

Anzahl der 3,20-MeV-Quanten pro  $\text{ThC}''$ -Zerfall (Spalte 4) wurde aus der Grenze für die relative Intensität der entsprechenden K-Konversionslinie (Spalte 2) errechnet, wobei für die K-Konversionskoeffizienten der  $\gamma$ -Strahlen von 2,614 und 3,20 MeV Werte genommen wurden, die durch Inter- und

Extrapolation aus der ROSESchen Tabelle<sup>18</sup> errechnet worden waren.

Herrn Prof. W. BOTHE danke ich herzlich für sein förderndes Interesse, Herrn Prof. O. HAXEL und Herrn Dipl.-Phys. L. LASSEN vom II. Physikalischen Institut der Universität Heidelberg für die Herstellung der ThB-Präparate und Herrn Dr. U. SCHMIDT-ROHR für die Herstellung der Em-Präparate. Für die Untersuchung wurden Apparate der Deutschen Forschungsgemeinschaft mitbenutzt.

<sup>18</sup>  $\beta$ - and  $\gamma$ -Ray Spectroscopy, herausgegeben von K. SIEGBAHN, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1955, S. 907.

# Beugungsmikroskopie polydisperser Systeme

## II. Experimenteller Teil und Auswertung

Von D. JOERCHEL

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. **12 a**, 200–212 [1957]; eingegangen am 3. Dezember 1956)

In Teil I<sup>1</sup> wurde die HOSEMANNsche Interferenztheorie polydisperser Partikelhaufwerke erweitert und auf den zweidimensionalen Fall von Kreisscheibchen umgerechnet.

Die theoretischen Ergebnisse werden durch Beugungsbilder von Modellstrukturen veranschaulicht und geprüft. Es werden Auswerteverfahren entwickelt, nach denen die Strukturparameter (mittlerer Teilchenradius, Polydispersität, Packungsdichte) berechnet werden können. Sie stimmen im Rahmen der Meßfehler gut mit den wahren durch Auszählung aus den Modellen gewonnenen Daten überein. Die für den dreidimensionalen Fall analogen Formeln werden angegeben.

### § 1. Herstellung der Modelle

Um Anschluß an die in I entwickelte Theorie der polydispersen Haufwerke zu gewinnen, müssen die zweidimensionalen Modelle<sup>2</sup> folgende Eigenschaften besitzen:

a) Die verschieden großen „Bausteine“ — dargestellt durch in weißes Papier gestanzte Kreisscheibchen — sollen eine MAXWELL-artige Durchmesser-Verteilung besitzen (I, § 5).

b) Sie dürfen sich weder überlappen, noch dürfen gewisse Bezirke höherer Ordnung oder spezieller Teilchengrößen auftreten. Makroskopisch betrachtet soll das System keinerlei Anisotropie besitzen.

c) Die Kreise sollen so regellos in der Systemfläche verteilt sein, daß die Gesamtabszissenstatistik der Teilchenmittelpunkte höchstens ein Maximum aufweist, das durch den vereinfachten Ansatz (I, Abb. 4) beschrieben wird. Damit scheiden automatisch alle Systeme aus, die eine gewisse Polydispersität unterschreiten bzw. eine bestimmte Packungsdichte überschreiten (I, Abb. 9). Ebenso wenig werden Systeme mit einem gewissen Ordnungszustand, wie er praktisch z. B. durch interpartikuläre Kräfte erzwingen wird, diese Voraussetzung erfüllen. Als mathematisches Kriterium für eine „ideal regellose“ Anordnung kann die Beziehung (I, 6) aufgefaßt werden: ein möglicher Nahordnungszustand soll nur

durch die Packungsdichte und die damit verbundene rein geometrische Ausrichtung bedingt sein.

Eine Gewähr dafür, daß die Abstandsstatistik in einem System tatsächlich nur ein Maximum besitzt, ist das Auftreten nur höchstens eines Flüssigkeitsringes im Beugungsbild. Die Abb. 6 bis 8 zeigen 12 verschiedene Modelle. Ihre statistischen Daten sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die Papiermodelle haben eine Größe von  $40 \times 40 \text{ cm}^2$ , die Lochdurchmesser schwanken zwischen 1 und 15 mm.

Bei der Konstruktion der Modelle wurde folgendermaßen verfahren: Die Abszisse der vorgegebenen Partikelverteilungskurve wurde in mm-Abstände gerastert und die prozentuale Häufigkeit bestimmt, mit der die einzelnen Radien auftreten müssen. Die gewünschte Packungsdichte und der mittlere Radius legen die Gesamtzahl der Kreise fest. Je ausgedehnter die Statistik ist, um so mehr Bausteine müssen zur Verfügung stehen, um die Verteilung hinreichend gut realisieren zu können. Darum besitzen unter sonst gleichen Bedingungen Modelle großer Polydispersität einen kleineren mittleren Bausteinradius als die geringer Polydispersität.

Beim Stanzen der Löcher war lediglich darauf zu achten, daß die Fläche völlig wahllos und „ohne zu überlegen“ ausgefüllt wurde. Da das Auge beim oberflächlichen Betrachten der entstehenden Struktur sehr empfindlich für unwillkürlich entstehende „Kluster“

<sup>1</sup> D. JOERCHEL, Z. Naturforsch. **12 a**, 123 [1957]; im folgenden als I zitiert.

<sup>2</sup> Vgl. I, Einleitung.



oder ungewöhnlich häufig auftretende gleiche Abstände benachbarter Kreise ist, konnte man leicht „falsche Strukturen“ beim weiteren Stanzen korrigieren und vermeiden. Natürlich ist die Realisierung einer regellosen Abstandsverteilung im Gegensatz zu der der Partikelverteilung in einem endlichen System — mit dazu noch verhältnismäßig wenigen Bausteinen — nicht willkürfrei möglich. Trotzdem unterscheiden sich Strukturen mit den gleichen statistischen Daten makroskopisch und röntgenographisch im Rahmen der Meßfehler nicht mehr voneinander, wenn man eine geeignete „Präzisionsfunktion“ (vgl. I, § 2), d. h. in unserem Falle ein genügend großes Kollimatorloch zur Beugungsaufnahme verwendet.

Größere Packungsdichten als 0,5 ließen sich nicht mehr einwandfrei herstellen, da sonst bei der photographischen Verkleinerung der Modelle die Konturen der Kreise ineinanderverlaufen wären und man es nicht mehr mit diskreten Bausteinen zu tun gehabt hätte. Diese Packungsdichte reichte auch aus, da die Theorie in der hier abgeleiteten Form nur bis höchstens  $\varepsilon^2 = 0,7$  anwendbar ist und Realstrukturen hoher Dichte auch nicht mehr die Voraussetzung diskreter Partikel erfüllen dürften (vgl. I, §§ 4 und 9).

Die Papiermodelle wurden photographisch in mehreren Stufen auf das 26,5-fache verkleinert, ein Maß, das für die bei der Beugung benutzte Wellenlänge von  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$  zweckmäßig ist. Da die Löcher völlig transparent, die übrige Fläche opak und die Kantenschärfe möglichst gut sein sollten, mußten außergewöhnlich harte und feinkörnige Filme verwendet werden. Peruline-Filme der Fa. Perutz waren dazu geeignet. Die Mikromodelle sind derart gedeckt, daß die belichteten Stellen während der Beugungsaufnahme von etwa 2 bis 10 min praktisch keine Intensität durchlassen, die Kantenunschärfe der Lochränder beträgt weniger als  $5 \mu$ . Der durch den Gerbeffekt der Emulsion bedingte Fehler im Beugungsbild ist im interessierenden Kleinwinkelgebiet vernachlässigbar.

## § 2. Die Beugungsapparatur

Die Beugungsapparatur (Abb. 1) arbeitet mit zwei sphärisch korrigierten Linsen von je 5,4 cm Durchmesser und 108 cm Brennweite. Als Lichtquelle dient die ausgefilterte grüne Quecksilberlinie  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$  einer Hg-Niederdrucklampe. Die Modelle werden im parallelen Strahlengang zwischen den plankonvexen Linsen in einem Halter befestigt. Da die Modelle mit ihrer im Verhältnis zu natürlichen Stoffen ungleich geringeren Bausteinzahl Beugungsbilder liefern, die weder radialsymmetrisch noch geisterfrei sind, wurden einmal die Modelle während der Aufnahme mittels eines Synchronmotors (4 U/min) gedreht, zum anderen entsprechend große Kollimatorlöcher zur „Geisterverschmierung“ verwendet (vgl. I, Abb. 1). Diese künstliche Verschlechterung der Auflösung ist, wie in I, § 2 erläutert, mathematisch durch Faltungsoperationen erfaßbar und ermöglicht erst die Anwendung der theoretischen Streuformel.

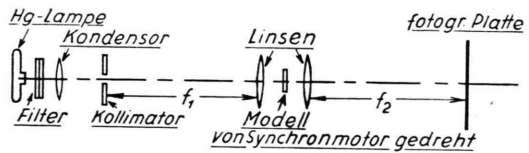


Abb. 1. Aufbau der Beugungsapparatur.

Für den Zusammenhang zwischen Streuwinkel  $2\vartheta$ , dem reziproken Ortsvektorbetrag  $b$ , Wellenlänge  $\lambda$ , Brennweite  $f$  und den Entfernungen  $D$  auf dem Beugungsbild gelten folgende Beziehungen:

$$D/f = \tan 2\vartheta \approx 2\vartheta,$$

$$b = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda} \approx \frac{2\vartheta}{\lambda} \approx \frac{D}{f \cdot \lambda} = D \text{ (in mm)} \cdot 1,7 [\text{mm}^{-1}].$$

Versteht man unter  $D$  den Kollimatorlochdurchmesser (bzw. den Winkel, unter dem diese Öffnung von der Kollimatorlinse aus erscheint), errechnet sich nach obiger Beziehung die Ausdehnung  $\Delta b$  der Präzisionsfunktion (I, § 2). Ihre FOURIER-Transformierte, die „Meßbereichgestaltfunktion“, hat dann eine Ausdehnung  $L_s = 1/\Delta b$ , woraus sich die in I, § 2, angegebenen Werte für die Kollimatorlochgrößen 0,1; 0,3 und 0,5 mm bestimmen. Die anderen Meßfehler, die ebenfalls zur Präzisionsfunktion beitragen, sind vergleichsweise klein gegen den Kollimationsfehler.

