{u\delta_{1b}} \frac{\sin(u\delta_{2b})}{u\delta_{2b}} \frac{\sin(u\delta_{3b})}{u\delta_{3b}}, \quad (14)$$

wobei wieder δ_{rb} die Projektion des Vektors δ_r auf die Richtung von b bedeutet. Betrachtet sei zunächst eine Raumrichtung b , die senkrecht zu den Kanten δ_1 und δ_2 steht. Für sie ist also

$$|F(b)| = \frac{\sin(u\delta_{3b})}{u\delta_{3b}}$$

$$\text{und } \Delta_2^2(x_b) = \frac{4[\delta_1\delta_2]}{8(\delta_1\delta_2\delta_3)} 2 \int_0^{\delta_{3b}} r^2 dr = \frac{\delta_{3b}^2}{3}. \quad (15)$$

Dies in Näherung (12) eingesetzt ergibt nach Reihenentwicklung:

$$|F(b)| = 1 - \frac{(u\delta_{3b})^2}{6} + \frac{(u\delta_{3b})^4}{72} - \frac{(u\delta_{3b})^6}{1296} + \dots,$$

während für die exakte Prismenstreuungsfunktion (14) folgt:

$$|F(b)| = 1 - \frac{(u\delta_{3b})^2}{6} + \frac{(u\delta_{3b})^4}{120} - \frac{(u\delta_{3b})^6}{5040} + \dots$$

Auch diese beiden Ausdrücke stimmen innerhalb der Grenzen (6) auf $\pm 0,09$ genau mit einander überein.

Und schliesslich sei die Prismenstreuungsfunktion (14) längs einer Raumrichtung

$$h = \delta_{1b} = \delta_{2b} = \delta_{3b}$$

betrachtet. Sie ist dort gegeben durch

$$|F(b)| = \left[\frac{\sin(uh)}{uh} \right]^3.$$

Eine elementare Ausrechnung von (5) ergibt in dieser Richtung für das mittlere Schwankungsquadrat:

$$\Delta_2^2(x_b) = h^2, \quad (15a)$$

was mittels der Guinier'schen Näherung (12) führt auf

$$|F(b)| = 1 - \frac{(uh)^2}{2} + \frac{(uh)^4}{8} - \frac{(uh)^6}{48} + \dots$$

Für die Prismenstreuungsfunktion selbst ergibt sich nach Reihenentwicklung

$$|F(b)| = 1 - \frac{(uh)^2}{2} + \frac{(uh)^4}{9,2} - \frac{(uh)^6}{120} + \dots$$

Auch hier arbeitet die Näherung (12) innerhalb des Bereiches der eigentlichen Reflexe auf $\pm 0,03$ genau. Sie erweist sich damit für sehr viele Koordinationsstatistiken als völlig ausreichend, solange man sich nur auf einen Streuwinkelbereich innerhalb der Grenzen (6) beschränkt.

Schlecht wird die Guinier'sche Näherung aber immer dann, wenn man Koordinationsstatistiken mit ausgeprägteren Nebenmaximis betrachtet. Ist $H(x)$ etwa durch eine der Kugelstrefunktion (13) im physikalischen Raum entsprechende Ortsfunktion gegeben, so ist dann, infolge des reziproken Charakters der Inversfouriertransformation \mathfrak{F}^{-1} , $|F(b)|$ eine Kugelfunktionsfunktion, deren Mittelpunkt bei $b=0$ liegt:

$$|F(b)| = \begin{cases} 0 & \text{für } |b| > b_0, \\ 1 & \text{für } |b| \leq b_0. \end{cases}$$

Dabei ist b_0 ein positives Skalar mit um so kleinerem Wert, je verschmierter die Koordinationsstatistik ist. Ähnliches gilt, falls $H(x)$ eine Besselfunktion ist.

Da in der Natur aber meistens mit Koordinationsstatistiken mit nur einem Hauptmaximum zu rechnen ist, so beschränkt sich die weitere Betrachtung allein auf solche Statistiken, für die dann die Guinier'sche Näherung im Bereich der eigentlichen Reflexe völlig ausreichend genau ist.

4. Schwankungstensor und allgemeine Näherung

War im vorangehenden Abschnitt gezeigt worden, dass sich die Guinier'sche Näherung (13) für die in Frage kommenden Koordinationsstatistiken längs jeder beliebigen durch $b=0$ gehenden Geraden im Fourierraum bewährt, so soll nun eine allgemeingültige Näherung abgeleitet werden, die alle Raumrichtungen explicit enthält.

Zweckmässig geht man hierzu etwa von der Prismenstrefunktion (14) aus. Es ergibt sich durch Reihenentwicklung*:

$$1 - |F(b)| = \frac{(2\pi)^2}{3!} [(b\delta_1)^2 + (b\delta_2)^2 + (b\delta_3)^2] + \text{Summanden mit } b^4, b^6, \dots$$

Längs der Bereichsgrenze $|F(b)|=0,3$ überstreicht der Ortsvektor b somit im Fourierraum ein dreiaxiges Ellipsoid, wenn man—was meist erlaubt ist—die Summanden höheren Grades von b vernachlässigt. Damit die Guinier'sche Näherung (12) nun zum mindesten in den oben betrachteten Raumrichtungen Gültigkeit hat, ergibt sich für sie

$$|F(b)| = \exp \left\{ -\frac{(2\pi)^2}{3!} [(b\delta_1)^2 + (b\delta_2)^2 + (b\delta_3)^2] \right\}. \quad (16)$$

Um aber auch von den speziellen, bei dieser Ableitung benutzten Vorstellungen eines schiefwinkligen Prismas freizukommen, führt man in (16) wieder gemäss (15) die mittleren Schwankungen (11) ein und findet dann

$$F(b) = e^{-2\pi i(b\bar{a})} e^{-2\pi^2(\mathcal{F}b)^2}, \quad (17)$$

wobei der Schwankungstensor \mathcal{F} in orthogonalen Koordinaten mit den Einheitsvektoren s_r die folgenden

* Diese Näherung wurde bereits früher (Hosemann, 1950c) für den eindimensionalen Fall abgeleitet, wobei in der dortigen Gleichung (12) statt $\Delta_1(x)$ aber irrtümlich $g_x = \Delta_1(x)/\bar{x}$ gesetzt war.

Komponenten hat (hier und im Folgenden statt Δ_2 etwts einfach nur Δ geschrieben):

$$\mathcal{F} = \begin{pmatrix} \Delta a_{11} & \Delta a_{12} & \Delta a_{13} \\ \Delta a_{21} & \Delta a_{22} & \Delta a_{23} \\ \Delta a_{31} & \Delta a_{32} & \Delta a_{33} \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Drückt man ihn mittels dyadischer Produkte aus, so lässt er sich schreiben

$$\mathcal{F} = s_1 \cdot \Delta a_1 + s_2 \cdot \Delta a_2 + s_3 \cdot \Delta a_3. \quad (19)$$

Der Schwankungsvektor Δa_1 hat in dem betrachteten orthogonalen Koordinatensystem ($s_1 s_2 s_3$) die Komponenten Δa_{11} , Δa_{12} , Δa_{13} usw.

