

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

## Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen

### I. Teil

Von G. Porod

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 24. September 1951)

### Einleitung

Vor etwa 20 Jahren beobachteten mehrere Forscher (1) unabhängig voneinander an verschiedenen Präparaten eine Abbeugung von Röntgenstrahlen unter kleinen Winkeln. Dieser Effekt, der als Kleinwinkelstreuung bezeichnet wird, wurde bald als Folge von Inhomogenitäten in kolloiden Dimensionen erkannt. Das weitere Studium dieser Erscheinung führte zu dem Ergebnis, daß es zumindest in verdünnten kolloiden Systemen möglich sein muß, aus der Kleinwinkelstreuung Aufschluß über die Größe und in weniger durchsichtiger Weise auch über die Gestalt von kolloiden Teilchen zu erhalten. Nach den grundlegenden Arbeiten von A. Guinier (2) und dem weiteren Ausbau der Theorie durch O. Kratky (3), Shull und Roess (4), den Verfasser (5) u. a. dürfte dieses Problem in theoretischer Hinsicht wohl einen vorläufigen Abschluß erreicht haben.

Während die genannten Arbeiten die Streuung an Einzelteilchen behandeln und die Phasenbeziehungen zwischen den Teilchen vernachlässigen, hat O. Kratky (6) etwa gleichzeitig mit der oben zitierten Untersuchung von Guinier die theoretische Interpretation der Kleinwinkelstreuung an dichtgepackten Systemen begonnen und dabei die interferenzmäßige Wechselwirkung der Teilchen in den Vordergrund gestellt. Dieser Gesichtspunkt hat bisher zu wenig Beachtung gefunden. Vielmehr steht die Mehrzahl der Kleinwinkelforscher, insbesondere R. Hosemann (7), auf dem Standpunkt, daß auch bei dichten kolloiden Systemen die Phasenbeziehungen zwischen den Teilchen in der Regel vernachlässigt werden können. Diese Divergenz der Auffassungen hat vor allem bei der Auswertung der Kleinwinkelstreuung der Zellulose zu widersprechenden Resultaten geführt. Unter diesen Umständen schien es wünschenswert, den ganzen Fragenkomplex der Beugung von Röntgenstrahlen an dichtgepackten kolloiden Systemen von einem möglichst allgemeinen Gesichtspunkt aus zu behandeln.

Dies ist auch das Ziel der vorliegenden Arbeit. Sie behandelt die Grundzüge der Kleinwinkelstreuung von dichten Systemen, soweit dabei die interpartikuläre Interferenz die wesentliche Rolle spielt, ohne einen Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, was bei der Vielgestaltigkeit des Problems auch kaum möglich wäre. Besonderer Wert soll darauf gelegt werden aufzuzeigen, in welchen Fällen und wie weit eine sinnvolle Auswertung der Kleinwinkelstreuung überhaupt möglich ist. Trotzdem werden aber auch allgemeine Beziehungen, die einer unmittelbaren Anwendung derzeit nicht fähig erscheinen, angegeben werden, soweit es für eine einheitliche Darstellung der Theorie nötig ist. Entsprechend dem allgemeinen Charakter der Arbeit haben die nach den einzelnen Kapiteln gebrachten experimentellen Daten nur die Bedeutung von Musterbeispielen. Längere mathematische Ableitungen sind in einem eigenen Anhang zusammengefaßt.

Der vorliegende erste Teil behandelt die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Kleinwinkelstreuung und den Spezialfall mizellarer Systeme. Der anschließend erscheinende zweite Teil wird den konzentrierten Lösungen und Haufwerken von kolloiden Partikeln gewidmet sein.

### I. Allgemeine Prinzipien der Röntgenkleinwinkelstreuung

#### 1. Voraussetzungen

Soweit nicht ausdrücklich anders bemerkt, sind in dieser Arbeit stets folgende Voraussetzungen als gültig angenommen:

1. Es gilt die klassische Streutheorie nach J. J. Thomson und P. Debye, d. h. es wird nur die kohärente Streustrahlung berücksichtigt. Vernachlässigt werden demnach:
  - a) die inkohärente (Compton-) Streuung
  - b) Brechung und Totalreflexion
  - c) Mehrfachstreuung und Zusatzabsorption durch die Kleinwinkelstreuung.

2. Die Berechnung der Streuung erfolgt mit Hilfe der Strahlenoptik u. zw. auf Grund der Fraunhoferschen Näherung.
3. Das kolloide System bestehe aus zwei durch eine Grenzfläche getrennten Phasen von verschiedener, aber innerhalb jeder Phase konstanter Elektronendichte, die als gleichmäßig verschmiert anzusehen ist.

Die Voraussetzungen 1. und 2. entsprechen im wesentlichen den in der Kristallstrukturanalyse üblichen. Ihre glänzende Bewährung auf diesem Gebiet dürfte ihre Verwendung für die theoretische Behandlung der Kleinwinkelstreuung hinlänglich rechtfertigen. Die Comptonstreuung ist in unserem Fall schon deswegen sicher zu vernachlässigen, weil hier nur kleine Streuwinkel betrachtet werden, wo sie gegenüber der kohärenten Streuung auf jeden Fall unmerklich wird. Dagegen kann die Mehrfachstreuung bei stark streuenden Präparaten großer Dicke unter Umständen das Ergebnis sehr wesentlich beeinflussen, wie Ritland, Kaesberg und Beemann (8) gezeigt haben. Durch die Verwendung eines genügend dünnen Präparates läßt sie sich aber mit hinreichender Genauigkeit ausschalten.

Die unter (3) gegebene Definition eines kolloiden Systems ist natürlich eine stark idealisierte Abstraktion, die aber für unsere Zwecke ausreichen dürfte. Man sieht dies am besten ein, wenn man sich die kolloiden Teilchen als kleine Kriställchen vorstellt (wie es in Wirklichkeit auch meist der Fall ist). Dann gibt jede Elektronendichtewelle einen Reflex bei dem der Wellenlänge zugeordneten Bragg'schen Winkel. Die Kleinwinkelstreuung kann als der Reflex (0, 0, 0) aufgefaßt werden und hängt demnach nur von der mittleren Elektronendichte ab. Da die Feinstruktur keinen Einfluß auf die Kleinwinkelstreuung hat, ist auch die Unterscheidung zwischen kristallin und amorph für das Folgende ohne Belang.

## 2. Die klassische Streutheorie

J. J. Thomson (9) konnte auf Grund der klassischen Elektrodynamik zeigen, daß ein Elektron, das von einem Röntgenstrahl der Intensität  $J$  umspült wird, seinerseits den Ausgangspunkt einer kohärenten Streuwelle bildet. Für die unter dem Winkel  $2\vartheta$  abgelenkte Intensität  $i_1$  im Abstand  $R$  gilt (unpolarisierter Primärstrahl vorausgesetzt):

$$i_1 = J \cdot \frac{T}{R^2}; \quad T = \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2};$$

$$\frac{e^4}{m^2 c^4} = 7,90 \cdot 10^{-26}. \quad [1]$$

Die Konstante des Thomsonfaktors ist identisch mit dem Quadrat des klassischen Elektronenradius ( $e$  = Elektronenladung,  $m$  = Elektronenmasse,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit). Der winkelabhängige sogenannte Polarisationsfaktor kann bei kleinen Winkeln praktisch gleich 1 gesetzt werden.

Bei der Streuung an mehreren Elektronen tritt Interferenz zwischen den Streuwellen auf. Mathematisch bedeutet das, daß die einzelnen Streuamplituden  $a$  unter Berücksichtigung ihrer Phase wie komplexe Zahlen addiert werden. Bezeichnen wir die Richtung des einfallenden Strahls und eines abgelenkten Strahls durch die Einheitsvektoren  $\hat{f}_0$  bzw.  $\hat{f}$  und die Lage eines Elektrons gegenüber einem willkürlich gewählten Bezugspunkt durch den Ortsvektor  $r$ , dann ist die Phase  $p$  der Streuwelle gegeben durch:

$$p = \frac{2\pi}{\lambda} r \cdot (\hat{f} - \hat{f}_0) = s x \cos \alpha; \quad s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta; \quad [2]$$

d. h. die Phasendifferenz hängt vom Winkel  $\alpha$  ab, den der Ortsvektor mit der Strahlensymmetrale ( $\hat{f} - \hat{f}_0$ , absoluter Betrag  $2 \sin \vartheta$ ) einschließt. Für alle Punkte in der Ebene normal zur Strahlensymmetrale ist sie nach [2] gleich 0. Diese Ebene kann daher als fiktive Spiegelebene und die Beugung als Spiegelung aufgefaßt werden. In komplexer Schreibweise ergibt sich für die resultierende Amplitude:

$$a = \sum_k a_k = a \sum_k e^{i p_k}; \quad a^2 = i_1. \quad [3]$$

Die Streuintensität ist gegeben durch das Quadrat des absoluten Betrages der Amplitude:

$$i = a a^* = \sum_k \sum_l a_k a_l^* = a^2 \sum_{k,l} e^{i p_{kl}}; \quad p_{kl} = p_k - p_l; \quad [4]$$

worin  $a^2$  die durch [1] gegebene Streuintensität eines einzelnen Elektrons bedeutet. Die Doppelsumme in [4] ist der Ableitung entsprechend auch über die Kombination  $k=l$  zu erstrecken. Diese Glieder stellen die Beiträge der Elektronen an sich dar, während die Summanden mit gemischten Indizes sinngemäß als Interferenzglieder aufgefaßt werden können.

Von besonderer Wichtigkeit ist nun der Fall, daß ein und derselbe Abstand zwischen zwei Elektronen sehr häufig im System realisiert ist u. zw. in allen möglichen räumlichen Lagen durchschnittlich gleich oft. Dann kann in [4] die Summierung

(bzw. Integration) über Richtung und Betrag der Abstandsvektoren unabhängig voneinander vorgenommen werden. Dieses Problem wurde von P. Debye (10) in seiner grundlegenden Arbeit über die Beugung von Röntgenstrahlen an Gasen gelöst. Die Endformel lautet:

$$i = i_1 \cdot \sum_k n_k \frac{\sin s x_k}{s x_k}, \quad [5]$$

worin  $n_k$  die Zahl der Abstände  $x_k$  bedeutet und die Größe  $s$  wie in [2] definiert ist. Entsprechend dem oben Gesagten sind auch die Abstände jedes Elektrons zu sich selbst, also  $x=0$ , mit zu berücksichtigen. Durch die Einführung von Formel [5] reduziert sich das Streuproblem auf die Aufgabe, die Statistik der Abstände zu finden. Zunächst ist es notwendig, die Formel auf den Fall einer kontinuierlichen Verteilung der Elektronenladungen im Sinne unserer Voraussetzung (3) umzuformen.

### 3. Die allgemeine Streuformel

Wir betrachten ein kolloides System vom Volumen  $V$ , bestehend aus einer dispersen Phase (Volumanteil  $w$ ) und einem Dispersionsmittel (Volumanteil  $w = 1 - w$ ). Die Benennung der beiden Phasen ist an sich für das Folgende gleichgültig, soll aber der Anschaulichkeit halber beibehalten werden. Die Elektronendichte  $\rho$  sei in üblicher Weise als die Zahl der Elektronen in der Volumeneinheit einer Phase definiert:

$$\rho = N_L \frac{dZ}{M}, \quad [6]$$

worin  $N_L$  die Lohschmidtsche Zahl,  $d$  die Dichte,  $Z$  die Zahl der Elektronen im Molekül (Summe der Ordnungszahlen der Atome) und  $M$  das Molekulargewicht bedeutet. Um die Ableitung der Streuformel nicht unnötig zu komplizieren, wollen wir nun vorwegnehmen, daß die Streuung nur von der Elektronendichtendifferenz der beiden Phasen (u. zw. unabhängig vom Vorzeichen) abhängt. M. a. W. wir subtrahieren die Elektronendichte des Dispersionsmittels, so daß die disperse Phase von der Elektronendichte  $\rho = \rho_1 - \rho_2$ , umgeben von der Elektronendichte null übrigbleibt. Die Be-

$$i = i_1 \rho^2 \left( w^2 \iint_V dV_1 dV_2 \frac{\sin s x_{12}}{s x_{12}} + w w \iint_V dV_1 dV_2 H(x_{12}) \frac{\sin s x_{12}}{s x_{12}} \right). \quad [9]$$

rechti gung zu diesem Vorgehen wird weiter unten klar werden. In experimenteller Hinsicht kann als erwiesen gelten, daß ein Kontinuum mit gleichförmiger Elektronen-

dichte keine Kleinwinkelstreuung liefert (11), und daß diese dem Quadrat der Elektronendichtendifferenz proportional ist. Eine experimentelle Bestätigung hierfür wurde kürzlich in diesem Institut von H. Janeschitz-Kriegl (12), (13) erbracht.

Durch die bloße Berücksichtigung der Elektronendichtendifferenz erreichen wir, daß wir nur die Abstände zwischen Punkten der Phase 1 zu zählen brauchen. Solche Punkte mögen als „belegt“ bezeichnet werden im Gegensatz zu den „unbelegten“ Punkten der Phase 2. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein willkürlich herausgegriffener Punkt des Systems belegt ist, ist offenbar gleich  $w$ . Die Wahrscheinlichkeit, daß ein zweiter Punkt ebenfalls belegt ist, muß, wenn wir statistische Radialsymmetrie voraussetzen, eine Funktion des Abstandes  $x$  vom ersten belegten Punkt sein, die wir als die Belegungsfunktion  $h(x)$  bezeichnen wollen. Sie gibt die Belegungswahrscheinlichkeit in der Umgebung eines belegten Punktes an. In unmittelbarer Nähe desselben ist es fast gewiß, wieder Punkte derselben Phase zu treffen; die Belegungsfunktion wird daher nahezu den Wert 1 haben. In großer Entfernung hingegen wird die Belegung praktisch nicht mehr vom Bezugspunkt abhängen und  $h(x)$  daher gleich  $w$  werden. Da die Belegungsfunktion nur in einem begrenzten Bereich von  $w$  abweicht, ist es naheliegend, eine neue Funktion  $H(x)$ , die Charakteristik, einzuführen durch die Definition:

$$h(x) = w + w H(x); \quad H(0) = 1, \quad H \rightarrow 0 \text{ für } x \rightarrow \infty. \quad [7]$$

Der Erwartungswert für die Zahl der Abstände zwischen den Elektronen in einem Volumelement  $dV_1$  und denjenigen in einem Volumelement  $dV_2$  beträgt offenbar:  $dV_1 dV_2 w h(x_{12}) \rho^2$ , wenn wir den Abstand zwischen beiden Volumelementen kurz mit  $x_{12}$  bezeichnen. Nach Debye (Formel [5]) ist jedem Abstand  $x$  der Ausdruck  $\sin sx/sx$  zuzuordnen. Wir erhalten so als Variante von [5]:

$$i = i_1 \cdot \rho^2 w \iint_V dV_1 dV_2 h(x_{12}) \frac{\sin s x_{12}}{s x_{12}} \quad [8]$$

oder wenn wir nach [7] die Charakteristik  $H(x)$  einführen:

Das erste Integral in [9] stellt die Streufunktion des Gesamtvolumens als Superpartikel aufgefaßt dar und ist daher nur bei sehr kleinen Winkeln, die experimentell

nicht mehr zugänglich sind, wesentlich von 0 verschieden. Wir verschieben eine nähere Diskussion auf den nächsten Abschnitt und nehmen hier die Vernachlässigbarkeit dieses Terms gleich vorweg. Es bleibt dann als eigentliche Streufunktion der zweite Term, den wir noch etwas umformen können. Die Charakteristik ist praktisch nur in einem Bereich von 0 verschieden, der als sehr klein gegenüber dem Gesamtvolumen  $V$  angesehen werden kann. Daher darf das Doppelintegral in zwei einfache voneinander unabhängige Integrationen zerlegt werden, indem bei festgehaltenem  $dV_1$  das zweite Volumelement relativ dazu immer denselben Bereich durchläuft. Eine Störung tritt nur am Rande von  $V$  ein, wo  $dV_2$  nur einen beschränkten Bereich durchlaufen kann. Von dieser Komplikation kann aber abgesehen werden, wenn das Gesamtvolumen nur genügend groß ist, was praktisch immer der Fall ist. Wir erhalten mit dieser Einschränkung die Endformel:

$$i = i_1 V \bar{\rho}^2 w \int_0^\infty 4 \pi x^2 dx \cdot H(x) \frac{\sin sx}{sx}. \quad [10]$$

Diese Formel wird die Grundlage aller weiteren Untersuchungen bilden, soweit sie allgemeine Eigenschaften der Streukurven betreffen. Bevor wir auf diese näher eingehen, soll noch kurz der vernachlässigte erste Term in [9] diskutiert werden.

#### 4. Die Streuung des Gesamtvolumens

Bei der Ableitung von [8] bzw. [9] wurden zwei Vereinfachungen angewendet, die zwar keinen Einfluß auf die Richtigkeit von (10) haben, aber das sich auf das Gesamtvolumen beziehende Integral wesentlich modifizieren. Erstens ist es bei einer Einzelpartikel natürlich nicht gestattet, einen konstanten Betrag von der Elektronendichte abzuziehen, wie es geschehen ist. An Stelle von  $w\bar{\rho}$  ist daher die mittlere Elektronendichte  $\bar{\rho}$  einzusetzen, womit der erste Term lautet:

$$i_V = i_1 \cdot \bar{\rho}^2 \iint_V dV_1 dV_2 \frac{\sin s x_{12}}{s x_{12}}; \quad \bar{\rho} = w \rho_1 + w \rho_2. \quad [11]$$

Zweitens kann bei der Beugung an einem makroskopischen Objekt, wie es das durchstrahlte Präparatvolumen immer darstellt, die Fraunhofersche Näherung nicht mehr als ausreichend gelten. Man erkennt dies am besten, wenn man die Streuintensität beim Winkel 0 betrachtet. Aus [11] folgt:

$$i_V(0) = i_1 \cdot \bar{\rho}^2 V^2 = I_1 \cdot \bar{N}^2. \quad [12]$$

d. h. die Intensität ist dort gleich dem Quadrat der mittleren Zahl der Elektronen mal der Intensität, die von einem einzelnen Elektron gestreut wird. Nach dieser Rechnung könnte die Streuung ohne weiteres um Größenordnungen intensiver sein als der Primärstrahl, was natürlich keinen Sinn hat. Der Fehler liegt darin, daß die Fraunhofersche Näherung so rechnet, als ob alle Streustrahlen zu einem bestimmten Aufpunkt parallel und daher beim ungebeugten Strahl in derselben Phase wären. Diese Betrachtungsweise ist völlig ausreichend für enge Strahlenbündel, wie sie etwa von einem kolloiden Teilchen ausgehen, nicht aber für den Querschnitt des Primärstrahls selbst, der aus technischen Gründen kaum unter 0,01 mm herabgedrückt werden kann. Hier muß die Fresnelsche Näherung herangezogen werden. Abb. 1 illustriert den

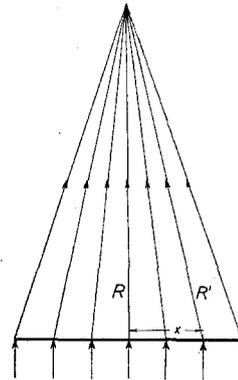


Abb. 1 Strahlengang bei Fresnelscher Beugung an einer Linie

Strahlengang bei der Beugung an einer Linie normal zum Primärstrahl zu einem Aufpunkt in der Entfernung  $R$ . Die Phasendifferenz  $p$  gegenüber dem unabgelenkten zentralen Strahl ergibt sich unmittelbar aus der Skizze:

$$p = \frac{2\pi}{\lambda} (R' - R) = \pi \frac{x^2}{R\lambda}; \quad R' = \sqrt{R^2 + x^2} = R + \frac{x^2}{2R} \dots \quad [13]$$

Die weitere Rechnung kann nun nach [3] erfolgen:

$$a \sim \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot e^{i\pi x^2 / R\lambda} = \sqrt{\frac{\lambda R}{2}} \cdot (1 + i) \quad [14]$$

$$i = a a^* \sim \lambda R.$$

Hierin ist die Linie als unendlich angenommen. Trotzdem wirkt sie nur, als ob sie bei Fraunhoferscher Beugung die Länge  $\sqrt{\lambda R}$  hätte. Bei den üblichen experimentellen Anordnungen liegt diese in der Größenordnung von  $1 \mu$ . Wie man am einfachsten

aus der graphischen Darstellung der Fresnelschen Integrale (z. B. in den Funktionentafeln von Jahnke-Emde (14)) ersieht, ändert sich an den Verhältnissen wenig, wenn man die Begrenzung der Linie berücksichtigt, sofern diese mindestens  $\sqrt{\lambda R}$  lang ist. Für die zweite Dimension normal zum Primärstrahl gilt unabhängig genau dieselbe Rechnung, da die Phase  $p$  in den Koordinaten  $x$  und  $y$  additiv ist:

$$R' = \sqrt{R^2 + x^2 + y^2} = R + \frac{x^2 + y^2}{2R} \dots; \quad [13a]$$

$$p = \frac{\pi}{\lambda k} (x^2 + y^2).$$

Dagegen tritt in der dritten Dimension parallel zum Primärstrahl bei der Fresnelschen Näherung keine Phasendifferenz auf. Dafür ist hier die maximale Streuintensität durch die Zusatzabsorption infolge der Kleinwinkelstreuung und die Mehrfachstreuung begrenzt, Erscheinungen, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll.

Die vorstehenden Ausführungen dürften gezeigt haben, daß die Streuung des gesamten Präparates mit der üblichen Streutheorie nicht erfaßt werden kann. Trotzdem bleibt der schon von Debye (10) angegebene und allgemein anerkannte Befund richtig, daß dieser Streueffekt bei so kleinen Winkeln liegt, daß er praktisch nicht berücksichtigt zu werden braucht. Es gibt aber einen Fall, äußere oder Form-Kleinwinkelstreuung (6) (15) genannt, wo man im obigen Sinne rechnen muß, nämlich dann, wenn durch sehr starke Absorption des Präparates nur eine dünne Randschicht zur Streuung beiträgt. Dieser Fall ist in einer noch nicht veröffentlichten Arbeit des Verfassers gesondert behandelt.

### 5. Allgemeine Eigenschaften der Charakteristik

Aus [10] geht hervor, daß die Streukurve eines kolloiden Systems eindeutig durch die Charakteristik bestimmt ist. Umgekehrt können daher aus der Kleinwinkelstreuung nur solche Eigenschaften des Systems entnommen werden, die ihrerseits implicit in der Charakteristik enthalten sind. Für jede darüber hinausgehende Auswertung braucht man zusätzliche Informationen. In dieser Hinsicht entspricht die Charakteristik der Pattersonfunktion der Kristallstrukturanalyse, obwohl das definitionsmäßige Analogon hierzu eigentlich die Belegungsfunktion darstellt. Aber auch für die Patter-

sonfunktion spielt bekanntlich die Lage des Nullniveaus keine Rolle.

