

Die Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Größe und Form der kolloiden Teilchen in verdünnten Systemen.

Von
O. Kratky.

Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.¹

Mit 19 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. Febr. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1946.)

Einleitung.

Bestrahlt man einen kolloiden Stoff mit einem fein ausgeblendeten Bündel von Röntgenstrahlen, so tritt eine diffuse Abbeugung des Primärstrahles unter kleinen Winkeln auf. Diese Beobachtung wurde an Fasern und kolloiden Pulvern in mehreren Laboratorien in den Jahren 1930 bis 1934 gemacht² und auch qualitativ richtig als ein mit dem kolloiden Aufbau dieser Objekte zusammenhängender Effekt gedeutet. Das quantitative Studium ist einerseits von *Guinier*,³ andererseits vom Verfasser⁴ begonnen worden, und zwar in verschiedener Weise. *Guinier* betrachtete die Streuung am Einzelteilchen, während wir, in Zusammenhang mit quantitativen Messungen an Zellulosefasern, von der Ähnlich-

¹ Die vorliegende Untersuchung wurde in den Jahren 1942 bis 1944 am Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie sowie am Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Prag durchgeführt und schon 1944 bei der Zeitschrift für Elektrochemie zum Druck eingereicht. Die Arbeit lag zu Kriegsende in Form von Fahnen vor, konnte aber nicht mehr erscheinen.

² *H. Mark*, Physik und Chemie der Zellulose, S. 139. Berlin: Springer-Verlag, 1932. *P. Krishnamurti*, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 5, 473 (1930). *B. E. Warren*, J. chem. Physics 2, 551 (1934). *Physic. Rev.* 49, 885 (1936). *S. B. Hendricks*, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A 83, 503 (1932).

³ *A. Guinier*, Thèses, Serie A, Nr. 1854 (1939), Nr. d'Ordre 2721; C. R. Acad. Sci. Paris 204, 1115 (1937).

⁴ *O. Kratky*, Naturwiss. 26, 94 (1938); 30, 542 (1942).

keit des Objektes mit einer aus sehr ungleich dimensionierten und sehr großen Teilchen aufgebauten Flüssigkeit ausgingen, also den Einfluß der Anordnung auf den Interferenzeffekt betonten. *Hosemann*⁵ entwickelte die Ansätze von *Guinier* in bestimmter Richtung weiter und wandte sie auf Experimente an, die er ebenfalls an Zellulosefasern durchgeführt hatte. Die große Diskrepanz seiner Werte gegenüber unseren Ergebnissen und den mit letzteren übereinstimmenden Linienbreitenmessungen von *Hengstenberg* und *Mark*⁶ führte er auf eine Unzulänglichkeit unserer Theorie, bzw. auf ein Nichtzutreffen der für die Anwendung der Linienbreitenmethode notwendigen Voraussetzungen zurück. Wir vertraten⁷ und vertreten demgegenüber den Standpunkt, daß im Gegenteil auf die von *Hosemann* untersuchten Zellulosefasern seine aus *Guiniers* Gedankengängen hervorgegangenen Beziehungen nicht anwendbar seien und stellten dann eine Zweiteilung der kolloiden Systeme in den Vordergrund, welche die Zuständigkeitsbezirke einerseits der *Guinier-Hosemannschen*, andererseits unserer Betrachtungsweise klar abgrenzt.⁸ Wir unterscheiden nämlich dichtgepackte und verdünnte kolloide Systeme. Bei den ersteren sind die Zwischenräume der kolloiden Teilchen klein im Vergleich mit den kolloiden Teilchen selbst, bei den letzteren liegen umgekehrte Verhältnisse vor. Unsere Ansätze sind nun auf die dichtgepackten Systeme, zu denen z. B. die erwähnten Zellulosefasern gehören, anzuwenden, die *Guinier-Hosemannschen* aber auf die verdünnten Systeme.

In der Folge haben wir nun experimentelle Untersuchungen auch an Systemen von der letzteren Art durchgeführt⁸ und waren besonders um die Entwicklung von Methoden bemüht, aus den Messungen nicht nur die Teilchengröße, sondern auch die Teilchenform zu ermitteln. Zwar hatte bereits *Guinier* den Einfluß einer ellipsoidischen Form diskutiert, aber der von ihm eingeschlagene Weg ist wohl nicht leicht auf beliebige Formen verallgemeinbar. Die *Hosemannschen* Rechnungen — deren Zuständigkeitsgebiet ja ausschließlich die verdünnten Systeme sind — bringen in dieser Richtung zunächst nichts; denn sie behandeln den Streueffekt eines Systems von Rotationsellipsoiden, die mit der Hauptachse parallel geordnet sind. An verdünnten Systemen tritt aber eine solche weitgehende Parallelordnung für gewöhnlich nicht auf, so daß diesen Rechnungen nur Bedeutung für die Behandlung ganz spezieller Fälle zukommen dürfte.

⁵ *R. Hosemann*, Z. Physik **113**, 751 (1939); **114**, 133 (1939); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 535 (1940).

⁶ *J. Hengstenberg* und *H. Mark*, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A **69**, 271 (1923).

⁷ *O. Kratky*, Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von *R. Hosemann*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 550 (1940).

⁸ *O. Kratky*, *A. Sekora* und *R. Treer*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 587 (1942).

Eine sehr verallgemeinerungsfähige und handliche Methode zur Berechnung von Streueffekten verschieden geformter Körper bot sich uns aber in der *Debyeschen* Streutheorie⁹ des Molekülgases dar, die offenbar ohne weiteres auf beliebige aus Kugeln zusammengesetzte Körper übertragen werden darf.¹⁰ Wir nehmen dabei allerdings die Einschränkung in Kauf, daß wir die Streukurve für eine gewünschte Form nicht exakt ausrechnen können, sondern uns mit der Approximation dieser Form durch einen aus Kugeln zusammengesetzten Körper begnügen. Da aber, wie sich zeigen wird, die Streukurve für kleine Gestaltsänderungen wenig empfindlich ist, so wird dieser Mangel praktisch kaum eine Rolle spielen. Natürlich muß der im Rahmen der *Debyeschen* Theorie zur Anwendung gelangende Atomformfaktor durch den Formfaktor von mit Elektronen gleichmäßig erfüllt gedachten Kugeln ersetzt werden, der aber als besonders einfacher Spezialfall in der Theorie der Streuung am Atomgas bereits enthalten ist und auch bei *Guinier* schon vorkommt.

Diese historischen Bemerkungen schienen uns notwendig, da durch die seitens *Hosemann* erhobenen Einwände Mißverständnisse entstehen könnten. Wir betonen daher, daß die schon früher in Angriff genommenen und jetzt fortgesetzten auf dem Grundgedanken von *Guinier* fußenden Betrachtungen nicht etwa einen Stellungswechsel unsererseits bedeuten, sondern wir im Sinne der von uns in den Vordergrund gestellten Zerteilung der kolloiden Systeme nunmehr *auch* die verdünnten Systeme studieren.

Das Ziel der theoretischen Betrachtungen ist zunächst, eine Grundlage für die Bestimmung der Größe und besonders auch der Form der kolloiden Teilchen in verdünnten Systemen zu gewinnen. Experimentell in Angriff genommen wurden vorläufig zwei Gebiete: die Eiweißlösungen und die Lösungen von Zellsulfolosungen.

Das Bedürfnis zu Aussagen über die Teilchenform zu gelangen, ist deshalb besonders stark, weil die sonst zur Verfügung stehenden Methoden in dieser Hinsicht wenig ergiebig sind. Die Ultrazentrifuge liefert zwar sehr genaue Aussagen über die Teilchengewichte, viel genauere als sie derzeit mit Hilfe der Kleinwinkelmethode erbracht werden können; für die Bestimmung der Form läßt sich aber aus Messungen mit der Ultrazentrifuge nur der Unsymmetriefaktor ableiten, d. h. das Verhältnis der aus dem Teilchengewicht unter Annahme einer kugelförmigen Gestalt berechneten zur gemessenen Sedimentationsgeschwindigkeit. Nun sind Abweichungen dieses Faktors von der Einheit wohl als Abweichungen von der Kugelgestalt deutbar. Sie können aber ebenso auf Solvatationseffekte zurückgeführt werden, die auch eine Verlangsamung der tatsäch-

⁹ *P. Debye*, Physik. Z. **31**, 348 (1930).

¹⁰ *O. Kratky* und *A. Sekora*, Naturwiss. **31**, 46 (1943).

lichen Sedimentationsgeschwindigkeit und damit ein Ansteigen des Unsymmetriefaktors über die Einheit bedingen. Sollte es aber auch einmal irgendwie gelingen, den Solvatationseinfluß abzutrennen, so stünde zur Formbestimmung immer erst *eine* Kennzahl zur Verfügung und könnte zwischen den verschiedenen die gleiche Kennzahl ergebenden Formen — z. B. Stäbchen oder Blättchen — niemals entschieden werden.