Zur photographischen Aufnahme des FRAUNHOFERschen Beugungsbildes in der Brennebene der Kameralinse dienten Superomnia-Platten der Fa. Perutz, die eine gut lineare Schwärzungskurve besitzen. Um Nebenlicht auszuschließen, wurden die Lichtwege mit innen rußgeschwärzten Ofenrohren abgedeckt.

Immer gelang eine restlose Beseitigung der Geister nicht, wie man auf den zur Auswertung benutzten Abb. 6 und 7 erkennt. Die Anzahl der großen Bausteine ist zu gering, als daß die Abstandsstatistik durch sie auch nur annähernd kontinuierlich ausgefüllt werden könnte. Auf der Photometerkurve hat man es dann jedoch nur mit feinen Oszillationen um den kontinuierlich verlaufenden Mittelwert zu tun, den man durch Interpolation leicht glätten kann.

Kopiert man die Modelle auf Peruline-Platten, wie es zunächst versucht wurde, macht sich eine nicht exakte Planparallelität dadurch bemerkbar, daß das Beugungsbild nicht um die optische Achse, sondern exzentrisch rotiert. Da dieser Fehler bei der Mehrzahl aller Platten auftrat, wurden später Filme verwendet, die diesen Nachteil nicht besitzen.

## § 3. Die Photometrierung

Die Photometrierung erfolgte mit einem registrierenden Mikrophotometer nach RENNIGER<sup>3</sup>. Das Gerät erfüllt höchste Ansprüche an die Meßgenauigkeit. Die Umgebung des zu messenden Schwärzungsbereichs wird

<sup>3</sup> Prof. Dr. M. RENNIGER, Marburg, hat dieses Photometer 1952 für uns gebaut.

8-fach vergrößert auf die als Projektionsflächen ausgebildeten Backen eines Präzisionsspaltabgebildet. Dadurch werden eine genaue und bequeme Justierung der Platte, die zweckmäßigste Wahl des wirksamen Lichtbündels und ein guter Überblick über den zur Messung kommenden Platten- bzw. Filmbereich ermöglicht. Das war in unserem Falle sehr wichtig, da die rotations-symmetrischen Beugungsbilder längs eines Durchmessers photometriert werden mußten. Die feinste quadratische Spalteinstellung von  $0,8 \times 0,8 \text{ mm}^2$  blendet ein Lichtbündel aus, das einen Plattenbereich von  $0,1 \times 0,1 \text{ mm}^2$  durchstrahlt. Diese Auflösung reichte gut aus, da das zur Aufnahme verwendete Kollimatorloch wenigstens 0,1 cm Durchmesser hatte, unterhalb dieser Grenze liegende Feinheiten im Beugungsbild also gar nicht in Erscheinung traten.

Die Schwärzungskurve wird unmittelbar durch den vom Hohlspiegel eines Galvanometers reflektierten und anschließend fokussierten Lichtstrahl einer Hg-Höchstdrucklampe auf Agfa-Registrierpapier L aufgezeichnet. Beide Beobachtungsgrößen, das Objektbild und der Meßausschlag des Lichtzeigers, sind unmittelbar nebeneinander sichtbar, so daß ihr funktioneller Zusammenhang bequem während der Registrierung verfolgt werden kann.

Zur Umrechnung der Schwärzung auf Intensität wurde auf jeden Film neben dem Beugungsbild der Struktur das theoretisch bekannte eines Spaltabgebildet und dessen Photometerkurve zwischen dem Winkel Null und dem ersten Minimum als Eichkurve benutzt. Da der Intensitätsverlauf der Modellstreubilder in einem größeren Bereich benötigt wurde, die Werte der Eichkurve aber nur jeweils in einem kleinen mittleren Winkelbereich zuverlässig abzulesen sind, waren stets mehrere unterschiedlich belichtete Bilder ein und desselben Modells auszuwerten. Es interessierte nur der relative Intensitätsverlauf. Um die einzelnen Kurvenzüge unterschiedlicher Absolutintensität optimal und ohne probeweises Multiplizieren mit einem geeigneten Faktor aneinanderfügen zu können, wurden die Werte auf einfaches log-Papier gezeichnet. Die einzelnen Kurven brauchten dann nur parallel verschoben zu werden, bis sich ihre Enden gut überdeckten. In den Abb. 6 bis 9 sind die experimentellen Intensitätskurven angegeben. Die logarithmische Darstellung trägt außerdem dem Umstand Rechnung, daß geringe Intensitätswerte aus der Schwärzungskurve mit kleinerem Absolutfehler abzulesen sind als hohe.

#### § 4. Der experimentelle Fehler

Es interessieren die Abweichungen des experimentellen Beugungsbildes vom theoretisch berechneten Streuverlauf, den man unter der Annahme erhält, das betrachtete Modell habe exakt definierte Statistikdaten.

Bereits die kontinuierliche Partikelstatistik kann in den Papiermodellen nur punktweise durch Rasterung angenähert werden, photographische Verklei-

nerung und Umkopieren bedingen weitere Abweichungen von der theoretisch angenommenen Form, da sich beim Entwickeln ein etwas unterschiedliches Zusammenwachsen der Kreise nicht vermeiden läßt.

In das Beugungsbild selber gehen eine Reihe von Fehlern ein: Justierungs- und Linsenfehler, spektrale Breite der benutzten Wellenlänge, Brillianzeffekte zwischen den Linsen, Kollimationsfehler. Dazu kommen die durch Entwicklung des Beugungsbildes, durch Photometrierung und durch Vergleich mit der ebenfalls innerhalb gewisser Fehlergrenzen schwankenden Eichkurve bedingten Ungenauigkeiten.

Diese Fehler alle Schritt für Schritt in Rechnung zu setzen erschien unzumutbar und zu kompliziert. Vielmehr wurde der experimentelle Gesamtfehler folgendermaßen abgeschätzt: Mehrere jeweils unter verschiedenen Bedingungen aufgenommene und entwickelte Beugungsbilder ein und derselben Struktur wurden auf ihre Reproduzierbarkeit hin untersucht. Es zeigte sich, daß das so ermittelte Fehlerband der Intensitätskurve eine Breite von etwa  $\pm 5\%$  der Ordinatenwerte hat. Die Fehler der für die Auswertung interessierenden Kurvendaten schwanken je nach den von dem Parameter abhängenden Kurvenformen und wurden jeweils aus der Ablesungenauigkeit (§ 6, Abb. 5) bestimmt.

#### § 5. Auswertgrundlagen

Ausgangspunkt sind die Formeln (I, 36), als Abszissen werden je nach Zweckmäßigkeit  $u$  oder  $k = u c/2$  verwendet. Es sollen die Darstellungen der  $I_F$ -Komponente in verschiedenen Diagrammen und die durch die  $I_F$ -Komponente entstehenden Änderungen betrachtet werden. Jede dieser Darstellungen besitzt gewisse Vorzüge, die diskutiert werden. Es interessieren vor allem Kurveneigenschaften, die einerseits bei so großen Winkeln liegen, daß evtl.  $I_F$ -Auswirkungen nicht mehr ins Gewicht fallen, andererseits aber noch zu dem durch (I, 22) definierten GUINIERSchen Bereich gehören.

##### a) Das $(I - u)$ -Diagramm (I, Abb. 8)

Die Kurve besitzt einen Wendepunkt bei  $k^2 = 1/(n + 4)$ , der jedoch mitten im  $I_F$ -Bereich liegt. Die Darstellung ist zur Auswertung ungeeignet.

##### b) Das $(\log I - u^2)$ -Diagramm (Abb. 2)

In dieser Darstellung nach WARREN und GUINIER<sup>4</sup> ergeben monodisperse Streukurven eine Gerade

<sup>4</sup> A. GUINIER, Thes. Ser. A, Nr. 1854 [1939], Univ. Paris.



(I, § 3), aus deren Steigung  $m$  der Streumassenradius  $R_s = \text{const} \cdot \sqrt{m}$  bestimmbar ist. Für  $g \neq 0$  sind die Kurven monoton konvex gekrümmt und auch nicht zur Auswertung geeignet. Wie jedoch Abb. 2 zeigt, unterscheiden sich bis mindestens  $g \leq 0,3$  die Kurven von Systemen mit gleichem mittlerem Bausteinradius (Abszisse  $u^2 \bar{x}^2$ ) im GUINIERSchen Bereich

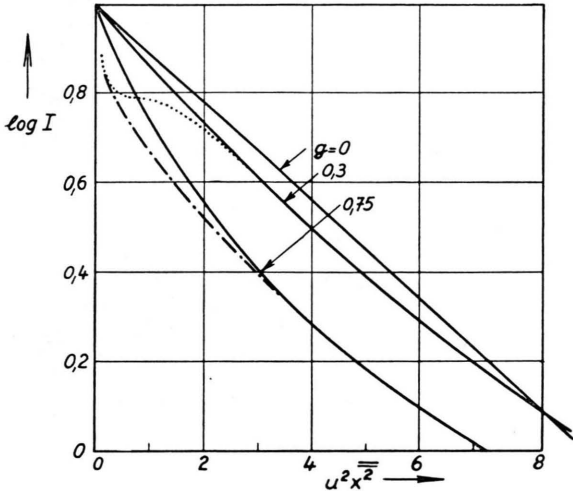


Abb. 2. Die Darstellung der Partikelstreuung [I, Gln. (20), (23)] nach WARREN und GUINIER im  $(\log I - u^2)$ -Diagramm. Man sieht, daß die Polydispersität  $g$  bis wenigstens  $g=0,3$  ein fast „strukturunempfindlicher“ Parameter ist. Die  $I_F$ -Komponenten sind nach Gl. (I, 36) gezeichnet. —  $I_P$ ; — · —  $I_P + I_F$  mit  $\varepsilon^2=0,1$ .

nur geringfügig von einer Geraden, so daß sich im Rahmen der experimentellen Fehler auch dann zwanglos eine Gerade durch die Meßpunkte ziehen läßt, wenn tatsächlich eine gewisse Polydispersität vorliegt. Dieser Strukturparameter ist somit bis etwa  $g=0,3$  in der GUINIERSchen Darstellung eine „strukturunempfindliche Größe“, insbesondere kann leicht dann eine Gerade vorgetäuscht werden, wenn durch  $I_F$ -Einflüsse eine leichte Wellung der Kurve entsteht (Abb. 2). Bei Auswertungen nach reiner Partikelstreuung in diesem Diagramm ist dieser Sachverhalt bisweilen übersehen worden, wenn man auf Grund einer entstehenden Geraden auf das Vorhandensein „gleich großer Teilchen“ schließt (vgl. § 7). Ob sich hinter dem Meßfehler für den Streumassenradius eine tatsächliche Polydispersität verbirgt, muß man in Zweifelsfällen nach den empfindlicheren Auswertverfahren c) und d) unter Berücksichtigung des Flüssigkeitseinflusses feststellen. Weist die Kurve mit Sicherheit eine monotone Krümmung auf, ist man auf diese Verfahren angewiesen.