Um den Zusammenhang herzustellen, betrachten wir ein System mit kontinuierlich schwankender Elektronendichte  $\rho$  in statistisch radial-symmetrischer Verteilung. Die dazugehörige Pattersonfunktion hat für den Abstand 0 den Wert  $\bar{\rho}^2$  und für so große Abstände, daß die Elektronendichten an den beiden Endpunkten voneinander unabhängig sind, den Wert  $\bar{\rho}^2$ . Die Charakteristik des Systems erhalten wir durch Subtraktion dieses konstanten Endwertes. Führen wir nun die Rechnung für unser kolloides System mit den beiden Phasen ( $w, \rho_1$  bzw.  $w, \rho_2$ ) und der Elektronendichtedifferenz  $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$  (früher und im folgenden einfach als  $\rho$  bezeichnet) durch, dann ergibt sich:

$$\bar{\rho}^2 = w(\rho_2 + \Delta\rho)^2 + w\rho_2^2; \quad \bar{\rho} = \rho_2 + w\Delta\rho; \quad [15]$$

$$\bar{\rho}^2 - \bar{\rho}^2 = w w (\Delta\rho)^2;$$

d. h. die Funktion  $w w \rho^2 H(x)$  in [10] ist identisch mit der auf den Endwert 0 gekürzten Pattersonfunktion des Systems.

Wir wollen nun einige allgemeine Eigenschaften der Charakteristik näher besprechen:

#### a) Das Reziprozitätsgesetz

Das Babinetsche Theorem der Optik besagt bekanntlich, daß zwei komplementäre Schirme, d. h. solche, bei denen die lichtdurchlässigen und undurchlässigen Teile vertauscht sind, dasselbe Beugungsbild geben. Vorausgesetzt ist, daß die Schirme praktisch als unendlich ausgedehnt angesehen werden können. Die Gültigkeit dieses Theorems auch für die Beugung von Röntgenstrahlen kann unbedenklich vorausgesetzt werden. So hat z. B. O. Kratky (6) die Kleinwinkelstreuung der Zellulose auf dieser Grundlage diskutiert. Der Vollständigkeit halber soll aber ein Beweis für das Babinetsche Theorem (Reziprozitätsgesetz) mit Hinblick auf die Kleinwinkelstreuung gebracht werden. Als reziprokes oder komplementäres System ist dabei sinngemäß jenes zu verstehen, in dem die Elektronendichten der beiden Phasen vertauscht sind.

Die Belegungsfunktion des komplementären Systems sei  $g(x)$ , d. h. in der alten Bezeichnungsweise die Wahrscheinlichkeit, daß ein Punkt unbelegt ist, wenn ein anderer Punkt in der Entfernung  $x$  als unbelegt festgestellt ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß von zwei Punkten im Abstand  $x$  der eine unbelegt und der andere belegt ist, beträgt demnach  $w[1 - g(x)]$ . Sie muß gleich sein dem analogen Ausdruck  $w[1 - h(x)]$ , der die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß der eine Punkt belegt und der andere unbelegt ist.

$w [1-g(x)] = w [1-h(x)] = w [1-w-w H(x)]$ ,  
woraus folgt:

$$g(x) = w + w H(x). \quad [16]$$

Damit ist das Reziprozitätsgesetz für kolloide Systeme in unserem Sinne eigentlich schon bewiesen. Denn ein Vergleich von [16] mit [7] zeigt, daß  $H(x)$  gleichzeitig die Charakteristik des komplementären Systems ist, weshalb dieses dieselbe Streukurve liefern muß.

Aus diesen beiden Beziehungen folgt unmittelbar eine Einschränkung der Größe von  $H$ , wenn wir bedenken, daß die Belegungsfunktionen  $g$  und  $h$  zufolge ihrer Definition als Wahrscheinlichkeiten nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen können:

$$1 \gg H(x) \gg \begin{cases} -\frac{w}{w} \\ -\frac{w}{w} \end{cases} \quad \text{für} \quad \begin{cases} w \ll w \\ w \ll w \end{cases}. \quad [17]$$

Durch die Formeln [17] ist die Charakteristik nach negativen Werten hin einer Begrenzung unterworfen, die von der Packungsdichte abhängt. Der größte mögliche negative Wert ist  $-1$  für  $w = w = 1/2$ . Bei sehr verdünnten oder sehr dichtgepackten Systemen, was eigentlich dasselbe ist, kann die Charakteristik nur schwach negativ werden. Die obere Grenze 1 gilt dagegen immer, u. zw. wird sie an der Stelle  $x=0$  erreicht.

#### b) Das Charakteristikvolumen und der Zusammenhang mit den statistischen Schwankungen der Packungsdichte

Eine wichtige Größe ist das Volumintegral über die Charakteristik, das wir infolge der Radialsymmetrie als Einfachintegral schreiben können:

Charakteristikvolumen:

$$v_c \equiv \int_0^\infty 4 \pi x^2 H(x) dx. \quad [18]$$

Bei verdünnten homodispersen Systemen ist es identisch mit dem Teilchenvolumen; im allgemeinen Falle läßt sich keine so anschauliche Interpretation geben, die Bedeutung für die Streukurve bleibt aber dieselbe.

Die Größe von  $v_c$  steht in einer direkten Beziehung zu den statistischen Dichteschwankungen innerhalb des Systems. Da die Verteilung der kolloiden Phase nicht streng geometrisch wie die Anordnung der Gitterbausteine in einem Idealkristall, sondern nur durch ein statistisches Gesetz festgelegt werden kann, muß man bei einem endlichen Volumen  $V$  erwarten, daß nicht der

exakte Mittelwert  $w$  der Packungsdichte, sondern ein etwas abweichender  $w' = w + \delta w$  realisiert wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß zwei willkürlich herausgegriffene Punkte aus  $V$  gleichzeitig belegt gefunden werden, ist dann im Spezialfall  $w'^2$  und allgemein, wenn die wahre Packungsdichte  $w'$  nicht festgestellt ist, gleich  $\overline{w'^2}$ . Diese Wahrscheinlichkeit läßt sich aber auch durch den Mittelwert der Belegungsfunktion  $h(x)$  über alle  $x$  darstellen, wie aus deren Definition hervorgeht. Wir gelangen so zur folgenden Gleichung:

$$\overline{w'^2} = w^2 + \overline{(\delta w)^2} = \overline{w h(x)} = w [w + w \overline{H(x)}] = w^2 + w w \frac{v_c}{V} \\ w w v_c = V \overline{(\delta w)^2}. \quad [19]$$

Nach einer einfachen Gesetzmäßigkeit der Statistik nimmt mit wachsendem Volumen die quadratische Schwankung umgekehrt proportional  $V$  ab, so daß die rechte Seite von [19] für genügend großes  $V$  tatsächlich eine Konstante darstellt.

Formel [19] verliert ihre Gültigkeit, sobald das Systemvolumen mindestens in einer Dimension klein, d. h. mit der Ausdehnung von  $H$  vergleichbar ist. Dann ist bei der Mittelwertbildung über  $H$  die a-priori-Häufigkeit der Abstände  $x$  zu berücksichtigen, die selbst wieder durch  $H_V$ , die zu  $V$  gehörige Charakteristik, gegeben ist. Unter sinngemäßer Erweiterung von [19] erhalten wir so die allgemein gültige Formel:

$$w w \int_0^\infty 4 \pi x^2 dx \cdot H(x) H_V(x) = V \overline{(\delta w)^2}. \quad [20]$$

Speziell für die Dichteschwankung auf einer sehr großen ebenen Fläche  $F$  bzw. einer sehr langen geraden Linie  $L$  gilt:

$$w w f_c = F \overline{(\delta w)^2}; \quad f_c \equiv \int_0^\infty 2 \pi x dx \cdot H(x) \quad [19a]$$

$$w w l_c = L \overline{(\delta w)^2}; \quad l_c \equiv \int_0^\infty 2 dx \cdot H(x). \quad [19b]$$

Die charakteristischen Konstanten  $v_c$ ,  $f_c$  und  $l_c$  werden später noch von Interesse sein, weil sie in einem nahen Zusammenhang mit der Streukurve stehen.

Aus [19] geht hervor, daß  $v_c$  (ebenso wie  $f_c$  und  $l_c$ ) eine wesentlich positive Größe ist. Diese Feststellung ist wichtig, weil  $v_c$  cet. par. der Streuintensität beim Winkel 0 proportional ist, wie Formel [10] lehrt. Insbesondere müssen wir ein Verschwinden der Streuung bei kleinsten Winkeln dann erwarten, wenn das streuende System eine regelmäßige Struktur besitzt. Tatsächlich geben homogene Kristalle und Flüssigkeiten keine merkliche Intensität bei kleinen Winkeln im Gegensatz zu den Gasen, bei denen die Streuintensität gegen den Primärstrahl zu ansteigt.

c) Zusammenhang zwischen innerer Oberfläche und Charakteristik

Bei vielen Kolloiden, vornehmlich Adsorptionsmitteln, Katalysatoren u. dgl., ist die Kenntnis der inneren Oberfläche von größtem Interesse. Es wäre daher wünschenswert, die Kleinwinkelstreuung in dieser Richtung auswerten zu können. Wir werden auf dieses Problem noch zurückkommen. Vorläufig soll nur seine prinzipielle Lösbarkeit bewiesen werden, indem wir zeigen, wie die innere Oberfläche eindeutig aus der Charakteristik entnommen werden kann.

Wir wollen zu diesem Zweck die Belegungsfunktion  $h(x)$  etwas näher diskutieren. Die Zahl der belegten Punkte im System kann gemessen werden durch das Volumen  $V_1 = Vw$ , das von der ersten Phase eingenommen wird. Denken wir uns um jeden dieser Punkte eine Kugel vom Radius  $x$  geschlagen, dann mißt das Produkt  $V_1 \cdot 4\pi x^2$  die Zahl der möglichen Abstände  $x$ . Für  $h(x)$  sind davon aber nur diejenigen als günstige Fälle anzusehen, die auf der Kugelkalotte innerhalb  $V_1$  enden. Der Quotient der günstigen durch die möglichen Fälle ist die gesuchte Belegungsfunktion  $h$ . Es ist klar, daß nur diejenigen Kugeln ungünstige Fälle enthalten können, deren Mittelpunkte in einem Abstand  $t < x$  von der Phasengrenzfläche liegen. Wenn der Abstand  $x$  genügend klein gewählt ist, kann diese in dem in Betracht kommenden Stück als Ebene angesehen werden. Die durch die Grenzfläche abgeschnittene Kalotte ist dann nach elementarer Geometrie gleich  $2\pi x(x-t)$  und die Zahl der ungünstigen Fälle ergibt sich durch einfache Integration:

$$0 \cdot 2\pi x \int_0^x dt(x-t) = 0\pi x^3,$$

woraus wir nach dem oben Gesagten sofort die Belegungsfunktion für kleines  $x$  erhalten:

$$h(x) = 1 - \frac{0\pi x^3}{V_1 4\pi x^2} \dots = 1 - \frac{0}{4V_1} x \dots$$

$$\left(\frac{dh}{dx}\right)_0 = -\frac{0}{4V_1} = -\frac{0}{4V} \cdot \frac{1}{w}; \quad \left(\frac{dH}{dx}\right)_0 = -\frac{0}{4V} \cdot \frac{1}{wv} \quad [21]$$

Damit ist ein überraschend einfacher Zusammenhang zwischen der inneren Oberfläche  $0$  und der Anfangsneigung der Charakteristik gewonnen. Als Beispiel sei die Charakteristik eines verdünnten Systems von Kugeln vom Durchmesser  $D$  angeführt (5) (loc. cit. wurde in abweichender Be-

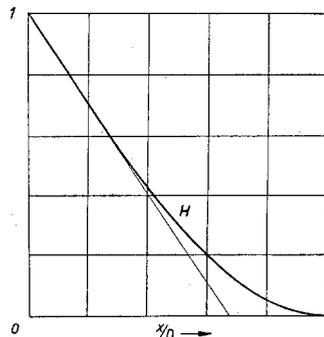


Abb. 2 Charakteristik  $H$  der Kugel und Anfangstangente

nennung die Abstandsfunktion  $\sim x^3 H$  angegeben):

$$H(x) = 1 - \frac{3}{2}\left(\frac{x}{D}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{x}{D}\right)^3, \quad x < D; \quad H(x) = 0, \quad x > D. \quad [22]$$

Abb. 2 zeigt deutlich, wie weitgehend der annähernd lineare Teil realisiert ist. Das mag überraschend erscheinen, wenn man bedenkt, daß sich die Kugelstreucurve nach Guinier (2) in sehr guter Näherung durch eine Gausssche Glockenkurve darstellen läßt, deren Charakteristik ja wieder eine Gausssche Glockenkurve ist (also  $(dH/dx)_0 = 0$ ). Aus diesem Beispiel kann man ersehen, welche Anforderungen man an die Genauigkeit einer experimentellen Streukurve stellen müßte, wenn man Feinheiten der Charakteristik daraus entnehmen wollte. Es ist daher klar, daß Formel [21] praktisch nicht zu einer Bestimmung der inneren Oberfläche verwendet werden kann. Sie wird aber — abgesehen von dem prinzipiellen Interesse, das sie vielleicht beanspruchen kann — die Grundlage zu einer im Kapitel III zu besprechenden Näherungsmethode bilden.

Eine sehr allgemeine Folgerung kann noch aus [21] gezogen werden. Denken wir uns das kolloide System aus individuellen Teilchen von beliebiger Größe und Gestalt bestehend; dann ist die spezifische Oberfläche  $0/V_1$  jedenfalls unabhängig von der Packungsdichte  $w$ . Daraus folgt, daß auch der innerste Teil der Belegungsfunktion von  $w$  unabhängig ist. Die Charakteristik aber, deren Neigung umgekehrt proportional  $w$  ist, wird mit zunehmender Packungsdichte *cet. par.* immer steiler, d. h. die Streukurve muß sich ändern. Es ist somit prinzipiell unmöglich, daß ein dichtgepacktes System dieselbe Streukurve liefert wie ein verdünntes, bestehend aus denselben Teilchen. Diese Feststellung ist wichtig, weil vielfach, vor allem von R. Hosemann (7), (16)

die Ansicht vertreten wird, daß in vielen Fällen (besonders bei genügender Polydispersität) dichte Systeme röntgenographisch einfach wie verdünnte ausgewertet werden können (17). Natürlich darf die obige Feststellung nur als ein erster Hinweis zu dieser Streitfrage betrachtet werden, weil es erst einer näheren Untersuchung bedarf, ob der sicher vorhandene Einfluß der Packungsdichte auf die Streukurve praktisch wirklich ins Gewicht fällt.

## 6. Allgemeine Eigenschaften der Streukurve

Die Grundlage für jede allgemeine Diskussion der Streukurven wird Formel [10] bilden. Wir wollen sie nur etwas umformen, indem wir eine Trennung in einen intensitätsbestimmenden Faktor, die Streukraft  $S$  und die eigentliche Streufunktion  $\varphi$  vornehmen:

$$i = J \cdot S \cdot \varphi(s); \quad s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta = \frac{4\pi}{\lambda} \vartheta \quad [23]$$

$$S = \frac{T}{R^2} V \varrho^2 w w; \quad \varphi = \int_0^\infty 4\pi x^2 dx \cdot H(x) \frac{\sin s x}{s x}$$

Wenn nur die relative Winkelabhängigkeit der Streukurve interessiert, ist es oft zweckmäßig, eine normierte Streufunktion einzuführen, die beim Wert 1 beginnt:

$$\varphi(s) \equiv v_c \Phi(s); \quad \varphi(0) = v_c; \quad \Phi(0) = 1. \quad [24]$$

In [23] ist das durchstrahlte Volumen  $V$  als klein in jeder Richtung vorausgesetzt. Unter der Primärintensität ist dann die Intensität des homogen gedachten Primärstrahls nach dem Präparat zu verstehen, weil durch die Absorption die Streustrahlung ebenso stark geschwächt wird. Bei dichteren, stark streuenden Präparaten tritt eine Komplikation dadurch auf, daß der Primärstrahl durch die Abgabe der Kleinwinkelstreuung zusätzlich geschwächt wird. Darauf beruht eine Methode zur Bestimmung der integralen gestreuten Energie nach Warren (18). Ein endlicher Querschnitt des Primärstrahls bewirkt eine „Verschmierung“ des Kleinwinkelstreuung-Diagramms, d. h. die an einem Punkt gemessene Streuintensität setzt sich aus Beiträgen zusammen, die unter verschiedenen Winkeln abgelenkt wurden. Eine Intensitätsformel unter Berücksichtigung dieses Umstandes wurde a. a. O. (19) gegeben.

Bei Kleinwinkeluntersuchungen arbeitet man meist aus Intensitätsgründen mit einem spaltförmig ausgeblendeten Primärstrahl\*), der eine sogenannte Spaltverschmierung (3) verursacht. Nun existiert zwar ein graphisches Verfahren von Du Mond (21) sowie

\*) Die experimentelle Aufnahmetechnik wird in dieser Arbeit nicht näher behandelt. Eine übersichtliche Zusammenstellung der wichtigsten Kleinwinkelkameras findet sich bei R. H o s e m a n n (20).

von Bouzitat und Germain (angegeben von Guinier und Fournet (22)), um die gemessene Intensitätskurve zu entschmieren\*\*), d. h. auf diejenige zurückzuführen, die durch einen punktförmig ausgeblendeten Primärstrahl entstanden wäre; aber die Durchführung ist umständlich und nicht mit sehr großer Genauigkeit verbunden. Wir werden daher, soweit möglich, auch die Varianten der Formeln für spaltverschmierte Kurven angeben (diese werden durch Überdachung gekennzeichnet).

Ferner soll der Streuwinkel  $2\vartheta$  zwecks besserer Übersichtlichkeit bei der praktischen Auswertung durch den Abstand  $z$  vom Primärstrahl (bei photographischer Registrierung der Kleinwinkelstreuung der Abstand auf dem Film) ausgedrückt werden:  $2\vartheta = z/R$ ;  $s = 2\pi z/\lambda R$ . In dieser Schreibweise erhalten (3) wir für die spaltverschmierte Intensitätskurve  $\hat{i}(z)$ :

$$\hat{i}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} i(\sqrt{z^2 + y^2}) dy = J \cdot \hat{S} \hat{\varphi}(s) \quad [25]$$

$$\hat{\varphi}(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot \varphi(\sqrt{s^2 + t^2}); \quad \hat{S} = \frac{T \cdot \lambda}{R \cdot 2\pi} D B \varrho^2 w w.$$

Die Streukraft  $\hat{S}$  ist hierin für die Längeneinheit des Primärstrahls am Film definiert, d. h. es ist an Stelle von  $V$  (vgl. (23)) das Produkt aus Präparatdicke  $D$  und integraler Breite  $B$  des Primärstrahls am Film einzusetzen, wobei  $J$  die maximale Primärintensität am Film bedeutet.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen können wir uns der Diskussion einiger allgemeiner Eigenschaften der Streukurve zuwenden:

### a) Die charakteristischen Konstanten der Streukurve

Zwischen der Charakteristik und der Streukurve besteht eine Reziprozität derart, daß die Funktionen  $xH$  und  $s\varphi$  durch ein Fourierintegral verknüpft sind:

$$s\varphi(s) = 4\pi \int_0^\infty x H(x) \sin s x \cdot dx. \quad [23a]$$

Die Umkehrung des Fourierintegrals liefert:

$$x H(x) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty s \varphi(s) \sin s x \cdot ds \quad [26]$$

bzw. in Analogie zu [23]:

$$H(x) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty s^2 \varphi(s) \frac{\sin s x}{s x} \cdot ds. \quad [26a]$$

\*\*) Das Verfahren gilt nur für einen unendlich langen Primärstrahl homogener Intensität. Die Erweiterung auf den allgemeinen Fall ist loc. cit. (19) durchgeführt worden.

Diese Formel gibt die Möglichkeit, die Charakteristik aus der Streukurve zu gewinnen, u. zw. in genau derselben Weise wie umgekehrt die Streukurve aus der Charakteristik. Diese Reziprozität zwischen beiden Kurven wird sich von Wert für die weitere Diskussion erweisen.

Eine Folgerung aus [23] ist schon erwähnt worden, nämlich der Wert von  $\varphi$  an der Stelle  $s=0$ :

$$\varphi(0) = v_c = \int_0^\infty 4\pi x^2 H(x) dx. \quad [24] [18]$$

Die dazu reziproke Formel erhalten wir durch Nullsetzen von  $x$  in [26a], wenn wir berücksichtigen, daß definitionsgemäß  $H(0)=1$ :

$$\int_0^\infty s^2 \varphi(s) ds = 2\pi^2. \quad [27]$$

Durch [27] ist eine Invariante jeder Streukurve definiert. Im Anhang 1 ist die Richtigkeit von [27] an einigen Beispielen verifiziert. Man erkennt, daß die Invariante umgekehrt eine Kontrolle für die Korrektheit einer berechneten Streukurve darstellt. Eine zweite Anwendungsmöglichkeit besteht darin, daß sie eine Bestimmung der Streukraft aus der experimentell vermessenen Intensitätskurve und damit des richtigen Intensitätsverhältnisses zwischen Streuung und Primärintensität gestattet. Diese Beziehung folgt aus der Vereinigung von [23] und [27]:

$$\int_0^\infty i(z) z^2 dz = J \cdot S \cdot \frac{(\lambda R)^3}{4\pi}. \quad [28]$$

Für die spaltverschmierten Kurven erhalten wir (Anh. 2):

$$\int_0^\infty \hat{\varphi}(s) s ds = 4\pi^2; \quad \int_0^\infty \hat{i}(z) z dz = J \hat{S} (\lambda R)^2. \quad [29]$$

Die durch die Formeln [27, 28, 29] beschriebene Invariante hat auch dann Geltung, wenn das System nicht aus zwei Phasen konstanter Elektronendichte besteht, sondern diese beliebig — stetig oder unstetig — schwankt; nur ist in diesem Fall in der Streukraft statt  $\rho^2 w w$  der allgemeinere Ausdruck  $(\Delta\rho)^2$  nach [15] einzusetzen. Die Bedeutung der Invariante tritt aber am klarsten hervor in den kolloiden Systemen, die unserer Voraussetzung gemäß gebaut sind. Wenn wir z. B. eine beliebig konzentrierte Lösung von kolloiden Teilchen haben und diese irgendwelche Veränderungen erleiden, sei es durch Deformation, Aggregation oder Aufspaltung, dann ändert sich die Kleinwinkelstreuung nach Intensitätsverlauf und Absolutintensität, aber die durch die obigen Formeln ausgedrückte Invari-

ante bleibt erhalten. Man muß natürlich beachten, daß ihrer Erkennung experimentelle Grenzen gesetzt sind. Wenn die Teilchen zu groß werden, dann rückt die Kleinwinkelstreuung zu unmeßbar kleinen Winkeln. Werden sie zu klein, dann sinkt die Intensität der Kleinwinkelstreuung unter die Grenze der Beobachtbarkeit. Außerdem ist dann die Bedingung nicht mehr erfüllt, daß die Streukurve bereits im Kleinwinkelgebiet praktisch auf null absinkt, was deswegen gefordert werden muß, weil wir bei der Integration die obere Grenze unendlich gesetzt haben. Daher können die vorstehenden Betrachtungen auch nicht auf molekular-disperse Systeme (Gase, Flüssigkeiten und Lösungen) angewendet werden.