In bestimmten Fällen vermag auch die Strömungsdoppelbrechung zu Aussagen über die Form zu führen. Sicher scheiden aber kleinere Abweichungen von der Kugelgestalt, wie sie bei den meisten löslichen Eiweißstoffen wohl ausschließlich zur Diskussion stehen, vollständig aus. Auch die Viskosität ist eine viel zu komplexe Größe, als daß auf ihre Bestimmung ohne weiteres eine allgemeine Methode zur Formbestimmung aufgebaut werden könnte.

Zu unmittelbaren und vielfach sehr eindrucksvollen Ergebnissen führt jedoch die Elektronenmikroskopie. Sie läßt aber auch sehr große Lücken offen. Vor allem gestattet sie nicht, die Untersuchung an der Lösung selbst vorzunehmen. Die Entfernung des Lösungsmittels sowie die anschließende Elektronenbestrahlung stellen aber so starke Einwirkungen dar, daß bei den Eiweißkörpern in vielen Fällen Veränderungen zu befürchten sind und man leicht zu Fehlschlüssen geführt werden kann. Ferner sind Dimensionsbestimmungen im Gebiet bis 50 Å kaum möglich und im daran anschließenden Gebiet nur mit erheblicher Ungenauigkeit. Gerade der Bereich um 50 Å ist aber für Eiweißstoffe wohl der wichtigste.

Andererseits ist natürlich auch die Anwendung der Kleinwinkelmethode erheblichen Einschränkungen unterworfen. So wachsen die experimentellen Schwierigkeiten sehr rasch an, wenn Dimensionen von einigen 100 Å erreicht werden, und es sind der Differenziertheit der Formbestimmung, wie sich im folgenden ergeben wird, kaum übersteigbare Grenzen gesetzt. Im ganzen wird man aber wohl erwarten dürfen, daß die Methode der Kleinwinkelstreuung neben dem Elektronenmikroskop, der Ultrazentrifuge und der Strömungsdoppelbrechung ihren Platz erobern wird. Namentlich im Bereich bis 50 Å und bei Eiweißstoffen auch für größere Teilchen, dürfte sie in vielen Fällen die einzige anwendbare Methode zur Formbestimmung sein. Sie soll natürlich keine der anderen Methoden ersetzen, sondern deren Aussagen ergänzen.

Die Berechnung der Streukurven.

Für ein in beliebiger Weise aus Atomen zusammengesetztes Teilchen liefert die *Debyesche* Streutheorie des Molekulargases¹¹ die Beziehung:

¹¹ P. Debye, Physik. Z. 31, 348 (1930).

$$J \sim \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{k=1}^{k=n} f_i f_k \frac{\sin m}{m} \tag{1}$$

$$m = \frac{4\pi l_{ik} \sin \vartheta}{\lambda} \tag{2}$$

Darin bedeutet J die abgebeugte Intensität, n die Zahl der Atome im Molekül, f die Atomformfaktoren der Atome, l_{ik} die Mittelpunktabstände zweier Atome, ϑ den halben Ablenkungswinkel und λ die Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichtes. Der Ausdruck zeigt an, daß jedes Atom mit jedem anderen zu kombinieren, für jedes Paar der Ausdruck $f_i f_k \frac{\sin m}{m}$ zu bilden und über alle Paare zu summieren ist. Da i und k alle Werte von 1 bis n durchlaufen, ergibt sich nach der Formel auch die Kombination jedes Atoms mit sich selbst, wenn nämlich $i = k$. Da dann der Mittelpunktabstand l null wird, ist auch $m = 0$ und $\frac{\sin m}{m} = 1$. Man erhält also neben den auf zwei verschiedene Atome sich beziehenden Gliedern noch für jedes Atom ein Glied, das einfach das Quadrat des Atomformfaktors des betreffenden Atoms ist.

Bei der Übertragung dieser Formel auf unser Problem wollen wir zunächst nur Gebilde betrachten, die aus gleich großen Kugeln zusammengesetzt sind. Der Formfaktor für eine Kugel, in deren Innerem wir uns eine gleichmäßige Elektronendichte denken, lautet nun:

$$f = \frac{\sin \mu - \mu \cos \mu}{\mu^3} \tag{3}$$

$$\mu = \frac{4\pi r \sin \vartheta}{\lambda} \tag{4}$$

r ist der Radius der Kugel, die anderen Größen haben die gleiche Bedeutung wie in (1) und (2). Der Zusammenhang zwischen μ und f^2 wird in Abb. 2 (Kurve 1) sowie in Tab. 1 gegeben.

Tabelle 1. Streuintensität der Einzelkugel.

μ	f^2	$f^2 \times 9$	μ	f^2	$f^2 \times 9$
0,0	0,111	1,00	1,5	0,0703	0,633
0,1	0,111	1,00	2,0	0,0474	0,427
0,2	0,110	0,99	2,5	0,0277	0,249
0,4	0,1075	0,97	3,0	0,0132	0,119
0,6	0,1033	0,93	3,5	0,0047	0,042
0,8	0,0977	0,88	4,0	0,00076	0,0068
1,0	0,0906	0,815	5,0	0,00036	0,0032

Man überzeugt sich nun leicht, daß für $r \gg \lambda$ und $l \gg \lambda$, also für Teilchen, deren Dimensionen sehr groß im Vergleich mit der angewendeten Wellenlänge sind, die Intensität J schon bei Winkeln verschwindend

klein wird, für die der Unterschied zwischen $\sin \vartheta$ und ϑ noch vernachlässigbar ist. Wir können daher in (2) und (4) $\sin \vartheta$ ohne weiteres durch ϑ ersetzen und erhalten:

$$m = \frac{4 \pi l_k \vartheta}{\lambda}, \quad (5)$$

$$\mu = \frac{4 \pi r \vartheta}{\lambda}. \quad (6)$$

Die Beziehungen (1) und (5), (3) und (6) geben die Grundlage für die Berechnung jeder Streukurve. Es bleibt nur die Aufgabe, die auftretenden l -Werte durch r auszudrücken und die Summation (1) durchzuführen.

Bei der Darstellung der Kurven kann man so vorgehen, daß man J als Funktion von μ oder noch zweckmäßiger als Funktion von

$$x = 2 \mu \quad (7)$$

aufträgt. Diese Größe ist so gewählt, daß alle m -Werte in möglichst einfacher Weise durch sie ausgedrückt werden können. Um dann die Kurve $J = J(\vartheta)$ für einen beliebigen r -Wert zu gewinnen, brauchen wir nur eine passende Abszissenskala anzubringen, indem wir gemäß (7) und (6) jedem x - bzw. μ -Wert den entsprechenden ϑ -Wert zuordnen.

Es ist nun eine Reihe von Fällen in dieser Art durchgerechnet worden. Die sich ergebenden Tabellen finden sich an geeigneter Stelle. Einige erläuternde Bemerkungen werden im folgenden gegeben.

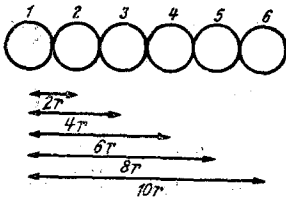


Abb. 1.

1. *Endliche geradlinige Kugelreihen*, d. h.

Teilchen aus geradlinig aneinander gereihten Kugeln, die uns als Ersatz für zylindrische sowie eiförmig ellipsoidische und sonstige langgestreckte Körper dienen. Die Berechnung ist besonders einfach, weil alle auftretenden l -Werte Vielfache von $2r$ sind. Um die Art des Abzählens zu demonstrieren, wählen wir als spezielles Beispiel die Reihe aus sechs Kugeln (Abb. 1). Die Streufunktion J muß offenbar folgende Glieder enthalten:

1. $6 f^2$.

2. 10mal den Summanden mit $l = 2r$. Um diese Zahl zu verstehen, müssen wir abzählen, wie oft der Abstand $l = 2r$ als Mittelpunktsabstand eines Kugelpaares vorkommt. Von 1 und 6 geht je ein solcher Abstand aus, nämlich zu den Kugeln 2 und 5. Die Kugeln 2, 3, 4 und 5 sind aber je zweifach mit Kugeln im Abstand $2r$ zu kombinieren, nämlich je mit ihrem rechten und linken Nachbarn. Insgesamt kommen wir dann auf die Zahl

$$1 + 1 + 2 + 2 + 2 + 2 = 10.$$

Wir haben dann jeden Abstand doppelt gezählt, nämlich von beiden

beteiligten Kugeln her. Das entspricht aber der Forderung von (1), daß i und k alle Werte durchlaufen sollen.

3. 8mal den Summanden mit $l = 4r$. Von 1 und 2, 5 und 6 geht je ein solcher Abstand aus, von 3 und 4 aber je zwei.

4. 6mal den Summanden mit $l = 6r$, da von jeder Kugel nur ein solcher Abstand ausgeht.

5. 4mal den Summanden mit $l = 8r$. Nur mehr den an den Enden gelegenen Kugeln 1, 2, 5 und 6 können solche Abstände zugeordnet werden.

6. 2mal den Summanden mit $l = 10r$, nämlich von 1 nach 6 und 6 nach 1.