### c) Das $(\log I - u)$ -Diagramm (Abb. 3)

Die Auswertung in dieser Darstellung, die in der Literatur noch nicht angegeben wurde, erweist sich bei polydispersen Systemen als zweckmäßig. Aus der  $I_P$ -Gleichung (I, 20) folgt:

$$\ln I_P = \ln \bar{N} v^2 - [(n+3)/2] \cdot \ln(1+k^2).$$

Der Wendepunkt der Kurve liegt bei

$$k_w = 1 \text{ bzw. } u_w = 2/c \quad (1)$$

und ist von  $n$  unabhängig. An die nur schwach gekrümmte Kurve läßt sich leicht die Wendetangente mit der Steigung

$$\gamma = - \frac{n+3}{2} \frac{c}{2} \quad (2)$$

ziehen. Die Schar der Wendetangenten  $W_n$  mit dem Parameter  $n$

$$W_n = \gamma k + \gamma (\ln 2 - 1) + \ln \bar{N} v^2$$

schneidet sich im Punkt

$$k_s = 1 - \ln 2 = 0,31, \quad W_s = \ln \bar{N} v^2 = \ln I_P(0).$$

Aus  $\gamma$  und  $u_w$  lassen sich, unter Berücksichtigung des Moduls  $\log e = 0,434$ ,  $n$  und  $c$  bestimmen:

$$n = 4,6 |\gamma| u_w - 3; \quad c = 2/u_w$$

und daraus mit Hilfe der Gln. (I, 12) und (I, 14) die interessierenden Kurvendaten:

$$g = 0,33 \cdot 1/\sqrt{u_w |\gamma|} - 0,43, \quad (\text{Polydispersität}) \quad (3)$$

$$\bar{x}^2 = 1/(u_w g)^2 \cdot 1/(1+g^2) = \frac{9}{u_w^2} \frac{(u_w |\gamma| - 0,43)^2}{u_w |\gamma| - 0,32}. \quad (4)$$

(massengemittelter Bausteinradius)

Aus  $u_s$  läßt sich der Wert  $I_P(0)$  gewinnen, der ja experimentell nicht zugänglich ist, den man aber gut für eine ungefähre Trennung von  $I_P$  und  $I_F$  verwenden kann, um auf diese Weise schließlich das Verhältnis  $Q$  [siehe Gl. (I, 41)] zu bestimmen. Wie auf Abb. 3 angedeutet, zieht man an die experimentelle Kurve die Wendetangente, die im allgemeinen mit der der reinen  $\log I_P$ -Komponente übereinstimmt, und dann eine Horizontale, die diese Tangente in  $u_s = 0,3 \cdot u_w$  schneidet. Diese Horizontale entspricht der waagerechten Tangente an  $\log I_P$  im Punkte  $\log I_P(0)$ . Mit dem Kurvenlineal läßt sich dann die  $I_P$ -Komponente an diese beiden Tangenten mit guter Genauigkeit interpolieren. Die gewonnene Differenzkurve zwischen experimenteller und interpolierter Kurve entspricht der  $I_F$ -Komponente, die maximale Ordinatendifferenz im Verhältnis zur



$\log I_P$ -Ordinate an dieser Stelle, vom logarithmischen auf den linearen Maßstab umgerechnet, dem Wert  $Q$ . Damit ergibt sich eine Möglichkeit, nach (I, 42) die Packungsdichte abzuschätzen.

Betrachten wir nun die Fehler, die dadurch entstanden sind, daß bei der Auswertung die Daten der experimentellen  $I$ -Kurve mit denen der reinen  $I_P$ -Komponente identifiziert wurden: Wie aus Abb. 3 zu ersehen, verschiebt für kleine  $n$  und größere Packungsdichten die  $I_F$ -Komponente den Wendepunkt (1) der  $I_P$ -Kurve nach größeren Winkeln,

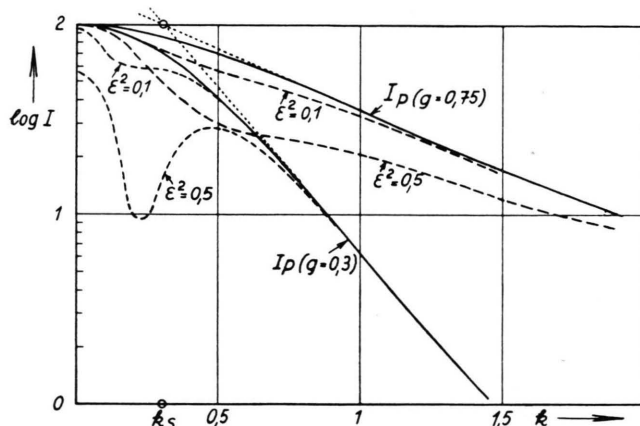


Abb. 3. Theoretische Streukurven. Darstellung der Kurven im  $(\log I - u)$ -Diagramm. Alle Wendetangenten der  $I_P$ -Kurven schneiden sich unabhängig von  $g$  im Punkte  $[k=0,3; I_P(0)]$ .

gleichzeitig wird die Steigung der Tangente gegenüber dem durch (2) gegebenen Wert verringert. Das Produkt  $u_w |\gamma|$  in Gl. (3) ist aber gegen diese beiden miteinander gekoppelten Abweichungen weitgehend unempfindlich, es lohnt daher nur, dem bei größeren  $g$  zu groß ausfallendem  $u_w$ -Wert Rechnung zu tragen. Das geschieht am einfachsten, indem (4) durch

$$\bar{x} = \frac{3}{u_w} \sqrt{u_w |\gamma|} - 0,43 \quad (4a)$$

ersetzt wird.

Aus den gleichen Gründen wird man bei großen  $g$  stets ein  $Q_{\text{exp}} < Q_{\text{theor}}$  errechnen. Für  $n=0$  z. B. muß  $Q_{\text{exp}}$  etwa verdoppelt, für  $n=1$  etwa vereinfachsfach werden. Folgende Korrektur zu (I, 42) berücksichtigt diesen Sachverhalt:

$$\varepsilon^2 = \begin{cases} 2g Q_{\text{exp}} (1+g^2) - 0,1 & \text{für } g > 0,35, \\ 0,7 Q_{\text{exp}} (1+g^2) - 0,1 & \text{für } g < 0,35. \end{cases} \quad (5)$$

Trotz der gewissen Willkür, die in der graphischen  $I_P - I_F$ -Trennung liegt, sind die daraus errechneten

$\varepsilon^2$ -Werte gute Abschätzungen, wie die Auswertergebnisse in Tab. 3 zeigen. Je geringer der  $I_F$ -Einfluß ist, desto ungenauer kann man ihn natürlich nur auswerten. Auch eine genauere Separierung von  $I_F$ , etwa durch ein graphisches Rekursionsverfahren, liefert im Rahmen der Meßfehler keine genaueren Aussagen über  $\varepsilon^2$ .

Mit wachsendem  $n$  durchwandert der Wendepunkt  $k_w$ , der in bezug auf die GUINIER-Bereichsgrenze (I, 22) von  $n$  abhängt, den Gültigkeitsbereich und überschreitet ihn für etwa  $n > 5$ . Während also die Einflüsse von  $I_F$  auf das Auswertverfahren mit wachsendem  $n$  immer geringer (vgl. Abb. 3) und damit die Ergebnisse zunächst genauer werden, wächst mit abnehmender Polydispersität der durch die schlechter werdende GUINIERSche Näherung bedingte Fehler. Gleichzeitig wird dann eine genauere Fixierung des Wendepunktes  $u_w$  der experimentellen Kurve immer schwieriger, da die Funktion  $\log I_P$  für  $g \rightarrow 0$  in eine monoton konvex gekrümmte Kurve übergeht. Im Augenblick, in dem innerhalb des experimentellen Fehlerbandes also kein Wendepunkt mehr feststellbar ist, versagt dieses Auswertverfahren: es handelt sich um ein „quasimonodisperses“ System. Tab. 3 zeigt, daß für  $g=0,3$  die errechneten Parameterwerte noch sehr gut mit den tatsächlichen Modelldaten übereinstimmen, so daß dieses Verfahren wenigstens bis hinab zu  $g=0,2$  polydispersitätsempfindlich ist. Noch zuverlässiger erscheint die unter d) angegebene Methode, die allerdings eine Umrechnung der Streukurve erfordert.

#### d) Das $(Iu^2 - u)$ -Diagramm (Abb. 4)

Diese Darstellung hat HOSEMAN<sup>5</sup> im Dreidimensionalen eingeführt. Die „Momentkurve“

$$\Psi_P = I_P(u) \cdot u^2$$

besitzt im zweidimensionalen Fall ein Maximum bei

$$k_m^2 = \frac{2}{n+1} = 4g^2 \quad \text{bzw.} \quad u_m^2 = 4/\bar{x}^2$$

[mit Gln. (I, 13) und (I, 14)], (6)

das mit wachsendem  $n$  immer ausgeprägter wird.

Als weiteres Bestimmungsstück dient die äußere Wendetangente. Der äußere Wendepunkt  $k_w$  von  $\Psi_P$  liegt bei

$$k_w^2 = 6 \frac{3n+7}{(2n+3)^2} \approx 4,5 \frac{1}{n+1} = 9g^2,$$

<sup>5</sup> R. HOSEMAN, Kolloid-Z. 117, 13 [1950]; 119, 130 [1950].