Eine weitere charakteristische Größe ist der Grenzwert der spaltverschmierten Intensitätskurve beim Winkel 0. Er ist nach [25] identisch mit der Fläche unter der unverschmierten Kurve, woraus sofort seine Bedeutung folgt:

$$\begin{aligned} i(0) &= J \hat{S} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(s) ds = J \hat{S} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \int_0^\infty 4\pi x^2 H(x) \frac{\sin sx}{sx} dx \\ &= J \hat{S} \pi \int_0^\infty 4\pi x H(x) dx \end{aligned}$$

und weiter nach [19a]:

$$i(0) = J \hat{S} \cdot 2\pi f_c. \quad [30]$$

Bei punktförmig ausgeblendetem Primärstrahl ist entsprechend die Fläche unter der Intensitätskurve zu verwenden:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} i(z) dz = J S \frac{\lambda R}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(s) ds = J S \cdot \lambda R \cdot f_c. \quad [31]$$

Zu [31] können wir im Sinne der eingangs erwähnten Reziprozität sofort unter Benützung von [26a] eine duale Formel gewinnen, welche die Fläche unter der Charakteristik  $l_c$  (vgl. [19b]) mit der integralen Intensität (oder besser Energie)  $E$  der Kleinwinkelstreuung verknüpft:

$$\begin{aligned} l_c &= \int_{-\infty}^{+\infty} H(x) dx \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_0^\infty s^2 \varphi(s) \frac{\sin sx}{sx} ds = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty s \varphi(s) ds; \\ E &= \int_0^\infty 2\pi z \cdot i(z) dz = J \cdot S \frac{(\lambda R)^2}{2\pi} \int_0^\infty s \varphi(s) ds; \\ E &= J \cdot S (\lambda R)^2 l_c. \end{aligned} \quad [32]$$

Bei einem spaltverschmierten Kleinwinkelstreuungs-Diagramm ist die integrale Energie  $E$  pro Längeneinheit des Primärstrahls einfach durch das Linienintegral über die Intensitätskurve gegeben:

$$\hat{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \cdot i(z) = J \hat{S}(\lambda R) 2 \pi l_c. \quad [33]$$

Die Bestimmung der integralen Streuenergie erfolgt am besten durch graphische Integration der Intensitätskurve. Eine andere direkte Methode von Warren (18) erfordert ein Zweikristallspektrometer mit Zählrohranlage. Abgesehen von diesem apparativen Aufwand ist sie nur für sehr stark streuende Präparate anwendbar. Dafür erfordert die graphische Integration die Kenntnis der ganzen Streukurve, wobei allerdings der experimentell schwer erfassbare innerste Winkelbereich nur wenig ins Gewicht fällt. Genau genommen müßte man über den Raumwinkel integrieren, während in dieser Arbeit immer die Variablen  $z$  bzw.  $s$  verwendet sind. Der Fehler ist bei der Kleinwinkelstreuung vernachlässigbar; im Falle der integralen Intensität fällt er sogar streng weg infolge der Identität:

$$s ds \sim 2 \sin \vartheta \cdot d(2 \sin \vartheta) \equiv \sin 2 \vartheta \cdot d(2 \vartheta).$$

Die vorstehenden Ableitungen haben gezeigt, daß man aus der Streukurve die charakteristischen Konstanten hypothesenfrei, d. h. ohne sonstige Kenntnis des streuenden Systems erhalten kann. Wir stellen nun die betreffenden Formeln nochmals zusammen: Invariante:

$$\left. \begin{aligned} Q &= \int_0^{\infty} i(z) z^2 dz = JS \frac{(\lambda R)^3}{4 \pi}; \\ \hat{Q} &= \int_0^{\infty} i(z) z dz = J \hat{S}(\lambda R)^2; \\ v_c &= \varphi(0) = i(0)/JS; \\ f_c &= \frac{1}{JS \lambda R} \int_{-\infty}^{+\infty} i(z) dz = \frac{1}{J \hat{S} \cdot 2 \pi} i(0); \\ l_c &= \frac{1}{JS(\lambda R)^2} E' = \frac{1}{J \hat{S}(\lambda R) 2 \pi} \hat{E}. \end{aligned} \right\} [34a]$$

Alle diese Formeln enthalten die Intensität des Primärstrahls und die Streukraft. Diese Größen, deren experimentelle Bestimmung meist mit Schwierigkeiten verbunden ist, können aber durch die Verwendung der Invarianten  $Q$  bzw.  $\hat{Q}$  eliminiert werden, so daß man auf die Messung der Primärintensität, der Elektronendichtendifferenz und der Packungsdichte verzichten kann.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Quotienten der charakteristischen Konstanten zu bilden. Wir wollen dies nur für  $f_c/l_c$  durchführen, da das Ergebnis anschaulich interpretiert werden kann. Der Quotient ist entsprechend der Definition [19a, b] nach der Guldin'schen Regel einfach gleich  $x_s$ , wenn wir mit  $x_s$  die Schwerpunktslage der Charakteristik bezeichnen. Genau dual dazu enthält der Quotient auf der rechten Seite die Schwerpunktslage der Streukurve  $z_s$ . Für die spaltverschmierte Kurve ergibt

sich entsprechend  $E/i(0) = \hat{b}$ , die integrale Breite. Damit lauten die Formeln:

$$(\pi x_s) (\pi z_s) = \lambda R; \quad (\pi x_s) \hat{b} = \lambda R. \quad [35]$$

Die Beziehung der Form:  $x_1 z_1 = \lambda R$  bedeutet allgemein, daß  $z_1$  diejenige Abbeugung bezeichnet, die der Länge  $x_1$  nach dem Bragg'schen Gesetz zugeordnet ist. Damit gewinnen die Formeln [35] eine unmittelbar anschauliche Bedeutung. Die Größen  $x_s$ ,  $z_s$ ,  $\hat{b}$  sind in der schematischen Abb. 3 zu ersehen.

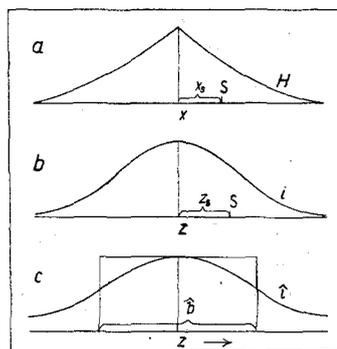


Abb. 3 Schematische Darstellung von  
a) Charakteristik mit Schwerpunkt S  
b) Streukurve mit Schwerpunkt S  
c) Spaltverschmierte Streukurve mit integraler Breite  $\hat{b}$

Zum Abschluß dieser Betrachtungen ist es vielleicht von Interesse, die Verhältnisse im Weitwinkelgebiet zum Vergleich heranzuziehen. Nach Compton und Allison (23) ist die integrale gestreute Energie eines beliebigen Stoffes, oder der Mittelwert über einen hinreichend großen Winkel- oder Wellenlängenbereich, einfach gleich der Summe der von den einzelnen Elektronen gestreuten Energie und daher unabhängig von der Struktur des Stoffes. Dieser Satz wurde schon von Barkla (23) zu einer ersten Bestimmung der Elektronenzahl von Atomen verwendet und kann nach den Untersuchungen von Coven, Jauncey, Pennel (23) u. a. in guter Näherung als experimentell gesichert gelten. Im Gegensatz dazu hängt die integrale Energie der Kleinwinkelstreuung kolloider Systeme nach [32] von der Struktur ( $l_c$ ), der Wellenlänge und dem Quadrat der Elektronendichten differenz bzw. allgemeiner von der mittleren quadratischen Schwankung der Elektronendichte  $(\Delta \rho)^2$  ab. Es besteht daher ein scheinbarer Widerspruch zwischen den Befunden im Weitwinkel- und im Kleinwinkelgebiet, der aus dem Quotienten der beiden Formeln deutlich ersichtlich ist: ( $E_s$  Elektronenstreuung nach Compton):

$$E/E_s = (\Delta \rho)^2 \lambda^2 l_c / (8 \pi/3) \bar{\rho}. \quad [36]$$

Die integrale Energie der Kleinwinkelstreuung kann darnach ohne weiteres den für die Substanz zu erwartenden Wert  $E_s$  um ein Vielfaches übersteigen. Aus alledem ist klar, daß die Kleinwinkelstreuung einen zusätzlichen Effekt darstellt, der keineswegs in der durch den Streuabsorptions-

koeffizienten erfaßt und an die Substanz selbst gebundenen Streuung enthalten ist. Alle von Compton und Allison (23) zitierten Experimente wurden an homogenen Stoffen und unter Ausschluß des Kleinwinkelgebietes durchgeführt. Umgekehrt folgt daraus, daß unsere Formeln nur für die wirkliche Kleinwinkelstreuung gelten. Es ist daher vom Standpunkt der Theorie aus durchaus korrekt — wenn auch nicht ganz exakt durchführbar —, wenn bei der Auswertung von Kleinwinkelstreuungs-Diagrammen der „Untergrund“ abgezogen wird, so daß die Streukurve bereits bei kleinen Winkeln praktisch gegen null strebt.

### b) Verlauf der Streukurve bei kleinen Winkeln

A. Guinier konnte in seiner grundlegenden Untersuchung (2) zeigen, daß die Streukurve verdünnter Systeme sich in guter Näherung durch eine Gaußsche Glockenkurve darstellen läßt. Die Übereinstimmung ist erfahrungsgemäß sehr gut, wenn ziemlich einheitliche globulare Teilchen vorliegen, wird aber immer unbefriedigender, je mehr diese von der Kugelgestalt abweichen und je größer die Polydispersität der Lösung ist. Die Guiniersche Näherung lautet:

$$\varphi(s) = v_c \cdot e^{-s^2 R^2/3}, \quad [37]$$

worin R den Streumassenradius (rayon de giration) bedeutet, der wie der Trägheitsradius der Mechanik definiert ist und mit Hilfe der Charakteristik auch für beliebige dichte Systeme folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$2 R^2 = \frac{1}{v_c} \int_0^\infty 4 \pi x^4 H(x) dx. \quad [38]$$

Für den Grenzfall unendlich langer Stäbchen (Querschnitt  $q$ ) und unendlich großer Blättchen (Dicke  $d$ ) wurden vom Verfasser (5) andere Näherungsformeln abgeleitet, die infolge der Voraussetzung unendlicher Größe bei kleinsten Winkeln nicht mehr gelten können, was aber ihren Wert im experimentell zugänglichen Winkelbereich nicht beeinträchtigt:

Stäbchen:

$$\varphi(s) = q \cdot \frac{\pi}{s} e^{-s^2 R^2/2} \quad [39]$$

Blättchen:

$$\varphi(s) = d \cdot \frac{2 \pi}{s^2} \left( \frac{\sin sd/2}{sd/2} \right)^2. \quad [40]$$

Hierin bezieht sich R nur auf den Querschnitt des Stäbchens. Die Faktoren  $\pi/s$  und  $2 \pi/s^2$ , die als Lorentzfaktoren angesprochen werden können, berücksichtigen offenbar die unendliche Ausdehnung in einer bzw. zwei Dimensionen. Die Diskussion des Lorentzfaktors sei auf den nächsten Abschnitt verschoben.

Wenn auch die Guiniersche Näherung nur einen Spezialfall — allerdings von größter praktischer Wichtigkeit — darstellt, so beschreibt sie doch das Verhalten der Streukurve bei kleinsten Winkeln richtig durch eine Schmiegungsparabel zweiter Ordnung. Wir erhalten dieses Ergebnis am einfachsten durch Reihenentwicklung von [23] analog dem loc. cit. (5) entwickelten Verfahren:

$$\varphi(s) = v_c \left( 1 - \frac{R^2 s^2}{3} + \dots \right). \quad [41]$$

Damit ist auch der Streumassenradius eine Größe, die hypothesenfrei aus der Streukurve entnommen werden kann, vorausgesetzt, daß diese bis zu genügend kleinen Winkeln gemessen wird. Die Untersuchung des parabolischen Kurventeils kann entweder nach Guinier (2) durch Auftragung von  $\ln i$  gegen  $z^2$  oder einfach von  $i$  gegen  $z^2$  geschehen. In beiden Fällen sollte sich im innersten Teil der Kurve eine Gerade ergeben, aus deren Neigungstangente in einfacher Weise der Streumassenradius R folgt. Es muß aber gesagt werden, daß die anschauliche Bedeutung von R nur bei annähernder Gültigkeit der Guinierschen Näherung vorhanden ist. Bei starkem Hervortreten von interpartikulären Interferenzen kann  $R^2$  sogar negativ werden, d. h. die Streukurve beginnt dann konvex zur Abszisse. In diesem Fall muß die Streukurve mindestens ein Maximum besitzen.

### c) Asymptotisches Verhalten der Streukurve gegen große Winkel; Zusammenhang mit der inneren Oberfläche

Die obige Feststellung, daß der innerste Teil der Streukurve stets im Sinne einer quadratischen Parabel mit horizontaler Tangente verläuft, ist eigentlich überraschend. Da zwischen der Charakteristik und der Streukurve, wie mehrfach erwähnt, eine vollkommene mathematische Reziprozität besteht, könnte man versucht sein, die Ableitung von [41] ganz analog ausgehend von [26a] durchzuführen, woraus folgen müßte, daß auch die Charakteristik sich durch eine gerade Funktion mit horizontaler Anfangstangente darstellen lassen müßte. Das steht aber im Widerspruch zu [21], wonach die Charakteristik eine bestimmte Anfangsneigung abhängig von der inneren Oberfläche besitzt (vgl. Abb. 2). Der Grund für dieses abweichende Verhalten liegt darin, daß eine Reihenentwicklung im Sinne von [41]

nur dann konvergiert, wenn die Funktion im Integranden sich nicht bis ins unendliche erstreckt oder zumindest stärker als jede Potenz abklingt. Für die Charakteristik können wir diese Bedingung immer als erfüllt ansehen. Wäre sie es nicht, dann hätten die obigen Ausführungen über den Streumassenradius keinen Sinn. Die Streukurve hingegen klingt grundsätzlich wie  $s^{-4}$  aus, falls eine innere Oberfläche vorhanden ist. Unter Abklingen wollen wir dabei das erste Glied einer Entwicklung nach negativen Potenzen verstehen, das einen konstanten Koeffizienten hat; denn modulierte Glieder, wie etwa z. B.  $\sin s/s^n$ , liefern ja im Durchschnitt bei großem  $s$  null, und solche Modulationen kommen bei experimentellen Kurven nicht zur Geltung, weil stets Einflüsse vorhanden sind, die eine Verschmierung der Kurve über einen kleinen Bereich bewirken. Es ist daher durchaus berechtigt und entspricht einfach den tatsächlichen Verhältnissen, wenn man der Diskussion „geglättete“ Kurven zugrunde legt.

Wir wollen nun zeigen, daß aus dem Vorhandensein einer inneren Oberfläche ein Auslauf der Streukurve wie  $s^{-4}$  folgt. Behandeln wir zu diesem Zweck einmal die Charakteristik wie eine Streukurve und fragen wir nach dem zugehörigen Streumassenradius. Bei der üblichen Auswertung nach Guinier müssen wir dafür den Wert unendlich erhalten, wenn die Charakteristik mit endlicher Neigung beginnt. Daher muß auch das entsprechende Integral [38]  $\int_0^\infty \varphi s^4 ds$  unendlich werden. Andererseits wurde aber schon gezeigt, daß das Integral  $\int_0^\infty \varphi s^2 ds$  (Invariante [27]) einen bestimmten endlichen Wert hat. Daraus geht hervor, daß die Streukurve wie  $s^{-4}$  oder  $s^{-5}$  abklingen muß. Eine kleine Rechnung (Anhang 3) zeigt, daß nur gerade Potenzen vorkommen können. Das Ergebnis lautet:

$$s \rightarrow \infty; \quad \varphi(s) = \frac{2\pi}{w w} \frac{O}{V} \cdot \frac{1}{s^4} \dots \quad [42]$$

bzw. für die spaltverschmierte Kurve (Anh. 3):

$$s \rightarrow \infty; \quad \hat{\varphi}(s) = \frac{\pi^2}{w w} \frac{O}{V} \cdot \frac{1}{s^3} \dots \quad [43]$$

Die vorstehende Argumentation kann natürlich nicht streng funktionentheoretischen Ansprüchen genügen, da z. B. die Konvergenzfrage nicht näher berührt wurde. Das Ergebnis ist aber vollkommen verlässlich und läßt sich an allen exakt berechneten Streukurven verifizieren, worauf hier nicht

näher eingegangen sei. Es dürfte sich schon deswegen nicht lohnen, weil die Formeln [42] und [43] für eine praktische Auswertung kaum in Frage kommen. Sie haben aber vielleicht ein gewisses prinzipielles Interesse. Jedenfalls haben wir gesehen, daß der innere Teil der Charakteristik den äußeren Verlauf der Streukurve bestimmt und der äußere Teil der Charakteristik (endliche Ausdehnung) sich im inneren Teil der Streukurve bemerkbar macht (horizontale Tangente).

## II. Die Kleinwinkelstreuung mizellarer Systeme

### 1. Problemstellung

Zwei Gründe sprechen dafür, die Untersuchung der Kleinwinkelstreuung dichter kolloider Systeme mit den mizellaren Systemen zu beginnen. Erstens stellen diese einen besonders einfach zu behandelnden und gut untersuchten Spezialfall dar. Zweitens handelt es sich bei den mizellaren Systemen um einen in der Natur bei hochpolymeren Faserstoffen häufig realisierten Typ.

Die tiefste Einsicht in den mizellaren Aufbau von Faserstoffen wurde beim Studium der Zellulose durch O. Kratky, P. H. Hermans u. a. gewonnen. Insbesondere erbrachte eine quantitative Untersuchung des Deformationsvorganges bei wiedergefällter Zellulose (24), sowie der Kleinwinkelstreuung (11, 25) von höher orientierten Fäden den Beweis, daß die Zellulosemizellen, d. h. die übermolekularen kristallinen Einheiten, Blättchengestalt haben. Dieses Erkenntnis zusammen mit der Tatsache, daß die makroskopische Dichte von trockenen Zellulosefäden nur wenig von der der kristallinen Mizellen abweicht (26, 27), führte O. Kratky zu seiner bekannten Strukturvorstellung einer Ordnung in kleinen Bereichen (27). Danach sollen die blättchenförmigen Mizellen flach aneinander liegen wie die Blätter eines Buches, so daß benachbarte Mizellen auch annähernd parallele Lagen haben. Diese Vorstellung wurde durch die Berücksichtigung der Aufspaltung der Mizellenden (Fransenmizelle) (28) noch weiter verfeinert. Neuere Untersuchungen (29) haben es sehr wahrscheinlich gemacht, daß auch die amorphen Zwischenbereiche blättförmig aufgespalten sind (lamellare Scharniere).

Eine ähnliche Struktur wie bei der Zellulose wurde auch bei Faserproteinen nachgewiesen, so am Seidenfibroin (30) und am Keratin (31). Nachdem auch bei Kau-

tschuk durch Mark und Susich (32) (zum erstenmal) Blättchenmizellen gefunden worden sind, dürfen wir wohl annehmen, daß es sich hier um einen in der Natur weitverbreiteten Bautyp handelt.

Für eine strenge mathematische Behandlung werden wir ein idealisiertes Modell verwenden. Die Mizellen ebenso wie die Zwischenräume werden als Blättchen von praktisch unendlicher Ausdehnung, aber endlich, im allgemeinen schwankender Dicke betrachtet. Sie liegen abwechselnd mit den Flächen aneinander, so daß sie ein unendlich ausgedehntes lineares Aggregat (Mizellenpaket) bilden. Diese Aggregate sind im System in allen Orientierungen vorhanden, so daß dieses makroskopisch isotrop ist. Ferner wollen wir zunächst nur statistisch homogene ungekoppelte Systeme in Betracht ziehen. Damit ist gemeint, daß alle Mizellenpakete statistisch gleichwertig sind, d. h. dieselbe Mannigfaltigkeit von Mizellen und Zwischenräumen enthalten, und daß keine Kopplung zwischen benachbarten Bausteinen besteht, also die Wahrscheinlichkeit, z. B. eine dicke Mizelle anzutreffen, von der Größe der benachbarten Mizellen unabhängig ist. Diese Bedingungen sind nicht unbedingt gewährleistet; es liegen bis jetzt aber bei keiner Substanz Anzeichen für das Gegenteil vor.

Weniger plausibel ist die Annahme einer unendlichen Ausdehnung der linearen Aggregate. Wie der Verfasser (33) zeigen konnte, bewirkt eine Begrenzung der Mizellenpakete das Auftreten einer zusätzlichen Streuung bei kleinen Winkeln, die später als Kleinwinkelstreuung (15) bezeichnet wurde. Sie kann gewissermaßen als die Kleinwinkelstreuung des ganzen Pakets aufgefaßt werden, gestattet aber ohne zusätzliche Information keine eindeutige Auswertung hinsichtlich der Paketgröße, wie loc. cit. ausgeführt wurde. Ihre Intensität nimmt mit der Paketgröße rasch ab. Dazu kommt noch, daß bei sehr großen Gebilden die Fraunhofersche Näherung versagt (vgl. I/4). Wenn wir noch bedenken, daß die Abgrenzung eines isolierten Mizellenpaketes an sich auch nur eine Willkür darstellt, die nur beim Vorliegen sehr ausgedehnter Zwischenbereiche einen definierten Sinn hat, dann scheint es vielleicht gerechtfertigt, von dieser schwer zu behandelnden und nicht sehr wesentlichen Komplikation zunächst überhaupt abzusehen. Aus demselben Grund kann sich der Verfasser zum Teil auch nicht den recht weitgehenden Folgerungen an-

schließen, die R. Hosemann (34) aus der strengen mathematischen Behandlung begrenzter eindimensionaler Systeme gezogen hat. Es scheint überhaupt in diesem Fall nicht ratsam, die exakte Behandlung zu weit zu treiben, da gerade bei mizellaren Systemen die tatsächliche Streukurve durch nicht erfassbare Komplikationen (amorphe Bereiche, Hohlräume u. dgl.) verfälscht sein wird.

