

Nachstreckung fertiger Kunstseiden stets zu einem starken Blättcheneffekt. Denn in diesem Falle sind die Lebensdauern der Haftpunkte so groß, daß jede Verstreckung eine im Verhältnis dazu schnelle Beanspruchung darstellt.

#### Zusammensetzung

1. Zur Beantwortung der Frage, warum die Blättchenform der kristallinen Bereiche der Zellulosefasern bei verschiedenen Streckvorgängen sich in so verschiedenem Maße äußert, wird geeignetes Material aus Messungen von Hermans sowie aus eigenen Messungen zusammengetragen und ausgewertet.

2. Es wird nachgewiesen, daß der Blättcheneffekt mit abnehmendem Quellungsgrad des Zellulosegels, mit zunehmender Zellulosekonzentration der Spinnlösung und mit größer werdendem Durchschnittspolymerisationsgrad der Zellulosemoleküle anwächst.

Diese Abhängigkeiten entsprechen der Auffassung, daß bei der Verstreckung ein umso größerer

Blättcheneffekt auftritt, je enger die Vernetzung des Zellulosegels ist, und daß die damit anwachsenden Querkräfte die Ursache für den Blättcheneffekt bilden, indem sie die Blättchenflächen senkrecht zum Faserradius stellen.

3. Ferner wird gezeigt, daß der Blättcheneffekt mit wachsender Streckgeschwindigkeit zunimmt, und daß dieser Zuwachs durch eine gleichzeitige Erhöhung der Temperatur aufgehoben werden kann.

Diese Ergebnisse stützen die dynamische Auffassung der Vernetzung, wonach die Zahl der wirksamen Haftpunkte und damit die Größe des Blättcheneffektes von dem Verhältnis der Lebensdauer der Haftpunkte zur Verformungszeit abhängig und die erstere umso größer sein muß, je niedriger die Temperatur oder je höher die Viskosität ist.

Ferner ergeben sich Anhaltspunkte dafür, daß die Lebensdauer der Haftpunkte größer ist, wenn längere Moleküle in geringerer Konzentration vorliegen, als wenn die gleiche Viskosität durch eine größere Zahl von kürzeren Molekülen erreicht wird.

*Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz*

## Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen

### II. Teil\*)

Von G. Porod

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 10. November 1951)

### Einleitung

Der erste Teil dieser Arbeit befaßte sich mit den grundlegenden Eigenschaften der Kleinwinkelstreuung und führte zu einigen allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die hier vorausgesetzt werden sollen. Ferner wurde ein Spezialfall, nämlich die Streuung von mizellaren Systemen besprochen. Auf einzelne Ergebnisse wird noch verwiesen werden.

Die Erscheinung der Röntgenkleinwinkelstreuung beruht auf Inhomogenitäten in kolloiden Dimensionen. Diese können verschiedener Art sein, z. B. in kontinuierlichen Dichteschwankungen bestehen. Wir wollen aber für die Zwecke dieser Untersuchung unter einem kolloiden System speziell nur ein solches verstehen, in dem zwei homogene Phasen verschiedener Elektronendichte durch eine innere Grenzfläche getrennt vorliegen (I. Teil). Es ist dies auch der praktisch interessierende Fall.

Für die quantitative Interpretation ist die Unterscheidung zwischen verdünnten und dichtgepackten Systemen, die erstmals von O. Kratky (1) klar ausgesprochen wurde, von grundsätzlicher Bedeutung. Während die Kleinwinkelstreuung von verdünnten Systemen (2) (3) in theoretischer Hinsicht heute eigentlich keine Schwierigkeiten mehr bietet, gehen die Ansichten, was dichtgepackte kolloide Systeme betrifft, weit auseinander. Vor allem steht die Frage, ob und inwieweit interpartikuläre Interferenzwirkungen dabei zu berücksichtigen sind, im Mittelpunkt der Diskussion. Während die Mehrzahl der Autoren die Ansicht vertreten, daß auch die Streuung dichter Systeme im allgemeinen als reine Partikelstreuung aufgefaßt werden kann, wurde besonders von O. Kratky (1) die Wichtigkeit der interpartikulären interferenzmäßigen Wechselwirkung der kolloiden Teilchen betont.

Experimentelle Untersuchungen an dichten kolloiden Systemen haben bei kleinen Winkeln sowohl amorphe Ringe (Flüssigkeitsinterferenzen) als auch monoton abfallende Streukurven gefunden, wofür noch

\*) Der erste Teil dieser Arbeit ist in der Kolloid-Zeitschrift 124, 83 (1951) erschienen. Er wird im folgenden als „I. Teil“ zitiert.