Durch skalare Multiplikation des reziproken Vektors b mit dem Postzedenten des Schwankungstensors ir (19) ergibt sich ein dimensionsloser Vektor

$$(\mathcal{F}b) = s_1(b\Delta a_1) + s_2(b\Delta a_2) + s_3(b\Delta a_3). \quad (20)$$

Sein quadriertes Betrag tritt in der allgemeinen Näherung (17) des Statistikfaktors auf. Die Übereinstimmung von (17) mit (16) ist also vollständig, wenn man dabei (15) und (15a) berücksichtigt.

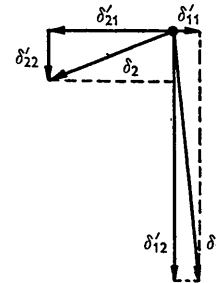


Abb. 3. Zur Berechnung der Hauptschwankungen $\Delta a'_{11} = \frac{1}{3}\delta_1^2$ und $\Delta a'_{22} = \frac{1}{3}\delta_2^2$ einer zweidimensionalen Koordinationsstatistik, die die Gestalt eines Stufenparallelogramms mit den Seiten $2\delta_1$ und $2\delta_2$ hat (vgl. den Text).

Da die Bereichsgrenze, wie oben erwähnt, die Gestalt eines Ellipsoides hat, ist \mathcal{F} stets ein symmetrischer Tensor, es ist also

$$(b\mathcal{F}) = (\mathcal{F}b)$$

oder $\Delta a_{12} = \Delta a_{21}$, $\Delta a_{23} = \Delta a_{32}$, $\Delta a_{31} = \Delta a_{13}$.

Durch Wahl eines geeigneten orthogonalen Koordinatensystems s'_r , das parallel den Hauptachsen des Schwankungstensors liegt, vereinfacht sich dieser in bekannter Weise zu

$$\mathfrak{F} = \begin{pmatrix} \Delta a'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \Delta a'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \Delta a'_{33} \end{pmatrix}.$$

Beispielsweise bestimmt man dieses Hauptachsenkoordinatensystem für das oben besprochene Parallelogramm sehr leicht durch die sechs Bedingungsgleichungen:

$$\sum_n \delta'_{nr} \delta'_{ns} = \begin{cases} 0 & \text{für } r \neq s, \\ 3\Delta a'_{rr} & \text{für } r = s. \end{cases}$$

Abb. 3 zeigt die geometrische Bedeutung dieser Forderung für den zweidimensionalen Fall eines Parallelogrammes. Die eine Hauptachse liegt zwischen d:

längeren Diagonalen und der längeren Kantenseite, die andere entsprechend zwischen den beiden kürzeren Bestimmungstücken des Parallelogrammes derart, dass die beiden Seiten des Parallelogramms selbst Diagonalen zweier Rechtecke sind, die gleichen Flächeninhalt und Seitenflächen parallel zu den Tensorhauptachsen haben.

Es gibt offensichtlich eine unendliche Mannigfaltigkeit von Parallelepipeden der gleichen Hauptachsen-schwankungen $\Delta a'_{rr}$. Ebenso gibt es natürlich auch eine unbeschränkte Anzahl weiterer spezieller Koordinationsstatistiken dieser gleichen Hauptachsen-schwankungen. Alle diese Isomorphien in Bezug auf den Schwankungstensor interessieren im Folgenden aber nicht, da sich in dem meisten Fällen im Bereich (6) der eigentlichen Reflexe in guter Näherung nur die Komponenten (18) bzw. (19) des Schwankungstensors im Röntgendiagramm bemerkbar machen.

Interessant ist schliesslich noch die Frage, wie die Koordinationsstatistik beschaffen sein muss, um im ganzen Fourierraum exakt den durch (17) gegebenen Statistikfaktor aufzuweisen. Die einzig mögliche Lösung findet man leicht, wenn man (17) im Hauptachsenkoordinatensystem s'_r ausdrückt:

$$F(b) = \exp[-2\pi i(b\bar{a})] \times \exp\{-2\pi^2[b_1'^2 \Delta^2 a'_{11} + b_2'^2 \Delta^2 a'_{22} + b_3'^2 \Delta^2 a'_{33}]\}. \quad (21)$$

Beachtet man nun, dass

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\gamma(b_1 - \beta)^2] db_1 = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}}$$

für beliebige komplexe Werte von β und γ ist, so ergibt sich durch Inverttransformation aus (21) sofort:

$$H(x) = \frac{1}{(2\pi)^3 \Delta a'_1 \Delta a'_2 \Delta a'_3} \exp\left\{-\frac{1}{2} \sum_r \left(\frac{x'_r - \bar{a}'_r}{\Delta a'_r}\right)^2\right\}. \quad (22)$$

Es ist dies also eine dreiachsige Gauss'sche Häufigkeitsverteilung. Da sie ein Symmetriezentrum bei $x = \bar{a}$ aufweist, nimmt ihr Statistikfaktor die schon wiederholt besprochene Form (9) an und ist im ganzen Fourierraum exakt durch (21) gegeben.* Insbesondere ist (21) im Bereich der eigentlichen Reflexe der Statistikfaktor jeder sich nicht allzusehr von der Gauss'schen Form (22) unterscheidenden Koordinationsstatistik in dem oben an verschiedenen Beispielen erläuterten Sinn, entspricht also der Gauss'schen Näherung der Fehlertheorie.

5. Zusammengewachsene Reflexe und ihr Zusammenhang mit dem Schwankungstensor

Beobachtet werde auf irgendeinem vorgegebenen Röntgendiagramm, dass die Reflexe (h_1, h_2, h_3) und

* In einer früheren Untersuchung (Hosemann, 1950a) ist irrtümlicher Weise im Exponenten der Näherungsgleichung (17) statt $2\pi^2$ nur 2π geschrieben worden. Doch behalten alle späteren dort abgeleiteten Gleichungen ihre Gültigkeit, wenn man behelfsmässig Δx_k durch $\sqrt{\pi(x_k^2 - \bar{x}_k^2)}$ und g_k durch $\frac{\sqrt{\pi}}{\bar{x}_k} \sqrt{(x_k^2 - \bar{x}_k^2)}$ definiert.

$(h_1 + 1, h_2, h_3)$ so stark in einander zerfließen sind, dass der zwischen ihnen liegende Sattelwert des diffusen Untergrundes etwa 25% ihrer Maximalintensitäten beträgt. Nach Gleichung (7) und Abb. 2 liegen sie darum offensichtlich an einer b -Stelle im Fourierraum, wo $|F_1(b)|$ etwa den Wert 0,3 erreicht hat. Falls hier in gleicher Weise auch die Reflexe (h_1, h_2, h_3) und $(h_1, h_2 + 1, h_3)$ in einander verwachsen sind, ist hier gleichfalls die Bereichsgrenze $|F_2(b)| = 0,3$ erreicht. Abb. 4 gibt in den Kleinwinkelnebenmeridianreflexen (400), (410), (420) ein Beispiel für den ersten Fall, in den Reflexen (3.17.0), (3.19.0) und (4.18.0) ein Beispiel für den zweiten Fall (vgl. auch Abb. 8(a)).