Die oben eingeführte Definition eines mizellaren Systems führt zu einer Aufspaltung der Streufunktion in zwei Faktoren, von denen der eine die Struktur längs der Paketachse beschreibt (Strukturfaktor und Gitterfaktor), der andere die Ausdehnung der Blättchen berücksichtigt (Lorentzfaktor), ohne daß diese explizit darin enthalten ist. Dieser Lorentzfaktor, der bis jetzt wenig Beachtung gefunden hat, ist typisch für mizellare Systeme und scheint für den charakteristischen steilen Anstieg der Kleinwinkelstreuung der Zellulose verantwortlich zu sein.

Die Berechnung des zweiten Faktors läuft auf ein eindimensionales Streuproblem hinaus. Das ist der Grund, warum die mizellaren Systeme einen besonders einfachen Spezialfall darstellen. Das eindimensionale Problem ist von mehreren Autoren eingehend bearbeitet worden. Die erste Arbeit auf diesem Gebiet stammt wohl von Prins und Zernicke (35); in der Folge haben sich J. J. Hermans (36), R. Hosemann (34), der Verfasser (33) u. a. damit beschäftigt. Vor allem die grundlegende Arbeit von J. J. Hermans hat einen Teil des Problems zu einem vorläufigen Abschluß gebracht. Wir werden auch in dieser Arbeit von seiner allgemeinen Streuformel Gebrauch machen.

Die Kleinwinkelstreuung der Zellulose, das Musterbeispiel eines mizellaren Systems, hat eine gewisse historische Bedeutung für die Entwicklung der Theorie der Kleinwinkelstreuung überhaupt. An diesem Spezialfall wurde von O. Kratky (6) zum erstenmal die Vorstellung des „dichtgepackten“ Systems entwickelt und die Bedeutung der intermizellaren Interferenz in den Vordergrund gestellt im Gegensatz zu R. Hosemann (7), der die Zellulose als verdünntes System betrachtete und demgemäß ihre Kleinwinkelstreuung als reine Partikelstreuung interpretierte. Der Streit dieser beiden gegensätzlichen Auffassungen, der bis heute noch nicht abgeschlossen ist, hat sich in der Folge als sehr fruchtbar erwiesen und zu einer wertvollen Vertiefung der

Theorie geführt. Es ist mit ein Ziel der vorliegenden Arbeit, zu einer Klärung dieser grundsätzlichen Frage beizutragen.

## 2. Die Streuung der Einzelmizelle; der Lorentzfaktor

Wir betrachten ein verdünntes System von Mizellen der angegebenen Art (unendliche Fläche, gleichmäßige Dicke  $d$ ). Dann ist die Streukurve durch Formel [40] in Kapitel I gegeben:

$$\varphi(s) = \frac{2\pi}{s^2} \cdot d \left( \frac{\sin s d/2}{s d/2} \right)^2; \quad s = \frac{4\pi}{\lambda} \vartheta. \quad [1]$$

Diese Formel kann auf verschiedene Weise (5) abgeleitet werden. Wir wollen hier dem Gedankengang von Abschnitt 1/5c folgen. Die spezifische Oberfläche ist offenbar gleich:  $O/V = 2/d$ , woraus nach I(21) folgt:  $h(x) = 1 - x/2d$ . Dieser Ausdruck gilt streng zunächst nur bis  $x = d/2$ , tatsächlich aber bis  $x = d$ , wie eine elementare, hier zu übergehende Rechnung zeigt. Für  $x > d$  wird aus der Abstandskugel vom Radius  $x$  eine Zone  $2\pi x d$  herausgeschnitten, so daß gilt:  $h(x) = d/2x$ . Die gesamte Belegungsfunktion — unter den oben gemachten Voraussetzungen identisch mit der Charakteristik — besteht somit aus zwei stetig ineinander übergehenden Ästen:

$$h(x) = H(x) = \begin{cases} 1 - x/2d & \text{für } \begin{cases} x < d \\ x > d. \end{cases} \end{cases} \quad [2]$$

Die weitere Rechnung nach I [23] führt nun auf Formel [1]. Der Rechengang ist in Anhang 4 zu sehen.

Die Streufunktion zerfällt in zwei Faktoren, den Lorentzfaktor\*)  $2\pi/s^2$  und den Dickenfaktor (Strukturfaktor)  $d [(\sin sd/2)/(sd/2)]^2$ . Letzterer ist identisch mit der Streuung eines unendlich dünnen Stäbchens der Länge  $d$ , das parallel zur Strahlensymmetrale (Spiegelnormale) liegt. Der Lorentzfaktor berücksichtigt offenbar die Flächendehnung der blättchenförmigen Mizellen, wobei eine leichte Verkrümmung keine wesentliche Rolle spielt, wie aus der obigen Ableitung hervorgeht. Der volle Sinn des Lorentzfaktors wird aber aus der folgenden anschaulichen Überlegung klar werden.

Wenn wir sehr große, aber mäßig dicke, regellos im Raum verteilte Lamellen mit parallelem, monochromatischem Röntgenlicht bestrahlen, dann können nur jene Lamellen in einer bestimmten Abbeugungsrichtung eine merkliche Streuintensität erzeugen, deren Projektion auf die Spiegelnormale nicht zu groß ist. Dies ist dann und nur dann der Fall, wenn die Lamellenebene etwa mit der Spiegelebene zusammenfällt oder anders ausgedrückt, wenn die Flächennormale mit der

Spiegelnormale nur einen kleinen Winkel einschließt. Aus der ganzen Mannigfaltigkeit der Lamellenlagen wird bei einem bestimmten Strahlengang also nur ein kleiner Bruchteil herausgegriffen, den wir etwa durch den Raumwinkel desjenigen Kegels um die Spiegelnormale messen können, innerhalb dessen die Normalen aller merklich streuenden Lamellen liegen. Natürlich existiert hier keine scharfe Grenze, aber es genügt für diese nur relative Betrachtung, eine willkürliche Festsetzung zu treffen; z. B. können wir als merklich streuend alle Lamellen bezeichnen, deren Flächen einen Gangunterschied kleiner bis gleich einer Wellenlänge erzeugen. Die effektive Zahl der streuenden Lamellen ist proportional dem Quadrat des Kegelöffnungswinkels, und dieser ist nach den einfachsten Grundsätzen der Beugung umgekehrt proportional der linearen Ausdehnung  $L$  der Lamellenfläche und dem Abbeugungswinkel  $2\vartheta$ , aber proportional der verwendeten Wellenlänge  $\lambda$ , also zusammen pp.  $1/Ls$ . Die Streuintensität ist cet. par. sicher proportional der Lamellenfläche und der effektiven Zahl der streuenden Lamellen, somit insgesamt proportional  $L^2/s^2 L^2 = 1/s^2$ . Das ist aber bis auf einen konstanten Koeffizienten der Lorentzfaktor.

Natürlich gelten diese Überlegungen nicht mehr für so kleine Abbeugungswinkel, daß der Gangunterschied in keiner Lage wesentlich größer als eine Wellenlänge ist. Insbesondere muß der Grenzwert des Lorentzfaktors beim Winkel 0 nach unseren Normierungsbedingungen gleich der Lamellenfläche sein, während er nach [1] unendlich wird. Zur Abschätzung, wie weit unser Faktor in erster Näherung gültig bleibt, können wir z. B. die a. a. O. (5) berechnete exakte Formel für eine unendlich dünne Kreisscheibe vom Durchmesser  $L$  heranziehen:

$$\text{Lorentzfaktor} = \varrho = \frac{2\pi}{s^2} [1 - A_1(sL)];$$

$$A_1(x) = \frac{2}{x} J_1(x) \quad [3]$$

Besselfunktion erster Ordnung;

$$\lim_{s \rightarrow 0} \varrho = \frac{L^2 \pi}{4}$$

Lamellenfläche.

Die reduzierte Besselfunktion  $A_1$  strebt schnell in abklingenden Wellen dem Grenzwert 0 zu (37), wobei in unserem Fall die Annäherung dadurch noch viel besser wird, daß schnellperiodische Modulationen der Streukurve im Experiment immer ausge-

\*) In einer früheren Arbeit (33) als Produkt von Höhenfaktor und Breitenfaktor ausgedrückt.

schmiert werden. Wir können sagen, daß das Korrekturglied  $A_1$  ( $sL$ ) etwa beim Wert  $sL = \pi$ , d. h. beim halben Bragg'schen Winkel des Scheibendurchmessers auf Null abgeklungen ist. Bedenken wir das Auflösungsvermögen ( $\sim 500 \text{ \AA}$ ) einer normalen Kleinwinkelkamera und vergleichen wir mit den Dimensionen von etlichen Hundert bis Tausend  $\text{ \AA}$ , die wir vernünftigerweise erwarten müssen, wenn wir von Lamellen oder Mizellen reden, dann wird klar, daß unser Lorentzfaktor im derzeit experimentell zugänglichen Winkelbereich wohl immer ausreichen wird.

Wir erkennen aber auch, daß es ein Irrtum wäre zu glauben, daß man den Lorentzfaktor bei einem orientierten System in erster Näherung vernachlässigen könnte. Denn es gelingt bei den bekannten mizellaren Faserstoffen nie, eine so gute Orientierung zu erreichen, daß nicht doch noch eine für das Auftreten eines Lorentzfaktors zumindest teilweise genügende Lagenmannigfaltigkeit übrigbleibt. Dazu kommt noch die stets vorhandene Divergenz des Primärstrahls, die in derselben Richtung wirkt. Hätten wir aber doch ein System mit idealer Orientierung und einen vollkommen parallelisierten Primärstrahl, dann würden wir im allgemeinen eine asymmetrische Streukurve mit einem Maximum beim Reflexionswinkel erhalten. Auf keinen Fall könnten wir wie mit einem eindimensionalen System rechnen, wenn die Mizellflächen genügend groß sind. Die Verhältnisse liegen also bei einem orientierten System komplizierter als bei einem unorientierten, und wir werden daher unsere Betrachtungen auf dieses beschränken.

Im folgenden soll also stets vorausgesetzt sein, daß die Streufunktion  $\varphi$  als Produkt des Lorentzfaktors  $\xi$  und der linearen Streufunktion  $\varphi_l$  dargestellt werden kann:

$$\varphi(s) = \xi \cdot \varphi_l(s); \quad \xi = \frac{2\pi}{s^2} \quad [4]$$

Die lineare Streufunktion kann analog I [23] durch eine im Eindimensionalen definierte Charakteristik ausgedrückt werden:

$$\varphi_e(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} H_e(x) \cos sx \cdot dx; \quad \varphi_e(0) = v_e = \int_{-\infty}^{+\infty} H_e(x) dx \quad [5]$$

Diese Formel ist aber zur tatsächlichen Berechnung der Streukurve nicht sehr zweckmäßig und soll nur erwähnt werden, um den Anschluß an die Formeln des vorigen Kapitels zu sichern. Für die weiteren Untersuchungen werden sich einfachere Wege ergeben.

### 3. Das Schichtmodell

Um die Modifikation der Streukurve durch die Anordnung der Mizellen zu illustrieren, betrachten wir zunächst ein möglichst einfaches und ungeordnetes System. Wir mischen Schichten von Mizell- und Zwischenraummaterie, die der Einfachheit halber alle von derselben Dicke  $d$  angenommen seien, völlig willkürlich miteinander. Man kann sich ein solches System etwa folgendermaßen konstruiert denken: man mischt Lose, z. B. schwarze und weiße Kugeln, im Verhältnis  $w:w$  in einer Urne und bestimmt durch Ziehen einer Kugel, ob eine Mizell- oder Zwischenraumschicht aufgelegt werden soll. Eine Mizelle der Dicke  $3d$  würde z. B. dann zustande kommen, wenn nach einer weißen Kugel dreimal schwarz und hierauf wieder weiß gezogen wird. Durch diese Konstruktionsvorschrift erhalten wir ein System, in dem Mizellen und Zwischenräume verschiedener Dicke, die allerdings nur ein Vielfaches von  $d$  sein kann, abwechseln (Abb. 4a). Die Statistik der Mizell- und Zwischenraumdicken ergibt sich nach elementarer Wahrscheinlichkeitsrechnung:

$$A_n = w w^{n-1}; \quad a = d/w; \quad \xi^2 = w;$$

$$B_n = w w^{n-1}; \quad b = d/w; \quad \eta^2 = w.$$

Hierin bedeuten  $A_n$  die Wahrscheinlichkeit einer Mizellendicke  $nd$ ,  $a$  deren Mittelwert und  $\xi^2$  die relative quadratische Schwankung um denselben.  $B_n$ ,  $b$  und  $\eta^2$  sind analog für die Zwischenräume definiert.

Dasselbe System kann aber noch in anderer Weise interpretiert werden, indem wir die einzelnen Mizellschichten als Mizellen auffassen. Das ist möglich, wenn wir Zwischenräume der Größe null zulassen. Wir haben hier ein Beispiel vor uns, wo der Begriff der Mizelle und damit der allgemeinere Begriff der Partikel nicht eindeutig zu fas-

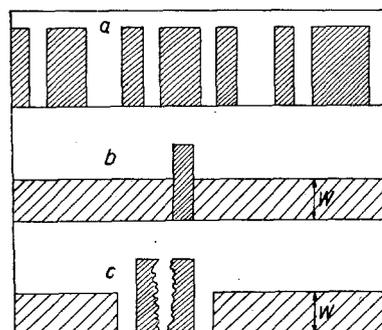


Abb. 4 a) Schematische Darstellung des Schichtmodells  
b) Mizellschicht mit verschmierter Umgebung  
c) Mizelle mit verschmierter Umgebung

sen ist. Dieser Umstand wird später noch mehr als eine Eigentümlichkeit dichtgepackter Systeme hervortreten. Für die Streukurve darf es aber natürlich keinen Unterschied machen, in welcher Weise wir die Struktur interpretieren.

Zweckmäßig gehen wir dabei von der zweiten Auffassung aus. Abb. 4b zeigt eine Schichtmizelle mit ihrer „verschmierten“ Umgebung, also sozusagen die Belegungsfunktion vom Mittelpunkt einer Schicht aus gerechnet. Der Verlauf ist ohne Rechnung verständlich, wenn wir bedenken, daß nur der Zufall darüber entscheidet, ob eine Schicht in der Nachbarschaft als Mizelle oder als Zwischenraum zu werten ist. Die Berechnung der linearen Streufunktion ist nun höchst einfach. Nach den Ausführungen zu Beginn dieser Arbeit ist der Formfaktor  $f$  jeder Mizelle mit der Summe der Formfaktoren aller Mizellen (unter Berücksichtigung der Phase) einschließlich der betreffenden selbst zu multiplizieren. Diese Summe ist aber im Mittel offenbar gleich dem Formfaktor  $F$  von Mizelle plus verschmierter Umgebung (Abb. 4b), wobei natürlich in bekannter Weise ein konstanter Untergrund abzuziehen ist. Sind Mizellen verschiedener Größe vorhanden, dann muß noch der Mittelwert über diese Produkte gebildet werden. Die allgemeine Formel lautet daher in der richtigen Normierung:

$$\varphi_e = \frac{1}{a w} \bar{f F}, \quad [6]$$

worin das Überstreichen die Mittelwertbildung bezeichnet.

In unserem Spezialfall ist  $F$  einfach gleich  $wf$ , wie aus der Abbildung unmittelbar hervorgeht. Eine Mittelung ist nicht notwendig; wir erhalten daher sofort:

$$\varphi_e = \frac{1}{a w} f \cdot w f = d \left( \frac{\sin s d / 2}{s d / 2} \right)^2; \quad f = \frac{\sin s d / 2}{s / 2}. \quad [7]$$

in Übereinstimmung mit (1). Das Ergebnis kann nicht weiter überraschen. Es resultiert eine reine Partikelstreuung, als ob die einzelnen Mizellschichten ein verdünntes System bilden würden. Der Einfluß der Packungsdichte und der Größenstatistik der eigentlichen Mizellen von Abb. 4a ist in der Streukurve überhaupt nicht wahrzunehmen. Diese bilden demnach ihrerseits hinsichtlich der Kleinwinkelstreuung keineswegs ein verdünntes System. Das geht auch aus Abb. 4c hervor, die den Einfluß einer Mizelle auf ihre Umgebung darstellt. Das Diagramm ist unmittelbar aus der Konstruktionsvorschrift verständlich. Daraus kann

nach [6] die Streufunktion abgeleitet werden. Die Rechnung, die in Anh. 5 im einzelnen ausgeführt ist, ergibt wieder das Resultat [7], wie es sein muß.

Das hier behandelte Schichtmodell wirkt natürlich sehr konstruiert und wirklichkeitsfremd, vor allem weil es nur diskrete Mizell- und Zwischenraumgrößen enthält. Es kann aber ohne weiteres auf eine kontinuierliche Größenstatistik verallgemeinert werden, indem wir eine entsprechende Mannigfaltigkeit von Schichten zum Aufbau verwenden. Der Konstruktionsvorgang würde dann darin bestehen, daß zunächst eine bestimmte Schicht durch Zufall ausgewählt und dann durch Auslosung entschieden wird, ob diese zu einer Mizelle oder zu einem Zwischenraum gehören soll. Eine explizite Wiedergabe der Rechnung ist vielleicht überflüssig, denn die bloße Überlegung läßt erkennen, daß das Resultat im Prinzip dasselbe sein muß wie oben: Die Streukurve ist eine reine Partikelstreuung, bestehend aus der Überlagerung der Formfaktorquadrate der Schichten.

Interessanter als einzelne spezielle Ergebnisse sind gewisse Folgerungen allgemeiner Natur, die wir aus dem Schichtmodell ziehen können. Zunächst ist dadurch gezeigt, daß ein beliebig dichtgepacktes System ohne weiteres hinsichtlich der Röntgenbeugung verdünnt wirken kann. Aber die so erhaltene Partikelstreuung steht in keinem eindeutigen Zusammenhang mit den wirklichen Partikeln (Mizellen), wie sie z. B. Abb. 4a zeigt. Dieser Umstand muß besonders hervorgehoben werden, weil vielfach die Auffassung vertreten wird, daß man bei genügender Unregelmäßigkeit der Teilchen die Phasenbeziehungen zwischen ihnen vernachlässigen kann. R. Hosemann hat in einer neueren Arbeit (16) einen sehr allgemein formulierten Satz aufgestellt, wonach immer dann eine interferenzfreie Superposition der Streuung der einzelnen Partikeln zu erwarten ist, wenn die relative statistische Schwankung ihrer Größe die Packungsdichte erreicht oder überschreitet. Diese Voraussetzung ist in unserem Fall erfüllt. Trotzdem folgt die Streukurve nicht dem Satz von Hosemann. Das ist schon deswegen nicht möglich, weil wir nach dem Reziprozitätsgesetz (1/5a) die Bezeichnung Mizelle und Zwischenraum vertauschen können, die Streukurve also nicht eindeutig bestimmt wäre. Wenn wir die Auswertung von [7] aber doch im Sinne von Hosemann vornehmen, dann kommen wir zu

einem homodispersen System, für das der Satz eben nicht gilt. Dabei müssen wir uns vor Augen halten, daß die Auffassung der einzelnen Schichten als Mizellen, was gleichbedeutend ist mit der Zulassung einer endlichen Zahl von Zwischenräumen der Größe null, selbst wieder die Eindeutigkeit des Mizellbegriffes zerstört. Denn ein vorgelegtes System kann dann auf unendlich viele Arten in „Mizellen“ zerlegt gedacht werden. Diese kurzen Überlegungen dürften bereits gezeigt haben, daß die Interpretation einer reinen Partikelstreuung keineswegs so unproblematisch ist, wie vielfach angenommen wird.

#### 4. Die Statistik eindimensionaler Systeme

Ein eindimensionales System besteht ganz allgemein aus einer abwechselnden Folge von Strichen, die der Dicke  $x$  der Mizellen bzw.  $y$  der Zwischenräume entsprechen. Ein solches System ist statistisch eindeutig bestimmt durch die Häufigkeitsverteilungen  $A(x)$  und  $B(y)$ , sofern nach unserer Voraussetzung die einzelnen Striche voneinander unabhängig sind. Die Mittelwerte sollen mit  $a$  bzw.  $b$ , die relativen quadratischen Schwankungen mit  $\xi^2$  bzw.  $\eta^2$  bezeichnet werden. Es gelten somit folgende Feststellungen für die Mizellen (und das analoge für die Zwischenräume):

$$\int_0^\infty A(x) dx = 1; \quad a \equiv \bar{x} = \int_0^\infty x A(x) dx; \quad \xi^2 = \frac{\overline{x^2}}{a^2} - 1. \quad [8]$$

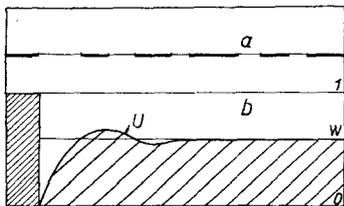


Abb. 5 a) Eindimensionales Strichgitter  
b) Umgebungsfunktion U

Ein solches System (Abb. 5) hat den Charakter eines linearen Gitters mit der mittleren Periode  $d = (a + b)$ . Sind insbesondere die  $x$  alle gleich lang, dann haben wir jenen Spezialfall vor uns, der wohl von O. Kratky (38) anlässlich der Diskussion der atomaren Verteilung in flüssigem Quecksilber und anderen Substanzen zum erstenmal als Modell vorgeschlagen und als Gitter mit Störungen zweiter Art bezeichnet wurde.

Damit ist folgendes gemeint. Bekanntlich ist auch ein reales Gitter durch die Wärmebewegung immer mehr oder weniger gestört. Diese Störungen erster Art, wie sie oft bezeichnet werden, beeinträchtigen aber nicht die Fernordnung des Kristalls, weil von einem bestimmten Bezugspunkt aus gerechnet jeder Gitterbaustein dieselbe Schwankung um seine durch das ideale Gitter festgelegte Ruhelage vollführt. Anders ist es bei den Störungen zweiter Art, die für die Flüssigkeitsstruktur charakteristisch zu sein scheinen. Hier ist die Schwankung in Bezug auf den nächsten Nachbarn definiert, so daß sie mit zunehmender Entfernung vom Bezugspunkt nach den Gesetzen der Fehlerrechnung mit der Wurzel aus der Entfernung zunimmt. Wenn wir daher die Umgebung eines Gitterbausteines wie oben verschmieren (Abb. 5b), dann verliert sich auch eine anfänglich gute gittermäßige Ordnung, und wir erhalten in größerer Entfernung eine konstante Belegung  $w$ , wie wir es von einer Belegungsfunktion gewöhnt sind. Das Gitter besitzt nur eine „Ordnung in kleinen Bereichen“. (27).