### e) Das $[\log I - \log(C + u^2)]$ -Diagramm

Diese Darstellung nach SHULL und ROESS<sup>7</sup> ist zweckmäßig, wenn keine starken Störungen durch  $I_F$  vorhanden sind. Aus

$$\log I_P = \log \bar{N} \bar{v}^2 + \frac{n+3}{2} \log C - \frac{n+3}{2} \log(C + u^2),$$

wobei  $C = 4/c^2$ ,

gewinnt man aus  $C$  und der Steigung der Geraden die Statistikdaten, wenn man durch Probieren ein passendes  $C$  derart gefunden hat, daß eine Gerade resultiert.

## § 6. Auswertverfahren und Ergebnisse

Folgender Weg der Auswertung einer experimentellen Streukurve von Modellstrukturen polydisperser Systeme wurde eingeschlagen:

a) Durch oberflächliches Betrachten kann man bereits eine erste Auskunft über mögliche Parameterkombinationen ( $g, \varepsilon^2$ ) gewinnen: Es ist nach I, § 10 d

$$\frac{\varepsilon^2 + 0,1}{g} \begin{cases} \geq 1 & \text{je nachdem} \\ \leq 1 & \text{ein Maximum,} \\ & \text{ein horizontaler Wendepunkt,} \\ & \text{kein Maximum} \end{cases}$$

den abfallenden Streuverlauf unterbricht.

Hat man keinen Grund zu der Annahme, daß es sich um ein monodisperses System handelt, daß also mit Sicherheit keine Gerade im  $(\log I - u^2)$ -Diagramm resultiert, betrachtet man die Streukurve entweder direkt im  $(\log I - u)$ -Diagramm oder berechnet die  $Iu^2$ -Kurve.

### b) Auswertung in der $(\log I - u)$ -Darstellung

Aus der Steigung  $\gamma$  der Wendetangente und der Abszisse  $u_w$  des Wendepunktes errechnen sich die Parameter  $g$  (Polydispersität) und  $\bar{x}$  (massengemittelter Bausteinradius) nach den Gln. (3) und (4 a)

$$\begin{aligned} g &= 0,33 \cdot 1/\sqrt{u_w} |\gamma| - 0,43; \\ \bar{x} &= \frac{3}{u_w} \sqrt{u_w} |\gamma| - 0,43. \end{aligned} \quad (9)$$

Dann bestimmt man nach dem in I, § 10 c angegebenen Verfahren (Abb. 3) das Verhältnis

$$Q = I_F(u_m)/I_P(u_m)$$

und daraus nach (5) die Packungsdichte  $\varepsilon^2$ .

Die so aus den experimentellen Kurven der Abb. 6 bis 9 ermittelten Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt, die wahren Modelldaten zum Vergleich in Tab. 2. Abb. 5 zeigt – für einen Fall der Auswertung nach c) –, in welcher Weise die Ablesefehler der Ausgangsdaten ermittelt wurden: Innerhalb der „graphischen Toleranz“ und unter Benutzung z. Tl. verschiedener Streukurven desselben Modells wurden die Wendetangenten größtmöglicher und kleinstmöglicher Steigung gezogen. Ebenso wurde der wahrscheinlichste Bereich des Wendepunktes abgegrenzt. Mit den mittleren Werten wurde gerechnet, die äußeren Grenzen bestimmen das Fehlerintervall.

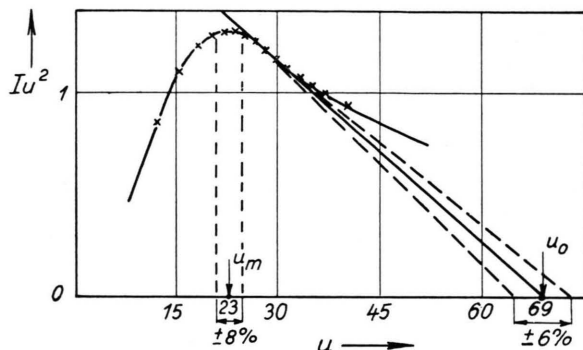


Abb. 5. Beispiel einer Auswertung (Modell 3 c).  $g=0,42$ ;  $\varepsilon^2=0,5$ . Die gestrichelten Linien geben die innerhalb der Meß- und Ablesegenauigkeit möglichen äußeren Grenzen der Bestimmungstücke an.

Während die Wendesteigung relativ genau fixierbar ist, liegt naturgemäß in der Wahl des Wendepunktes eine gewisse Willkür, was in den ziemlich großen Fehlergrenzen zum Ausdruck kommt. Diese Ungenauigkeiten ändern sich mit den Werten der Systemparameter, also mit der Kurvenform, kaum.

Anders sieht es mit den Fehlern der berechneten Parameter selber aus, die sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus (9) ergeben: Bei großer Polydispersität nimmt der Wurzelausdruck kleine Werte an, wodurch ziemlich große relative Fehler entstehen. Mit abnehmendem  $g$  werden diese Fehler geringer. Dieser Fehlergang trägt automatisch der Unsicherheit Rechnung, die durch die Abweichungen von  $\log I$  gegenüber  $\log I_P$  entstehen und die mit kleiner werdender Polydispersität abnimmt. Für etwa  $g < 0,3$  fällt dann der wirksam werdende GUINIERsche Fehler ins Gewicht. Der optimale Bereich bei dieser Auswertung liegt etwa zwischen  $g=0,25$  und  $g=0,5$ .

<sup>7</sup> C. G. SHULL u. L. C. ROESS, J. Appl. Phys. **18**, 295 u. 308 [1947].



$Q$  und damit die Packungsdichte lassen sich umso besser angeben, je größer der  $I_F$ -Einfluß sich in der Streukurve bemerkbar macht. Solange keine oder nur eine schwache Wellung in Erscheinung tritt, ist die Abschätzung nach dem hier angegebenen Verfahren naturgemäß mit einer gewissen Willkür behaftet. Die Fehlergrenzen für  $\varepsilon^2$  dürften, wie in Tab. 3 vermerkt, denen von  $Q$  entsprechen.

### c) Auswertung der $Iu^2$ -Kurve

Aus dem Schnittpunkt  $u_0$  der äußeren Wendetangente mit der Abszisse und dem Maximum bei  $u_m$  lassen sich nach (6), (7) und (I, 12)

$$g = 0,4 \sqrt{M-2}; \quad \bar{x} = \frac{5}{u_m} \frac{1}{\sqrt{M+4,2}} \quad (10)$$

bestimmen. Mit Hilfe dieses  $g$ -Wertes und der nach dem vorherigen Verfahren abgeschätzten Packungsdichte können  $M$  und  $u_m$  evtl. noch nach Gl. (8) korrigiert werden. Alle nach dieser Methode abgelesenen, korrigierten und berechneten Daten sind in Tab. 4 angegeben. Die Fehler wurden wie unter b) erläutert bestimmt (vgl. Abb. 5). Da die „Momentenkurve“  $Iu^2$  bei kleinen  $n$  nur ein sehr flaches Maximum hat und danach sehr langsam abfällt (Abb. 4), sind  $u_m$  und  $u_0$  nur relativ ungenau fixierbar, daher die großen Fehler bei hoher Polydispersität. Trotz dieser mit abnehmendem  $g$  monotonen Meßfehlerverringerung zeigen die Fehlergrenzen für  $\bar{x}$ , bedingt durch die Abhängigkeit vom Absolutwert dieser Größe, einen umgekehrten Verlauf.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der größeren Sicherheit der  $\bar{x}$ -Bestimmung und darin, daß der zur Auswertung gelangende Kurvenbereich stets in das GUINIER-Gebiet (I, 22) fällt, selbst im Grenzfall monodisperser Systeme. Zur  $\varepsilon^2$ -Abschätzung jedoch muß man das  $(\log I - u)$ -Diagramm zu Hilfe nehmen. Durch Kombination beider Verfahren läßt sich außerdem, wie der gegenläufige Fehlergang von  $g$  mit variierendem Absolutwert dieses Parameters zeigt, die Sicherheit der Polydispersitätsbestimmung erhöhen.

Auf den Abb. 6 bis 9\* sind die Modellstrukturen, ihre Beugungsbilder und die daraus gewonnenen Intensitätskurven zu sehen.

## § 7. Diskussion

Wie ein Vergleich der Tab. 2 bis 4\*\* zeigt, stimmen wahre Modellparameter und die nach der Theorie aus der Streukurve berechneten gut überein.

Obwohl die zweidimensionalen Modelle nur Idealstrukturen darstellen, wie sie praktisch nicht vorkommen, können an Hand der Beugungsbilder doch

Modell	$g$	$\bar{x}$ (mm)	$\varepsilon^2$
Nr. 1a	$0,75 \pm 10\%$	$0,053 \pm 10\%$	$0,1 \pm 10\%$
1b	$0,75 \pm 10\%$	$0,053 \pm 10\%$	$0,3 \pm 10\%$
1c	$0,75 \pm 10\%$	$0,053 \pm 10\%$	$0,5 \pm 10\%$
2a	$0,53 \pm 10\%$	$0,083 \pm 10\%$	$0,1 \pm 10\%$
2b	$0,53 \pm 10\%$	$0,083 \pm 10\%$	$0,3 \pm 10\%$
2c	$0,53 \pm 10\%$	$0,083 \pm 10\%$	$0,5 \pm 10\%$
3a	$0,42 \pm 10\%$	$0,106 \pm 10\%$	$0,1 \pm 10\%$
3b	$0,42 \pm 10\%$	$0,106 \pm 10\%$	$0,3 \pm 10\%$
3c	$0,42 \pm 10\%$	$0,106 \pm 10\%$	$0,5 \pm 10\%$
4a	$0,30 \pm 10\%$	$0,155 \pm 10\%$	$0,1 \pm 10\%$
4b	$0,30 \pm 10\%$	$0,155 \pm 10\%$	$0,3 \pm 10\%$
4c	$0,30 \pm 10\%$	$0,155 \pm 10\%$	$0,5 \pm 10\%$

Tab. 2. Die durch Auszählung aus den Modellen gewonnenen (bzw. lt. Konstruktion hineingesteckten) Daten.

die grundsätzlichen Auswertungsmöglichkeiten und das Zusammenspiel der Systemparameter mit der Form der Streukurve veranschaulicht werden. Unter folgenden Voraussetzungen lassen sich die Methoden auf Realstrukturen anwenden: Die Kleinwinkelstreuung besitzt höchstens ein diffuses Maximum; das streuende System besteht aus diskreten, etwa globulären Teilchen, deren kontinuierliche Größenverteilung nur ein Maximum besitzt und damit durch eine MAXWELL-artige Statistik angenähert werden kann. Daß die einzelnen kolloiden Partikel, die hier als homogen streuend angenommen wurden, in Wirklichkeit aus einer Vielzahl von Streuzentren bestehen, ändert an ihrer Kleinwinkelstreuung nichts, solange die Anzahl der Streuzentren pro Partikel hinreichend groß ist. Die Interferenzeffekte innerhalb einer Partikel liefern dann zusätzliche Weitwinkelreflexe.