Beschränken wir uns hier auf die Diskussion des ersten Falles, wobei wieder zur Vereinfachung der Index $k=1$ weggelassen werden soll. Der reziproke Ortsvektor b ist nach dem Bragg'schen Reflexionsgesetz, das in entsprechend erweiterter Form auch im Bereich der eigentlichen Reflexe bei Parakristallen gilt (Hosemann, 1950c), in einem derartigen eigentlichen Reflex darstellbar durch:

$$b = s_a \frac{h_a}{d}.$$

Dabei ist s_a ein Einheitsvektor, der in der Normalenrichtung der den Reflex erzeugenden Netzebenen-schaar weist, d der mittlere statistische Abstand benachbarter Netzebenen und h_a die höhere Ordnung des Reflexes, also gegeben durch den grössten gemeinsamen Teiler der Miller'schen Indizes (h_1, h_2, h_3) dieses Reflexes. Werden die Komponenten des Schwankungstensors \mathcal{T} vom Koordinationsvektor a wieder durch (19) bezeichnet, so ist der Vektor $(s_a \mathcal{T})$ gegeben durch

$$(s_a \mathcal{T}) = s_1 \cdot \Delta a_{1a} + s_2 \cdot \Delta a_{2a} + s_3 \cdot \Delta a_{3a},$$

wo Δa_{1a} die Komponente von Δa_1 in Richtung der Netzebenen-normale s_a ist usw. Also ist die dimensionslose Grösse $(b \mathcal{T})^2$ gegeben durch

$$(b \mathcal{T})^2 = \frac{h_a^2}{d^2} \Delta^2 a_a \quad \text{mit} \quad \Delta a_a = \sqrt{(\Delta^2 a_{1a} + \Delta^2 a_{2a} + \Delta^2 a_{3a})}. \quad (23)$$

Offensichtlich ist Δa_a die mittlere statistische Schwankung des Koordinationsvektors a in Richtung der Netzebenen-normale s_a . Bezeichnet man ferner mit

$$g_a = \frac{\Delta a_a}{d} \quad (24)$$

seine mittlere relative Schwankung (bezogen auf die Netzebene nach deren Richtung und Netzebenenabstand), so gilt* für die Bereichsgrenze $|F(b)| = 0,3$

* Statt des Zahlenwertes 0,246 ist in einer früheren Untersuchung (Hosemann, 1950a) ein Wert 0,4 angegeben. Er beträgt entsprechend der vorigen Fussnote das $\sqrt{\pi}$ -fache des Wertes in (25). Auch die damals bereits besprochenen Maxwell'schen Statistiken ergeben, obwohl sie sich z.T. erheblich von einer Gauss'schen Verteilung unterscheiden, an der Bereichsgrenze (6) einen Zahlenwert von 0,22 bzw. 0,19, der gut mit dem in (25) abgeleiteten übereinstimmt.

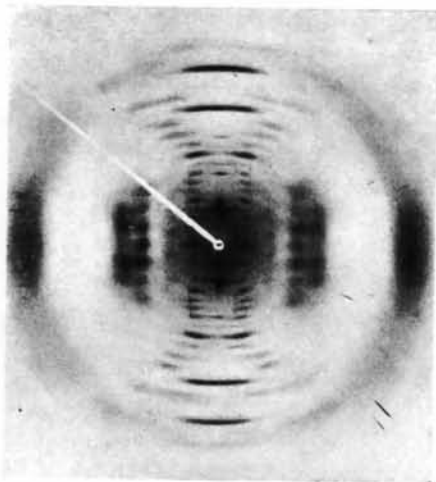


Abb. 4. Kleinwinkelröntgendiagramm vom β -Keratin des Kieles einer Seemöwenfeder (Bear & Rugo). Faserachse liegt parallel der Zeichenebene in der Vertikalen. $\text{Cu } K\alpha$ Strahlung.

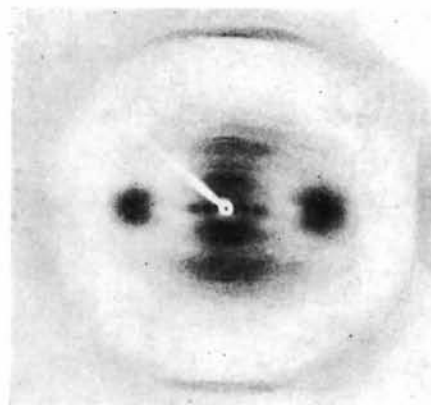


Abb. 5. Kleinwinkelröntgendiagramm von α -Keratin der Stachelspitze des afrikanischen Stachelschweins (Bear & Rugo). Faserachse liegt wie in Abb. 4. $\text{Cu } K\alpha$ Strahlung.

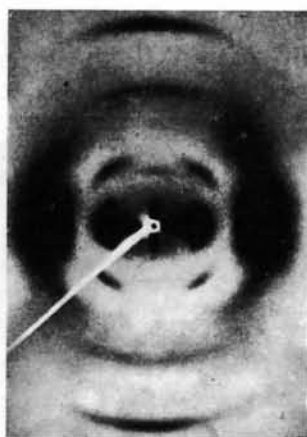


Abb. 6. Weitwinkelröntgendiagramm vom Kollagen einer Känguruhschwanzsehne lufttrocken (Bear & Rugo). Faserachse liegt wie in Abb. 4. $\text{Cu } K\alpha$ Strahlung.

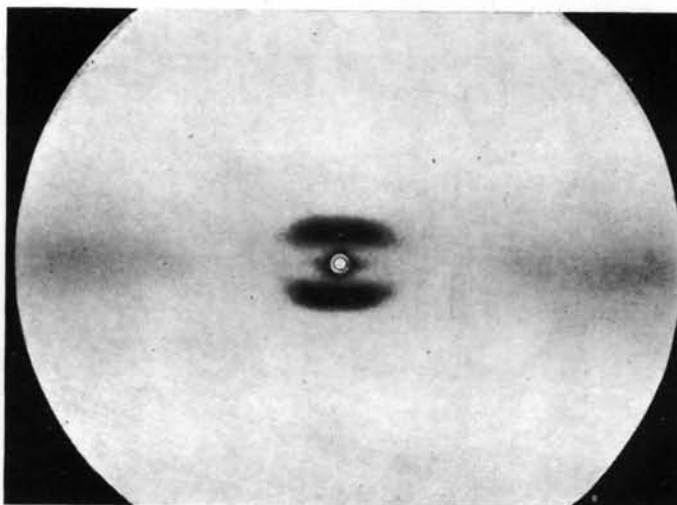


Abb. 7. Kleinwinkelröntgendiagramm von verstreckten Polyurethanfäden (Hess & Kiessig). Faserachse liegt wie in Abb. 4. $\text{Cu } K\alpha$ Strahlung.