Am übersichtlichsten lassen sich die statistischen Verhältnisse für den eindimensionalen Fall\*) nach Hosemann (34) durch das Faltungstheorem beschreiben. Unter Faltung zweier Funktionen  $A$  und  $B$  ist dabei der folgende mathematische Prozeß zu verstehen:

$$C(x) = \widehat{AB} = \int_0^x A(t) B(x-t) dt. \quad [9]$$

In unserem Fall heißt dies folgendes:  $C(x)$  ist die Wahrscheinlichkeitsfunktion für den Abstand  $z. B.$  von der rechten Kante einer Mizelle zu rechten Kante der darauffolgenden Mizelle, also der schwankenden „Identitätsperiode“. Das Faltungsintegral gibt einfach die Summierung über alle Möglichkeiten an, wie diese Strecke in eine Mizelle und einen Zwischenraum unterteilt sein kann. Mit anderen Worten, die Faltung stellt das mathematische Gesetz dar, nach dem sich Wahrscheinlichkeitsfunktionen von Strecken (Störungen zweiter Art) zusammensetzen.

Für den Faltungsprozeß gelten nun drei wichtige mathematische Sätze, die seinen Wert für das vorliegende Problem ausmachen. Erstens kann die Faltung beliebig oft

\*) Eine kritische Betrachtung über die Möglichkeiten zur Verallgemeinerung auf den mehrdimensionalen Fall wird im II. Teil gebracht werden.

wiederholt werden, wobei die Reihenfolge der Teilschritte vertauschbar ist:

$$\widehat{A\widehat{B}C} = \widehat{C\widehat{A}B} \dots \text{ usw.} \quad [10]$$

Kommutativität der Faltung;

Zweitens ist das totale Integral über eine Faltung gleich dem Produkt aus den Integralen über die Faltungskomponenten:

$$\int_0^\infty \widehat{A\widehat{B}} dx = \int_0^\infty \widehat{A} dx \cdot \int_0^\infty \widehat{B} dx \quad [11]$$

Normierung der Faltung;

Insbesondere entsteht so aus den auf 1 normierten Funktionen A und B wieder eine gleich normierte Funktion C. Der dritte Satz ist das Faltungstheorem der Fouriertransformation. Es besagt, daß die Fouriertransformierte einer Faltung gleich ist dem Produkt aus den Fouriertransformierten der Faltungskomponenten:

$$\mathfrak{F}(A) \equiv \int_0^\infty dx A(x) e^{isx} \quad [12]$$

Fouriertransformation;

$$\mathfrak{F}(\widehat{A\widehat{B}}) = \mathfrak{F}(A) \cdot \mathfrak{F}(B)$$

Faltungstheorem der Fouriertransformation

Gestützt auf die Faltungssätze können wir nun leicht die Umgebungsfunktion U(x) berechnen. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, im Abstand x vom Rande einer Mizelle wieder einen Mizellenpunkt zu treffen, ganz ähnlich wie wir früher die Belegungsfunktion definiert haben. In größerer Entfernung muß U konstant gleich w werden. Die Wahrscheinlichkeit, vom Rand einer Mizelle aus gerechnet in der Entfernung x einen Punkt derselben Mizelle zu treffen, sei X(x). Sie ist jedenfalls gleich der Wahrscheinlichkeit, daß die betreffende Mizelle (jetzt durch ein eindimensionales Stäbchen dargestellt) größer ist als x, woraus sich sofort ergibt:

$$X(x) = \int_x^\infty A(t) dt. \quad [13]$$

Unter Berücksichtigung des oben über die Bedeutung der Faltung Gesagten können wir nun schreiben:

$$U = \widehat{B\widehat{X}} + \widehat{B\widehat{A\widehat{X}}} + \widehat{B\widehat{A\widehat{A\widehat{X}}} + \widehat{B\widehat{A\widehat{A\widehat{A\widehat{X}}}} + \dots = \widehat{B\widehat{X}} + \widehat{C\widehat{U}}, \quad [14]$$

worin die Iterierung der Faltung symbolisch durch einen Exponenten dargestellt ist. Die Umgebungsfunktion ist nach [14] die Lösung einer Integralgleichung. In ganz analoger Weise kann auch eine Funktion V(x) für die verschmierte Umgebung eines Zwischenraumes definiert werden.

Vorläufig interessiert uns die integrale Abweichung von der idealen Umgebungs-

kurve in großer Entfernung ( $U = \text{const} = w$ ;  $V = \text{const} = w$ ). Im allgemeinen wird U eine Abweichung nach unten, V eine Abweichung nach oben zeigen. Jede Mizelle reißt sozusagen im Mittel ein Loch L in seine Umgebung. Ebenso ist im Mittel jeder Zwischenraum von einem Überschuß  $\mathcal{L}$  umgeben. Wir definieren daher wie folgt:

$$L = 2 \int_0^\infty dx [w - U(x)]; \quad \mathcal{L} = 2 \int_0^\infty dx [V(x) - w]. \quad [15]$$

Zwischen beiden Größen läßt sich leicht ein Zusammenhang herstellen. Das „Loch“ L beruht ja darauf, daß definitionsgemäß an beiden Seiten einer Mizelle ein Zwischenraum anschließen muß, was im Mittel einen Fehlbetrag von  $2bw$  gegenüber der Linie  $= \text{const} = w$  ergibt. Daran schließt sich aber noch nicht der endgültige Mittelwert w, sondern die Umgebungskurve V mit dem Überschuß  $\mathcal{L}$ . Es muß daher gelten:

$$L = 2bw - \mathcal{L}; \quad L + \mathcal{L} = 2l; \quad l = bw = aw = ab/(a+b) = wv(a+b). \quad [16]$$

Hierin ist durch Definition eine reduzierte Länge l eingeführt, die sich zur Vereinfachung der Formeln als zweckmäßig erweisen wird. Die reduzierte Länge ist kleiner sowohl als a, als auch als b und nähert sich mit zunehmender Verdünnung (oder, was dasselbe ist, Verdichtung) dem kleineren von beiden Werten, also dem Mittelwert der verdünnten Komponente.

Um L und  $\mathcal{L}$  zu berechnen, ist noch eine zweite Gleichung notwendig. Diese erhalten wir nach folgender Überlegung: Die Mittelwertbildung über die Umgebung eines beliebigen Punktes des Systems (ohne Rücksicht darauf, ob er zu einer Mizelle oder zu einem Zwischenraum gehört) muß unzweifelhaft zu einer Verschmierungskurve  $= \text{const} = w$  führen. Führen wir jedoch diese Verschmierung nur um Punkte aus, die zu einer Mizelle der Dicke x gehören, dann erhalten wir einen Überschuß  $= (wx - L)$ , wie aus Abb. 4c unmittelbar ersichtlich ist. Soll nun die Umgebung aller Punkte verschmiert werden, die irgend einer Mizelle angehören, dann ist bei der Mittelwertbildung zu bedenken, daß die Zahl der Punkte in den einzelnen Mizellen nach ihrer Größe verschieden ist. Da wir nur einen relativen Wert brauchen, genügt es, die Zahl der Punkte gleich x zu setzen. Wir erhalten so für den mittleren Überschuß pro Mizelle den Wert:

$$\overline{x(wx - L)} = w \overline{x^2} - aL = w a^2 (1 + \xi^2) - aL = a[l(1 + \xi^2) - L].$$

Einen analogen Ausdruck erhalten wir für das Defizit der Verschmierungskurve, wenn wir nur über die Umgebung von Zwischenraumpunkten mitteln:

$$y(wy - \bar{L}) = w b^2 (1 + \eta^2) - b \bar{L} = b [l(1 + \eta^2) - \bar{L}].$$

Beide Ausdrücke müssen genau gleich sein, denn die Mittelung über Mizellen und Zwischenräume soll ja weder einen Überschub noch ein Defizit ergeben.

$$a[l(1 + \xi^2) - L] = b[l(1 + \eta^2) - \bar{L}] \quad ; \quad : (a + b)$$

$$wL - w\bar{L} = l[w(1 + \xi^2) - w(1 + \eta^2)]$$

$$L + \bar{L} = l \cdot 2$$

$$\frac{L = l[1 + w\xi^2 - w\eta^2]}{\bar{L} = l[1 - w\xi^2 + w\eta^2]} \quad [17]$$

Es bleibt nun noch die Aufgabe,  $v_l$  (definiert in [5]) zu berechnen. Der oben ausgeführte Verschmierungsvorgang ist genau derselbe, der nach der Beschreibung des vorigen Kapitels zur Belegungsfunktion  $h_l$  und damit auch zur linearen Charakteristik  $H_l$  führt, nur muß noch zur richtigen Normierung der Faktor  $1/aw$  hinzugefügt werden. Damit folgt:

$$v_l = \frac{1}{aw} a[l(1 + \xi^2) - L]; \quad l = aw$$

$$= a[1 + \xi^2 - (1 + w\xi^2 - w\eta^2)] = a[w\xi^2 + w\eta^2]$$

$$v_l = l(\xi^2 + \eta^2) = \varphi_l(0). \quad [18]^*)$$

$v_l$  kann als integrale Länge der Charakteristik betrachtet werden. Sie erweist sich als das Produkt der reduzierten Länge 1 mal der Summe der mittleren quadratischen Schwankungen ( $\xi^2 + \eta^2$ ).

Wir wollen nun dieses Ergebnis kurz diskutieren. Als erstes fällt auf, daß  $v_l$  und damit der Wert von  $\varphi_l$  an der Stelle null von der Größenstatistik der Mizellen und Zwischenräume nicht explizit abhängt, sondern nur von den Mittelwerten und den mittleren Schwankungen. Dabei ist der Einfluß derselben für Mizellen und Zwischenräume gleich, unabhängig von ihrem mengenmäßigen Anteil am System. Mit verschwindender Schwankung der Größenstatistiken geht  $v_l$  gegen null, und damit verschwindet auch die Streuung bei kleinsten Winkeln (der Lorentzfaktor verhindert das auch nicht), in voller Analogie zu dreidimensionalen Systemen, wo bei guter Ordnung der Partikeln (Kristalle und Flüssigkeiten) auch keine Streuung bei kleinen Winkeln auftritt, nur daß das streufreie Winkelgebiet dort wegen der Kleinheit der Atome und Moleküle größer ist.

\*) Dieses Ergebnis wurde auch von Hosemann (34) aus der später zu besprechenden Formel [22] von J. J. Hermans (36) abgeleitet.

Besonders interessant ist der Übergang zum verdünnten System. Lassen wir unter Beibehaltung der Mizellen die Zwischenräume und damit  $b$  immer mehr anwachsen, dann strebt wohl  $l$  gegen  $a$ , der richtige Grenzwert von  $v_l$  [ $= x^2/a = a(1 + \xi^2)$ ] wird aber nur dann erreicht, wenn  $\eta^2 = 1$ , d. h. wenn die mittlere statistische Schwankung der Zwischenräume gerade 100% beträgt. Sowohl eine Abweichung nach unten als auch nach oben verhindert das Zustandekommen eines verdünnten Systems im Sinne der Kleinwinkelstreuung auch bei beliebiger Verdünnung. Eine zu kleine Schwankung bedeutet eine gewisse Regelmäßigkeit in der Anordnung der Mizellen. Eine höhere Schwankung führt auch wieder zu einer teilweisen Ordnung, indem Zusammenballungen von Mizellen, sogenannte „clusters“, auftreten. Dem entspricht nach [18] eine hohe Intensität bei kleinsten Winkeln. Ein abnormal steiler Anstieg der Kleinwinkelstreuung gegen den Primärstrahl zu wurde übrigens schon öfters (39) durch die Bildung von clusters erklärt.

Wenn wir überlegen, wie eine statistische Größenverteilung aussehen muß, damit ihre relative statistische Schwankung möglichst groß (größer als 1) wird, dann bleibt eigentlich nur eine Möglichkeit: sie muß viele kleine Werte neben wenig großen enthalten. Mittlere Werte vermindern die Schwankung wieder. Große Schwankung ist also wesentlich verknüpft mit einer Entmischung der Statistik. Wir wollen dies an einem möglichst einfachen Beispiel verfolgen.

Die Statistik enthalte nur Abstände  $c$  mit der Wahrscheinlichkeit  $p$  und Abstände  $0$  mit der Wahrscheinlichkeit  $p = 1 - p$ . Der Mittelwert ergibt sich dann sofort zu  $b = pc$  und die Schwankung zu  $\eta^2 = p/p$ , unabhängig von  $b$  und  $c$ . Obwohl wir auf diese Art  $\eta^2$  beliebig groß machen können, würde das System dem Betrachter doch immer einen sehr geordneten Anblick bieten. Denn er müßte feststellen, daß Mizellen sehr verschiedener Größe vorliegen, die aber regelmäßig durch den gleichen Zwischenraum  $c$  getrennt sind. Man kann also, bildlich gesprochen, einen Überschub an statistischer Schwankung ebensogut in die Mizellen wie in die Zwischenräume verlegen.

Wir haben gesehen, daß eine vollkommen regellose Verteilung durch eine Schwankung von 100% ausgezeichnet ist, und es erhebt sich die Frage, welche Verteilungsfunktion  $B(y)$  der Zwischenräume allen Anforderungen genügt, um zu einem verdünnten System im üblichen Sinn zu führen.

Statt die Zwischenräume unendlich groß zu machen, können wir auch die Mizellen unendlich klein, d. h. zu Punkten werden lassen. Ein ideal verdünntes System liegt dann vor, wenn die Umgebungsfunktion  $U$  konstant ist, u. zw. in unserem Fall gleich

1/b, weil ja im Mittel auf der Strecke b je ein Punkt liegen muß.  
U muß der Integralgleichung (14) genügen, die sich jetzt vereinfacht zu:

$$U = B + \widehat{B}U; \quad 1/b = B(y) + 1/b \cdot \int_0^y B(t) dt.$$

Differentiation der letzten Gleichung liefert:

$$0 = B' + 1/b B,$$

woraus folgt:

$$B = \text{const} \cdot e^{-y/b}.$$

Die Integrationskonstante ergibt sich aus der Normierungsbedingung zu 1/b, womit die vollständige Lösung lautet:

$$B(y) = 1/b e^{-y/b}. \quad [19]$$

Unter zufälliger oder regelloser Verteilung wollen wir in Hinkunft die durch [19] definierte Exponentialstatistik\*) verstehen. Sie besitzt den Mittelwert b und die relative mittlere Schwankung 1, wie wir gefordert haben.

## 5. Die lineare Streukurve

Für den Grenzwert beim Winkel 0 haben wir gefunden:

$$\varphi_l(0) = v_l = l(\xi^2 + \eta^2); \quad l = ab/(a+b). \quad [18]$$

Um diese Formel auszuwerten, vorausgesetzt, daß die Extrapolation auf den Winkel 0 überhaupt praktisch möglich ist, braucht man eine Messung der Absolutintensität. Diese kann durch Verwendung der Invariante I [27] umgangen werden, und wir gelangen so zu einer neuen Beziehung. Zu diesem Zweck schreiben wir zunächst nochmals die beiden Ausgangsformeln hin:

$$\varphi = \frac{2\pi}{s^2} \varphi_l; \quad [4] \quad \text{inv.} = \int_0^\infty \varphi s^2 ds = 2\pi^2, \quad [27]$$

woraus folgt:

$$\int_0^\infty \varphi_l ds = \pi = \text{inv.} \quad [20]$$

Experimentell liegt eine Streukurve  $i$  vor (in willkürlichen Intensitätseinheiten) in Abhängigkeit vom Primärstrahlabstand  $z$  auf dem Film. Durch punktweise Multiplikation mit  $z^2$  erhalten wir die dem eindimensionalen System entsprechende Streukurve  $i_l$  (proportional  $\varphi_l$ ). Bilden wir nun das Verhältnis des Wertes von  $\varphi_l$  an der Stelle 0 zur neuen Invariante [20], so ändert sich nichts, wenn wir  $\varphi_l$  durch  $i_l$  ersetzen. Nur die Integrationsvariable werden wir zweckmäßig durch  $z$  ersetzen:  $s = 2\pi z/\lambda R$ :

$$\frac{\varphi_l(0)}{\int_0^\infty \varphi_l ds} = \frac{r_l}{\pi} = \frac{l_l(0)}{\frac{2\pi}{\lambda R} \int_0^\infty l_l dz}; \quad v_l = \frac{\lambda R}{2} \cdot \frac{l_l(0)}{\int_0^\infty l_l dz} \quad [21]$$

Diesem Ergebnis können wir noch leicht eine andere, anschaulichere Form geben. Der Quotient Fläche von  $i_l$  durch  $i_l(0)$  bedeutet ja nichts anderes als die halbe integrale Breite  $B_l$  der Streukurve  $i_l$ , wobei diese beidseitig zu nehmen ist (von  $-\infty$  bis  $+\infty$ ), also in derselben Weise wie  $v_l$  die integrale Breite der Charakteristik bedeutet. Es folgt daher:

$$v_l B_l = \lambda R \quad [21a]$$

oder in Worten ausgedrückt: die integrale Breite der Charakteristik  $H_l$  und die integrale Breite der Streukurve  $i_l$  des linearen Systems sind ineinander nach dem Bragg'schen Gesetz zugeordnet. Es sei nochmals betont, daß diese Formulierung von der Wahl der Einheiten völlig unabhängig ist. Natürlich kann Beziehung [21] auch auf andere Weise abgeleitet werden; wir begnügen uns mit dem Hinweis. Der von uns verwendete Lorentzfaktor gilt nicht mehr für sehr kleine Winkel, doch spielt dieser Umstand für die Extrapolation keine Rolle.

Die lineare Streufunktion  $\varphi_l$  ist durch die Statistik der Mizellen  $A(x)$  und der Zwischenräume  $B(y)$  eindeutig bestimmt und muß daher mathematisch durch diese ausdrückbar sein. Dieses Problem wurde von J. J. Hermans (36) in allgemein gültiger Weise gelöst. Seine Formel lautet (bis auf einen Normierungsfaktor):

$$\varphi_l = \frac{1}{l} \cdot \frac{2}{s^2} \Re e \left( \frac{(1-\mathfrak{F})(1-\mathfrak{G})}{1-\mathfrak{F}\mathfrak{G}} \right), \quad [22]$$

worin  $\mathfrak{F}$  und  $\mathfrak{G}$  die Fouriertransformierten von  $A$  und  $B$  bedeuten:

$$\mathfrak{F}(s) = \int_0^\infty dx A(x) \cdot e^{isx}; \quad \mathfrak{G}(s) = \int_0^\infty dx B(x) e^{isx}.$$

Die Formel ist vollkommen symmetrisch in  $A$  und  $B$ , womit dem Reziprozitätsgesetz Genüge getan wird. Berücksichtigt man die Begrenzung des eindimensionalen Systems, dann tritt ein asymmetrisches Zusatzglied auf (Kleinstwinkelstreuung (33, 15)), das besonders von Hosemann (34) eingehend untersucht worden ist. Wir werden aus den eingangs erwähnten Gründen nicht näher darauf eingehen, hauptsächlich aber deswegen, weil es schwer ist, eine Abgrenzung dieser Art bei einem realen Objekt sinnvoll zu definieren.

Um die Kleinwinkelstreuung von mizellaren Systemen theoretisch zu untersuchen,

\*) Die Verwendung der Exponentialfunktion ist in verschiedenen Gebieten der Statistik durchaus gebräuchlich. Im Zusammenhang mit einem speziellen eindimensionalen System wurde sie z. B. schon von Prins und Zernicke verwendet (35).

könnte man alle möglichen Statistiken vorgeben und die Streukurven nach [22] berechnen. Ein solches systemloses Vorgehen würde aber zu keiner Klärung des Problems führen. Wir werden uns daher begnügen, nur drei idealisierte Grenzfälle zu behandeln, die aber die wesentlichen Möglichkeiten abgrenzen und gleichzeitig die für eine praktische Auswertung in Frage kommenden Fälle in sich enthalten.

Für die Mizellen sowohl als auch für die Zwischenräume sind zwei Extremfälle denkbar: a) sie sind einheitlich; b) sie schwanken ganz regellos, d. h. nach der Exponentialstatistik. Durch Kombination dieser zwei Möglichkeiten ergeben sich drei Modelle, nämlich:

1. Das nicht oder leicht gestörte Gitter: Mizellen und Zwischenräume sind gleichförmig oder schwanken nur leicht um einen Mittelwert.

2. Das vollkommen gestörte Gitter: gleichförmige Mizellen mit regellosen Zwischenräumen (oder umgekehrt).

3. Das System mit regelloser Verteilung: sowohl Mizellen als auch Zwischenräume schwanken in ihrer Größe nach der Exponentialstatistik.