Man kann nun unmittelbar das Bildungsgesetz für eine Reihe aus n -Kugeln angeben. Es lautet, wenn wir für $2\mu = x$ gemäß (7) einführen:

$$J \sim 2f^2 \left\{ \frac{n}{2} + (n-1) \frac{\sin x}{x} + (n-2) \frac{\sin 2x}{2x} \right. \\ \left. \dots + \dots 2 \frac{\sin (n-2)x}{(n-2)x} + 1 \cdot \frac{\sin (n-1)x}{(n-1)x} \right\} \quad (8)$$

f ist immer durch (3) gegeben, wobei $\mu = \frac{x}{2}$.

Die Anwendung auf die Ketten aus 2, 3, 4, 6, 10 und 12 Kugeln führt zu den in Abb. 2 dargestellten Kurven und Tab. 2 angegebenen Zahlenwerten für die relative Streuintensität. Die numerischen Werte für $\frac{\sin x}{x}$ entnehmen wir aus den Tabellen von Sherman.¹²

2. ∞ -geradlinige Kugelreihe. Sie soll uns den Streueffekt sehr langgestreckter zylindrischer oder genähert zylindrischer Teilchen ersetzen. Man nimmt die Abzählung so vor, daß man eine herausgegriffene Kugel mit allen anderen kombiniert. Der sich ergebende Ausdruck beschreibt

das Beugungsvermögen schon erschöpfend; denn wenn wir von einer beliebigen anderen Kugel ausgehen, erhalten wir den gleichen Ausdruck, so daß sich die gesamte Intensität aus der aus den Kombinationen einer Kugel berechneten einfach durch Multiplikation mit der Anzahl der Kugeln ergibt. Da wir von vornherein nicht die absolute, sondern nur die relative Intensität betrachten, können wir uns also auf die Kombinationen einer Kugel mit allen anderen beschränken. Die Abzählung ergibt dann ohne weiteres:

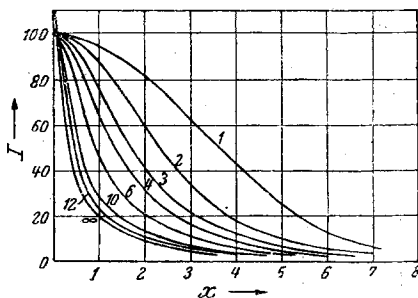


Abb. 2. Streukurven für geradlinige Kugelreihen.

¹² J. Sherman, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A 85, 404 (1933).

$$J \sim f^2 \left\{ 1 + 2 \left(\frac{\sin x}{x} + \frac{\sin 2x}{2x} + \frac{\sin 3x}{3x} + \dots \right) \right\} \\ = f^2 \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin nx}{nx} \right\} \quad (9)$$

Die Berechnung dieses Ausdruckes wurde empirisch durchgeführt. Den Grenzwert für die konvergente Reihe $\sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin nx}{nx}$ ermittelt man, indem

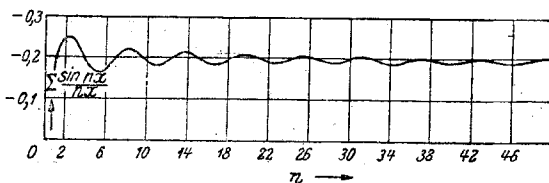


Abb. 3. Graphische Bestimmung des Grenzwertes von

$$\sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin nx}{nx} \text{ für } x = 3\sqrt{3}.$$

Die Punkte für die ganzzahligen Werte der oberen Grenze wurden durch eine Kurve verbunden.

Tabelle 2. Geradlinige Kugelreihen.
Grundkurven.

x	Anzahl der Kugeln						
	1	2	3	4	6	10	12
0	100	100	100	100	100	100	100
0,125	99,9	99,8	99,5	99	98,5	96,5	94
0,25	99,5	99,3	98	97	94	84,3	78,4
0,50	99	96,5	93,5	89	78,5	56,2	46,2
0,75	97	93	86	77,6	60,1	37	31,7
1,00	95	87,6	75,2	65	45,4	28,3	23,8
1,50	89,5	74,6	57,5	43,3	29,5		19,3
2,00	81,5	59	40,2	30	20,7	13,1	10,5
2,50	72,5	45	28,8	22,3	14,8		7,58
3,00	63	33	21,6	16,5	11,5	6,59	5,49
3,50	53	23,7	16,3	11,9			4,00
4,00	42,7	17,4	11,9	8,76	5,95	3,46	2,83
5,00	24,9	9,94	6,4	4,18	2,85	1,63	1,35
7,00	4,2	2,29	1,68	1,29	0,86	0,59	0,46

man für ein bestimmtes x die Summe für wachsende Werte der oberen Grenze bildet und diese Summe gegen die obere Grenze aufträgt. Man erhält dann Kurven von der Art der in Abb. 3 dargestellten und kann — um so genauer je mehr Glieder man ausrechnet — den Grenzwert für $n = \infty$ graphisch bestimmen; in gleicher Weise verfährt man für eine ausreichende Zahl anderer x -Werte. Es ergab sich auf diesem empirischen Weg die einfache Beziehung:

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin n x}{n x} = \frac{\pi}{x}$$

innerhalb des Bereiches von $x = 0$ und $x = 2 \pi$.

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin n x}{n x} = \frac{3 \pi}{x}$$

innerhalb des Bereiches von $x = 2 \pi$ und $x = 4 \pi$.

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin n x}{n x} = \frac{5 \pi}{x}$$

innerhalb des Bereiches von $x = 4 \pi$ und $x = 6 \pi$, oder allgemein

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin n x}{n x} = \frac{(2 z + 1) \pi}{x}$$

innerhalb des Bereiches von $x = 2 z \pi$ und $x = (2 z + 2) \pi$.

(10)

Die Kurve für diesen Ausdruck ist in Abb. 4 dargestellt. Sie zeigt also Unstetigkeiten bei $x = 2 \pi, 4 \pi, 6 \pi \dots$, und zwar erfolgt bei der

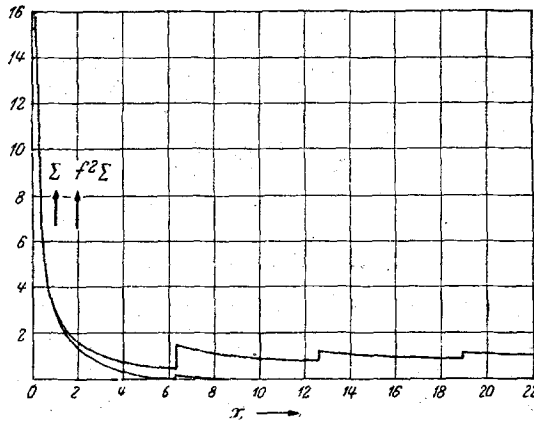


Abb. 4. Die obere Kurve stellt den Ausdruck

$$\Sigma = \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin n x}{n x} \right)$$

dar, die untere ergibt sich daraus durch Multiplikation mit f^2 .

ersten Unstetigkeitsstelle der Sprung von $\frac{1}{2}$ auf $\frac{3}{2}$, bei der zweiten von $\frac{3}{4}$ auf $\frac{5}{4}$ usw., so daß eine immer weitergehende Annäherung an die im Abstand 1 parallel zur Abszisse verlaufende Gerade erfolgt. Die Multiplikation mit f^2 gemäß (9) führt zu einem raschen Abfall der Kurve mit wachsendem x (Abb. 4 und Tab. 3), aber die Sprungstellen bleiben

natürlich erhalten. Man kann die Lage dieser Stellen mit einer gewohnten Beziehung in Zusammenhang bringen. Es gilt nach (10) für die x -Werte, denen eine Unstetigkeitsstelle zugeordnet ist,

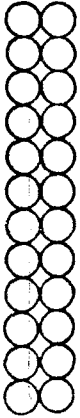


Abb. 5. Doppelkugelreihe. Sie ist nach oben und unten fortgesetzt zu denken.

Tabelle 3. ∞ -Kugelreihe.
Grundkurve.

x	J	x	J
0	∞	$\frac{\pi}{1,5}$	1,20
$\frac{\pi}{32}$	32	π	0,602
$\frac{\pi}{16}$	15,94	$\frac{\pi}{0,75}$	0,295
$\frac{\pi}{8}$	7,92	$1,75 \pi$	0,103
$\frac{\pi}{4}$	3,89	2π	0,046 unterer Wert
$\frac{\pi}{2}$	1,77	2π	0,140 oberer Wert
		$2,5 \pi$	0,008
		3π	0,004

$$x = n \cdot 2 \pi,$$

wobei n eine ganze Zahl ist; wenn wir nun gemäß (7) und (4) für x einsetzen

$$x = \frac{8 \pi r \sin \vartheta}{\lambda}$$

so erhalten wir:

$$n \lambda = 2 \cdot (2 r) \cdot \sin \vartheta,$$

also die *Braggsche* Beziehung mit $2r$ als „Netzebenenabstand“. Die Streufunktion der unendlich langen Kugelreihe steigt also bei jenen Winkeln sprunghaft zu höheren Werten an, unter welchen eine Netzebenenschar im Kristall mit einem dem Mittelpunktabstand benachbarter Kugeln gleichen Netzebenenabstand reflektieren würde. Die Periodizität im Aufbau der Kugelreihe gibt sich also in den auftretenden Stufen zu erkennen. Wir können dieses Ergebnis verallgemeinern und behaupten, daß bei jedem sehr langgestreckten, auch komplizierter gebauten Gebilde, jede auftretende Periodizität eine Stufe oder zumindest einen Buckel in der sonst monoton abfallenden Kurve verursachen wird. Wir werden das im folgenden noch an einem speziellen Beispiel zeigen.