des betrachteten Koordinationsvektors a unter Benutzung der Näherung (17):

$$g_d h_d = \sqrt{\frac{\ln(1/0,3)}{2\pi^2}} = 0,246. \quad (25)$$

Wenn also in einem Röntgendiagramm die Reflexe $(h_1 h_2 h_3)$ und $(h_1 + 1 h_2 h_3)$ in einander verwachsen sind, so bedeutet dies nichts anderes, als dass die mittlere relative statistische Abstandsschwankung g_d des Koordinationsvektors a_1 , bezogen auf die diesen Reflex erzeugende Netzebenen-schaar der Richtung und ihrem Netzebenenabstand nach, den Wert $0,24/h_d$ hat, wobei h_d die Ordnung des Reflexes ist. Physikalisch bedeutet dies schon früher (Hosemann, 1950c) bei Strichgittern besprochene Verwachsen benachbarter Reflexe, dass die Netzebenen infolge der statistischen Abstandsverhältnisse so aufgeraut sind, dass das Auftreten sauber von einander getrennter Nachbarreflexe $(h_1 h_2 h_3) - (h_1 + 1 h_2 h_3)$ (bezw. $(h_1 h_2 h_3) - (h_1 h_2 + 1 h_3)$ oder $(h_1 h_2 h_3) - (h_1 h_2 h_3 + 1)$ oder alle im Zusammenwirken) interferenzmässig nicht mehr möglich ist.

Besonders einfach sind die Verhältnisse in Parakristallen mit orthogonalen Gitterzellen. Liegen hier nämlich, was meist der Fall sein dürfte, die Hauptachsen aller drei Schwankungstensenoren parallel zu den mittleren Gitterzellenkanten, und nennt man vereinfachend Δa_{12} die Hauptachse Δa_2 des Koordinationsvektors a_1 usf., so erhält man aus der Betrachtung der zusammengewachsenen Reflexe $(h_1 0 0) - (h_1 + 1 0 0)$ die mittlere relative Schwankung des Betrages von a_1 durch

$$g_1 = \frac{\Delta a_{11}}{\bar{a}_1} = \frac{0,24}{h_1}, \quad (26)$$

und entsprechend $g_2 = \frac{\Delta a_{22}}{\bar{a}_2} = \frac{0,24}{h_2}$

aus der Betrachtung des Reflexpaares $(0 h_2 0) - (0 h_2 + 1 0)$ usf. Aus den zusammengewachsenen Reflexen $(0 h_2 0) - (1 h_2 0)$ aber gewinnt man die mittlere Schwankung von a_1 in Richtung s_2

$$\frac{\Delta a_{12}}{\bar{a}_2} = \frac{0,24}{h_2}.$$

Multipliziert man diesen Ausdruck mit dem Quotienten der aus den Reflexlagevermessungen bekannten Werte von \bar{a}_1 und \bar{a}_2 , so bekommt man so den mittleren Schwankungswinkel von a_1 in Richtung s_2 :

$$\beta_{12} = \frac{\Delta a_{12}}{\bar{a}_1} = \frac{0,24 \bar{a}_2}{h_2 \bar{a}_1}. \quad (27)$$

In gleicher Weise bestimmt man aus den zusammengewachsenen Reflexen $(0 0 h_3) - (1 0 h_3)$ den mittleren Schwankungswinkel von a_1 in Richtung s_3

$$\beta_{13} = \frac{\Delta a_{13}}{\bar{a}_1} = \frac{0,24 \bar{a}_3}{h_3 \bar{a}_1},$$

und in ähnlicher Weise auch die Schwankungswinkel β_{21} , β_{23} usf. Zweckmässig multipliziert man die Zahlenwerte (26) mit 100 und gibt so die mittlere relative Schwankung g_k des Betrages eines Koordina-

tionsvektors a_k in Prozenten an, während man (27) mit $360/2\pi$ multiplizieren kann, um so die mittleren Schwankungswinkel β_{kr} des Koordinationsvektors a_k in Richtung s_r zu erhalten:

$$\left. \begin{aligned} g_k (\%) &= \frac{24}{h_k}, \\ \beta_{kr} (^\circ) &= \frac{14 \bar{a}_r}{h_r \bar{a}_k}. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Hierzu seien im Folgenden einige Beispiele gegeben und nochmals darauf hingewiesen, dass in (26) und (27) Δa_{12} die Hauptachsenschwankung der Richtung s_2 des Koordinationsvektors a_1 bedeutet (während in (18) unter Δa_{12} die Schwankungskomponente von Δa_1 in Richtung s_2 für irgendeinen beliebigen Koordinationsvektor verstanden war, wobei dort der allgemeinere Fall behandelt wurde, dass die Hauptachsen der Schwankungstensenoren irgendwie gegen die mittleren Kantenvektoren der Gitterzellen verdreht waren).

6. Auswertung einiger Röntgen-Kleinwinkel-diagramme*

Voraussetzung des Verfahrens ist es, dass die Röntgendiagramme nicht zu reflexarm sind (Abb. 4, 5, 6). Ausserdem müssen die Parakristallite zum mindest in Bezug auf eine Achse (Faserachse) möglichst gut orientiert sein. Bei mangelhafterer Fasertextur verschmieren sich vor allem die Meridianreflexe so stark längs ihrer Debye-Kreise, dass oft nicht mehr mit Sicherheit zu entscheiden ist, in wie weit dort verwachsene Reflexe existieren.

Besonders geeignet für eine vereinfachte Auswertung nach § 5 scheinen uns die Kleinwinkelaufnahmen von Bear & Bolduan (1951a, b) und von Bear & Rugo (1951) an verschiedenen faserigen Proteinen zu sein. Nicht nur verwandten sie extrem feine Lochblenden-systeme (Netzebenenabstände bis etwa 1000 Å sind erfassbar), sondern es wurde auch grosse Sorgfalt auf die Präparierung möglichst reiner Substanzen verwendet. Das von Hess & Kiessig untersuchte Polyurethan ist dahingegen trotz besonderer thermischer und mechanischer Behandlung doch immer noch so reflexarm, dass die hier benutzte Auswertung ohne Photometrierung nur gewisse Anhaltswerte für die statistischen Gitterparameter zu gewinnen gestattet.*

* Herr Prof. Bear und Herr Prof. Hess und Dr Ing. habil. Kiessig waren so freundlich, einige z. T. noch nicht veröffentlichte Kleinwinkeldiagramme zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihnen an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen darf. Bei der hier dargestellten Auswertung wird die Intensität der Reflexe ebenso wenig wie einige spezielle Feinheiten ihres relativen Verlaufes diskutiert. Letztere führen auf das Modell einer 'mixed perfect and imperfect fibril' (Bear & Rugo, 1951), und werden an anderer Stelle eingehend behandelt werden. Die Makrozellen der folgenden Darstellung entsprechen beim Federkeratin, Stachelkeratin und Polyurethan den Micellen im Sinne von Bear & Rugo, beim Kollagen den etwa 650 Å langen und 10 Å dicken Segmenten der 'subfibrillar filaments' von Schmitt & Gross (1948), wie sie in ähnlicher Weise auch in der Theorie der 'compound fibril' von Bear & Bolduan (1950, 1951a) Bedeutung erlangen.