### 6. Die drei Grenzfälle

a) 1. Grenzfall; das leicht gestörte Gitter:

Den eigentlichen Grenzfall stellt hier offenbar das ideale eindimensionale Gitter mit exakt untereinander gleichen Mizellen und Zwischenräumen dar. Dieses ist jedoch so bekannt und gleichzeitig für die praktische Anwendung auf mizellare Systeme wertlos, daß wir lieber gleich eine leichte Störung der Periodizität einführen. Die einfachste und zwangloseste Annahme ist hier wohl die einer Gaußschen Verteilung um den Mittelwert, solange man nur kleine Schwankungen betrachtet. Andernfalls würden infolge der unendlichen Ausdehnung der Gaußschen Glockenkurve negative Abstände in merklicher Menge auftreten. Ferner werden wir das System als sehr dicht ( $w \sim 1$ ) betrachten, da nur unter dieser Annahme eine gitterähnliche Ordnung praktisch möglich erscheint. Dann genügt es zur Vereinfachung, die kleinen Zwischenräume als konstant anzunehmen, d. h. zwischen den Mizellen schwankender Dicke sollen sich kleine gleich dicke Spalten befinden. Der Identitätsabstand hat dann eine relative quadratische Schwankung  $\delta^2 = w \xi^2$  um den Mittelwert  $d = (a + b)$ . Die loc. cit. (33) an-

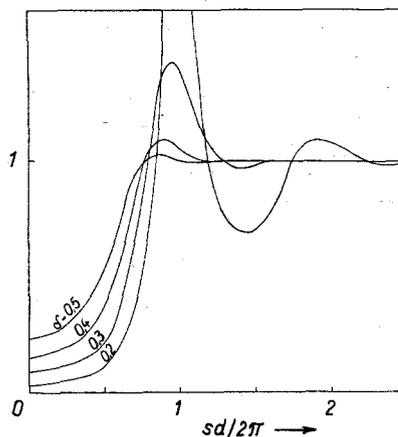


Abb. 6 Gitterfaktor des leicht gestörten Gitters (1. Grenzfall) für verschiedene mittlere Schwankungen  $\delta$  der Periode  $d$

gegebene Streufunktion für dieses Modell lautet mit der richtigen Normierung:

$$\varphi_l = \frac{b}{w} \cdot \left( \frac{\sin w \mu/2}{w \mu/2} \right)^2 \cdot \frac{1 - k^2}{1 - 2k \cos \mu + k^2};$$

$$k = e^{-\mu^2 \delta^2/2}; \quad \mu = s d. \quad [23]$$

Wie Abb. 6 zeigt, treten diffuse Reflexe auf, die bei genügender Störung des Gitters in der wirklichen Streukurve durch den Lorentzfaktor überdeckt werden können. Die Lage der Reflexe ist etwa, wenn auch nicht exakt, durch das Bragg'sche Gesetz gegeben. Die Reflexhöhe\*)  $\varphi_{ln}^*$  in der linearen Streukurve ergibt sich für die n-te Ordnung zu:

$$\varphi_{ln}^* = \frac{b}{w} \left( \frac{\sin w n \pi}{w n \pi} \right)^2 \cdot G_n;$$

$$G_n = \frac{1 + e^{-2\pi^2 n^2 \delta^2}}{1 - e^{-2\pi^2 n^2 \delta^2}}; \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad [24]$$

Da der Formfaktor des Zwischenraums unter unseren Annahmen eine sehr langsam veränderliche Größe darstellt, wird die Reflexhöhe in erster Linie durch den Gitterfaktor  $G$  dargestellt. In gleicher Weise gilt für die „Minima“, d. h. die Stellen genau in der Mitte zwischen den Bragg'schen Winkeln, die Formel:

$$\varphi_{ln}^* = \frac{b}{w} \left( \frac{\sin w n \pi}{w n \pi} \right)^2 \cdot \frac{1}{G_n}; \quad n = 1/2, 3/2 \dots \quad [25]$$

Der Gitterfaktor nähert sich mit zunehmender Gitterstörung und wachsender Ordnung der Reflexe bzw. Minima sehr bald dem Grenzwert 1 (Abb. 6), so daß dann praktisch nur mehr die Streuung der Zwischenraumlamellen übrig bleibt. Dieses Verhalten wurde vor allem von R. Hosemann (34) näher studiert. Merkwürdigerweise

\*) (genauer die Höhe beim Bragg'schen Winkel).

kommt dieser Autor aber zum Schluß, daß in dem Streuwinkelbereich, in dem die Reflexe praktisch völlig verwischt sind, die reine Partikelstreuung der Mizellen hervortreten sollte. Auf die Unhaltbarkeit dieser Ansicht wurde in der vorliegenden Arbeit schon aus anderen Gründen mehrmals hingewiesen (Reziprozitätsgesetz!), so daß sich eine weitere Diskussion erübrigen dürfte.

Da die Reflexschärfe im wesentlichen durch die statistische Abstandsschwankung bestimmt ist (der Einfluß der Mizellenzahl ist dagegen gering, wenn man nicht sehr kleine Pakete annehmen muß), ist es nahe liegend, den Zusammenhang schärfer zu formulieren, um zumindest eine Abschätzung der Abstandsschwankung aus der Streukurve zu ermöglichen. Am einfachsten ist es, von der integralen Reflexbreite auszugehen. Es ist eine in der Kristallographie durchaus bekannte Tatsache, daß die integrale Intensität eines Reflexes in sehr guter Näherung von seiner Schärfe, also von der Kristallitgröße und den Gitterstörungen, unabhängig ist. Es herrscht Übereinstimmung, daß dies auch für Störungen zweiter Art noch recht gut gilt. Auch an unserem Modell läßt sich das leicht zeigen. Zu diesem Zweck werden wir jedem Reflex jenes Flächenstück unter der Kurve  $\varphi_l$  zuordnen, das durch die benachbarten Halbierungspunkte zwischen den Reflexen begrenzt wird. Die Variable  $\mu$  geht daher für die  $n$ -te Ordnung von  $(n - 1/2) 2\pi$  bis  $(n + 1/2) 2\pi$ . Die Integration läßt sich einfach nur durchführen, wenn der Formfaktor und die Größe  $k$  im Integrationsintervall als konstant mit ihrem Wert am Maximum angenommen werden. Wir integrieren daher nur den Gitterfaktor:

$$\int_{(n-1/2)2\pi}^{(n+1/2)2\pi} d\mu \cdot \frac{1-k_n^2}{1-2k_n \cos \mu + k_n^2} = \frac{1+k_n}{1-k_n} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{d\gamma}{1 + \frac{4k_n}{(1-k_n)^2} \sin^2 \frac{\gamma}{2}} = \frac{1+k_n}{1-k_n} \cdot \frac{2\pi}{\sqrt{1 + \frac{4k_n}{(1-k_n)^2}}} = 2\pi. \quad [26]$$

Die Fläche unter dem Gitterfaktor ist also für alle Ordnungen gleich und in erster sehr guter Näherung von der statistischen Schwankung unabhängig. Wir können [26] auch so ausdrücken, daß der Durchschnitt des Gitterfaktors für jeden Reflex gleich 1 ist. Daß die Näherung tatsächlich sehr gut arbeitet, erkennt man schon daraus, daß dieser Wert ja wirklich, wie oben gezeigt, für die höheren Ordnungen mit vollkommen verschmierten Maxima und Minima herauskommen muß. Die Übereinstimmung ist deswegen beachtlich, weil unsere Voraussetzungen bei der Rechnung eine gute

Näherung eigentlich nur bei sehr scharfen Reflexen erwarten ließen. Eine weitere Kontrolle besteht in der Invariante [20], die ebenfalls bei dieser Näherung erfüllt wird (Anhang 6).

Es ist für eine spätere Anwendung wichtig, darauf hinzuweisen, daß die mittlere Reflexhöhe vom Identitätsabstand  $d$  unabhängig ist, die Fläche des Reflexes daher umgekehrt proportional zu  $d$ , wenn man als Abszisse nicht  $\mu$ , sondern den Streuwinkel oder die gleichwertige Größe  $s$  nimmt. Die integrale Breite  $B_n$  (am Film) des Reflexes  $n$ -ter Ordnung ergibt sich nun leicht zu:

$$B_n = \frac{\lambda R}{d} \frac{1-k_n}{1+k_n} = \frac{\lambda R}{d} (n\pi d)^2. \quad [27]^*$$

Die letzte Näherung stimmt verhältnismäßig gut, solange der Reflex nicht zu diffus ist, in welchem Falle die Bestimmung einer Halbwertsbreite ja auch keinen vernünftigen Sinn hätte.

Fassen wir nun kurz zusammen, was das Modell 1 (leicht gestörtes Gitter) ergeben hat. Man wird es dann in Betracht zu ziehen haben, wenn ein sehr dichtes mizellares System von verhältnismäßiger Einheitlichkeit vorliegt. Charakteristisch dafür ist das Auftreten von mehr oder minder verschwommenen Reflexen, die aber keineswegs in der ursprünglichen Streukurve sichtbar sein müssen. Es genügt, wenn sie nach Eliminierung des Lorentzfaktors hervortreten. Dann können wir aus der Lage des ersten Reflexes (die weiteren dürften praktisch kaum mehr in Frage kommen) nach dem Bragg'schen Gesetz in erster Näherung den mittleren Identitätsabstand, d. h. etwa die mittlere Mizellendicke, entnehmen, während die

integrale Breite eine Abschätzung der statistischen Größenschwankung der Mizellen gestattet. Der weitere Verlauf der linearen Streukurve zeigt eine deutliche Tendenz, einfach in die Streuung der Zwischenräume überzugehen, indem der Gitterfaktor eine Konstante wird. Allzugroße Erwartungen

\*) Zu einer ähnlichen Formel, aber unter Berücksichtigung der Paketgröße, gelangte Hosemann (34). Seine allgemeiner abgeleitete Formel enthält die hier angegebene als Spezialfall für unendliche Mizellenzahl. Der Einfluß einer endlichen Zahl ist aber so gering, daß wir darin eine Rechtfertigung unseres vereinfachten Ansatzes sehen können.

wird man aber an eine Auswertung des äußeren Kurventeils nicht knüpfen dürfen, da dort die Fehlergrenze sehr hoch ist. Man muß bedenken, daß der äußere Teil der Streukurve an sich schon nur mit geringer Genauigkeit festgestellt werden kann (geringe Intensität, Abtrennung des Untergrundes), und daß die experimentellen Fehler dort durch die Multiplikation mit  $z^2$  (Elimination des Lorentzfaktors) besonders stark überhört werden. Die reine Partikelstreuung der Zwischenräume kann aber in zwei Fällen wesentlich hervortreten, einmal wenn die mittlere Mizelldicke sehr groß ist, so daß der charakteristische Teil der Streukurve zu unmeßbar kleinen Winkeln rückt, zum anderen, wenn die statistische Schwankung so bedeutend ist, daß bereits der erste Reflex vollkommen verschmiert erscheint. In diesem Fall werden wir besser Modell 2 betrachten:

b) 2. Grenzfall, das vollkommen gestörte Gitter\*):

Mizellen einheitlicher Dicke  $a$  sind durch Zwischenräume getrennt, die nach der Exponentialstatistik schwanken. Es folgt nach leichter Rechnung (Anhang 7):

$$\varphi_l = \frac{b}{w} \cdot 2 \frac{1 - \cos \mu}{(1 - \cos \mu)^2 + (s b + \sin \mu)^2}; \quad \mu = s a. \quad [28]$$

Beim Übergang zu unendlich großen Zwischenräumen geht [28] über in die Einzelstreuung der Mizellen (verdünntes System):

$$\lim_{b \rightarrow \infty} \varphi_l = a \cdot \frac{2}{\mu^2} (1 - \cos \mu) = a \left( \frac{\sin \mu/2}{\mu/2} \right)^2.$$

Abb. 7 zeigt die linearen Streukurven für verschiedene Quellungsgrade  $q$  ( $=1/w$ ). Natürlich sind diese Kurven nicht allzu wört-

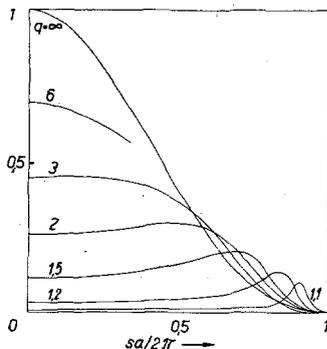


Abb. 7 Lineare Streukurven des vollkommen gestörten Gitters (2. Grenzfall) für verschiedene Quellungsgrade  $q$ ; normiert auf gleiche Mizellenzahl

lich aufzufassen. Sie sollen uns nur dazu dienen, um das Wesentliche beim Übergang von einem dichten zu einem verdünnten System zu erfassen. So kann man z. B. der Nullstelle bei  $\mu = 2\pi$  keine tiefere Bedeutung beimessen, denn sie rührt davon her, daß wir die Mizellen als exakt gleich angenommen haben, was natürlich in Wirklichkeit nie der Fall sein wird. Aber selbst wenn es so wäre, würden die unvermeidliche endliche Ausdehnung des Primärflecks, ein Rest von Polychromasie und andere Unregelmäßigkeiten hinreichen, um die Nullstelle zu verwischen.

Betrachten wir nur die allgemeinen Züge von Abb. 7, dann können wir wohl zwanglos feststellen, daß ein kontinuierlicher Übergang vom dichten System mit einem Maximum etwa beim Bragg'schen Winkel zum verdünnten System stattfindet, wie es nach Modell 1 schon zu erwarten war. Der Übergang vollzieht sich dabei in der Weise, daß zunächst der äußere Kurvenast sich der Kurve des verdünnten Systems anschmiegt und der Angleich mit steigendem Quellungsgrad zu immer kleineren Winkeln fortschreitet. Man kann also bei nicht zu dichten mizellaren Systemen im wesentlichen die Kurve für das verdünnte System erwarten mit einem Umbiegen bei kleinen Winkeln. Die Zuordnung zu verschiedenen Quellungsgraden wird natürlich in der Praxis auf Schwierigkeiten stoßen, da man nicht sagen kann, ob die Quellung zwischen den Mizellen tatsächlich im Sinne des makroskopisch beobachteten Quellungsgrades erfolgt.

Noch wichtiger ist aber ein anderer prinzipieller Umstand. Alle Berechnungen ein-dimensionaler Systeme beruhen auf der stillschweigenden Voraussetzung, daß die Mizellen mit ihren Flächen parallel liegen. Beim dichtgepackten Mizellenpaket war diese Annahme durchaus gerechtfertigt, weil bei kleinen Zwischenräumen ja gar kein Spielraum für eine schräge Lage vorhanden ist. Anders ist es bei einem gequollenen System. Hier läßt sich im Gegenteil gar kein plausibler Grund angeben, warum benachbarte Mizellen exakt parallel gerichtet sein sollten. Wir haben nun schon bei der Begründung des Lorentzfaktors gesehen, daß bei blättchenförmigen Teilchen die Lage der Blättchenebene von entscheidender Bedeutung für den Beitrag zur Streuung ist. An Hand der Skizze 8 läßt sich der Einfluß der Lagenverwacklung leicht überblicken. Maßgebend ist ja die Projektion der Mi-

\*) Dieses Modell wurde schon von Prins und Zernicke (35) mit demselben Ergebnis behandelt.

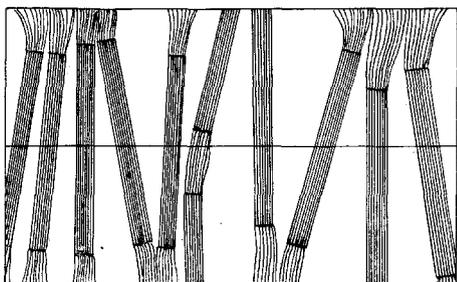


Abb. 8 Schematische Darstellung eines gequollenen Systems aus Fransenzellen

zellen auf die Systemachse. Die Streumasenbelegung, projiziert auf die Paketachse, ist nun in einem System wie in Abb. 8 fast gleichmäßig, und damit hört das interferenzmäßige Zusammenwirken der Mizellen praktisch auf. Zur Streuung tragen hauptsächlich nur diejenigen Mizellen bei, die etwa in der Spiegelebene liegen; die dazwischenliegenden schräggestellten Mizellen wirken wie ein Zwischenraum, und wir haben so ein röntgenographisch verdünntes System vor uns.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß der 2. Grenzfall etwa das Optimum an Interferenz darstellt, das man bei regelloser Größenverteilung der Zwischenräume erwarten kann. In der Praxis wird man ein derartiges System meist schon ab mäßigen Quellungsgraden ( $q \sim 2$ ) als verdünnt betrachten können.

Die Streukurven von Abb. 7 können aber noch anders interpretiert werden, indem wir nämlich die Bezeichnung „Mizelle“ und „Zwischenraum“ vertauschen. In diesem Fall interessiert nur das dichtgepackte System, da die Annahme großer gleichmäßiger Zwischenräume keinen vernünftigen Sinn hat. Wir erkennen sofort (Kurven mit großem  $q$ ), daß in sehr guter Näherung die reine Partikelstreuung der Zwischenräume resultiert. Es wäre daher ein Trugschluß, bei einem dichtgepackten System mit sehr uneinheitlichen Mizellen aus der Kleinwinkelstreuung einen Aufschluß über diese gewinnen zu wollen.

### c) 3. Grenzfall; regellose Größenverteilung der Mizellen und Zwischenräume

Vor der eigentlichen Diskussion dieses Modells soll der Grenzfall unendlicher Verdünnung besprochen werden. Die Rechnung ist leicht streng durchzuführen.

$$\varphi_l = \frac{1}{a} \int_0^\infty \frac{dx}{a} e^{-x/a} \cdot \frac{2}{s^2} (1 - \cos sx) = \frac{2a}{1+s^2 a^2} \quad [29]$$

Das Resultat stellt eine Glockenkurve dar, die aber im Gegensatz zur Gauss'schen Fehlerkurve nur langsam (wie  $s^{-2}$ ) abklingt. Sie ist als lineare Streukurve leicht zu identifizieren, wenn man ihren Reziprokwert gegen das Quadrat des Streuwinkels aufträgt. Es muß dann eine ansteigende Gerade erhalten werden. Der Abszissenwert der Stelle, wo die Ordinate den doppelten Anfangswert erreicht hat (Halbwertspunkt), entspricht dann  $sa=1$ , woraus sofort die mittlere Mizelldicke  $a$  folgt. Es sei noch kurz erwähnt, daß [29] natürlich auch der Invariantenforderung [20] genügt.

Wir gehen nun nach dieser Vorbereitung zum eigentlichen Modellsystem über. Die Rechnung ergibt unter Benutzung der Hermans'schen Formel [22] (Anhang 8):

$$\varphi_l = \frac{2l}{1+s^2 l^2}; \quad l = ab/(a+b). \quad [30]$$

Das Ergebnis stimmt formal mit [29] überein. Wir bekommen bei jeder Packungsdichte die Streuung eines verdünnten Systems derselben Art, nur mit wechselnder scheinbarer mittlerer Mizelldicke gleich der reduzierten Länge  $l$ . Bei extremer Packungsdichte entspricht die Streukurve der verdünnten Phase. Die Auswertung kann wie oben angegeben erfolgen.

Unverkennbar ist die Analogie zu dem in Abschnitt 3 besprochenen Mischsystem, und tatsächlich kann [30] auch auf diese Weise abgeleitet werden. Auf jeden Fall kann man sagen, daß bei sehr starker statistischer Schwankung sowohl der Mizellen, als auch der Zwischenräume wohl immer eine Partikelstreuung zu erwarten ist, die aber nicht einfach den Mizellen zugeschrieben werden kann. Bei dichter Packung wäre das überhaupt sinnlos. In der Praxis wird man allerdings mit einer Schräglage der Mizellen zu rechnen haben, wodurch auch bei leichtgequollenen Systemen die Mizellen röntgenographisch besser hervortreten als die Zwischenräume.

Wenn wir die eben besprochenen drei Grenzfälle vergleichend betrachten, dann können wir wohl sagen, daß alle praktisch interessierenden Möglichkeiten dadurch erfaßt werden. Ziel einer jeden Auswertung wird es natürlich sein, Aufschluß über die mittlere Dicke der Mizellen und womöglich über ihre Größenverteilung zu erhalten. Leider ist dies nun nicht in jedem Fall möglich. Die Unmöglichkeit geht eigentlich schon aus dem Reziprozitätsgesetz hervor, wonach Mizellen und Zwischenräume gleichberechtigt sind, während doch die Streu-

kurve nicht gut beide Phasen gleichzeitig in charakteristischer Weise zum Ausdruck bringen kann. Allerdings liegen in Wahrheit die Verhältnisse etwas günstiger, als es nach der eindimensionalen Betrachtung den Anschein hat. Die Mizellen als starre Einheiten werden, wie schon oben erwähnt, in gequollenen Systemen eine größere Unordnung zeigen, als das lineare Modell zum Ausdruck bringen kann, und daher eher in der Kleinwinkelstreuung in Erscheinung treten als die Zwischenräume, deren Blättchenform ja nur eine bloße Abstraktion ist. Dazu kommt noch, daß die intermizellare Interferenz sich hauptsächlich nur bei kleinen Winkeln auswirkt, wie die bisherigen Betrachtungen wohl hinlänglich gezeigt haben. Daher wird man die Streuung gequollener Systeme im allgemeinen nach den Mizellen auswerten können, wenn man den innersten Teil der Streukurve nicht berücksichtigt (vgl. das experimentelle Beispiel am Ende des Kapitels).

Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei sehr dichtgepackten Systemen. Liegen verhältnismäßig einheitliche Mizellen vor, dann kann deren mittlere Dicke roh aus dem diffusen Interferenzmaximum der linearen Streukurve entnommen werden, während gleichzeitig die integrale Breite der Interferenz (falls genügend scharf) eine Abschätzung der statistischen Schwankung der Mizelldicken gestattet. Die Auswertung weiter zu treiben, hätte vor allem beim äußeren Ast der Streukurve keinen Sinn, da dort im wesentlichen der reine Formfaktor der Zwischenräume in Erscheinung tritt. Ist aber die Uneinheitlichkeit der Mizellen so groß, daß nicht einmal das erste Maximum auftritt, dann besteht keine Möglichkeit mehr, die Kurve hinsichtlich der Mizellen auszuwerten, ausgenommen natürlich die qualitative Aussage, daß sie sehr uneinheitlich sein müssen.

Für alle besprochenen Fälle besteht ferner noch die Möglichkeit, die gewonnenen Ergebnisse durch Hinzuziehung der Absolutintensität zu stützen. Gerade diese Auswertungsmöglichkeit wurde bisher vielleicht zu wenig beachtet. Alle Streuformeln dieser Arbeit sind einheitlich normiert, so daß sie unmittelbar die Angabe der Absolutintensität gestatten. Der Vergleich mit der gemessenen Intensität kann zur Kontrolle dienen. Dagegen glaubt der Verfasser nicht, daß es bei der heute erzielbaren experimentellen Genauigkeit lohnt, die Auswertung des Streukurvenverlaufs wesentlich wei-

ter zu treiben als oben angegeben. Man darf nicht vergessen, daß die Rückrechnung von der Streukurve auf das streuende System prinzipiell nicht eindeutig ist. Auch wenn es gelingt, eine experimentelle Streukurve mit einer berechneten zur Deckung zu bringen, ist das noch kein zwingender Beweis für den Ansatz. Abgesehen davon ist eine strenge Berechnung natürlich nur für stark idealisierte Modelle möglich.

Aus diesen Gründen schien es zweckmäßiger und auch sicherer, unter Verzicht auf Feinheiten nur die wesentlichen Merkmale der Röntgenstreuung von mizellaren Systemen zu untersuchen. Hier ist an erster Stelle der Lorentzfaktor zu nennen, der z. B. der Streukurve der Zellulose — um das wichtigste Beispiel zu nennen — den charakteristischen steilen Anstieg verleiht. In der linearen Streukurve wurden zwei Tendenzen sichtbar: einmal die Erzeugung von diffusen Reflexen auf Grund einer gitterähnlichen Ordnung, ein Effekt, der sich nach außen hin bald verliert, zum andern das deutliche Bestreben der Streukurve, bei größeren Winkeln in die Partikelstreuung der dünneren Phase überzugehen (unter Bevorzugung der Mizellen).

## 7. Statistisch inhomogene Systeme

Bis jetzt wurde statistische Homogenität des mizellaren Systems vorausgesetzt, d. h. es sollte dieselbe Größenstatistik an allen Stellen des Systems herrschen. Es ist aber die Möglichkeit von vornherein nicht ganz von der Hand zu weisen, daß es Systeme gibt, in denen in begrenzten Teilbereichen verhältnismäßige Einheitlichkeit herrscht, was nicht ausschließt, daß die makroskopische Mittelung über diese Teilbereiche eine beliebige Uneinheitlichkeit ergeben kann. Die theoretische Behandlung solcher inhomogener Systeme — speziell in Hinblick auf die Streuung trockener Zellulose — wurde erstmalig von O. Kratky (6) begonnen.