Liegen in realen Fällen echte Kugelreihen vor — etwa durch fadenförmige Assoziationen annähernd kugelförmiger Teilchen gebildet —, so wird jedenfalls das Auftreten der ersten und größten Stufe merkbar

sein.¹³ Untersuchen wir aber einen Körper ohne eine solche ausgeprägte Periodizität, z. B. ein angenähert zylindrisches Virusteilchen, so wird wohl im ganzen eine Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten Kurvenform in Abb. 4 zu erwarten sein, aber natürlich nicht das Auftreten von Stufen.¹⁴

3. ∞ -Doppelkugelreihe (Abb. 5). Sie kann als Modell für einen bandförmig langgestreckten Körper angesehen werden. In gleicher Weise wie bei der einfachen Kugelreihe wird die Abzählung so vorgenommen, daß man eine herausgegriffene Kugel mit allen anderen kombiniert. Man erhält dann sofort den Ausdruck:

$$\left. \begin{aligned}
 J &\sim f^2 \left(\Sigma_1 + \frac{\sin x}{x} + \Sigma_2 \right) \\
 \Sigma_1 &= 1 + 2 \left(\frac{\sin x}{x} + \frac{\sin 2x}{2x} + \dots \right) \\
 &= 1 + 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin nx}{nx} \\
 \Sigma_2 &= 2 \left(\frac{\sin(x\sqrt{1+1^2})}{x\sqrt{1+1^2}} + \frac{\sin(x\sqrt{1+2^2})}{x\sqrt{1+2^2}} + \dots \right) \\
 &= 2 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{\sin(x\sqrt{1+n^2})}{x\sqrt{1+n^2}}
 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Σ_1 bezieht sich auf die Kombination einer herausgegriffenen Kugel mit den in der gleichen Einzelreihe liegenden Kugeln und ist identisch mit den bei der unendlichen einfachen Kugelreihe auftretenden Gliedern. $\frac{\sin x}{x}$ stammt von der Kombination mit der auf der gleichen Höhe

¹³ In einer 4prozentigen Lösung des blauen Schneckenblutfarbstoffes Haemocyanin liegen z. B. derartige fadenförmige Assoziationen von etwa kugeligen Grundmolekülen vor, wie gerade aus dem Auftreten eines Buckels erkannt werden konnte. Vgl. O. Kratky, A. Sekora und H. Friedrich-Freksa, Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, math.-naturwiss. Klasse, 7. III. 1946.

¹⁴ Eine verdünnte Lösung von Tabakmosaik-Virus, die uns freundlicherweise von Herrn Friedrich-Freksa vom Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie in Berlin-Dahlem überlassen worden war, zeigte eine Streuung, die, abgesehen von der fehlenden Stufe, recht exakt mit der Streukurve einer unendlichen Reihe aus Kugeln des Durchmessers 167 Å übereinstimmt. Eine solche Reihe hat das gleiche Volumen wie ein sechsseitiges Prisma von der Seitenlänge 75 Å. Nun sind nach den an kristallisiertem Virus gewonnenen bekannten Untersuchungen von Bernal und Fankuchen (J. gener. Physiol. 25, 11, 147 (1941)) die Virusteilchen sehr genähert als solche sechsseitige Prismen aufzufassen. Dieser Hinweis auf das gleiche Volumen des realen Körpers und des Ersatzmodells ist für die Beurteilung experimenteller Ergebnisse von Wichtigkeit.

liegenden Kugel der Nachbarreihe und Σ_2 bezieht sich schließlich auf die schiefen Verbindungslinien einer Kugel mit den Kugeln der anderen Einzelreihe. Die auftretenden Wurzelgrößen sind aus der Anwendung des pythagoräischen Lehrsatzes zur Berechnung der Abstände ohne weiteres zu verstehen.

Die empirische Auswertung von (11) muß für jeden x -Wert einzeln erfolgen. $\frac{\sin x}{x}$ läßt sich sofort aus der Tabelle entnehmen; ebenso ist Σ_1 mit Hilfe von (10) angebar. Schwieriger ist die Ermittlung von Σ_2 .

Wir gingen dabei so vor, daß die Summe $\sum_1^a \frac{\sin(x\sqrt{1+n^2})}{x\sqrt{1+n^2}}$ — bei

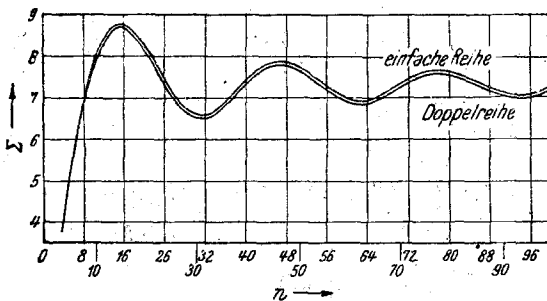


Abb. 6. Graphische Bestimmung des Grenzwertes von

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(x\sqrt{1+n^2})}{x\sqrt{1+n^2}} \text{ durch Vergleich von } \sum_1^a \frac{\sin x\sqrt{1+n^2}}{x\sqrt{1+n^2}} \text{ mit } \sum_1^a \frac{\sin nx}{nx}.$$

bestimmtem x — für wachsendes a aufgetragen wurde (Abb. 6). Da sich der Wert des Einzelgliedes mit wachsendem a immer mehr dem Wert von $\frac{\sin nx}{nx}$ nähert, wird die Form der Kurve bei steigendem a immer ähnlicher

der für $\sum_1^a \frac{\sin nx}{nx}$. Während sich die Kurven also bei kleinen a -Werten

noch erheblich unterscheiden, nehmen sie, wie das Abb. 6 erkennen läßt, mit größer werdendem a immer mehr einen parallelen Verlauf. Man bestimmt nun in diesem Gebiet den Abstand der beiden Kurven: es ist dies offenbar der Betrag, um den sich die beiden Grenzwerte unterscheiden.

Den Grenzwert für die Kurve $\sum_1^a \frac{\sin nx}{nx}$ für $a = \infty$ kennt man aber

gemäß (10), so daß man zu diesem Wert nur die empirisch ermittelte Differenz zuzuschlagen braucht, um den Grenzwert der anderen Kurve zu erhalten. In gleicher Weise wurde auch bei allen anderen x -Werten vorgegangen.

Der gesamte Kurvenverlauf ist in Abb. 7 dargestellt, die Werte sind

in Tab. 4 verzeichnet. Wir sehen, daß wieder Stufen auftreten. Die Form ist sehr ähnlich wie bei der einfachen Kugelreihe, doch treten, wie der Vergleich in Abb. 7 zeigt, immerhin so erhebliche Unterschiede auf, daß eine Unterscheidung möglich ist.

4. ∞ -Spirale. Als Ersatzmodell für verwundene Formen von Fadennmolekülen wurde die Streukurve für eine spiralgige Anordnung von Kugeln berechnet. Die Mittelpunkte der Kugeln sind auf einem Zylinder-

Tabelle 4. ∞ -Doppelreihe von Kugeln. Grundkurve.

x	J	x	J
0	∞	4	0,199
0,2	31,253	5,5	0,192
0,5	11,92	6	0,0725
$\frac{\pi}{4}$	6,75	6,3	0,177
$\frac{1}{4}$	5,20	6,7	0,104
1	5,20	7	0,0515
$\frac{\pi}{2}$	2,63	7,5	0,015
2	1,57	8	0,00745
		12	0,00066

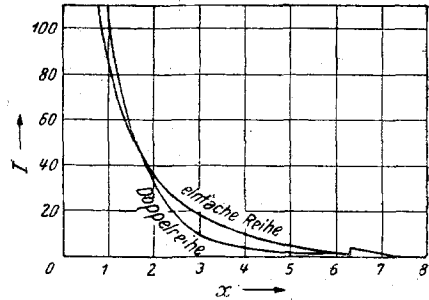


Abb. 7. Streukurven für die ∞ -einfache und ∞ -doppelte Kugelreihe.

mantel angeordnet, und zwar derart, daß, um von einem Kugelmittelpunkt zum nächsten zu kommen, eine Drehung um die Zylinderachse um 60° und eine Verschiebung in der Achsenrichtung um den Betrag $R\sqrt{3}$ ausgeführt werden muß. Wenn sich aufeinanderfolgende Kugeln berühren, so ist ihr Radius gleich dem Zylinderradius: $R = r$.