Die Bestimmung der Parameter  $g$ ,  $\bar{x}$  und  $\varepsilon^2$  liefert eine Lösungsmannigfaltigkeit, die keine Rückschlüsse auf die individuellen Konfigurationen im System zuläßt. Bemühungen um weitere Aussagen aus dem Streubild, wie etwa über die genaue Form der Partikel- und Abstandsstatistiken oder über den exakten Wert des Wirkungsbereiches  $W$  erscheinen im allge-

\* Abb. 6–9 auf Tafel S. 208 a, b und S. 208 und 209.

\*\* Tab. 3 und 4 auf S. 210.

meinen zwecklos. Daher lohnt es auch nicht, ein graphisches Rekursionsverfahren zu ersinnen, nach dem die zunächst errechneten, dann sukzessive korrigierten  $g$ - und  $\bar{x}$ -Werte zur Konstruktion einer genauen  $I_P$ -Kurve und zur Trennung der  $I_F$ -Komponente verwendet werden. Da  $w$  und  $\bar{W}$  im polydispersen Falle nahezu „strukturunempfindliche“ Größen sind, könnten Feinheiten der Abstandsstatistik auch dann nicht ermittelt werden, wenn der Verlauf von  $I_F$  genauer bekannt wäre.

Nach den Methoden können Systeme beliebig hoher Polydispersität ausgewertet werden, solange die Strukturen statistisch homogen sind, also keinerlei Klusterbildung aufweisen. Im Falle geringer Polydispersität können gegebenenfalls noch Aussagen gemacht werden, die dann bereits anwendbare monodisperse Auswertverfahren nicht zu liefern vermögen, wie an einem Beispiel gezeigt werden soll.

Direkt anwenden lassen sich unsere zweidimensionalen Ergebnisse auf die Untersuchungen parallel zueinander orientierter Fasern, deren Längenverteilung einer beliebigen Statistik genügen kann. Die „Partikelstatistik“ bezieht sich dann auf die verschieden großen kreisförmigen Querschnitte der Fasern und kann aus der Äquator-Kleinwinkelstreuung ermittelt werden. Interessant sind in diesem Zusammenhang die Untersuchungen von HEYN<sup>8</sup> an Zellosepräparaten, auf deren parallel orientierte kreiszylindrische Querschnitte unsere Modellvorstellung völlig zutrifft. Unter Vernachlässigung ihrer Längsausdehnung ersetzte HEYN die Querschnitte bei der Berechnung durch homogen streuende Kreisscheibchen. Im  $(\log I - u^2)$ -Diagramm zeigten die Streukurven von Präparaten eines bestimmten Quellungsgrades einen geradlinigen Verlauf, der auch nicht durch Flüssigkeitswellen unterbrochen schien.

<sup>8</sup> A. N. I. HEYN, J. Appl. Phys. **26**, 519 u. 1113 [1955].

\* Die Modelle sind 3,0-fach, die Beugungsbilder 5,5-fach vergrößert abgebildet. Rotationsymmetrie der Beugungsbilder entstand durch Drehung des Modelles um die optische Achse. Die Modellstrukturen sind bestimmt durch die Parameter  $g$  (Polydispersität),  $\bar{x}$  (massengemittelter Bausteinradius) und  $\varepsilon^2$  (Packungsdichte). Zur Orientierung sind noch die Bausteinzahlen  $N$  angegeben.

Die aus dem Photometerdiagramm errechneten Intensitätskurven in  $\log I$ -Darstellung sind senkrecht gegeneinander verschoben gezeichnet. Ihr relativer Verlauf geht bei größeren Winkeln in den der reinen Partikelstreuung  $I_P$  über. Es bedeuten:  $u = 2\pi/\lambda \cdot \text{Streuwinkel}$ ,  $c = 0,094$  mm. Über evtl. noch auftretende Geister wurde gemittelt.

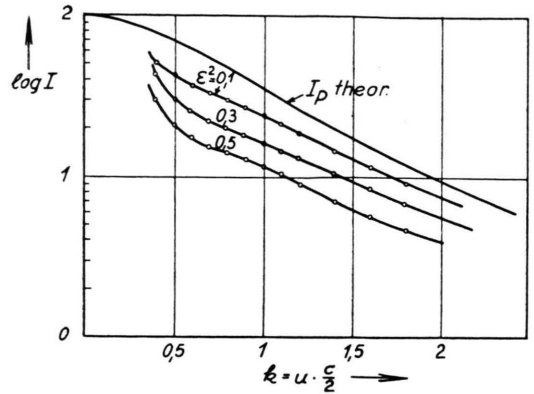


Abb. 6 d. — · — · — Experimentelle Streukurven;  $n=0$ ,  $g=0,75$ .

Abb. 6 \*. Modellstrukturen mit  $g = 0,75$ ,  $\bar{x} = 0,053$  mm, ihre Beugungsbilder und die experimentellen Intensitätskurven. Für  $\varepsilon^2 = 0,1$  erscheinen noch einzelne „Geisterringe“ aufgelöst (vgl. I, § 2, Abb. 1), da die Abstandsstatistik der nur in geringer Zahl vertretenen großen Kreise schlecht erfüllt ist. Dieser Effekt wird auf den entsprechenden Abb. 7 bis 9 immer geringer, da trotz abnehmender Gesamtbausteinzahl die größeren Kreise häufiger auftreten. Da stets  $\varepsilon^2 < g - 0,1$  ist (vgl. I, Abb. 9), tritt nirgends ein Flüssigkeitsmaximum auf.

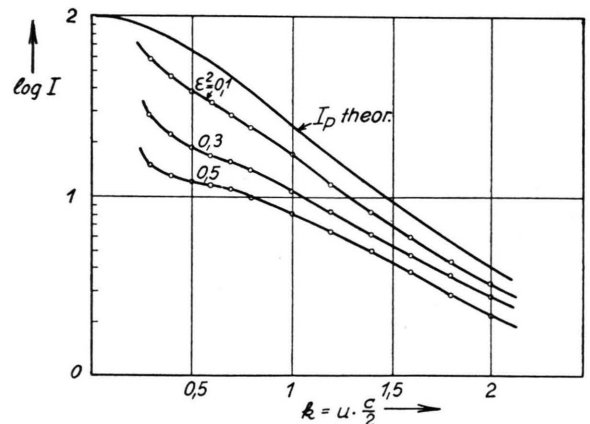


Abb. 7 d. — · — · — Experimentelle Streukurven;  $n=1$ ;  $g=0,53$ .

Abb. 7. Modellstrukturen mit  $g=0,53$ ,  $\bar{x}=0,083$  mm, ihre Beugungsbilder und die experimentellen Intensitätskurven. Für  $\varepsilon^2=0,5$  besitzt die Intensitätskurve etwa eine horizontale Wendetangente, da  $\varepsilon^2 \approx g - 0,1$  ist.

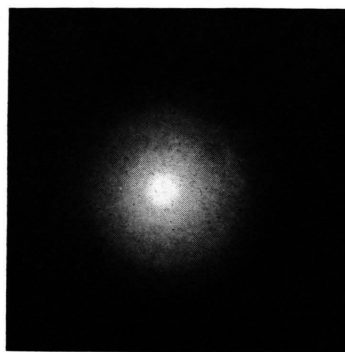
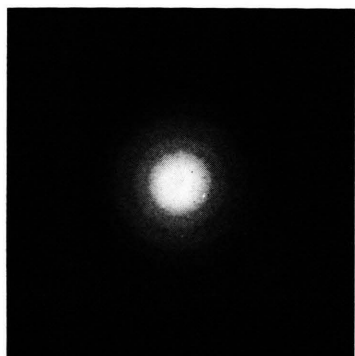
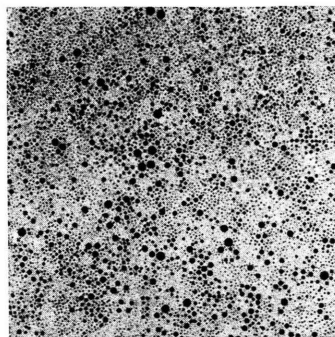
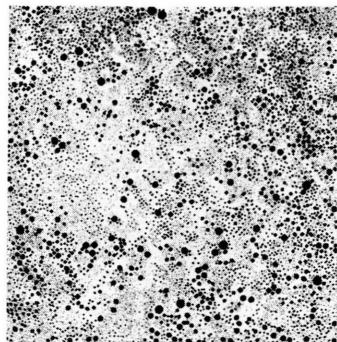
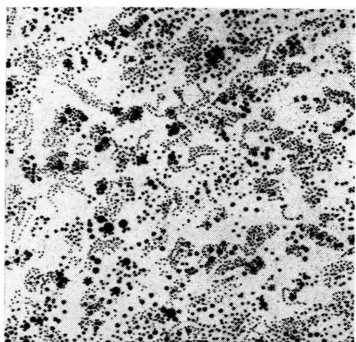


Abb. 6 a.  $\varepsilon^2=0,1$ ;  $N \approx 4800$ .

Abb. 6 b.  $\varepsilon^2=0,3$ ;  $N \approx 14\,400$ .

Abb. 6 c.  $\varepsilon^2=0,5$ ;  $N \approx 24\,000$ .