Der Gedankengang ist kurz der folgende. Wenn Teilbereiche mit ziemlich einheitlichen Mizellen in dichter Packung vorliegen, dann kann man im Sinne des Reziprozitätsgesetzes die Zwischenräume, die als sehr dünn gedacht werden müssen (um dies hervorzuheben, als Spalte bezeichnet), als in erster Näherung gittermäßig geordnet betrachten, wobei die jeweilige Mizelldicke die Identitätsperiode darstellt. Die diffuse Streukurve entsteht nach dieser Vorstellung durch kontinuierliche Überlagerung relativ

scharfer Reflexe, so daß man jeder Stelle der Streukurve ein Mizellenpaket zuordnen kann. Dadurch, daß nach dem Braggschen Gesetz Gitterkonstante und Reflexwinkel umgekehrt proportional sind, tritt dabei eine Anhäufung von Reflexen bei kleinen Winkeln auf. Um die Häufigkeit  $A(x)$  der Mizelldicken aus der Intensitätsverteilung  $i(\vartheta)$  zu bekommen, muß man daher eine Umrechnung vornehmen. Im Intervall  $x$  bis  $x+dx$  existieren  $A(x)dx$  Mizellen bzw. Spalte mit diesem Abstand; die im entsprechenden Winkelintervall  $d\vartheta$  auftretende Streuintensität  $i(\vartheta)d\vartheta$  muß der zugehörigen Mizellenzahl proportional sein:

$$i(\vartheta) d\vartheta \sim A(x) dx; \quad \vartheta \sim \frac{1}{x}; \quad dx \sim \frac{d\vartheta}{\vartheta^2},$$

woraus durch Einsetzen folgt:

$$A(x) \frac{d\vartheta}{\vartheta^2} \sim i(\vartheta) d\vartheta \quad \text{bzw.} \quad A(x) \sim i(\vartheta) \vartheta^2. \quad [31]$$

In Worten ausgedrückt bedeutet dieses Ergebnis: Man bekommt die Häufigkeitsverteilung der Mizellen, wenn man die Streukurve mit dem Quadrat des Streuwinkels oder einer proportionalen Größe durchmultipliziert und jedem Winkel nach Bragg eine Dicke zuordnet.

Diese Feststellung muß noch in zweierlei Hinsicht modifiziert werden. Einmal enthält die ursprüngliche Fassung die implizite Annahme, daß die Reflexe mit demselben Gewicht in die Überlagerung eingehen. Wir haben aber vorhin gesehen (Abschnitt 6a), daß die Reflexe *et. par.* wohl für alle Ordnungen unabhängig von der Gitterkonstante und auch in erster Näherung von einer Gitterstörung zweiter Art dieselbe mittlere Höhe besitzen, daß aber gerade deswegen die integrale Breite und damit die Fläche unter dem Reflex dem Braggschen Winkel direkt und der Identitätsperiode umgekehrt proportional sind. Bei der Überlagerung ist aber, wie leicht einzusehen, jeder Reflex mit seiner Fläche und nicht mit seiner Höhe zu bewerten. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes müssen wir die Multiplikation mit  $\vartheta^2$  durch eine solche mit  $\vartheta$  ersetzen, da in der obigen Ableitung statt der Häufigkeit  $A$  die bewertete Funktion  $A/x$  zu setzen ist. Die bis jetzt benützte Funktion  $A$  bedeutet die Zahlenhäufigkeit der Mizellen. Wenn wir eine Gewichtshäufigkeit  $A_g(x)$  zugrundelegen derart, daß  $A_g(x)dx$  ein Maß für das Gewicht der Mizellen mit einer Dicke zwischen  $x$  und  $x+dx$  darstellt, dann muß offenbar gelten:  $A_g = xA$ . Daraus folgt sofort, daß die lineare Streukurve selbst die

Gewichtsverteilung der Mizellen wiedergibt, wenn man jedem Streuwinkel nach Bragg eine Mizelldicke zuordnet.

Eine zweite Modifikation ergibt sich aus dem Umstand, daß nicht nur die erste Ordnung der Reflexion, sondern auch die höheren Ordnungen berücksichtigt werden müssen. Diese sind ja, wenn wir vom Strukturfaktor der sehr dünn angenommenen Spalte absehen, was praktisch durchaus gerechtfertigt ist, vollkommen der ersten Ordnung gleichwertig, auch dann noch, wenn sie so verschwommen sind, daß man nicht mehr von einem Reflex reden kann. Es wurde anlässlich der Diskussion des 1. Grenzfalls gezeigt, daß der Gitterfaktor auch bei nur kleiner Gitterstörung sehr bald einen konstanten Wert erreicht. Wenn sehr verschiedene Mizellenpakete vorliegen, d. h. die makroskopische Inhomogenität groß ist, dann muß jeder Reflex praktisch im diffusen Anteil der größeren Pakete untergehen, und wir werden im wesentlichen einen konstanten Gitterfaktor, d. h. als Streukurve den Formfaktor der Spalte zu erwarten haben. Die Häufigkeitsverteilung der Mizellen kann sich in diesem Fall nur im inneren Teil der Streukurve auswirken, wo wenig höhere Ordnungen hinreichen. Wir wollen nun diese qualitativen Feststellungen an Hand von konkreten Beispielen etwas präzisieren.

Die einfachste Annahme ist wohl die, daß die Mizellenpakete exakte Gitter aus Mizellen der Dicke  $x$  und Spalten der Dicke  $b$  (für alle Pakete gleich) bilden. Die Streukurve eines Paketes besteht dann aus diskreten Reflexen und kann in der bekannten Form geschrieben werden:

$$\varphi_x = f_b^2 \left( 2 \operatorname{Re} \frac{1}{1 - e^{i(b+x)}} - 1 \right); \quad f_b = \frac{\sin sb/2}{s/2}.$$

Formfaktor des Spalts

[32]

Die Normierung kann bei einem Teilsystem nicht in der bisher durchgeführten Weise erfolgen, sondern der obenstehende Ausdruck ist auf einen Spalt bezogen. Die Streuung des ganzen inhomogenen Systems erhalten wir durch Integration über die Teilkurven nach Maßgabe der Mizellenhäufigkeitsfunktion  $A(x)$ . Da es uns nur darauf ankommt, ein Beispiel zu geben, soll der einfache Ansatz gemacht werden, daß alle Mizelldicken zwischen  $a_1$  und  $a_2$  gleich häufig sind. Diese Verteilungskurve hat gleichzeitig den Vorteil, in der graphischen Darstellung leicht erkennbar zu sein, denn sie soll ja in der mit  $s$  multiplizierten Streu-

kurve sichtbar werden. Die Rechnung ist im Anhang 9 durchgeführt und ergibt mit der richtigen Normierung:

$$\varphi_l = \frac{b}{w} \left( \frac{\sin s b/2}{s b/2} \right)^2 \cdot 2 \pi \frac{n_2 - n_1}{s (n_2 - a_1)} \quad [33]$$

Hierin sind  $n_1$  und  $n_2$  jene ganzen Zahlen, die durch Abrundung der Ausdrücke  $s(a_1 + b)/2\pi$  bzw.  $s(a_2 + b)/2\pi$  entstehen. Anschaulich bedeutet dies folgendes: wenn wir den ganzen Streubereich nach den Reflexen des Paketes mit den kleinsten Mizellen  $a_1$  unterteilen, dann numeriert  $n_1$  diese Abschnitte beginnend mit 0, d. h. für jede Stelle z. B. zwischen dem Reflex dritter und dem vierter Ordnung gilt  $n_1 = 3$ . Analog ist  $n_2$  für die obere Grenze der Mizelldicke definiert. Aus dieser Formulierung geht hervor, daß die Streukurve unstetig aus Stücken der Kurve  $\sim b^2/s$  besteht derart, daß bei jeder Ordnung des größten Gitters ein Sprung hinauf und bei jeder Ordnung des kleinsten Gitters ein Sprung nach unten erfolgt. Die Streukurve schmiegt sich dabei mit wachsender Zahl der Sprünge immer mehr dem Formfaktor des Spalts an. Multiplizieren wir die Streukurve ohne Formfaktor, d. h. den reinen Gitterfaktor, mit  $s$ , um die Häufigkeitsfunktion der Mizellen zu erhalten, dann bekommen wir die richtige Kurve (eine Konstante) nur im innersten Bereich, solange nur die Überlagerung der ersten Ordnungen vorhanden ist. Dann wird die Konstruktion sinnlos.

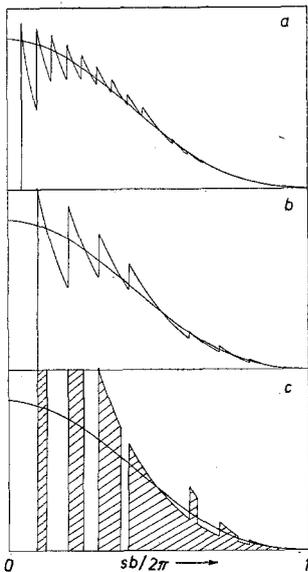


Abb. 9 Lineare Streukurven inhomogener Systeme mit exaktem Gitter; zum Vergleich die Streukurve der Spalte.  
a)  $b=1$ ;  $a_1=1, a_2=19$ ; b)  $b=1$ ;  $a_1=1, a_2=9$ ;  
c)  $b=1$ ;  $a_1=7, a_2=9$

In Abb. 9 sind drei derartige Streukurven dargestellt. Es ist daran deutlich zu erkennen, wie sich die unstetige sägezahnähnliche Kurve immer mehr dem Formfaktor des Spaltes anschmiegt. Besonders auffällig ist dies im dritten Beispiel zu sehen, wo zuerst getrennte Reflexbänder auftreten und dann die Verschmierung fast schlagartig einsetzt. Die unstetige Form der Streukurve ist übrigens leicht auch ohne Rechnung zu verstehen. Wenn wir die Streuwinkel der Reflexe des kleinsten und des größten Mizellenpaketes markieren, dann sind dadurch auch die Streubereiche gegeben, innerhalb derer die Reflexe der anderen Pakete zu liegen kommen. Zwischen der  $n$ -ten Ordnung von  $a_2$  und der  $n$ -ten Ordnung von  $a_1$  z. B. erstreckt sich ein Reflexband, dessen Intensitätsverteilung durch den Formfaktor des Spaltes mal den Faktor  $1/\vartheta$  wegen der oben besprochenen Abszissenstauchung bestimmt ist. Die gesamte lineare Streukurve besteht aus der Superposition dieser Bänder, so daß beim Beginn eines neuen Bandes eine sprunghafte Erhöhung und beim Ende eines solchen eine sprunghafte Erniedrigung der Intensität eintreten muß. Natürlich führen in einem experimentellen Streudiagramm verschiedene Umstände immer zu einer Verschmierung der Streukurve, so daß scharfe Sprünge nicht gefunden werden können, selbst wenn ein exakt nach unserer Annahme gebautes System vorliegen sollte.

Es ist an dieser Stelle vielleicht interessant, die Sägezahnkurve der Abb. 9 mit den ganz ähnlichen zu vergleichen, die bei der Behandlung periodischer eindimensionaler Gebilde in regelmäßiger Orientierung erhalten wurden (Kugelreihe von O. Kratky (3), periodisches Stäbchen des Verfassers (5)). Tatsächlich besteht ein enger innerer Zusammenhang. Dreht man nämlich ein eindimensionales Gitter der Periode  $d$  um den Winkel  $\alpha$  gegen die normale Lage (parallel zur Strahlensymmetrale), dann wird die Periode wie  $\cos \alpha$  verkürzt. Sind alle Lagen gleich wahrscheinlich, dann läuft das auf genau dasselbe Resultat hinaus, wie wenn man die Gitterlinie in der Normallage festhalten und dafür alle Gitterkonstanten zwischen 0 und  $d$  mit derselben Häufigkeit realisieren würde. Das Ergebnis entspricht daher formal dem oben angegebenen, nur daß wegen  $(a_1 + b) = 0$  keine Sprünge nach unten erfolgen. In unserem Beispiel kann dieser Spezialfall nicht eintreten. Damit hängt auch ein weiterer Unterschied der beiden Modelle zusammen. Bei der Kugelreihe erfolgt der erste Sprung schon beim Winkel 0 — sozusagen bei der nullten Ordnung —, weil ein beliebig langes Stäbchen bei Stellung senkrecht zur Normallage doch in der Projektion auf die Länge 0 zusammenschrumpft, was natürlich bei einer realen Verkürzung der Gitterkonstante nicht möglich ist. Wenn auch die Mizellenpakete nur in der Normallage streuen

können, so verdient doch festgehalten zu werden, daß bei kleinen Blättchen die Richtungsschwankung der Gitterlinien in derselben Richtung wirkt wie eine virtuelle Inhomogenität der Abstandstatistik. Es ist nicht undenkbar, daß dieser Umstand bei mehr stäbchenförmigen Mizellen eine Rolle spielen könnte. Da jedoch eine allgemeine Behandlung dieser Frage ohne sehr willkürliche Annahmen nicht möglich scheint und andererseits keine Anzeichen für eine praktische Wichtigkeit vorhanden sind, möge hier der Hinweis genügen.

Die Annahme einer exakten gittermäßigen Ordnung in den einzelnen Mizellenpaketen ist vielleicht zu idealisiert, um eine allgemeine Diskussion inhomogener Systeme daran zu knüpfen. Wir wollen daher die Ordnung etwas lockern, indem wir annehmen, daß die Spaltdicken nach der Exponentialstatistik mit dem Mittelwert  $b$  schwanken, so daß jedes Mizellenpaket für sich dem 2. Grenzfall entspricht. Die Rechnung ist in Anhang 10 durchgeführt und ergibt als lineare Streukurve des Gesamtsystems:

$$\rho_l = \frac{1}{w} \frac{2b}{1+s^2b^2} \left[ 1 - \frac{b}{a_2 - a_1} \ln \frac{|Z_2|}{|Z_1|} + \frac{1}{s(a_2 - a_1)} (\arg Z_2 - \arg Z_1) \right] \quad [34]$$

$$Z_1 = 1 + i s b - e^{-i s a_1} = (1 - \cos s a_1) + i (s b + \sin s a_1);$$

$Z_2$  analog.

Der erste Faktor entspricht [29] und ist identisch mit der Partikelstreuung der Spalte. Man erkennt aus Formel [34], daß der Klammerausdruck bei großen Winkeln sich auf 1 reduziert, womit wieder der Interferenzeffekt ausgelöscht erscheint. Abb. 10 zeigt

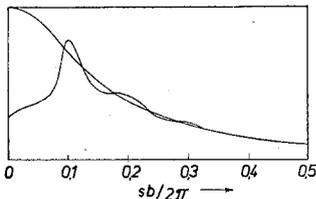


Abb. 10 Lineare Streukurve eines inhomogenen Systems mit vollkommen gestörtem Gitter; zum Vergleich die Streukurve der Spalte;  $b=1$ ;  $a_1=1$ ,  $a_2=9$

an einem speziellen Beispiel, wie gut diese Annäherung an das verdünnte System erfolgt. Die Multiplikation mit  $s$  ergibt auch hier nur ganz innen die zu erwartende Häufigkeitsverteilung; speziell die obere Grenze  $a_2$  der Mizelldicken wird angedeutet. Man kann sich vorstellen, daß es bei einer weniger markant gewählten Häufigkeitsfunktion praktisch unmöglich ist, diese aus der mit  $s$  multiplizierten Streukurve herauszulesen. Alles in allem kann man wohl nur in besonderen günstigen Fällen hoffen, die Streuung eines inhomogenen Mizellen-

systems befriedigend auszuwerten. Sicher findet man zumindest im äußeren Verlauf die Streuung der Spalte, die aber nicht weiter interessieren.

## 8. Experimentelle Befunde an regenerierter Zellulose

Das bei weitem wichtigste und röntgenographisch am besten untersuchte Beispiel für ein mizellares System ist ohne Zweifel die Zellulose. In Hinblick auf diese Substanz wurde auch, wie schon erwähnt, von O. Kratky (6) erstmalig auf die Wichtigkeit der Berücksichtigung interpartikulärer Interferenzen bei der Auswertung der Kleinwinkelstreuung hingewiesen, während Hosemann (7) die Zellulose als verdünntes System auffaßte. Nun ist allerdings gerade die Zellulose, ob nativ oder regeneriert, eigentlich kein günstiges Objekt für die Diskussion prinzipieller Fragen der Kleinwinkelstreuung, ist doch ihre Textur sicher sehr kompliziert und keineswegs in allen Einzelheiten geklärt. Als gesichert kann man jedenfalls das Vorhandensein von blättchenförmigen Mizellen (24) (25) ansehen, die durch amorphe Zwischenbereiche („Fransen“, vgl. Abb. 8) verbunden sind. Daneben sind aber sicher noch amorphe Bereiche und Hohlräume vorhanden, über deren Größe, Form und Anordnung man wenig Bestimmtes aussagen kann.

Von Heyn (40) wurde an Röntgendiagrammen von leicht gequollenen Zellulosefäden verschiedener Sorten eine Verschiebung der Kleinwinkelstreuung beobachtet, die dieser Autor mit der Änderung der intermizellaren Abstände in Zusammenhang brachte. Ebenso zeigt die Anisotropie der Kleinwinkelstreuung von Fäden mit höherer Orientierung (25), daß die Streuung tatsächlich den Mizellen zuzuschreiben ist. Immerhin muß man sich auch bewußt bleiben, daß die Streukurve auch durch die Streuung von Hohlräumen, Fransenbereichen u. dgl. verfälscht sein kann. Unter Mizellen wollen wir in diesem Zusammenhang nicht nur kristalline Anteile, sondern auch isolierte amorphe Bereiche (Stränge von Zelluloseketten) verstehen, für die eine ähnlich blättchenförmige Gestalt wie für die Kristallite wahrscheinlich ist, da die zwischenmolekularen Kräfte hier wie dort im wesentlichen dieselben sind.

Es soll in diesem Zusammenhang noch erwähnt werden, daß neuerdings Strukturvorschläge (41) gemacht worden sind, die die Unterscheidung zwischen kristallinen

und amorphen Bereichen überhaupt gegenstandslos machen oder zumindest in einem neuen Licht erscheinen lassen würden. Trotzdem könnte aber die Bezeichnung „Mizellen“ für isolierte Bereiche in röntgenographischer Hinsicht ihren Sinn behalten.

Für den Vergleich mit der Theorie liegen neue sorgfältige Kleinwinkelstreuungs-Messungen an aus Viskose gesponnenen Modellfäden vor, die von H. Janeschitz-Kriegl in diesem Institut durchgeführt wurden. Bezüglich Einzelheiten sei auf die Originalarbeit (12) (42) verwiesen. Verwendet wurden luftgequollene ( $q = 5,7, 2,91, 2,16, 1,56$ ) und trockene Fäden ( $q = 1,1, 1$ ). Die Aufnahmen erfolgten mit streng monochromatischer  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung unter Verwendung einer Schlitzblende. Sie mußten daher „entschmiert“ werden, was teils rechnerisch, teils graphisch (22) geschah. Die so erhaltenen Streukurven wurden durch Multiplikation mit  $\vartheta^2$  vom Lorentzfaktor befreit und dadurch in die linearen Streukurven (nach der Bezeichnungsweise dieser Arbeit) übergeführt. Diese sind in Abb. 11

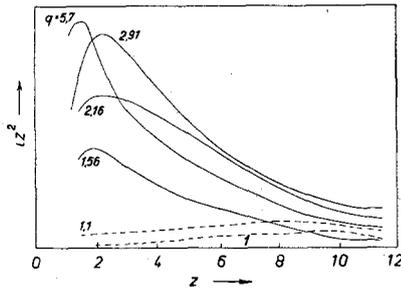


Abb. 11 Experimentelle Intensitätskurven von luftgequollenen Zellulosefäden verschiedener Quellungsgrade  $q$  nach Eliminierung des Lorentz faktors; die Kurven der dichten Fäden ( $q = 1,1, 1$ ) zehnfach überhöht (H. Janeschitz-Kriegl)

im richtigen Intensitätsverhältnis zusammengestellt. Der Unterschied zwischen den luftgequollenen und den lufttrockenen Fäden springt in die Augen. Bei ersteren haben wir offenbar im Sinne unserer früheren Ausführungen ein verdünntes System vor uns mit einer Andeutung von intermizellarer Interferenz im innersten Teil (bei etwa 120 bis 130 Å). Eine quantitative Auswertung dieses Interferenzansatzes stößt auf große Schwierigkeiten, da sich kaum plausible Annahmen über die intermizellare Quellung machen lassen. Dafür ließ sich aber der nach außen abfallende Ast zwanglos im Sinne von Modell 2 als Partikelstreuung interpretieren. Die optimale Anpassung wurde mit einer mittleren Mizelldicke von

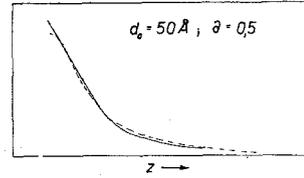


Abb. 12 Vergleich der experimentellen Kurve ( $q = 5,7$  in Abb. 11), gestrichelt, mit der für eine mittlere Mizelldicke von  $50 \text{ \AA}$  und eine statistische Schwankung von  $50\%$  berechneten Kurve (voll) (H. Janeschitz-Kriegl; G. Porod)

$50 \text{ \AA}$  und einer relativen Schwankung von  $50\%$  erreicht (Abb. 12), was in gutem Einklang mit den bisherigen Befunden aus Linienbreitenmessungen (43) steht. Die theoretische Vergleichskurve wurde einer früheren Arbeit (33) des Verfassers entnommen. Der Vergleich der Absolutintensität ergab ebenfalls sehr gute Übereinstimmung.

Die Streukurve der lufttrockenen Fäden bietet dagegen ein ganz anderes Bild (Abb. 13). Alles spricht dafür, daß hier ein ge-

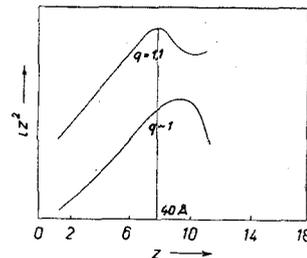


Abb. 13 Vergrößerte Darstellung der beiden gestrichelten Kurven in Abb. 11 ( $q = 1,1, 1$ ). Maximum bei  $40 \text{ \AA}$  (H. Janeschitz-Kriegl)

störtes Gitter im Sinne des ersten Grenzfalles (Abb. 6) vorliegt. Die Auswertung ergab für den Faden mit  $q = 1,1$  etwa  $40\%$  Schwankung bei einer mittleren Dicke von  $40 \text{ \AA}$ . Leider war dieser Faden nach den Herstellungsbedingungen nicht unmittelbar mit den gequollenen vergleichbar, doch ist wenigstens in erster Näherung Übereinstimmung vorhanden. Jedenfalls kann man sagen, daß das Verhalten der Modellfäden im wesentlichen der Erwartung nach der Theorie entspricht.