Man erhält für die Streukurve dieses Körpers die Formel:

$$J \sim f_2 \left[1 + 2 \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin(\mu \sqrt{1+3(1+6n)^2})}{\mu \sqrt{1+3(1+6n)^2}} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin(\mu \sqrt{3+3(2+6n)^2})}{\mu \sqrt{3+3(2+6n)^2}} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin(\mu \sqrt{4+3(3+6n)^2})}{\mu \sqrt{4+3(3+6n)^2}} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin(\mu \sqrt{3+3(4+6n)^2})}{\mu \sqrt{3+3(4+6n)^2}} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin(\mu \sqrt{1+3(5+6n)^2})}{\mu \sqrt{1+3(5+6n)^2}} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin(\mu \sqrt{3(6+6n)^2})}{\mu \sqrt{3(6+6n)^2}} \right\} \right] \quad (12)$$

Die Ausrechnung erfolgt in analoger Weise wie das bei der unendlichen Doppelreihe beschrieben wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 niedergelegt.

Tabelle 5. Spirale.
Grundkurve.

μ	J	μ	J
0,1	17,48	2,0	0,332
0,3	5,85	3,0	0,082
0,5	3,09	3,3	0,074
0,6	2,346	3,5	0,0464
0,61	2,255	4,0	0,0079
1,0	1,185		

Tabelle 6. Doppelreihen von Kugeln.
Grundkurven.

x	Anzahl der Kugeln			
	4	6	8	12
0	100	100	100	100
0,2	99,3	98,8	98,02	95,18
0,5	94,4	91,2	87,1	76,5
1,0	80,3	70,2	59,2	40,7
1,5	61,1	45,9	34,0	22,6
2,0	41,1	26,3	19,1	13,1
2,5	24,8	14,6	11,38	7,4
3,0	14,0	8,86	6,63	4,3
4,0	5,5	3,82	2,82	1,81
5,0	4,46	2,45	2,25	1,18

Es wurde ferner die Streukurve für folgende Formen berechnet:

5. *Doppelreihen aus 4, 6, 8 und 12 Kugeln*, als Modell für bandförmige Körper endlicher Länge (Tab. 6). Die Streuformeln lauten:

$$\left. \begin{aligned}
 4 \text{ Kugeln: } J &\sim 4f^2 \left(1 + 2 \frac{\sin x}{x} + \frac{\sin x \sqrt{2}}{x \sqrt{2}} \right) \\
 6 \text{ Kugeln: } J &\sim 2f^2 \left(3 + 7 \frac{\sin x}{x} + 4 \frac{\sin x \sqrt{2}}{x \sqrt{2}} + 2 \frac{\sin 2x}{2x} + \right. \\
 &\quad \left. + 2 \frac{\sin x \sqrt{5}}{x \sqrt{5}} \right) \\
 8 \text{ Kugeln: } J &\sim 4f^2 \left(2 + 5 \frac{\sin x}{x} + 3 \frac{\sin x \sqrt{2}}{x \sqrt{2}} + 2 \frac{\sin 2x}{2x} + \right. \\
 &\quad \left. + 2 \frac{\sin x \sqrt{5}}{x \sqrt{5}} + \frac{\sin 3x}{3x} + \frac{\sin x \sqrt{10}}{x \sqrt{10}} \right) \\
 12 \text{ Kugeln: } J &\sim 4f^2 \left(3 + 8 \frac{\sin x}{x} + 5 \frac{\sin x \sqrt{2}}{x \sqrt{2}} + 4 \frac{\sin 2x}{2x} + \right.
 \end{aligned} \right\} (13)$$

$$\left. \begin{aligned}
 &+ 4 \frac{\sin x \sqrt{5}}{x \sqrt{5}} + 3 \frac{\sin 3x}{3x} + 3 \frac{\sin x \sqrt{10}}{x \sqrt{10}} + \\
 &+ 2 \frac{\sin 4x}{4x} + 2 \frac{\sin x \sqrt{17}}{x \sqrt{17}} + \frac{\sin 5x}{5x} + \\
 &+ \frac{\sin x \sqrt{26}}{x \sqrt{26}}
 \end{aligned} \right\} (13)$$

Tabelle 7. Einzelkugel und Scheibchen aus 7, 13, 19 Kugeln. Grundkurven.

x	1 Kugel	Scheibchen 7	Scheibchen 13	Scheibchen 19
0	100	100	100	100
0,25	99,5	98,2	84,4	79,8
0,50	99	92,3	51,5	41,25
0,75	97,3		24,02	15,92
1,0	95	71,6	10,62	7,68
1,50	89,5	45,1	4,05	2,883
2,0	81,5	26,2	2,42	1,232
2,50	72,5	13,4	0,935	0,511
3,0	63	6,8	0,428	0,235
4,0	42,7	3,7	0,077	0,064
5,0	24,9	1,64		
6,0	11,9	0,92		
7,0	4,2	0,79		

6 Scheibchen aus 7, 13 und 19 Kugeln (Tab. 7). Die Streuformeln:

$$\left. \begin{aligned}
 \text{7 Kugeln: } J &\sim f^2 \left(7 + 24 \frac{\sin x}{x} + 12 \frac{\sin x \sqrt{3}}{x \sqrt{3}} + 6 \frac{\sin 2x}{2x} \right) \\
 \text{13 Kugeln: } J &\sim f^2 \left(13 + 48 \frac{\sin x}{x} + 30 \frac{\sin 2x}{2x} + 36 \frac{\sin x \sqrt{3}}{x \sqrt{3}} + \right. \\
 &\quad \left. + 24 \frac{\sin x \sqrt{7}}{x \sqrt{7}} + 12 \frac{\sin 3x}{3x} + 6 \frac{\sin 2x \sqrt{3}}{2x \sqrt{3}} \right) \\
 \text{19 Kugeln: } J &\sim f^2 \left(19 + 84 \frac{\sin x}{x} + 60 \frac{\sin x \sqrt{3}}{x \sqrt{3}} + 54 \frac{\sin 2x}{2x} + \right. \\
 &\quad \left. + 72 \frac{\sin x \sqrt{7}}{x \sqrt{7}} + 24 \frac{\sin 3x}{3x} + 24 \frac{\sin x \sqrt{3}}{x \sqrt{3}} + \right. \\
 &\quad \left. + 18 \frac{\sin 2x \sqrt{3}}{2x \sqrt{3}} + 6 \frac{\sin 4x}{4x} \right)
 \end{aligned} \right\} (14)$$

7. 12 Kugeln im Halbkreis, 12 Kugeln im Viertelkreis angeordnet und Ring aus 12 Kugeln als Modell für verkrümmte fadenförmige Moleküle endlicher Länge (Tab. 8). Die Streuformeln:

Tabelle 8. Reihe aus 12 Kugeln verschiedener Form.
Grundkurven.

x	Reihe geradlinig	Halbkreis	Viertelkreis	Ring
0,0	100	100	100	100
0,1	96,07	97,25	96,4	98,2
0,2	85,8	89,9	86,8	94,9
0,4	57,83	65,1	58,05	81,8
0,6	38,78	41,2	38,8	62,5
0,8	29,76	27,6	28,6	42,6
1,0	23,77	22,8	23,9	26,5
1,5	15,05	15,25	15,9	9,7
2,0	10,49	10,5	10,4	12,14
3,0	5,50	5,6	5,5	3,45
4,0	2,83	2,9	2,9	3,55
5,0	1,35	1,36	1,26	1,24

$$\left. \begin{aligned}
 &12 \text{ Kugeln, Halbkreis: } J \sim 2f^2 \left(6 + 11 \frac{\sin x}{x} + 10 \frac{\sin 1,98 x}{1,98 x} + \right. \\
 &+ 9 \frac{\sin 2,92 x}{2,92 x} + 8 \frac{\sin 3,79 x}{3,79 x} + 7 \frac{\sin 4,60 x}{4,60 x} + 6 \frac{\sin 5,31 x}{5,31 x} + \\
 &+ 5 \frac{\sin 5,91 x}{5,91 x} + 4 \frac{\sin 6,39 x}{6,39 x} + 3 \frac{\sin 6,74 x}{6,74 x} + 2 \frac{\sin 6,95 x}{6,95 x} + \\
 &\left. + \frac{\sin 7,02 x}{7,02 x} \right) \\
 &12 \text{ Kugeln, Viertelkreis: } J \sim 2f^2 \left(6 + 11 \frac{\sin x}{x} + 10 \frac{\sin 2 x}{2 x} + \right. \\
 &+ 9 \frac{\sin 2,98 x}{2,98 x} + 8 \frac{\sin 3,96 x}{3,96 x} + 7 \frac{\sin 4,91 x}{4,91 x} + 6 \frac{\sin 5,83 x}{5,83 x} + \\
 &+ 5 \frac{\sin 6,73 x}{6,73 x} + 4 \frac{\sin 7,59 x}{7,59 x} + 3 \frac{\sin 8,41 x}{8,41 x} + 2 \frac{\sin 9,19 x}{9,19 x} + \\
 &\left. + \frac{\sin 9,93 x}{9,93 x} \right) \\
 &\text{Ring aus 12 Kugeln: } J \sim 12 f^2 \left(1 + \frac{\sin x}{x} + 2 \frac{\sin 1,931 x}{1,931 x} + \right. \\
 &\left. + 2 \frac{\sin 2,732 x}{2,732 x} + 2 \frac{\sin 3,346 x}{3,346 x} + 2 \frac{\sin 3,732 x}{3,732 x} + \frac{\sin 3,864 x}{3,864 x} \right)
 \end{aligned} \right\} (15)$$

Abszissentransformation der Streukurven.