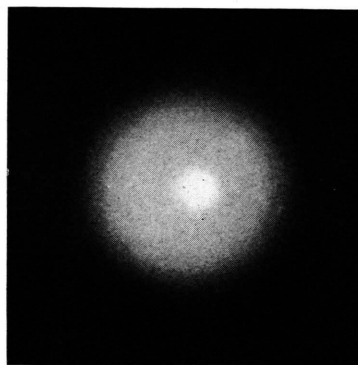
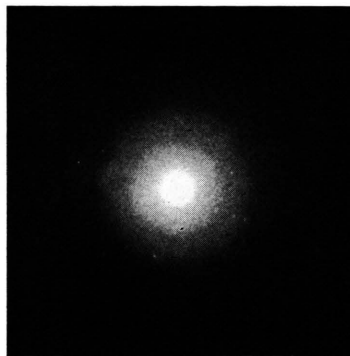
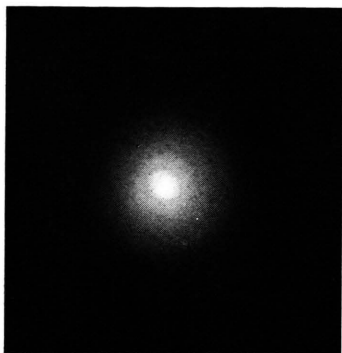
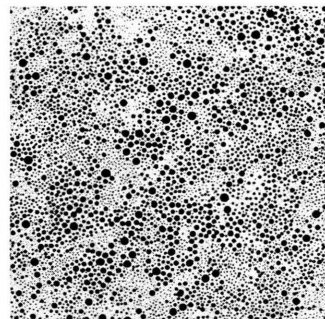
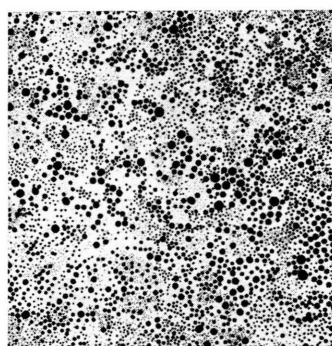
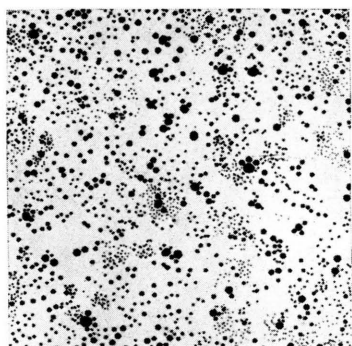


Abb. 7 a.  $\varepsilon^2=0,1$ ;  $N \approx 2200$ .

Abb. 7 b.  $\varepsilon^2=0,3$ ;  $N \approx 6600$ .

Abb. 7 c.  $\varepsilon^2=0,5$ ;  $N \approx 11\,000$ .



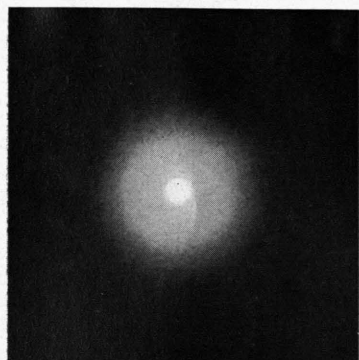
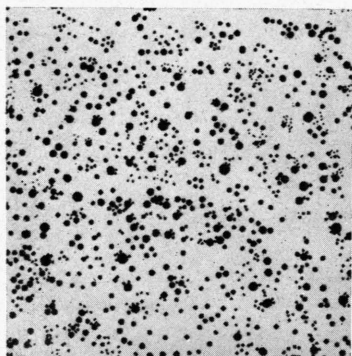


Abb. 8 a.  $\varepsilon^2=0,1$ ;  $N \approx 1200$ .

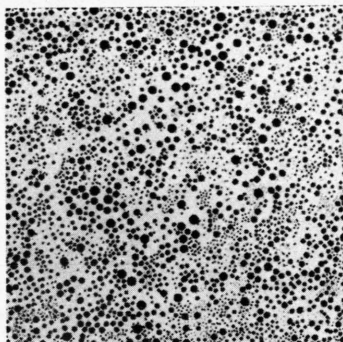


Abb. 8 b.  $\varepsilon^2=0,3$ ;  $N \approx 3600$ .

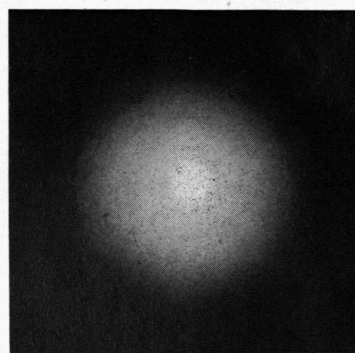
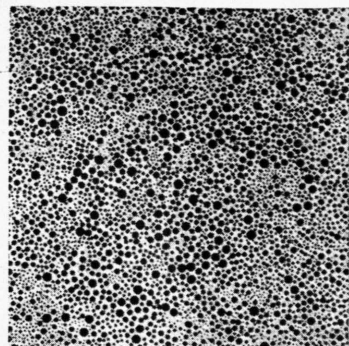


Abb. 8 c.  $\varepsilon^2=0,5$ ;  $N \approx 6000$ .

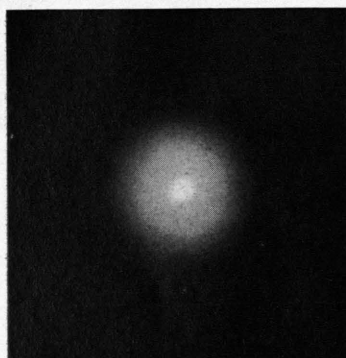
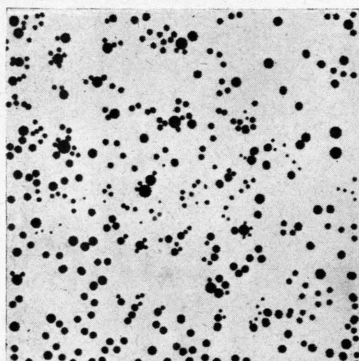


Abb. 9 a.  $\varepsilon^2=0,1$ ;  $N \approx 400$ .

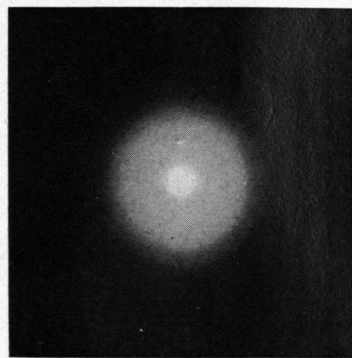
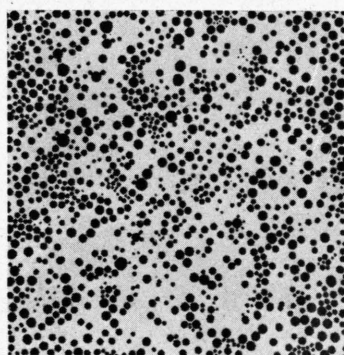


Abb. 9 b.  $\varepsilon^2=0,3$ ;  $N \approx 1200$ .

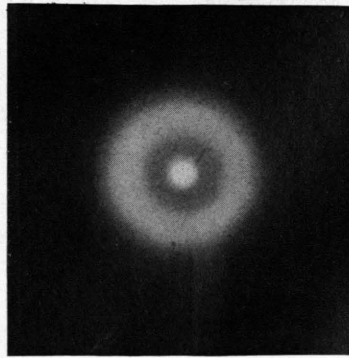
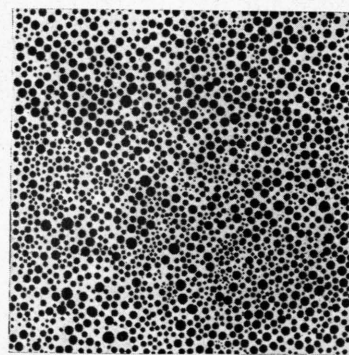


Abb. 9 c.  $\varepsilon^2=0,5$ ;  $N \approx 2000$ .

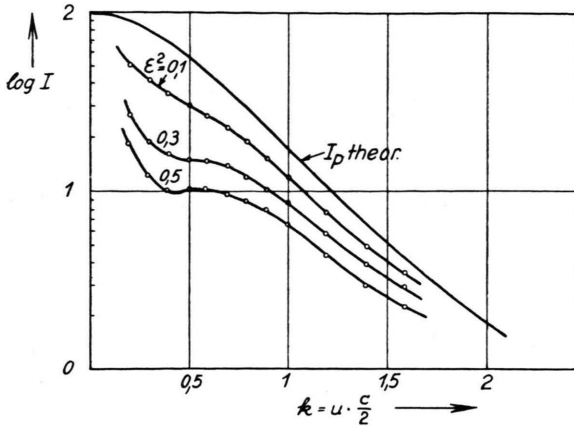


Abb. 8 d. — — — Experimentelle Streukurven;  
 $n=2$ ;  $g=0,42$ .

Abb. 8. Modellstrukturen mit  $g=0,42$ ,  $\bar{x}=0,106$  mm, ihre Beugungsbilder und die experimentellen Intensitätskurven. Hier liegt der Grenzfall einer horizontalen Wendetangente bei  $\varepsilon^2=0,3$ .

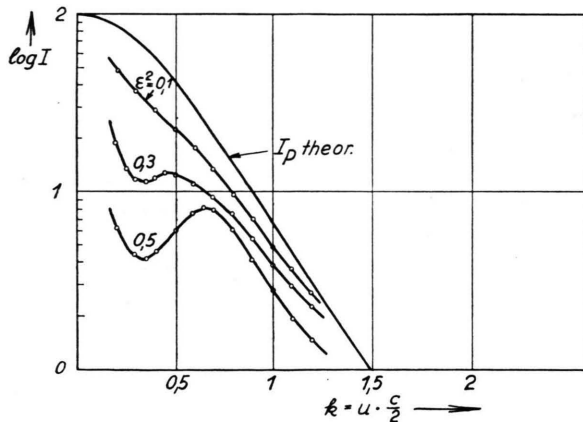


Abb. 9 d. — — — Experimentelle Streukurven;  
 $n=5$ ;  $g=0,3$ .

Abb. 9. Modellstrukturen mit  $g=0,3$ ,  $\bar{x}=0,155$  mm, ihre Beugungsbilder und die experimentellen Intensitätskurven. Eine kontinuierliche Kleinwinkelstreuung existiert nur für  $\varepsilon^2=0,1$ , in Übereinstimmung mit der Theorie treten für  $\varepsilon^2 > g-0,1$  Flüssigkeitsringe auf.