Beispiele folgen werden. D. P. Riley (4), der in dieser Hinsicht besonders eingehende Untersuchungen an verschiedenen Kohlen durchgeführt hat, unterscheidet daher phänomenologisch zwischen Festkörpern vom „Flüssigkeitstyp“ und solchen vom „Gasstyp“, in Analogie zu den entsprechenden Typen bei den Weitwinkeldiagrammen. Wie auch R. Hosemann (5) hervorgehoben hat, darf man diese Unterscheidung nur als phänomenologische Kennzeichnung des Röntgendiagramms, nicht aber als eine Aussage über die Dichtigkeit der Packung auffassen. Dieser Autor neigt vielmehr nach dem Vorgang von A. Guinier zur Anschauung, daß der Grad der Polydispersität dabei die eigentlich entscheidende Rolle spielt, und zwar in dem Sinne, daß homodisperse Systeme bei dichter Packung zur Ausbildung einer gewissen Ordnung neigen und daher eine Flüssigkeitsinterferenz liefern sollen, während bei genügender Polydispersität die wechselseitigen Interferenzen sich aufheben und so eine reine Partikelstreuung resultieren würde. Dieser Gedanke wurde in letzter Zeit von Hosemann (6) zu dem sehr allgemein formulierten Satz präzisiert, daß mindestens immer dann die bloße Streuung der Partikeln zu erwarten ist, wenn die relative mittlere Größenschwankung die Packungsdichte erreicht oder übertrifft. Wir haben gesehen (I. Teil), daß sich diese Behauptung bei mizellaren Systemen nicht aufrechterhalten läßt. Bei Systemen mit globularen Teilchen wird man ihr eine gewisse Plausibilität nicht absprechen, wenn auch die mathematische Begründung durch Hosemann (6) infolge mehrerer willkürlicher Annahmen über die Verteilungsstatistik nicht ganz überzeugen kann.

Man darf ferner nicht vergessen, daß die Form der Teilchen (3) eine ebenso wesentliche Rolle spielen kann wie ihre Größenstatistik. Wie sich später ergeben wird, kann ein dichtgepacktes kolloides System ohne weiteres eine Partikelstreuung vom Typ einer Gaußschen Kurve geben, was im allgemeinen als ein Zeichen von Homodispersität angesehen wird. Andererseits können auch relativ verdünnte Systeme mit im Hosemannschen Sinn ausreichender Polydispersität einen deutlichen Interferenzeffekt zeigen. Die Verhältnisse lassen sich also nicht so einfach durch einen Parameter erfassen.

In der vorliegenden Arbeit soll nun versucht werden, in möglichst allgemeiner Betrachtung zu zeigen, ob und in welcher

Weise sich die räumlich dichte Packung von kolloiden Teilchen im Röntgendiagramm auswirkt und wie weit man umgekehrt aus der Kleinwinkelstreuung Aufschluß über die Struktur eines kolloiden Systems erhalten kann.

### I. Theoretische Grundlagen der Streuung dichtgepackter Systeme

Wenn man nicht zu unregelmäßige starre Teilchen, z. B. Kugeln eng zusammenpackt, dann muß allein durch ihre Undurchdringlichkeit eine gewisse Regelmäßigkeit der Anordnung entstehen. Üben die Teilchen außerdem noch starke Kräfte aufeinander aus, dann kann es zu einer gitterähnlichen Struktur kommen, wie sie z. B. von Riley und Herbert (7) bei konzentrierten Proteinlösungen gefunden wurde. Hier interessiert aber der andere Grenzfall einer möglichst regellosen Anordnung und es erhebt sich die Frage, wie man eine solche ungeordnete Verteilung von Partikeln statistisch beschreiben kann.

Für eine Behandlung dieses Problems bieten sich zwei rationelle Ausgangspunkte. Man kann einmal von einer idealen Kristallgitterstruktur ausgehen und durch „Verwacklung“ (im Sinne von O. Kratky) (8) des Gitters zu einer unregelmäßigeren statistischen Verteilung gelangen, man kann aber auch von einem sehr verdünnten System — sozusagen einem Partikelgas — zu immer dichter Packung fortschreiten und untersuchen, welcher Grad von Ordnung sich dabei einstellen muß.