Wenn wir die Streukurven z. B. für verschieden lange Kugelreihen hinsichtlich ihrer Form vergleichen wollen, so müssen wir bedenken, daß in Abb. 2 die Auftragung der Streuintensität gegen $x = 2\mu = \frac{8\pi r \vartheta}{\lambda}$ erfolgt ist. Welche ϑ -Werte diesen x -Werten in einem realen Fall zuzuordnen sind, hängt von dem r -Wert der betreffenden Kugelreihe, also von der absoluten Dimension des Teilchen ab. Je nach-

dem, ob diese kleiner oder größer ist, werden, wie man leicht überblickt, die Kurven bei Auftragung gegen ϑ in der ϑ -Richtung dilatiert oder komprimiert. Es hat also nichts mit dem Formeinfluß zu tun, wenn in Abb. 2 die Kurven mit zunehmendem Streckungsgrad des Moleküls immer mehr gegen die Ordinatenachse rücken. Will man den

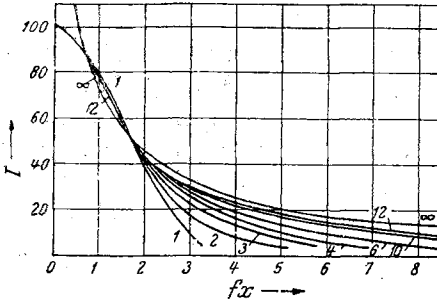


Abb. 8. Formvergleich der Streukurven für geradlinige Kugelreihen durch Abszissentransformation.

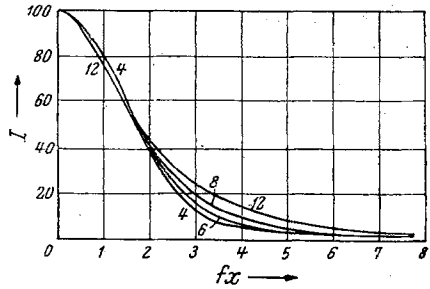


Abb. 9. Formvergleich der Streukurven für Doppelreihen aus 4, 6, 8 und 12 Kugeln.

wahren Formeinfluß erkennen, so muß man vielmehr eine solche Abszissentransformation an allen Kurven vornehmen, daß sie miteinander möglichst zur Deckung kommen. In Abb. 8 ist eine solche Transformation durchgeführt, indem die Kurven durch entsprechende Wahl des Abszissen-

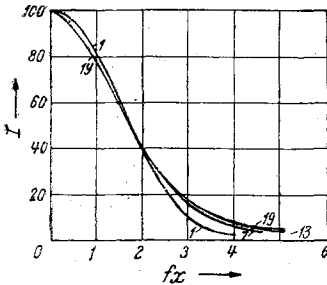


Abb. 10. Formvergleich für Scheibchen aus 1, 7, 13 und 19 Kugeln.

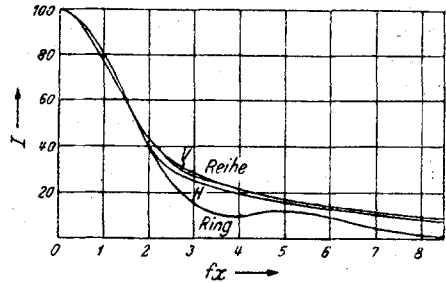


Abb. 11. Formvergleich für Teilchen aus 12 Kugeln, und zwar: geradlinige Reihe, Viertelkreis, Halbkreis und Ring.

maßstabes mit jenem Punkt zur Deckung gebracht wurden, dessen Ordinate gleich ist der halben Höhe des Maximums. Wir sehen, daß dennoch beträchtliche Formunterschiede bestehen bleiben und daher entsprechende Unterscheidungen möglich sind.

Ein analoger Formvergleich ist auch in anderen Fällen vorgenommen worden (Abb. 9 bis 11).

Spaltverschmierung.

An den Streukurven ist noch eine wichtige Korrektur im Hinblick auf eine Besonderheit der experimentellen Durchführung anzubringen. Aus Intensitätsgründen ist es zweckmäßig, das Präparat nicht mit einem kreisförmigen Bündel von Röntgenstrahlen zu beleuchten, sondern mit einem in einer Ebene konvergenten Strahlenbündel. Zu seiner Begrenzung verwendet man zwei schmale parallel gestellte Spalte. Auf die Bedeutung einer solchen Anordnung für die Energieausbeute ist wiederholt hingewiesen worden.¹⁵ Die Abb. 12a

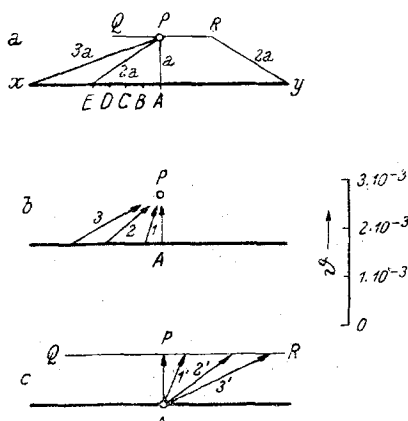


Abb. 12. Zur Spaltverschmierung.

stellt den Aufnahmeilm dar, das horizontale Band xy ist die Spur des Primärstrahls. In jedem Punkt desselben fällt ein konvergentes Bündel von Röntgenstrahlen auf, das auf seinem Weg das streuende Präparat durchsetzt hat. Fragen wir nun, in welcher Weise die längs der Spur auffallenden Strahlen durch die beim Durchsetzen des Präparates erfolgte Beugung zu der Streuintensität in einem beliebig herausgegriffenen Punkt, z. B. P , beitragen. Vor allem wird der senkrecht unter P , nämlich bei A die Spur treffende Strahl nach P streuen; der Ablenkungswinkel ergibt sich aus dem Abstand $PA = a$ und dem Abstand r des Präparates vom Film, denn es gilt:

$$\operatorname{tg} 2 \vartheta_0 \approx 2 \vartheta_0 \approx \frac{a}{r}.$$

Nun sei z. B. $\vartheta_0 = 10^{-3}$, wie aus der normal zur Spur angebrachten Skala zu ersehen ist. Ferner werden aber auch alle anderen z. B. die, in B, C, D usw. eintreffenden Strahlen zu der in P zustande kommenden Intensität beitragen. Die Ablenkungswinkel sind aber andere, sie ergeben sich aus den Abständen BP, CP, DP usw. Wir hätten mithin, um in unserem Beispiel die Intensität in P zu erhalten, in ganz bestimmter Weise über die Streukurve zu integrieren, und zwar von $\vartheta_0 = 10^{-3}$, entsprechend dem Minimalabstand AP , bis $\vartheta = 3 \cdot 10^{-3}$, entsprechend dem Maximalabstand XP . Nehmen wir an, es würde die Intensität schon bei $\vartheta = 2 \cdot 10^{-3}$ auf null abgesunken sein, dann hätte die Strecke EX zur Intensität in P nichts mehr beigetragen, weil schon der in E auf-

¹⁵ O. Kratky, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A 76, 261 (1930); R. Hosemann, Z. Physik I. c.; ferner von H. Seemann in verschiedenen Konstruktionen verwirklicht.

treffende Strahl unter einem Winkel $\vartheta = 2,10^{-3}$ abgelenkt werden muß, um nach P zu streuen; die entsprechenden Winkel der zwischen E und X ankommenden Strahlen liegen dann zwischen $2,10^{-3}$ und $3,10^{-3}$, sind also nach unserer Annahme wirkungslos. Wir werden so unschwer zur Erkenntnis geführt, daß in einem mittleren Teil des Interferenzbildes entlang jeder parallel zur Primärstrahlspur verlaufenden Geraden die Intensität der abgebeugten Strahlung konstant ist. Die Grenzen Q

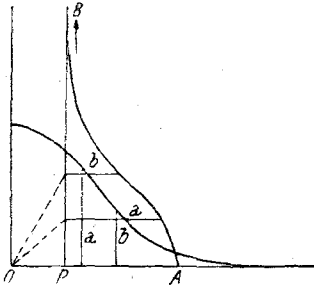


Abb. 13. Zur Spaltverschmierung. Die gegebene Kurve denkt man sich um die x-Achse um 90° aus der Zeichenebene herausgedreht und um die durch O normal zur Zeichenebene errichtete Gerade in Rotation versetzt. Fällt in O die Strahlung normal zur Zeichenebene ein, so ist die Intensität der Streuung in irgendeinem Punkt außerhalb O durch die Höhe des darüberliegenden Punktes dieses Rotationskörpers gegeben. Ein Maß für die Intensität der spaltverschmierten Kurve im Abstand OP von der Mitte ergibt sich nun, indem man durch P einen Schnitt normal zur Papierebene legt, die Schnittkurve in die Papierebene umlegt (AB) und die Fläche ausmisst. Die Durchführung der Konstruktion der Kurve AB ist aus den eingezeichneten Hilfslinien zu verstehen.