Daraus wurde geschlossen, daß es sich um monodisperse Systeme handeln müsse. Unsere Betrachtungen haben jedoch gezeigt, daß man bei Abwesenheit von beobachtbaren Flüssigkeitswellungen entweder eine geringe Packungsdichte oder aber genügend hohe Polydispersität annehmen muß. Die Gerade im  $(\log I - u^2)$ -Diagramm beweist lediglich, daß die Polydispersität nicht größer als 0,3 sein dürfte (vgl. Abb. 2). Die Abwesenheit von Flüssigkeitsstörungen bei einer Packungsdichte von wenigstens 0,5, wie man etwa aus dem angegebenen Quellungsgrad entnehmen kann, zeigt, daß *mindestens* eine Polydispersität von etwa 0,3 vorhanden sein muß, wenn man die Streukurve auf Grund der Modellvorstellung erklären will. Dabei wäre noch angenommen, daß tatsächliche Flüssigkeitswellungen bei kleinen Winkeln im Meßfehler untergegangen sind. Daraus darf man schließen, daß die HEYNSche Deutung der Struktur, nämlich gleich große Zylinder in dicht gepacktem, fast kristallinen Ordnungszustand, nur eine sehr grobe Idealisierung sein dürfte.

HOSEMAN<sup>9</sup> zeigte, daß auch ein Haufwerk rotationselliptischer Teilchen, deren Rotationsachsen senkrecht zu einem RÖNTGEN-Fächerstrahl ausgerichtet sind, wie ein zweidimensionales Problem behandelt werden kann.

Dem dreidimensionalen Problem, auf das die gewonnenen Ergebnisse in § 8 übertragen werden, kommt eine allgemeinere Bedeutung zu. Denn die Vorstellung eines globulären Kugelhauferkes ist auf viele kolloide Systeme anwendbar. Handelt es sich allerdings um rotationselliptische Partikel, geht in das Problem noch ein weiterer Parameter, nämlich das Achsenverhältnis der Teilchenform, ein. Dann muß entweder dieser Parameter oder die Polydispersität bekannt sein, da sonst, wie SHULL und ROESS<sup>7</sup> für den Fall der reinen Partikelstreuung gezeigt haben, die Auswertung nicht mehr eindeutig ist.

## § 8. Der dreidimensionale Fall

Betrachtet man ein dreidimensionales System aus globulären, homogen streuenden Bausteinen, verläuft der Gang der Rechnung unter sinngemäß gleichen Voraussetzungen analog wie im Zweidimensionalen. Man erhält folgende Streuformeln [vgl. I, (20), (33)]:

<sup>9</sup> R. HOSEMAN, Z. Phys. 113, 751 [1939]; 114, 133 [1939].

Modell	$ \gamma $	$u_w$	$\bar{x}$ (mm)	$g$	$Q$	$\varepsilon^2$
Nr. 1a	$0,026 \pm 6\%$	$25 \pm 10\%$	$0,056 \pm 30\%$	$0,70 \pm 20\%$	$0,09 \pm 40\%$	$0,08 \pm 40\%$
1b	$0,025 \pm 6\%$	$27 \pm 10\%$	$0,055 \pm 30\%$	$0,68 \pm 20\%$	$0,15 \pm 40\%$	$0,21 \pm 40\%$
1c	$0,024 \pm 6\%$	$27 \pm 10\%$	$0,052 \pm 30\%$	$0,70 \pm 20\%$	$0,25 \pm 40\%$	$0,41 \pm 40\%$
2a	$0,039 \pm 6\%$	$24 \pm 10\%$	$0,089 \pm 25\%$	$0,47 \pm 15\%$	$0,16 \pm 30\%$	$0,10 \pm 30\%$
2b	$0,036 \pm 6\%$	$25 \pm 10\%$	$0,082 \pm 25\%$	$0,49 \pm 15\%$	$0,26 \pm 30\%$	$0,22 \pm 30\%$
2c	$0,035 \pm 6\%$	$28 \pm 10\%$	$0,080 \pm 25\%$	$0,44 \pm 15\%$	$0,37 \pm 30\%$	$0,35 \pm 30\%$
3a	$0,049 \pm 6\%$	$21 \pm 10\%$	$0,110 \pm 24\%$	$0,43 \pm 14\%$	$0,23 \pm 25\%$	$0,13 \pm 25\%$
3b	$0,042 \pm 6\%$	$23 \pm 10\%$	$0,095 \pm 24\%$	$0,45 \pm 14\%$	$0,40 \pm 25\%$	$0,31 \pm 25\%$
3c	$0,041 \pm 6\%$	$25 \pm 10\%$	$0,092 \pm 24\%$	$0,42 \pm 14\%$	$0,55 \pm 25\%$	$0,46 \pm 25\%$
4a	$0,070 \pm 6\%$	$21 \pm 10\%$	$0,145 \pm 22\%$	$0,32 \pm 12\%$	$0,27 \pm 25\%$	$0,11 \pm 25\%$
4b	$0,068 \pm 6\%$	$20 \pm 10\%$	$0,140 \pm 22\%$	$0,35 \pm 12\%$	$0,60 \pm 25\%$	$0,37 \pm 25\%$
4c	$0,075 \pm 6\%$	$22 \pm 10\%$	$0,150 \pm 22\%$	$0,27 \pm 12\%$	$0,85 \pm 25\%$	$0,54 \pm 25\%$

Tab. 3. Die aus dem Beugungsbild errechneten Daten [Intensitätskurven im  $(\log I-u)$ -Diagramm]. Bei den Fehlerangaben ist zu beachten, daß mit abnehmender Polydispersität ( $g < 0,3$ ) der hier noch nicht ins Gewicht fallende GUINIERSche Fehler (vgl. § 5 c) anwächst, trotz steigender Meßgenauigkeit die Resultate also unsicherer werden.

Modell	$M$	$M_p$	$u_m$	$u_{mp}$	$\bar{x}$ (mm)	$g$
Nr. 1a	5,9	$5,9 \pm 15\%$	31	$29 \pm 12\%$	$0,056 \pm 16\%$	$0,79 \pm 11\%$
1b	6,1	$6,1 \pm 15\%$	33	$27 \pm 12\%$	$0,058 \pm 16\%$	$0,81 \pm 11\%$
1c	5,7	$5,7 \pm 15\%$	38	$27,5 \pm 12\%$	$0,058 \pm 16\%$	$0,77 \pm 11\%$
2a	3,7	$3,75 \pm 12\%$	23	$22 \pm 10\%$	$0,081 \pm 13\%$	$0,53 \pm 13\%$
2b	3,4	$3,5 \pm 12\%$	28	$25,5 \pm 10\%$	$0,071 \pm 13\%$	$0,49 \pm 13\%$
2c	3,3	$3,5 \pm 12\%$	31	$26,5 \pm 10\%$	$0,068 \pm 13\%$	$0,49 \pm 13\%$
3a	3,1	$3,15 \pm 10\%$	19	$18,2 \pm 8\%$	$0,103 \pm 10\%$	$0,43 \pm 14\%$
3b	3,1	$3,25 \pm 10\%$	22	$19,3 \pm 8\%$	$0,096 \pm 10\%$	$0,45 \pm 14\%$
3c	3,0	$3,25 \pm 10\%$	23	$18,8 \pm 8\%$	$0,099 \pm 10\%$	$0,45 \pm 14\%$
4a	2,5	$2,55 \pm 9\%$	14	$13,5 \pm 7\%$	$0,142 \pm 9\%$	$0,30 \pm 20\%$
4b	2,3	$2,45 \pm 9\%$	15	$13,4 \pm 7\%$	$0,145 \pm 9\%$	$0,27 \pm 20\%$
4c	2,2	$2,42 \pm 9\%$	17	$14,2 \pm 7\%$	$0,137 \pm 9\%$	$0,26 \pm 20\%$

Tab. 4. Die aus dem Beugungsbild errechneten Daten [Intensitätskurven im  $(I u^2-u)$ -Diagramm].

$$I_P = \bar{N} v^2 (1 + k^2)^{(n+4)/2},$$

$$I_{F1} = -\bar{N} v^2 U^2 2,7 (n+1,5) \frac{k^2}{(1 + \alpha k^2)^{(2n+7)/2}},$$

$$I_{F2} = -\bar{N} \bar{v}^2 (1 - \delta) \frac{1}{W^3 - w^3} \cdot \left[ \frac{W^3}{(1 + \alpha_W k^2)^{n+1}} - \frac{w^3}{(1 + \alpha_w k^2)^{n+1}} \right]$$

mit folgenden vom zweidimensionalen abweichenden Abkürzungen:

$$v = \text{mittleres Bausteinvolumen, } k^2 = \frac{(u c)^2}{5} \quad [\text{vgl. (I, 21)}],$$

$$U^2 = \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{W^2 - w^2}{W^3 - w^3} W^3 w^3, \quad \alpha = \frac{1}{\varepsilon^2} (1,5 U^2 \varepsilon^2)^{2/3} + 0,5,$$

$$\alpha_W = W^2/\varepsilon^2 + 0,5, \quad \alpha_w = w^2/\varepsilon^2 + 0,5;$$

$$\text{Packungsdichte} = \varepsilon^3, \text{ somit } (1 - \delta) = \varepsilon^3.$$

Folgendes ist bei der Berechnung zu beachten: Die GUINIERSche Näherung für den Kugelfaktor lautet  $F_x^2(u) = v_x^2 \exp[-(u x)^2/5]$ . Aus der MAXWELL-Statistik folgt

$$\bar{v}^2 = v \frac{4 \pi}{3} \frac{K(n)}{K(n+3)}.$$

Für die Partialabstandsstatistik müssen Kugelstufenfunktionen angesetzt werden, und der Parameter  $\sigma$  [vgl. (I, 26)] wird

$$\sigma = \frac{v_r(1 - \delta) - w^3 v_c}{v_c(w^3 - W^3)}.$$

Eine Komplikation tritt dadurch ein, daß das Integral über die dreidimensionale  $e$ -Funktion, das man zur Erfüllung der Bedingungen (I, 27) benötigt, einen gebrochenen Exponenten besitzt. Daraus erklären sich die etwas unbequemen Parameterkombina-



tionen in  $U^2$  und  $\alpha$ . Der Faktor 2,7 in  $I_{F1}$  entsteht, wenn man das Produkt der auftretenden  $K$ -Funktionen (vgl. I, § 5) näherungsweise vereinfacht.