Die Aufnahmen waren mit Cu $K\alpha$ Strahlung gemacht. Der Abstand Film-Präparat betrug 80 mm. (Abb. 4 und 5) bzw. 50 mm. (Abb. 6) bzw. 200 mm. (Abb. 7).

Zur besseren Orientierung ist der obere rechte Quadrant dieser Diagramme nochmals schematisch in den Abb. 8 (a)-(d) dargestellt, wobei nur die wesentlichen 'diskontinuierlichen' Reflexe wiedergegeben

physikalischen Raumes (A.) angegeben. Schliesslich ersieht man aus Tabelle 1 alle statistischen Hauptwerte dieser zum mindest in der (a_s , a_f)-Gitterebene orthogonalen parakristallinen Makrogitter und die nach Gleichung (27) gewonnenen mittleren Schwankungswinkel der Makrozellenkanten.

Dabei bedeutet \bar{N}_f , \bar{N}_s die mittlere Zahl von Makrozellen längs der Faser bzw. in einer Querrichtung dazu,

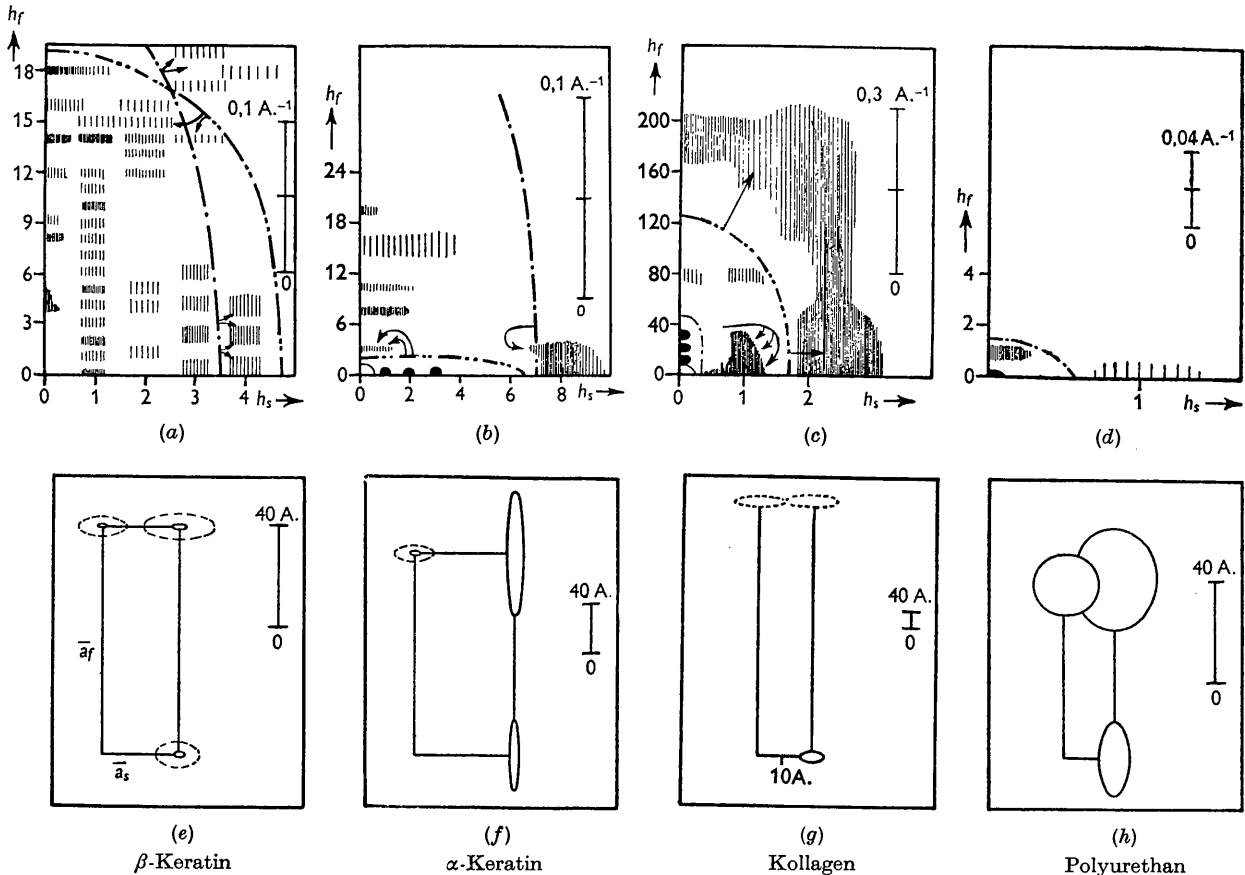


Abb. 8. Auswertung der Röntgendiagramme der Abb. 4 (hier (a) und (e)), Abb. 5 (hier (b) und (f)), Abb. 6 (hier (c) und (g)) und Abb. 7 (hier (d) und (h)). (a)-(d) stellt schematisch die diskontinuierlichen Reflexe aus den Abb. 4-7 bei idealer Fasertextur dar. h_s und h_f Miller'sche Indices der Makrogitterreflexe senkrecht und parallel der Faser. - · - ·: Bereichsgrenze $|F_s(b)| = 0,3$; - · - ·: Bereichsgrenze $|F_f(b)| = 0,3$. (e)-(h) gibt die mittleren Makrozellen mit den Schwankungsellipsoiden (—) der Zellenkanten entsprechend Gleichung (23), (- - -) vierfache Vergrößerung der Schwankungsellipsoide. Die Gitterkante a_s von Kollagen und ihr Schwankungstensor ist im Abb. 8(g) zehnfach vergrössert dargestellt.

sind und die Einflüsse mangelhafter Fasertextur entsprechend korrigiert wurden. Die Miller-Indices ($h_s h_f 0$) sind am Rand der Quadranten als Skala angegeben. Dabei liegt die Achse s senkrecht zur Faser, die Achse f parallel der Faser, während Reflexe $h_s = 0$ allem Anschein nach nicht in Erscheinung treten, im Folgenden jedenfalls nicht diskutiert sind. In den Abb. 8(e)-(h) sind die mittleren Makrogitterzellen und die Schwankungsellipsoide (Gleichung (23)) in der Gitterebene (a_s , a_f) dargestellt, wobei bisweilen der vierfache Wert der Schwankungen Δa_s punktiert eingezeichnet ist. In den oberen vier Teilbildern von Abb. 8 ist ausserdem der Massstab des reziproken Raumes in A.^{-1} , in den unteren vier Teilbildern derjenige des

die sich zu einem Parakristall zusammenlagern, und \bar{L}_f bzw. \bar{L}_s die mittleren Ausdehnungen dieser Parakristallite in den beiden Richtungen.