Strahlen zum Punkt P zu erfassen. Diese Mannigfaltigkeit der Wirkung ist offenbar ersetzbar durch die Streuung des in A eintreffenden Strahls entlang der durch P parallel zum Primärstrahl verlaufenden Geraden QR , wie der Vergleich der Abb. 12b und c anschaulich macht. Dem Strahl 1 in Abb. 12b entspricht der Strahl 1' in Abb. 12c, ebenso wird 2 in seiner Wirkung durch 2' ersetzt usw. Wir erkennen also, daß das konvergente Bündel in Abb. 12b in seiner Wirkung ersetzt werden kann durch das divergente Bündel in Abb. 12c.

Die graphische Integration läßt sich nun leichter im Anschluß an Abb. 12c durchführen. Denken wir uns am Film die Intensität durch eine normal zum Film aufgetragene Koordinate gegeben, so ist bei kreisförmigem Strahl das Beugungsbild ein Rotationskörper, mit dem Strahl

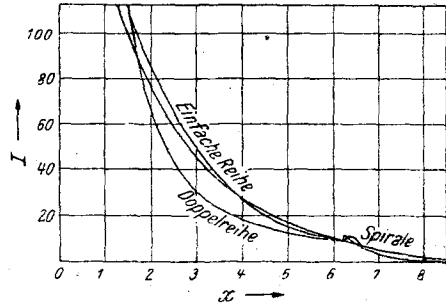


Abb. 14. Spaltverschmierte Streukurven für ∞ -einfache Reihe, ∞ -Doppelreihe und ∞ -Spirale.

und R dieses Bereiches sind in unserem Beispiel dadurch gegeben, daß der den Abständen XQ und YR entsprechende Streuwinkel $\vartheta = 2,10^{-3}$ beträgt.

Wir haben es vorgezogen, die Integration nicht rechnerisch, sondern graphisch durchzuführen. Dazu dient uns die folgende Überlegung. Es sind die Beiträge aller entlang der Spur des Primärstrahls auftreffenden

als Rotationsachse, der vom Strahl ausgehend glockenförmig nach allen Seiten abfällt. Um nun den Beitrag des in *A* (Abb. 12c) auftreffenden Strahles zur Streuung längs der Geraden *QR* festzustellen, brauchen wir den Rotationskörper nur durch eine parallel zum Strahl und durch

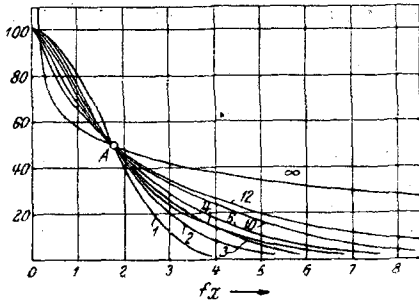


Abb. 15. Formvergleich für spaltverschmierte Streukurven von geradlinigen Kugelreihen.

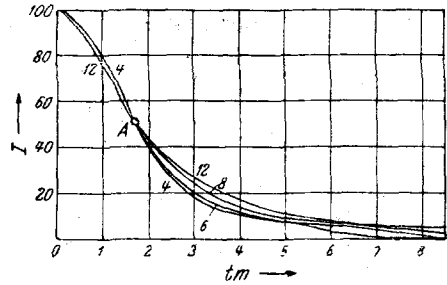


Abb. 16. Formvergleich für spaltverschmierte Streukurven von Doppelreihen aus 4, 6, 8 und 12 Kugeln.

die Gerade *QR* verlaufende Ebene zu schneiden und die Fläche des Schnittes zu ermitteln. Sie ist ein unmittelbares Maß für die gesuchte Intensität. Abb. 13 zeigt, in welcher Weise die Ermittlung graphisch durchgeführt werden kann.

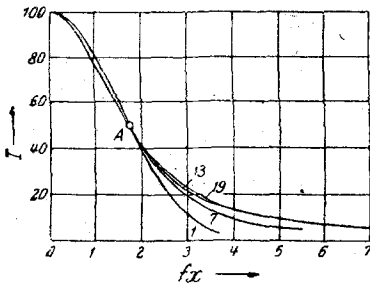


Abb. 17. Formvergleich für spaltverschmierte Streukurven von Scheibchen aus 1, 3, 7, 13 und 19 Kugeln.

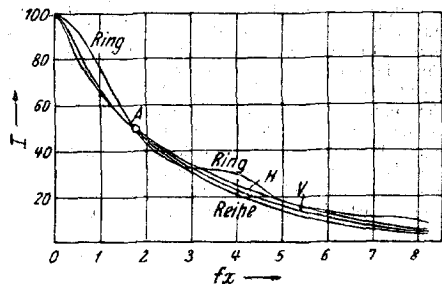


Abb. 18. Formvergleich für spaltverschmierte Streukurven von Teilchen aus 12 Kugeln, und zwar: geradlinige Reihe, Viertelkreis, Halbkreis und Ring.

Diese eingangs als „Spaltverschmierung“ bezeichnete Konstruktion ist verhältnismäßig mühsam, weil für jede zu verschmierende Kurve derartige Schnitte für zahlreiche Ablenkungswinkel gezeichnet und ausgemessen werden müssen. Sie ist an allen Kurven durchgeführt worden. Abb. 14 bringt die Ergebnisse für die ∞ -einfache Reihe, ∞ -Doppelreihe und ∞ -Spirale. In allen Fällen, wo die maximale Ordinate endlich ist, wurden die Kurven anschließend, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, durch Abszissentransformation mit jenem Punkt zur Deckung

Tabelle 9. Geradlinige Kugelreihen.
Spaltverschmiert und bei $J = 50$ durch Abszissentransformation zur Deckung gebracht.

Zahl der Kugeln	1	2	3	4	6	10	12
J	$0,5x$	$0,7x$	$0,825x$	$0,936x$	$1,13x$	$1,47x$	$2,16x$
98	0,325	0,324	0,27	0,197	0,141	0,10	0,06
95	0,50	0,48	0,41	0,37	0,29	0,18	0,11
90	0,71	0,68	0,597	0,56	0,50	0,33	0,22
80	1,03	0,99	0,90	0,84	0,81	0,65	0,48
70	1,28	1,24	1,19	1,09	1,06	0,99	0,80
60	1,50	1,47	1,45	1,40	1,38	1,33	1,21
50	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
40	1,98	2,06	2,12	2,17	2,26	2,39	2,59
30	2,25	2,47	2,51	2,70	2,90	3,37	3,65
20	2,60	2,97	3,30	3,45	3,75	4,59	5,07
10	3,02	3,72	4,32	4,42	5,10	6,12	7,67
5	3,37	4,40	4,75	5,15	6,15	7,75	9,55

Tabelle 10. Doppelreihen von Kugeln.
Spaltverschmiert und bei $J = 50$ durch Abszissentransformation zur Deckung gebracht.

Zahl der Kugeln	4	6	8	12
J	$0,94x$	$0,111x$	$0,132x$	$0,157x$
98	0,30	0,30	0,27	0,22
95	0,47	0,46	0,45	0,39
90	0,67	0,66	0,66	0,60
80	0,99	0,95	0,95	0,89
70	1,26	1,20	1,22	1,17
60	1,51	1,47	1,48	1,46
50	1,75	1,75	1,75	1,75
40	2,00	2,02	2,11	2,15
30	2,35	2,37	2,62	2,73
20	2,85	3,02	3,33	3,58
10	4,17	4,35	4,72	5,04
5	5,61	6,35	6,95	7,60

gebracht, dessen Ordinate gleich ist der halben maximalen Ordinate.
Darstellung in den Abb. 15 bis 18 sowie den Tab. 9 bis 12.

Die Auswertung der Röntgendiagramme.

Hat man ein Röntgenkleinwinkeldiagramm eines verdünnten kolloiden Systems mit spaltförmigen Blenden hergestellt, so ist es normal zur Spur des Primärstrahles, am besten in der Mitte des Bildes durchzuphotometrieren, und die Photometerkurve auf Intensität umzuzeichnen.

Zum Unterschied von der Photometerkurve wollen wir diese Umzeichnung als Intensitätskurve bezeichnen.

Voraussetzung für alle Anwendbarkeit der spaltverschmierten Kurve als der theoretischen Grundlage ist nur, daß, wie sich aus obigem ergibt, der Abstand bis zu den Enden des Primärstrahles groß genug ist. Man kann dem Röntgendiagramm unmittelbar ansehen, ob die Bedingung erfüllt ist: der Bereich der photometrierten Geraden, in welchem eine merkliche Streuung vorhanden ist, muß kürzer sein als die Länge der Primärstrahlspur.