$I_{F2}$  wurde direkt aus der (I, 28) analogen Beziehung errechnet, da wegen (I, 27) die im zweidimensionalen vorteilhafte Umformung zur Näherung (I, 29) keinen Gewinn bringt. Die Formel ist daher etwas anders aufgebaut als ihr Analogon (I, 33).

$I_{F2}$  verschwindet wie im Zweidimensionalen schnell mit wachsendem Streuwinkel und sorgt lediglich dafür, daß die Intensitäts-Nullbedingung (I, 4) erfüllt wird. Das Verhalten von  $I_{F1}$  ist im wesentlichen aus I, Abb. 9, und I, Tab. 4 zu entnehmen. Die „Grenzkurve“ verläuft parallel verschoben zu der zweidimensionalen. Die Verhältnisse  $Q$  ändern sich jedoch nur unwesentlich, so daß die Gültigkeitsgrenze und auch die  $\varepsilon^3$ -Korrekturen (8) dieselben bleiben, wenn man  $\varepsilon^2$  durch  $\varepsilon^3$  ersetzt.

Die Auswertformeln nach reiner Partikelstreuung lauten:

im  $(\log I - u)$ -Diagramm:

$$g = 0,33 \cdot 1/\sqrt{u_w} |\gamma| - 0,65 ;$$

$$\bar{x} = \frac{3,4}{u_w} \sqrt{u_w} |\gamma| - 0,65 ,$$

im  $(I u^2 - u)$ -Diagramm:

$$g = \sqrt{\frac{M-2,1}{9,6-2M}} \approx \frac{M-2}{2} ;$$

$$\bar{x} = \frac{0,96}{u_m} \sqrt{7,5-M} .$$

HOSEMANNS<sup>5</sup> benutzte statt  $M$  das „Ästeverhältnis“  $A = (u_0 - u_m)/u_m$ , womit sich aus obiger Näherung sein Wert  $g = (A - 1)/2$  ergibt.

## § 9. Zusammenfassung

1. Die Theorie der polydispersen Partikelhaufwerke (HOSEMANNS<sup>5</sup>) wurde auf den zweidimensionalen Fall von Kreisscheibchen umgerechnet. Durch konsequente Berücksichtigung der Flüssigkeitskomponente  $I_F$  gelang eine Erweiterung der Theorie, mit der nun auch die diskontinuierliche Kleinwinkelstreuung (Auftreten eines Flüssigkeitsmaximums) beschrieben werden kann. Dabei wurde von folgenden Näherungen Gebrauch gemacht: GUINIERsche Näherung für den Partikelfaktor (I, Abb. 2), idealisierter Ansatz für die Partialabstandsstatistik

(I, Abb. 4), der dem HOSEMANNSchen Ansatz im Prinzip entspricht, Näherung für den Partialwirkungsbereichfaktor (I, Abb. 5).

2. Es wird gezeigt, daß die Näherungen ohne wesentlichen Einfluß auf die Auswertverfahren sind. Insbesondere erweisen sich die Abstandsparameter  $W$  und  $w$  für Packungsdichten  $\varepsilon^2 < 0,7$  als nahezu „strukturunempfindliche“ Größen, für die die beiden Ansätze (I, 34) und (I, 35b) mit guter Genauigkeit gelten.

3. Es werden die Grenzbedingungen errechnet und innerhalb der Meßfehler bestätigt, die angeben, wann mit dem Auftreten eines Flüssigkeitsmaximums in der Streukurve zu rechnen ist:  $\varepsilon^2 + 0,1 > g$  im Zweidimensionalen,  $\varepsilon^3 > g$  im Dreidimensionalen ( $\varepsilon^2$  bzw.  $\varepsilon^3$  Packungsdichte,  $g$  Polydispersität). Die zweite Aussage bestätigt ein bereits von HOSEMANNS angegebenes Kriterium, nach dem immer, wenn  $\varepsilon^3 < g$ , der Einfluß der Flüssigkeitskomponente auf das von ihm eingeführte „Äste“-Auswertverfahren bedeutungslos wird.

4. Dieses Verfahren, nach dem mittlerer Bausteinradius und Polydispersität ermittelt werden können, wird durch eine Korrektur erweitert, so daß es auch auf diskontinuierliche Streukurven anwendbar wird. Ein neues  $(\log I - u)$ -Verfahren liefert außer diesen Strukturparametern auch noch die Packungsdichte des Systems.

5. An Hand zweidimensionaler photographisch hergestellter Modelle und ihrer lichtoptischen Beugungsbilder werden die Auswertmethoden geprüft. Es zeigt sich, daß die aus dem Streubild gewonnenen Werte innerhalb eines durchschnittlichen Meßfehlers von 10 bis 20% mit den wahren durch Auszählung aus dem Modell ermittelten Daten übereinstimmen. Im Gegensatz zu Realsubstanzen besitzen die Modelle nur sehr wenige Bausteine ( $10^3 - 10^4$ ). Um die Geister im Streubild zu entfernen, werden durch Faltungsoperationen rechnerisch erfaßbare Kunstgriffe angewendet. Durch sie gewinnt die lichtoptische Methode eine interessante Bedeutung für die RÖNTGEN-Strukturanalyse.

6. Die oft verwendete Darstellung nach WARREN und GUINIER,  $\log I$  gegen  $u^2$  aufzutragen, ist, wie Abb. 2 zeigt, so unempfindlich gegen Polydispersität, daß bis wenigstens  $g = 0,3$  monodisperse Systeme vorgetäuscht werden können. Ob diese tatsächlich vorliegen oder nicht, kann nur durch Berücksichtigung der Flüssigkeitskomponente und Prüfung der

Kurve nach einem der angegebenen Verfahren entschieden werden.

7. Die Präparate von kreiszylindrischen Fasern (HEY<sup>8</sup>) oder auch von parallel orientierten rotationselliptischen Partikeln (HOSEMAN<sup>9</sup>) lassen sich nach den hier verwendeten Methoden direkt als zweidimensionales Problem behandeln. Im drei-

dimensionalen Fall globulärer Systeme hat die Theorie, deren Ergebnisse dafür umgerechnet wurden, größere Bedeutung.

Herrn Prof. Dr. R. HOSEMAN bin ich für sein stetiges Interesse an dieser Untersuchung und für zahlreiche Hinweise dankbar.

## Ein photoelektronisches Mikroskop zur Ausmessung massenspektrographischer Dublettstände

Von W. MÜLLER-WARMUTH

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 12 a, 212—217 [1957]; eingegangen am 25. Januar 1957)

Es wird der Aufbau eines Präzisionsmeßgerätes für Abstandsmessungen von Spektrallinien beschrieben, das die üblichen Komparatoren an Aufwand und Genauigkeit erheblich übertrifft. Die Verbindung eines hundertfach vergrößernden Projektionsmikroskopes mit einem photoelektronischen Einstellverfahren gestattet den Abstand von Liniendubletten bis zu etwa  $0,1 \mu$  (mittlerer Fehler der Einzelmessung) genau auszumessen. Die Photometerkurven der zu bestimmenden Linien erscheinen dabei auf dem Schirm eines Kathodenstrahloszillographen. Die Methode strengt die Augen wenig an und führt auch für schwache und gekrümmte Linien zu guten Ergebnissen.

### 1. Problemstellung

Bei der Auswertung massenspektrographischer Präzisionsmessungen besteht im wesentlichen die Aufgabe, das Verhältnis der Abstände von Dublettlinien (zwei Linien der gleichen Massenzahl) zu denen der Dispersionslinien (Linien benachbarter Massenzahlen) zu bestimmen<sup>1, 2</sup>. Dabei können die Dispersionslinienabstände mit ausreichender Genauigkeit in einem normalen Komparator ausgemessen werden, weil sie die Dublettstände meist um Größenordnungen übertreffen. Die Genauigkeit der Massenbestimmungen wird somit weitgehend durch die Fehler gegeben, mit denen die Längenmessungen erfolgen, die zur Massendifferenz eines Dubletts gehören.

Derartige Dublettstandsmessungen von Aufnahmen, die mit einem MATTAUCH-HERZOGschen Massenspektrographen gemacht worden sind, wurden mit einem Meßmikroskop der Société Genevoise d'Instruments de Physique durchgeführt<sup>2</sup>.

Dieses Instrument, eigentlich Bestandteil eines großen Dilatationsmeßapparates, besitzt eine recht gute Meßvorrichtung mit einer Skalenfeinteilung von  $0,2 \mu$ . Der Einstellmechanismus arbeitet mit Hilfe eines ge-

schliffenen Keiles und kann verschiedenen Linienbreiten angepaßt werden. Das Gesichtsfeld (Abb. 1) zeigt elf Fadenpaare im Abstände von  $0,1 \text{ mm}$  und die in Mikron geeichte Skala. Bei einer Messung wird das Dublett auf das Gesichtsfeld abgebildet, wobei ein Ausschnitt des Dublettlinienbildes parallel zu den Fadenpaaren zu liegen kommt. Danach wird die Photoplate nicht mehr verschoben. Die Fadenpaare werden dann bei Beobachtung im Mikroskop so eingestellt, daß nacheinander jedes Linienbild genau zwischen zwei Fäden der nächstliegenden Paare erscheint. Die Differenz dieser Einstellungen liefert den Dublettstand. Bekanntlich führt eine solche Einstellmethode zu genaueren Ergebnissen als einfache Koinzidenz mit einer Bezugs-

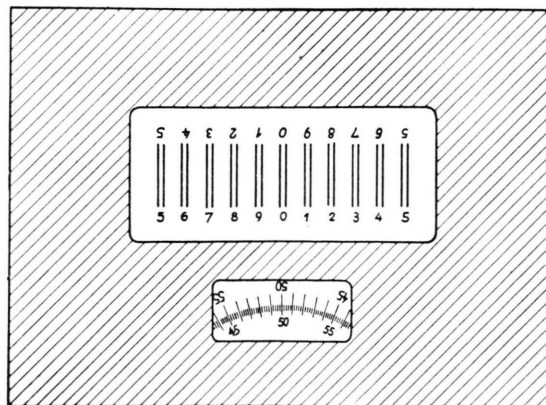


Abb. 1. Gesichtsfeld des Meßmikroskops.

<sup>1</sup> J. MATTAUCH u. L. WALDMANN, Z. Naturforsch. 8 a, 293 [1953].

<sup>2</sup> J. MATTAUCH u. R. BIERI, Z. Naturforsch. 9 a, 303 [1954].