Auffallend ist zunächst an den in Abb. 4-7 dargestellten Kleinwinkeldiagrammen, dass offensichtlich nur Reflexe ($h_s h_f 0$) zur Beobachtung gelangen. Es ist zu vermuten, dass der Koordinationsvektor a_3 in der noch fehlenden Dimension statistisch so stark schwankt ($g_3 > 0,3$), dass entsprechend (25) alle Reflexe $h_3 \neq 0$ bereits weit ausserhalb der Bereichsgrenze (6) des Statistikfaktors F_3 liegen, also von einem diffusen Untergrund verschluckt sind (Festkörper partiell 'vom Gastyp' nach Riley (1944); siehe auch Hosemann, 1950 a, b). Man hat es also bei allen diesen Diagrammen

Tabelle 1. *Statistische Gitterwerte verschiedener faseriger Eiweissstoffe*Index f Richtung parallel, Index s Richtung senkrecht zur Faserachse. (Vgl. Gleichung (26) und (27).)

	β -Keratin vom Kiel der Seemöwenfeder, lufttrocken (Abb. 4)	α -Keratin vom Stachel des afrikanischen Stachelschweins (Abb. 5)	Kollagen vom Schwanz des Kängurus, unbehandelt, lufttrocken (Abb. 6)	Getemperte und verstreckte synthetische Eiweissfaser (Polyurethan, Abb. 7)
\bar{a}_f (A.)	95	198	655	~ 70
\bar{a}_s (A.)	34	83	~ 10	~ 10
\bar{N}_f	> 10	> 10	> 40	?
\bar{N}_s	~ 4	~ 2	~ 80	?
L_f (A.)	> 950	> 2000	> 20000	?
\bar{L}_s (A.)	~ 130	~ 160	~ 880	?
g_f (%)	1	0,6	0,5	> 16
g_s (%)	5	4	15	> 20
β_{fs} (°)	1,4	0,9	0,7	> 10
β_{sf} (°)	2	20	7	> 28
$\Delta\alpha_{ff}$ (A.)	0,95	1,2	3	> 11
$\Delta\alpha_{fs}$ (A.)	2,5	3,5	~ 8	> 12
$\Delta\alpha_{ss}$ (A.)	1,7	3,3	1,65	> 2
$\Delta\alpha_{sf}$ (A.)	1,2	29	1,35	> 5

nur mit einer zweidimensional diskontinuierlichen Kleinwinkelstreuung zu tun (Nowacki, 1946), die im Fall des Polyurethans infolge seiner sehr grossen Gitterstörung sogar in eine eindimensional diskontinuierliche Streuung entartet.

Die Bestimmung der mittleren Kantenlängen \bar{a}_f und \bar{a}_s erfolgte in bekannter Weise aus der Winkellage der Intensitätsmaxima der Reflexe. Vor allem im reflexarmen Diagramm der Abb. 7 könnten auf diese Art aber gewisse Fehler immer dann entstehen, wenn die Koordinationsstatistiken kein Symmetriezentrum haben, deshalb also in (10a) die Summanden mit u^3 , u^5 , ... nicht verschwinden.

Die Bereichsgrenzen $|F_f(b)|=0,3$ sind in den Abbildungen 8 (a)–(d) durch strichpunktierte Ellipsen dargestellt. Sie müssen nach dem in § 5 Gesagten in der Nähe der verwachsenen Reflexpaare ($h_s h_f 0$)–($h_s h_f + 1 0$) vorbeiführen. Beim β -Federkeratin kann man als solche Paare einwandfrei die Reflexe (400)–(410) und (410)–(420) erkennen. Auch (3.14.0)–(2.15.0) dürften dazu gehören, obwohl in Abb. 4 die etwas unorientierte Fasertextur schon bei diesen Nebenmeridianreflexen erheblich stört. Bear & Rugo (1951) veröffentlichten andere Aufnahmen nur der Meridianreflexe, aus denen man erkennen kann, dass auch etwas das Paar (0.24.0)–(0.25.0) verwachsen ist, das in Abb. 4 als äusserster Weitwinkelmeridianreflex noch gerade miterfasst ist. Damit ist die Bereichsgrenze (6) des Statistikfaktors F_f eindeutig in der ganzen ($h_s = 0$)-Ebene festgelegt. Beim α -Keratin des Stachelschweins liefern entsprechend die verwachsenen Reflexe (800)–(830) und (0.38.0)–(0.39.0)—letzteres ist der äusserste Weitwinkelreflex in Abb. 5—diese Grenzlinie, beim Kollagen entsprechend die Paare (100)–(110) bis (1.29.0)–(1.30.0) sowie die Reflexgruppe bis (0.80.0). Beim Polyurethan schliesslich existiert schon der Reflex (020) nicht mehr* und (100) ist so stark gegen-

über (000) in Richtung quer zum Äquator verbreitert, dass auch hierfür in Abb. 8 (d) die Grenzlinie $|F_f(b)|=0,3$ allerdings mit erheblicher Ungenauigkeit eingezeichnet werden konnte.

In gleicher Weise lässt sich die Bereichsgrenze $|F_s(b)|=0,3$ bestimmen, die gleichfalls in den Abb. 8 (a)–(d) durch eine Strich-Punkt-Punkt-Linie dargestellt ist. Allerdings macht gerade hier eine mangelhafte Fasertextur die Bestimmung ihrer Lage auf dem Meridian recht unsicher. Doch sieht man z.B. in Abb. 4, dass die Nebenmeridianreflexe (2.14.0)–(2.16.0) schon so stark in s -Richtung verbreitert sind, dass man hier nahe der Bereichsgrenze angekommen sein muss. Die Reflexe (3.17.0)–(4.18.0) jedenfalls liegen infolge ihres ausserordentlich diffusen Charakters sicher schon ausserhalb des Bereiches der eigentlichen Reflexe. Beim α -Keratin schwanken, wie der Reflex (0.20.0) anzeigt, die grössten Parakristallite wenig in ihrer Längsorientierung. Trotzdem ist (030) schon so stark quer zur Faserachse verbreitert, dass es zweifellos mit (130) verwachsen wäre, wenn letzteres in genügender Intensität aufträte. Beim Kollagen schliesslich bilden die Reflexe um (0.160.0), (1.170.0), (0.170.0) usf. einen völlig diffusen Schleier, während (0.80.0) und (1.80.0) sicher noch als eigentliche Reflexe anzusprechen sind, sodass die Bereichsgrenze $|F_s(b)|=0,3$ zwischen diesen beiden Reflexgruppen verlaufen muss. Auf dem Äquator bietet bei allen Präparaten der Abb. 4–6 die Bestimmung ihrer Lage keinerlei Schwierigkeiten.

Beim β -Keratin sind die Reflexe (300)–(400) ebenso wie (310)–(410) oder (320)–(420) noch recht deutlich von einander getrennt, (700)–(800) und (710)–(810) usf. dagegen völlig in einander zerflossen, sodass hier die Grenze etwa bei $h_s = 4,5$ verlaufen würde (Abb. 8 (a)). In gleicher Weise sind beim α -Keratin die Reflexe (800)–(900) und (730)–(830) völlig mit einander verschmolzen, beim Kollagen entsprechend die Reflexe (200)–(300), (210)–(310), (220)–(230) usf., sodass sich dadurch der Schnittpunkt der in Abb. 8 (b) und (c) eingezeichneten Grenzen (---) mit dem Äquator recht genau angeben lässt.