#### 1. Das Gitter mit Störungen zweiter Art; der Parakristall

Bei der Besprechung eindimensionaler Systeme (I. Teil, II/4) hat sich gezeigt, daß man die Lagenstatistik als verwackeltes Gitter im Sinne von O. Kratky (8) beschreiben kann. Zur mathematischen Behandlung haben sich dabei die Faltungssätze nach R. Hosemann (9) als sehr zweckmäßig erwiesen. Es wäre nun sehr naheliegend, auch die räumliche Anordnung von Partikeln in analoger Weise statistisch zu beschreiben\*). Leider ist es aber nicht möglich, den Faltungsprozeß auch auf zwei- oder dreidimensionale Probleme unmittelbar zu übertragen, wodurch eine exakte mathe-

\*) Dies wurde auch von R. Hosemann (10) in seiner Theorie des idealen Parakristalls versucht. Seine mathematische Behandlung des Problems ist aber aus den gleich zu besprechenden Gründen inkorrekt.

matische Durchführung der flüssigkeitsstatistischen Störung zweiter Art zunächst unmöglich gemacht wird. Da dieser Punkt von prinzipieller Wichtigkeit ist, soll darauf etwas näher eingegangen werden.

Der mathematische Prozeß der Faltung ist an sich auch in Räumen von beliebigen Dimensionen durchführbar, wobei die Integration über den ganzen Raum zu erstrecken ist.

$$C(x) = \overline{A(x)B(x)} = \int A(x_1)B(x - x_1) dx_1$$

Faltung [1]

$$dx = dx_1 dy_1 dz_1.$$

Die Faltung beschreibt die Addition zweier unabhängiger Vektoren  $r_1$  und  $r_2$ , deren Größe und Richtung durch die statistische Häufigkeitsverteilung A bzw. B ihrer Endpunkte bei im Ursprung festgehaltenem Anfangspunkt bestimmt ist. Die Bedingung der Unabhängigkeit geht aus der vorstehenden mathematischen Formulierung klar hervor und besagt, daß die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Kombination der beiden Vektoren nur von der Wahrscheinlichkeit der beiden einzelnen Vektoren abhängt. Es läßt sich nun leicht zeigen, daß diese Bedingung nur für eine lineare Folge von Vektoren, nicht aber für ein Gitter erfüllt werden kann. Zu diesem Zweck betrachten wir Abb. 1. Dort ist ein der Einfachheit halber

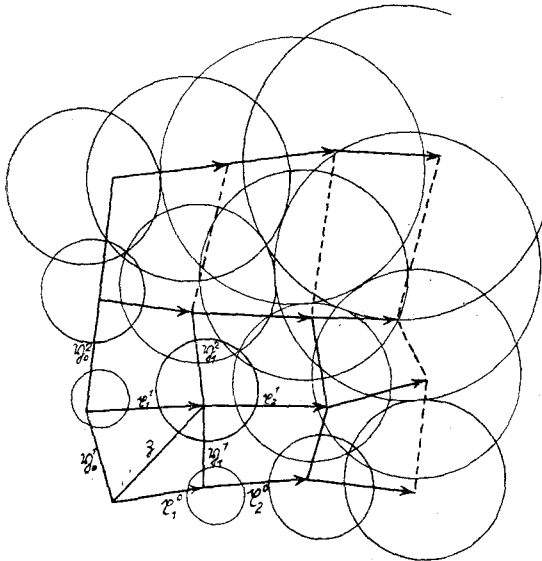


Abb. 1 Parakristallines Kreuzgitter

quadratisches Gitter mit flüssigkeitsstatistischer Schwankung dargestellt. Vektoren in horizontalen Gitterlinien sind mit  $r$ , solche in vertikalen mit  $\eta$  bezeichnet. Die Indizierung ist aus der Abbildung unmittelbar