### Zusammenfassung

Es wird die Röntgenkleinwinkelstreuung unter besonderer Berücksichtigung der interpartikulären Interferenzwirkungen bei dichtgepackten kolloiden Systemen behandelt.

I. Zur Beschreibung der statistischen Verteilung wird eine Charakteristik eingeführt und einige allgemeine Eigenschaften derselben abgeleitet. So ergibt sich ein strenger Beweis des Reziprozitätsgesetzes und ein enger Zusammenhang mit

der inneren Oberfläche sowie den statistischen Schwankungen der Streumassenverteilung. Eine allgemeine Formel für die Streukurve wird aufgestellt und zur Diskussion benützt. Es ergeben sich u. a. folgende allgemeine Eigenschaften der Streukurve:

- a) Eine Invariante, die von der kolloiden Struktur unabhängig ist und daher zur Umrechnung auf Absolutintensität dienen kann.
- b) Formeln zur hypothesenfreien Bestimmung der charakteristischen Konstanten, die den Bereich der kolloiden Inhomogenität beschreiben.
- c) Eine Diskussion des asymptotischen Verhaltens der Streukurve bei großen Winkeln zeigt, daß sie grundsätzlich mit der vierten Potenz des Abbeugungswinkels abklingt, wenn eine innere Grenzfläche vorhanden ist.

II. Die Kleinwinkelstreuung mizellarer Systeme, bestehend aus großen blättchenförmigen Mizellen, wird untersucht. Es zeigt sich, daß die Streukurve in einen Lorentzfaktor und die Streukurve eines eindimensionalen Systems bei senkrechter Durchstrahlung gespalten werden kann. Die Diskussion der Statistik führt zum Ansatz einer Exponentialstatistik für ungeordnete Systeme.

Das Verhalten der Streukurve wird an drei Grenzfällen untersucht:

- a) das leicht gestörte Gitter,
  - b) das vollkommen gestörte Gitter,
  - c) Das System mit vollkommener Unordnung.
- Es ergibt sich, daß nur bei dichtgepackten Systemen mit nicht zu uneinheitlichen Mizellen ein deutlicher Interferenzeffekt zu erwarten ist. Sonst ergibt sich im wesentlichen eine Partikelstreuung, die bei extremer Packung der verdünnten Phase zuzuschreiben ist, im allgemeinen aber keine eindeutige Auswertung hinsichtlich der Mizellen gestattet. Diese Ergebnisse werden durch Kleinwinkelmessungen an renaturierter Zellulose belegt.

Eine Diskussion statistisch inhomogener Systeme zeigt, daß eine eindeutige Auswertung im allgemeinen nicht möglich ist. Bei starker Inhomogenität erscheint im wesentlichen die Streuung der Zwischenräume.

### Mathematischer Anhang

#### 1. Beispiele zur Invariante:

$$\int_0^\infty s^2 \varphi(s) ds = 2 \pi^2. \quad (\text{zu I 6a})$$

##### a) Kugel:

$$\varphi = \frac{4 \pi}{3} r^3 \cdot \left( 3 \frac{\sin \mu - \mu \cos \mu}{\mu^3} \right)^2; \quad \mu \equiv s r;$$

$$4 \pi \int_0^\infty \frac{3 \mu^2 d\mu}{\mu^6} (\sin \mu - \mu \cos \mu)^2 =$$

$$= - \frac{4 \pi}{\mu^3} (\sin \mu - \mu \cos \mu)^2 \Big|_0^\infty$$

$$+ 4 \pi \int_0^\infty \frac{d\mu}{\mu^3} \cdot 2 (\sin \mu - \mu \cos \mu) \mu \sin \mu$$

$$= 4 \pi \int_0^\infty \frac{d\mu}{\mu^2} (1 - \cos 2 \mu - \mu \sin 2 \mu)$$

$$= - \frac{4 \pi}{\mu} (1 - \cos 2 \mu - \mu \sin 2 \mu) \Big|_0^\infty + 4 \pi \int_0^\infty \frac{d\mu}{\mu} (\sin 2 \mu - 2 \mu \cos 2 \mu)$$

$$= 4 \pi \left( \sin 2 \mu \Big|_0^\infty + \int_0^\infty d\mu \frac{\sin 2 \mu}{\mu} - \sin 2 \mu \Big|_0^\infty \right)$$

$$= 4 \pi \cdot \frac{\pi}{2} = 2 \pi^2.$$

##### b) Lamelle:

$$\varphi = d \cdot \frac{2 \pi}{s^2} \left( \frac{\sin \mu}{\mu} \right)^2; \quad \mu \equiv s d/2;$$

$$4 \pi \int_0^\infty d\mu \left( \frac{\sin \mu}{\mu} \right)^2 = 4 \pi \cdot \frac{\pi}{2} = 2 \pi^2.$$

##### c) Guiniersche Näherung:

$$\varphi = \left( \frac{4 \pi}{3} \right)^{3/2} K^3 e^{-R^2 s^2/3}; \quad \mu \equiv s R/\sqrt{3};$$

$$(4 \pi)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\mu^2} \cdot \mu^2 d\mu = (4 \pi)^{3/2} \cdot \sqrt{\pi}/4 = 2 \pi^2.$$

##### d) Exponentialmodell:

$$H(x) = e^{-x/a}; \quad \varphi = 8 \pi a^3/(1 + \mu^2)^2; \quad \mu \equiv s a;$$

$$8 \pi \int_0^\infty \mu^2 d\mu/(1 + \mu^2)^2 = \boxed{\mu = \operatorname{tg} \alpha}$$

$$= 8 \pi \int_0^{\pi/2} \frac{d\alpha}{\cos^2 \alpha} \cdot \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha}{(1 + \operatorname{tg}^2 \alpha)^2} = 8 \pi \int_0^{\pi/2} \sin^2 \alpha \cdot d\alpha = 8 \pi \cdot \pi/4 = 2 \pi^2.$$

#### 2. Die Invariante der spaltverschmierten Streukurve:

(zu I 6a)

$$\boxed{s \equiv r \cos \alpha, \quad s^2 + t^2 = r^2, \quad t \equiv r \sin \alpha, \quad ds du = r dr d\alpha}$$

$$\int_0^\infty \hat{\varphi} \cdot s ds = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty ds dt \cdot s \varphi(\sqrt{s^2 + t^2})$$

$$= \int_0^\infty \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} r dr d\alpha \cdot r \cos \alpha \cdot \varphi(r)$$

$$= 2 \int_0^\infty r^2 \varphi(r) dr = 4 \pi^2;$$

$$\int_0^\infty \hat{\lambda} z dz = J \hat{S} \left( \frac{\lambda R}{2 \pi} \right)^2 \cdot \int_0^\infty \hat{\varphi} s ds = J \hat{S}(\lambda R)^2.$$

#### 3. Der asymptotische Verlauf der Streukurve:

(zu I 6c)

$$H(x) = 1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots; \quad O \ll x \ll A; \quad H(x) = O(x), \quad A.$$

$$\boxed{s x \equiv y, \quad s A \equiv u}$$

$$\varphi = \frac{4 \pi}{s} \int_0^A x (1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots) \sin s x dx$$

$$= \frac{4 \pi}{s^3} \int_0^u \left( y + \frac{a_1}{s} y^2 + \frac{a_2}{s^2} y^3 + \dots \right) \sin y dy.$$

$$\int_0^u y^n \sin y dy = -u^n \cos u + n u^{n-1} \sin u - \int_0^u n(n-1) y^{n-2} \sin y dy.$$

Daher ergeben nur die Integrale mit geraden Potenzen unmodulierte Glieder, und es folgt für die geglättete Streukurve  $\bar{\varphi}$ :

$$\varphi = \frac{4\pi}{s^4} \left( -2! a_1 + 4! \frac{a_3}{s^2} - 6! \frac{a_5}{s^4} \dots \right); \quad a_1 = -\frac{1}{wV} \cdot \frac{O}{4V}$$

$$\bar{\varphi} = \frac{2\pi}{wV} \cdot \frac{O}{V} \cdot \frac{1}{s^4} + \dots;$$

$$\hat{\varphi} = 2 \int_0^\infty \varphi(\sqrt{s^2+t^2}) dt; \quad \varphi = \frac{1}{s^4};$$

$$2 \int_0^\infty \frac{dt}{(s^2+t^2)^2} = \frac{2}{s^3} \int_0^{\pi/2} \frac{d\alpha}{\cos^2 \alpha} \frac{1}{(1+\tan^2 \alpha)^2} = \frac{2}{s^3} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \alpha \cdot d\alpha = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{1}{s^3};$$

$$\boxed{t = s \tan \alpha}$$

$$\hat{\varphi} \rightarrow \frac{\pi^2}{wV} \cdot \frac{O}{V} \cdot \frac{1}{s^3} + \dots; \quad \text{für } s \rightarrow \infty.$$

4. Die Streufunktion der Lamelle: (zu II 2)

$$H(x) = 1 - x/2d, \quad x \ll d; \quad H(x) = d/2x, \quad x \gg d.$$

$$\varphi = \frac{1}{s} \int_0^\infty 4\pi x H(x) \sin sx dx$$

$$= \frac{4\pi}{s} \left( \int_0^d x - \frac{x^2}{2d} \sin sx dx + \int \frac{d}{2} \sin sx dx \right)$$

$$= \frac{4\pi}{s} \left( -\frac{1}{2d} \int_0^d (d-x)^2 \sin sx dx + \frac{d}{2} \int_0^\infty \sin sx dx + \frac{d^2}{2s} \right)$$

$$= \frac{4\pi}{s^2} \left( \frac{1}{2s} (d-x)^2 \cos sx \Big|_0^d + \frac{1}{s} \int_0^d (d-x) \cos sx dx \right)$$

$$= \frac{4\pi}{s^2 d} \left( \frac{1}{s} (d-x) \sin sx \Big|_0^d + \frac{1}{s} \int_0^d \sin sx dx \right)$$

$$= \frac{4\pi}{s^4 d} (1 - \cos sd) = \frac{2\pi}{s^2} \cdot d \left( \frac{\sin s d/2}{s d/2} \right)^2.$$

5. Die Streufunktion des Schichtsystems: (zu II 3)

$$\varphi_l = \frac{1}{d} \overline{f_n F_n}; \quad f_n = d \frac{\sin n\mu}{\mu}; \quad F_n = f_n - w f_{n+2};$$

$$\mu = s d/2.$$

$$\varphi_l =$$

$$= d \sum_1^\infty w w^{n-1} \frac{\sin n\mu}{\mu} \left\{ \frac{\sin n\mu}{\mu} - w \frac{\sin(n+2)\mu}{\mu} \right\}$$

$$= \frac{d}{\mu^2} \frac{w}{w} \sum_1^\infty \{ w^n \sin^2 n\mu - w^{n+1} \sin n\mu \sin(n+2)\mu \}$$

$$= \frac{d}{2\mu^2} \frac{w}{w} \sum_1^\infty \{ w^n (1 - \cos 2n\mu) - w^{n+1} [\cos 2n\mu - \cos 2(n+1)\mu] \}$$

$$= \frac{d}{2\mu^2} \frac{w}{w} \left\{ \sum_1^\infty w^n (1 - w \cos 2\mu) - \sum_1^\infty w^n \cos 2n\mu + \sum_2^\infty w^n \cos 2n\mu \right\}$$

$$= \frac{d}{2\mu^2} \frac{w}{w} \left\{ \frac{w}{w} (1 - w \cos 2\mu) - w \cos 2\mu \right\}$$

$$= \frac{d}{2\mu^2} (1 - \cos 2\mu) = d \cdot \left( \frac{\sin \mu}{\mu} \right)^2.$$

6. Die Invariante des 1. Grenzfalls: (zu II 6a)

$$\int_0^\infty \varphi_l ds = \sum_{n=1}^\infty \frac{b}{w} \left( \frac{\sin sb/2}{sb/2} \right)_{s=n}^2 \cdot \frac{2\pi}{d} \cdot \frac{2\pi}{d}$$

$$= \frac{\pi b}{d w} \left\{ \sum_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\sin n\pi b/d}{n\pi b/d} \right)^2 - 1 \right\} = \frac{\pi}{w} \left( 1 - \frac{b}{d} \right) = \pi.$$

7. Die Streukurve des 2. Grenzfalls: (zu II 6b)

$$\mathfrak{F} = e^{isa}; \quad \mathfrak{G} = \int_0^\infty \frac{dx}{b} e^{-x/b} \cdot e^{isx} = 1/(1-isb).$$

$$\varphi_l =$$

$$= \frac{a+b}{ab} \cdot \frac{2}{s^2} \Re \frac{(1-e^{isa}) [1-1/(1-isb)]}{1-e^{isa}/(1-isb)}$$

$$= \frac{a+b}{ab} \cdot \frac{2}{s^2} \Re \frac{[(1-\cos sa) - i \sin sa] (-isb)}{(1-\cos sa) - i(sb + \sin sa)}$$

$$= \frac{a+b}{a} \cdot \frac{2}{s} \Re \frac{(1-\cos sa)(sb + \sin sa) - (1-\cos sa)\sin sa + i[\dots]}{(1-\cos sa)^2 + (sb + \sin sa)^2}$$

$$= 2 \frac{b}{w} \frac{1 - \cos sa}{(1 - \cos sa)^2 + (sb + \sin sa)^2}.$$

8. Die Streukurve des 3. Grenzfalls: (zu II 6c)

$$\mathfrak{F} = 1/(1-is a); \quad \mathfrak{G} = 1/(1-is b).$$

$$\varphi_l = \frac{a+b}{ab} \cdot \frac{2}{s^2} \Re \frac{[1-1/(1-is a)] [1-1/(1-is b)]}{1-1/(1-is a)(1-is b)}$$

$$= \frac{a+b}{ab} \cdot \frac{2}{s^2} \Re \frac{(-isa)(-isb)}{-isa-isb-s^2 ab} = \frac{2}{s} \Re \frac{1}{sl+i}$$

$$= \frac{2}{s} \Re \frac{sl-i}{1+s^2 l^2} = \frac{2l}{1+s^2 l^2}.$$

9. Die Streukurve des inhomogenen Systems mit exaktem Gitter: (zu II 7)

$$\varphi_l = \frac{1}{b w} f b^2 \cdot \frac{1}{a_2 - a_1} \int_{a_1}^{a_2} dx \left( 1 + 2 \Re \frac{e^{is(x+b)}}{1 - e^{is(x+b)}} \right)$$

$$= \frac{b}{w} \cdot \left( \frac{\sin sb/2}{sb/2} \right)^2 \left[ 1 + \frac{2}{a_2 - a_1} \Re \frac{i}{s} \ln(1 - e^{is(b+x)}) \Big|_{a_1}^{a_2} \right]$$

$$\Re \frac{i}{s} \ln(1 - e^{is(b+x)}) =$$

$$= -\frac{1}{s} \arg [1 - \cos s(b+x) - i \sin s(b+x)]$$

$$= \frac{1}{s} \operatorname{arctg} \frac{\sin s(b+x)}{1 - \cos s(b+x)} = \frac{1}{2s} [\pi - \sqrt{s(b+x)}];$$

von 0 bis  $2\pi$ .

$$\varphi_l = \frac{b}{w} \left( \frac{\sin sb/2}{sb/2} \right)^2 \left[ 1 - \frac{\sqrt{s(b+a_2)} - \sqrt{s(b+a_1)}}{s(a_2 - a_1)} \right]$$

$$= \frac{b}{w} \left( \frac{\sin sb/2}{sb/2} \right)^2 \cdot 2\pi \frac{n_2 - n_1}{s(a_2 - a_1)}.$$

## 10. Die Streukurve des inhomogenen Systems mit gestörtem Gitter:

(zu II 7)

$$\frac{1 - \cos sx}{(1 - \cos sx)^2 + (sb + \sin sx)^2} = \Re \frac{1}{Z};$$

$$Z = 1 + isb - e^{-isx};$$

$$\int \frac{dx}{Z} = \int \frac{dx e^{isx}}{(1 + isb) e^{isx} - 1}$$

$$= \frac{1}{is(1 + isb)} \ln[(1 + isb) e^{isx} - 1] = \frac{1}{1 + isb} \left( x + \frac{1}{is} \ln Z \right)$$

$$= \frac{(1 - isb) \left( x + \frac{1}{is} \ln Z \right)}{1 + s^2 b^2}; \quad \ln Z = \ln |Z| + i \arg Z;$$

$$\varphi_l = \frac{b}{w} \cdot \frac{2}{a_2 - a_1} \Re \int_{a_1}^{a_2} \frac{dx}{Z}$$

$$= \frac{1}{w} \frac{2b}{1 + s^2 b^2} \left[ 1 + \Re \frac{1 - isb}{is(a_2 - a_1)} (\ln Z_2 - \ln Z_1) \right]$$

$$= \frac{1}{w} \frac{2b}{1 + s^2 b^2} \left[ 1 - \frac{b}{a_2 - a_1} \ln \frac{|Z_2|}{|Z_1|} + \frac{1}{s(a_2 - a_1)} (\arg Z_2 - \arg Z_1) \right]$$

$$|Z_1|^2 = (1 - \cos sa_1)^2 + (sb + \sin sa_1)^2;$$

$$\arg Z_1 = \arctg \frac{sb + \sin sa_1}{1 - \cos sa_1}; \quad Z_2 \text{ analog.}$$

## Literaturverzeichnis

- 1) Krishnamurti, P., Indian J. Physics **5**, 473 (1930); H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose S. 139, (Berlin 1932); H. B. Hendricks, Z. Kristallogr., Abt. A **83**, 503 (1932); B. E. Warren, J. chem. Physics **2**, 551 (1934); Physic. Rev. **49** 885 (1936).
- 2) Guinier, A., C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 1115 (1937); Thèses, Sér. A, Nr. 1854, Univ. Paris (1939); Ann. Physique **12**, 161 (1939); J. Chim. physique **40**, 133 (1943).
- 3) Kratky, O. und A. Sekora, Naturwiss. **31**, 46 (1943); O. Kratky, Mh. Chem. **76**, 325 (1947); J. Polymer Sci. **3**, 195 (1948).
- 4) Roess, L. C. und C. G. Shull, J. appl. Physics **18**, Nr. **3**, 295, 308 (1947).
- 5) Porod, G., Acta physica. austriac. **2**, 255 (1948); Z. Naturforschg. **6**, 401 (1949).
- 6) Kratky, O., Naturwiss. **26**, 94 (1938); **30**, 542 (1942); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 550 (1940).
- 7) Hosemann, R., Z. Physik **113**, 751 (1939); **114**, 133 (1939); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 535 (1940).
- 8) Ritland, H. N. P. Kaesberg und W. W. Beeman, Phys. Rev. **76**, 1782 (1949).
- 9) Thomson, J. J., Conduction of Electricity through Gases, 2d Ed., p. 325.
- 10) Debye, P., Ann. Physik **46**, 809 (1915).
- 11) Kratky, O., A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. **48**, 587 (1942).
- 12) Janeschitz-Kriegl, H., Dissertation (Univ. Graz 1951).

13) Janeschitz-Kriegl, H. u. O. Kratky, Z. Elektrochem., (im Druck).

14) Jahnke, E. und F. Emde, Funktionstafeln, S. 37, (Leipzig-Berlin 1938).

15) Kratky, O. und G. Porod J. Colloid Sci. **4**, 35 (1949).16) Hosemann, R., Kolloid-Z. **117**, 13 (1950).17) z. B. P. B. Elkin, C. G. Shull und L. C. Roess, Ind. Eng. Chem. **37**, 327 (1947); M. H. Jellinek, E. Salomon und J. Fankuchen, Ind. Eng. Chem. **18**, 172 (1946).18) B. E. Warren, J. appl. Physics **20**, 96 (1948).19) Kratky, O., G. Porod und L. Kahovec, Z. Elektrochem. **55**, 53 (1951).20) Hosemann, R., Ergebn. exakt. Naturwiss. **24**, 142 (1951).21) DuMond, J. W. M., Physic. Rev. **72**, 83 (1947).22) A. Guinier und G. Fournet, J. Physique Radium **8**, 345 (1947).

23) Compton, A. H. und S. K. Allison, X-Rays in Theory and Experiment, 2d Ed., p. 188, (New York 1935).

24) Burgeni, A. und O. Kratky, Z. phys. Chem. **4B**, 401 (1928); O. Kratky und H. Mark, ibid. **36B**, 129 (1937); B. Baule, O. Kratky und R. Treer, ibid. **50B**, 255 (1941).

25) Kratky, O., Kolloidchem. Taschenbuch 132, (Leipzig 1943).

26) Hermans, P. H., Contribution to the Physics of Cellulose Fibres, (New York 1946).

27) Kratky, O., Kolloid-Z. **68**, 347 (1934).28) z. B. O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933).29) Kratky, O., G. Porod und E. Treiber, Kolloid-Z. **121**, 1 (1951).30) Kratky, O., Z. phys. Chem. **5B**, 297 (1929); O. Kratky und S. Kuriyama, ibid. **11B**, 363 (1931).31) Astbury, W. T. und W. A. Sisson, Proc. Roy. Soc. (London) **150B**, 533 (1935); H. Novotny und H. Zahn, Z. phys. Chem. **51B**, 265 (1942).32) Mark, H. und G. v. Susich, Z. phys. Chem. **4B**, 431 (1929).33) Porod, G., Acta physica. austriac. **3**, 66 (1949).34) Hosemann, R., Z. Physik **127**, 16 (1949); Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 331 (1949).35) Zernicke, F. und J. A. Prins, Z. Physik **41**, 184 (1927).36) Hermans, J. J., Rec. Trav. chim. Pays-Bas **63**, 5 (1944).

37) Jahnke, E. und F. Emde, Funktionstafeln, S. 189, (Leipzig-Berlin 1938).

38) Kratky, O., Physik. Z., **34**, 482 (1933); Mh. Chem. **76**, 311 (1947).39) z. B. Warren, B. E. und J. Biscoe, J. appl. Physics **13**, 364 (1942).40) Heyn, A. N. J., Text. Res. J. **19**, 163 (1949); J. Amer. chem. Soc. **72**, 5768 (1950).41) Hosemann, R., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **54**, 23 (1950); Z. Physik **128**, 1, 465 (1950).

42) Janeschitz-Kriegl, H., O. Kratky und G. Porod, Z. Elektrochem. (im Druck).

43) Hengstenberg, J. und H. Mark, Z. Kristallogr. **69**, 271 (1928).