* Wie Herr Prof. Hess und Dr Kiessig brieflich mitteilen, ist ihnen bei gewissen Präparaten auch der Nachweis des Meridianreflexes (020) gelungen, sodass in diesen Fällen mit kleineren Werten von g_f (ca. 15%) zu rechnen ist.

Es ist nun nicht schwer, mittels der Gleichungen (26)–(28) aus den so im $(h_s - h_f)$ -Diagramm festgelegten Bereichsgrenzen für F_s und F_f alle statistischen Schwankungswerte der Makrozellenkanten auszurechnen (Tabelle 1) und massstabstreu in Abb. 8 (a)–(h) aufzuzeichnen. Man sieht, dass mit Ausnahme vom Polyurethan alle Kantenlängen a_f in Faserrichtung dem Betrage nach weit weniger als der Richtung nach schwanken. Der Quotient $\Delta a_{fs}/\Delta a_{ff}$ hat für diese natürlichen Fibroine Werte zwischen 3 und 4. Die Koordinationsstatistik H_f hat also die Gestalt einer flachen Scheibe, deren Normale in Faserrichtung weist, und dokumentiert durch diese Gestalt feinstrukturell das Charakteristische eines Faserstoffes: Die Parakristallite eines derartigen Stoffes zeigen nur in Faserrichtung gewisse Eigenschaften von Kristallen, diese nämlich allein in Bezug auf die Konstanz des Betrages des Abstandes benachbarter Bausteine, während die Richtungsschwankung benachbarter Bausteine weit erheblicher ist und damit schon rein feinstrukturell die Möglichkeit von makroskopisch wirksam werdenden physikalischen Eigenschaften offen lässt, wie sie bei wirklichen Kristallen niemals beobachtet werden können (Hauptvalenzkettengitter).

Für die Koordinationsstatistiken $H_s(x)$ der Querabstände ergibt sich beim β -Keratin und Kollagen ein ganz anderes Bild: Hier sind auch die Schwankungen der Vektorenbeiträge Δa_{ss} bedeutend (g_s beträgt bis zu 15% im Gegensatz zu g_f , das unterhalb 2% liegt). Ausserdem hat das Schwankungsverhältnis $\Delta a_{sf}/\Delta a_{ss}$ hier nur einen Wert nahe 1.* Es manifestiert sich in diesen etwa kreissymmetrischen Statistiken deutlich der völlig andere Charakter der Nebervalenzbindungen (*side chain linkage*). Beim α -Keratin hat wohl auch g_s einen Wert vom etwa 4%, dagegen erreicht $\Delta a_{sf}/\Delta a_{ss}$ einen Wert nahe 9. Die Makrozellen der Parakristallite dieses Stoffes sind in Faserrichtung im Mittel um $\Delta a_{sf} = 29$ A. gegen einander verschoben. Der im Weitwinkelgebiet schon oft besprochene Faltungsprozess beim Übergang von der β - in die α -Form findet hier eine statistische Deutung. In der α -Form existiert feinstrukturell offensichtlich zum mindest in Bezug auf die Makrozellen ein bedeutender Freiheitsgrad Δa_{sf} in der Art, wie sich die einzelnen Makrozellen neben einander lagern können. Im Polyurethan schliesslich sind die Schwankungen von a_s der Richtung und dem Betrage nach noch weit grösser und selbst a_f schwankt in einem Mass, wie dies bei den anderen Eiweissen nicht zu beobachten war. Das Makrogitter dieses synthetischen Eiweisses ist also ausserordentlich stark gestört, wenngleich es immer noch weit regelmässiger als das von vielen Zellulosepräparaten sein dürfte. Hess & Kiessig sprachen nicht von Makrozellen, sondern von geordneteren und ungeordneteren parakris-

* Bear & Bolduan (1951a) geben auf Grund eines Modells einen 'mixed perfect and imperfect fibril' aus dem Studium des relativen Intensitätsverlaufes der Kleinwinkelmeridianreflexe $|h_f| \leq 13$ für trockenes Kollagen in guter Übereinstimmung und Tabelle 1 einen Wert von $\Delta a_{ss}/\Delta a_{sf} = 1,85$ an.

tallinen Bereichen (Hess & Kiessig, 1943; Kiessig & Hess, 1944). Setzt man hier einen derartigen geordneteren Bereich samt der ihm zugehörigen gestörteren Umgebung einer Makrozelle gleich, so ist im Grunde genommen die eine der anderen Beschreibungsweise äquivalent. In natürlichen Eiweissen bestehen hauptsächlich durch paratrophe Netzebenen hoher polarer Bindungsfestigkeit (*dipole layers*) und durch das langsame und organisierte Wachsen des Raumgitters im biologischen Gewebe Möglichkeiten für das Auftreten von Makrozellen relativ geringer statistischer Grössenschwankungen.

Auch über die mittlere Grösse der aus solchen Makrozellen aufgebauten Parakristallite lässt sich allein aus der visuellen Betrachtung der Röntgendiagramme schon manches sagen. Wie man nämlich aus (4) ableiten kann, sind 'ungestörte' Reflexe eindeutig an ihrem gleichen relativen Intensitätsverlauf zu erkennen. Auf sie darf man eine der v. Laue'schen Kristallitgrössenbestimmung entsprechende Betrachtung anwenden (Hosemann, 1950a, b, c). So haben beim β -Federkeratin der Abb. 4 die besonders gut ausgebildeten Meridianreflexe (080) und (0.12.0) etwa die gleiche Gestalt ((040) ist in Abb. 4 überbelichtet und darum nicht auswertbar). Aus ihr ergeben sich die in Tabelle 1 angegebenen, roh geschätzten Werte für die mittleren Dicken \bar{L}_s der Parakristallite quer zur Faserachse und die mittlere Zahl \bar{N}_s der Makrozellen in dieser Querrichtung je Parakristall. Die für \bar{L}_f und \bar{N}_f angegebenen Werte dagegen sind nur Minimalwerte, da die für Abb. 4 benutzten Blenden noch nicht fein genug waren, um den Einfluss des Kollimationsfehlers eruieren zu können. Kaesberg, Ritland & Beeman (1948) fanden unter Verwendung äusserst gut parallelisierter Röntgenstrahlen (Doppelkristallspektrometer), dass z.B. für feuchtes Kollagen ein Wert von L_f von mindestens 20,000 A. zu erwarten ist.

Der relative Intensitätsverlauf in einem ungestörten Reflex von α -Keratin quer zur Faserachse lässt weiterhin erwarten, dass mit entsprechender Häufigkeit auch Parakristallite vorkommen, deren Dicke weit unterhalb des in Tabelle 1 angegebenen Mittelwertes liegt. Genauere Auskunft über die Grössenstatistik der Parakristallite aber kann man erst nach Photometrierung ungestörter Reflexe erhalten, zu denen in jedem Fall der Zentralfleck (= Reflex 000) gehört (Hosemann, 1950d, e).