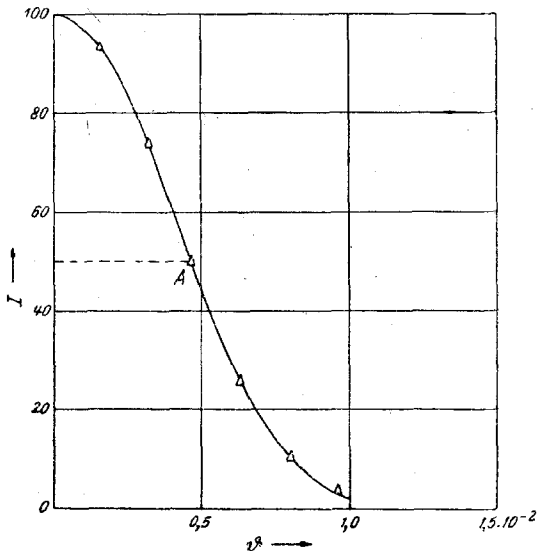


Abb. 19. Streukurve einer Edestin-Lösung. Die eingezeichneten Punkte stellen die experimentelle Messung dar, die Kurve ist theoretisch unter Annahme einer Kugelgestalt berechnet.

Die Intensitätskurve, wofür die an einer Edestinlösung gewonnene, in Abb. 19 dargestellte ein Beispiel geben möge,¹⁶ enthält als Abszisse einen ϑ -Maßstab und als Ordinate willkürliche Einheiten. Um nun mit den theoretischen spaltverschmierten Kurven zu vergleichen, wird man an der Intensitätskurve zwei Transformationen vornehmen: das Maximum der Intensität bei $\vartheta = 0$ wird willkürlich auf 100 gebracht und der Punkt A mit der Ordinate 50 wird auf den gleichen Abszissenwert gebracht wie die entsprechenden Punkte A in den theoretischen Kurven der Abb. 15 bis 18. Betrachten wir zunächst den hier vorliegenden einfachsten Fall, daß sich die Kurve dann mit der theoretisch für die Kugel berechneten (Abb. 15) deckt. Aus einer Übereinstimmung der beiden

¹⁶ Die Messung entstammt einer noch unveröffentlichten Untersuchung gemeinsam mit A. Sekora.

Tabelle 11. Scheibchen aus Kugeln.
Spaltverschmiert und bei $J = 50$ durch Abszissentransformation zur Deckung gebracht.

Zahl der Kugeln	1	7	13	19
J	0,5x	1,116x	3,072x	3,685x
98	0,325	0,35	0,29	0,31
95	0,50	0,555	0,46	0,495
90	0,71	0,745	0,65	0,69
80	1,03	1,015	0,93	0,975
70	1,28	1,27	1,20	1,245
60	1,50	1,515	1,455	1,50
50	1,75	1,75	1,75	1,75
40	1,98	2,035	2,055	2,06
30	2,25	2,405	2,455	2,505
20	2,60	2,925	3,13	3,165
10	3,02	3,875	4,775	4,675
5	3,37	5,50	6,65	6,575

Tabelle 12. Reihe aus 12 Kugeln verschiedener Form.
Spaltverschmiert und bei $J = 50$ durch Abszissentransformation zur Deckung gebracht.

Form	Reihe geradlinig	Viertelkreis	Halbkreis	Ring
J	1,4x	1,51x	1,59x	1,85x
98	0,13	0,14	0,145	0,23
95	0,20	0,255	0,24	0,40
90	0,302	0,39	0,36	0,61
80	0,54	0,605	0,575	0,915
70	0,865	0,89	0,835	0,18
60	1,26	1,27	1,225	1,445
50	1,75	1,75	1,75	1,75
40	2,30	2,35	2,45	2,175
30	3,00	3,17	3,375	3,875
20	4,10	4,325	4,675	4,81
10	5,70	6,125	6,425	7,525
5	7,10	7,65	8,05	8,635

Formen folgt also die Kugelgestalt. Um auch die Kugelgröße zu berechnen, brauchen wir nur festzustellen, welcher x -Wert der theoretischen Kurve welchem ϑ -Wert der experimentellen Kurve entspricht. In den Abb. 15 bis 18 sind die Intensitäten gegen $f x$ aufgetragen, wobei f jener aus den Tab. 9 bis 12 ersichtliche Faktor ist, mit welchem multipliziert werden mußte, um den Formvergleich vornehmen zu können. In unserem Fall der Einzelkugel ist $f = 0,5$ (Tab. 9). Der Punkt A hat nun in der theo-

retischen Kurve (Abb. 15) den Abszissenwert $f x = 1,75$, also $x = 3,5$. Andererseits gehört in der experimentellen Intensitätskurve (Abb. 19) zum Punkt A halber maximaler Höhe der Abszissenwert $\vartheta = 0,47 \cdot 10^{-2}$. Nun gilt:

$$x = \frac{8 \pi r \vartheta}{\lambda} \text{ also } 3,5 = \frac{8 \pi r \cdot 0,47 \cdot 10^{-2}}{\lambda}.$$

Daraus erhalten wir: $r = 45,6 \text{ \AA}$. Mit einer Dichte von $d = 1,30$ erhält man daraus in Übereinstimmung mit den Angaben von *The Svedberg*¹⁷ ein Molekulargewicht von $M = 311000$.

Im allgemeinen wird nun die Form mit der Kurve für die Kugel nicht übereinstimmen und man hat dann nach Durchführung der angegebenen Transformation der experimentellen Kurve mit allen anderen spaltverschmierten Kurven zu vergleichen. Nach Feststellung der Form erfolgt die Bestimmung der Größe stets in analoger Weise wie eben beschrieben.

Die Abb. 15 bis 18 vermitteln einen unmittelbaren Eindruck von der Möglichkeit, Unterscheidungen der Form vorzunehmen. Wir erkennen ohne weiteres, daß bei langgestreckten Teilchen das Achsenverhältnis annähernd angebar ist, daß sich langgestreckte Stäbe von Bändern erheblich unterscheiden u. a. m. Andererseits sind die Unterschiede zwischen geraden und verkrümmten Kugelreihen endlicher Länge gering. Man sieht, daß die Möglichkeit, Differenzierungen der Form vorzunehmen, durchaus von der Präzision der experimentellen Grundlagen abhängt. Da in dieser Hinsicht gegenüber dem derzeitigen Stande wesentliche Fortschritte möglich sind — und auch den Gegenstand unserer Bemühung darstellen —, scheint es uns zweckmäßig, heute auf eine eingehende Diskussion über die Unterscheidungsmöglichkeiten der Form zu verzichten. Sie soll anlässlich der Mitteilung von Versuchen, unter Berücksichtigung des jeweiligen Standes der Meßgenauigkeit, geführt werden.

Häufig wird die Fragestellung dadurch verändert, und zwar erleichtert, daß von den zu untersuchenden Teilchen bestimmte Gewichts- oder Formdaten vorliegen, z. B. das Molekulargewicht bei Eiweißstoffen, die Form und Größe der Grundbausteine bei Fadenmolekülen usw. Dadurch kann oft die Leistungsfähigkeit der Kleinwinkelmethode hinsichtlich der noch fehlenden Größen beträchtlich erhöht werden.

Über weitere bereits vorliegende experimentelle Ergebnisse wird in Kürze berichtet.

Zusammenfassung.

1. Kurze Einführung in den Stand der Röntgen-Kleinwinkel-Forschung und Diskussion der bestehenden Möglichkeiten, mit anderen Methoden

¹⁷ *The Svedberg* und *K. O. Pedersen*, Die Ultrazentrifuge, S. 348. Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff. 1940.

zu Aussagen besonders über die Form kleiner kolloider Teilchen zu gelangen.

2. Berechnung der Kleinwinkelstreuung kolloider Teilchen in verdünnten Systemen (d. h. solchen, wo die Abstände der kolloiden Teilchen groß sind im Vergleich zu ihren eigenen Dimensionen) auf Grundlage der *Debyeschen* Streutheorie des Moleküllgases. Es können auf dieser Grundlage in einfacher Weise die Streukurven für alle aus Kugeln zusammengesetzten Körper bestimmt werden. Im einzelnen wurde die Rechnung für folgende Körper durchgeführt:

a) Kugelreihen aus 2, 3, 4, 6, 10, 12 und ∞ -vielen Kugeln als Ersatz für langgestreckte Teilchen.

b) Doppelkugelreihen aus 4, 6, 8, 12 und ∞ -vielen Kugeln als Ersatz für langgestreckte bandförmige Teilchen.

c) Scheibchen aus 7, 13 und 19 Kugeln.

d) Reihen aus 12 Kugeln in Form eines Halbkreises, Viertelkreises und Ringes, als Ersatz für verkrümmte Teilchen.

e) ∞ -lange Spirale, ebenfalls als Ersatz für verwundene, sehr langgestreckte Teilchen.

3. Die Anwendung spaltförmiger Blenden bedingt bestimmte Veränderungen der Streukurven, die auf graphischem Wege ermittelt werden. Zum Vergleich der Formen ist eine Transformation der Kurven in der Abszissenrichtung erforderlich, die an den „Grundkurven“ sowie den „spaltverschmierten“ Kurven durchgeführt wird. Das Material wird in Form von Tabellen und Kurven niedergelegt.

4. Das Vorgehen bei der Auswertung der Röntgendiagramme wird an Hand der Streukurve des Edestins kurz besprochen.

Die mühsame Durchrechnung wurde mir zum größten Teil von Frau Dr. *A. Sekora* und Herrn *J. Vitek* abgenommen, denen ich für diese Hilfe bestens danke.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. *Bücher* für die freundliche Überlassung des Edestinpräparates.