Beim β -Federkeratin der Abb. 4 wenigstens sind alle Nebenmeridianreflexe mehr oder weniger stark gestört. Mit wachsendem $|h_s|$, $|h_f|$ wird ihr relativer Verlauf immer verwaschener, dabei tritt die Spiegelkomponente in (4) immer mehr in den Hintergrund sodass zum mindest in Nähe der Bereichsgrenze (6) die Streuintensität entsprechend (7) proportional zum Gitterfaktor $Z^{wr}(b)$ ist. Gerade beim Röntgendiagramm des β -Federkeratins sieht man sehr anschaulich, wie hier die stark gestörten Reflexe einfach durch die Multiplikation zweier auf einander senkrecht stehenden Scharen verschmierter Scheibchen der Abb. 2 entstehen

und darum auch ausserhalb der Bereichsgrenzen (6) gänzlich ineinander zerfliessen. Der bei $h_s=7$ oder 8 liegende Weitwinkeläquatorreflex zeigt darum keinerlei 'Feinstruktur' mehr, während der bei $h_s=7$ bis 9 liegende Weitwinkeläquatorreflex vom α -Keratin der Abb. 5 noch einen geringen 'Mondsichelhabitus' aufweist (Bear), der davon herrührt, dass der Kleinwinkelreflex (730) infolge des Fehlens von (700) etwas aus der diffusen Reflexmasse der (800), (830), (900) und (930) herausragt.

Besonders lehrreich ist das Diagramm des Polyurethans (Abb. 7). Denn hier hat (100) und (010) einen völlig anderen relativen Intensitätsverlauf als (000), sodass nur letzterer als ungestörter Reflex anzusprechen ist. Eine Bestimmung der mittleren Parakristallitgrössen und ihrer Grössenstatistik ist darum auch nur durch Photometrierung des Zentralflecks möglich, wozu Röntgenaufnahmen mit noch weit feineren Blendensystemen herzustellen sind. Aber auch durch Photometrierung der übrigen ($h_1 h_2 h_3$)-Reflexe und des sie umgebenden Untergrundes wird man erst nähere Auskunft über den gesamten Verlauf der Koordinationsstatistiken gewinnen können, was dann von Bedeutung sein kann, wenn man sich nicht wie in dieser Untersuchung allein mit der Angabe des Schwankungstensors begnügen will. Eine derartige Photometrierung wird auch deshalb unumgänglich notwendig sein, um die diffuse Intensitätskomponente J_1 in (3) auswerten zu können, die Einblick in die statistische Schwankung Δf des Bausteinfaktors (1) verschafft, dessen mittleren Verlauf man entsprechend (4) aus der Vermessung der Maximal bzw. Integralintensitäten der einzelnen Reflexe in bekannter Weise gewinnen kann.

7. Zusammenfassung

1. Durch visuelle Auswertung nicht zu reflexarmer Röntgendiagramme gewinnt man mit Hilfe der Theorie des idealen Parakristalls die mittleren Grössen der Kantenvektoren der Gitterzellen und ihre mittleren statistischen Schwankungen.

2. Die Kleinwinkel-Röntgendiagramme einiger natürlicher und eines synthetischen Eiweisskörpers werden nach diesem Näherungsverfahren ausgewertet, wobei sich recht charakteristische Unterschiede für die einzelnen Schwankungstensoren ergeben.

3. Die Makrozellenkanten der natürlichen, hier untersuchten Fibroine, die in Faserrichtung weisen, schwanken dem Betrage fast garnicht, der Richtung nach aber bedeutender. Offenbar manifestiert sich hierdurch schon in kleinsten Dimensionen die makroskopisch wirksam werdende faserige Struktur dieser Stoffe. Die Schwankung der untersuchten Makrozellenkante quer zur Faserrichtung ist nur beim β -Federkeratin verhältnismässig gering, beim α -Keratin aber in Faserrichtung so gross, dass man von einer nematischen Nahordnung der Makrozellen sprechen kann.

Beim Kollagen schwankt diese Querkante dem Betrage und der Richtung nach um etwa 1,5 A. und weist so auf den gelartigen Charakter dieses Stoffes hin. Während alle diese natürlichen Eiweisse zum mindesten *einen* kristallinen Feinstrukturparameter aufweisen, schwanken im Polyurethan alle Makrozellenkanten so stark, dass man von einer Art Flüssigkeitsstruktur mit cybotaktischen Nahordnungseffekten sprechen darf.

4. Die drei-, zwei- oder eindimensional diskontinuierliche Kleinwinkelstreuung findet auf diese Weise ebenso wie die schon oft beobachtete Feinstruktur von Weitwinkelreflexen und die diffuse Streustrahlung eine quantitative Erklärung in der Statistik der Feinstrukturparameter der Stoffe.

5. Die Röntgendiagramme der besprochenen Stoffe bestätigen, dass die Gittertheorie des idealen Parakristalls zum mindesten eine gute Näherung ist, derartige Strukturen im physikalischen und im Fourierraum zu beschreiben.

6. Es wird angedeutet, wie man durch Photometrierung der Röntgendiagramme nicht nur die Mittelwerte und mittleren statistischen Schwankungen der Gitterzellen, sondern auch den exakten Verlauf der Statistiken der Gitterzellen, Parakristallitgrössen und Elektronenkonfigurationen in den Gitterzellen errechnen könnte.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften hat diese Arbeit in dankenswerter Weise unterstützt. Herrn Prof. Bear bin ich für wertvolle Hinweise verbunden.

Literatur

- BEAR, R. S. & BOLDUAN, O. E. A. (1950). *Acta Cryst.* **3**, 236.
 BEAR, R. S. & BOLDUAN, O. E. A. (1951a). *J. Appl. Phys.* **22**, 191.
 BEAR, R. S. & BOLDUAN, O. E. A. (1951b). *J. Amer. Leath. Chem. Ass.* **46**, 107.
 BEAR, R. S. & RUGO, H. J. (1951). *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **53**, 627.
 EWALD, P. P. (1940). *Proc. Phys. Soc. Lond.* **52**, 167.
 GUINIER, A. (1939). Thesis. Paris.
 HESS, K. & KIESSIG, H. (1943). *Naturwissenschaften*, **31**, 171.
 HOSEMANN, R. (1950a). *Z. Phys.* **128**, 1.
 HOSEMANN, R. (1950b). *Z. Phys.* **128**, 465.
 HOSEMANN, R. (1950c). *Z. Phys.* **127**, 16.
 HOSEMANN, R. (1950d). *Kolloidzshr.* **117**, 13.
 HOSEMANN, R. (1950e). *Kolloidzshr.* **119**, 129.
 KIESSIG, H. & HESS, K. (1944). *Z. phys. Chem.* **193**, 196.
 KAESBERG, P., RITTLAND, H. N. & BEEMAN, W. W. (1948). *Phys. Rev.* **74**, 71.
 KRATKY, O. (1933). *Phys. Z.* **34**, 482.
 KRATKY, O. (1946). *Mh. Chem.* **76**, 313.
 NOWACKI, W. (1946). *Schweiz. Chem. Techn. Ind.* **24**.
 RILEY, D. F. (1944). Proceedings of Conference on Ultrafine Structure of Coals, 232.
 SCHMITT, F. O. & GROSS, J. (1948). *J. Amer. Leath. Chem. Ass.* **43**, 658.