verständlich. Um die Ausbreitung der Störung zweiter Art übersichtlich verfolgen zu können, ist der Schwankungsbereich des ersten Nachbarpunktes begrenzt angenommen, u. zw. als Kreis, wodurch die Allgemeinheit der Überlegung nicht eingeschränkt wird. Die Schwankungsbereiche wachsen linear an und kommen bald dazu, sich zu überschneiden. Es könnte hier so scheinen, als ob ein Widerspruch mit der früheren Feststellung vorläge, daß die mittlere Schwankung proportional mit der Wurzel aus der Zahl der Schritte anwachsen muß. Die Diskrepanz erklärt sich daraus, daß die Schwankungsbereiche natürlich nicht gleichmäßig belegt zu denken sind. Für unseren Zweck interessiert aber nur die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Lage eines Gitterpunktes und die wird durch die eingezeichneten Kreise gegeben. Soweit läßt sich die Konstruktion, die völlig dem Faltungsprozeß äquivalent ist, widerspruchsfrei durchführen. Die Schwierigkeiten beginnen erst, wenn man versucht, in dieses Schema ein reales Gitter einzuzichnen. Beginnen wir z. B. mit den horizontalen Gitterlinien. Es bedarf keines weiteren Beweises, daß hier die Konstruktion jeder einzelnen Linie für sich widerspruchsfrei möglich ist. Ist dies aber einmal durchgeführt, wie in Abb. 1 durch die dicken Pfeile angedeutet, dann ist gleichzeitig schon das ganze Kreuzgitter festgelegt, und die vertikalen Gittervektoren ergeben sich von selbst. Man erkennt nun sofort, daß diese unmöglich in jeder Gitterlinie derselben Statistik folgen können, wie sie für die erste festgelegt wurde. Im Gegenteil, wenn man genügend weit in der Horizontalen fortschreitet, muß man unweigerlich auf Stellen stoßen, wo die horizontalen Gitterlinien sich überschneiden und die vertikalen Vektoren daher rückläufig werden. Der Begriff des Gitters verliert dann überhaupt seinen Sinn. Er kann nur aufrecht erhalten werden, wenn man zwischen benachbarten Gitterlinien eine Kopplung annimmt, derart, daß die Statistik der Vertikalverbindungen nicht verletzt wird. Dadurch würde nicht notwendig der flüssigkeitsstatistische Charakter der einzelnen Gitterlinien beeinträchtigt. Es soll aber nun gezeigt werden, daß eine statistische Kopplung zwischen den Horizontalen zwangsläufig eine Kopplung zwischen aufeinander senkrechten Gittervektoren nach sich zieht. Um das einzusehen, betrachten wir ein Elementarquadrat, z. B. gleich das erste in Abb. 1, das aus den Vektoren  $r^0, r^1$ ,

$\nu_0, \nu_1$  (unter Weglassung überflüssiger Indizes) gebildet wird. Es muß dann die Vektorgleichung gelten:

$$\mathfrak{z} = x^0 + \nu_1 = \nu_0 + x^1; \quad \delta x = x^1 - x^0 = \nu_1 - \nu_0 = \delta \nu. \quad [2]$$

Würde nun nur Kopplung zwischen gleichläufigen Vektoren bestehen, dann würde dies heißen, daß man  $x^0$  und  $\nu_0$  unabhängig voneinander wählen könnte. Die Kopplung würde darin zum Ausdruck kommen, daß die Häufigkeitsverteilung von  $\delta x$  nur von  $x^0$  und die entsprechende Häufigkeitsverteilung von  $\delta \nu$  nur von  $\nu_0$  abhängen dürfte. Das ist aber ausgeschlossen, weil ja immer gelten muß:  $\delta x = \delta \nu$ . Diese beiden Größen müssen immer gleich sein und daher auch unabhängig von der Wahl des ersten Vektorpaares die gleiche statistische Verteilung haben. Der Widerspruch ist nur lösbar entweder, wenn überhaupt keine Kopplung besteht, was aber zu den vorhin aufgezeigten unmöglichen Konsequenzen führt, oder aber, wenn auch zwischen den  $x$  und den  $\nu$  eine geeignete Kopplung besteht. Welchen Bedingungen diese unterworfen sein müßte, ist eine nur schwer zu beantwortende Frage. Jedenfalls ist aber die oben aufgestellte Behauptung jetzt bewiesen. Wären die Gittervektoren nämlich voneinander unabhängig, dann könnte man durch fortgesetzte Faltungen die Statistik aller Gitterpunkte aus den Statistiken zweier bzw. dreier (beim Raumgitter) linear unabhängiger Vektoren aufbauen, wie dies in Abb. 1 angedeutet ist. Nach unserer letzten Erkenntnis ist das aber unmöglich. Wenn z. B. die Häufigkeitsverteilung für die  $x$  und die  $\nu$  bekannt ist, dann steht noch nicht fest, welche Schwankungen der Diagonalvektor  $\mathfrak{z}$  vollführt, solange nicht die Kopplung der Statistiken ebenfalls bestimmt ist. Damit fällt aber die Grundlage für die Anwendung der Faltung weg.

Es steht nichts im Wege — zumindest nach dem bisher gesagten — sich einen Parakristall vorzustellen, in dem die Elementarbausteine entlang jeder Gitterlinie flüssigkeitsstatistisch angeordnet sind, so daß gleichwertige Gitterlinien dieselbe Statistik, wenn auch in Abhängigkeit voneinander, zeigen; damit ist aber noch lange nicht ein erschöpfendes Bild des Parakristalls gewonnen. Es muß daher als Irrtum bezeichnet werden, wenn Hosemann in seiner Theorie des idealen Parakristalls (10) glaubt, unter Zugrundelegung dreier Koordinationsstatistiken das ganze Gitter erfassen zu können. Damit soll nicht bestritten werden, daß die geistreichen Rechnun-

gen von Hosemann nicht trotz der inneren Schwäche seines Modells eine wertvolle Näherung für die Röntgenstreuung an parakristallinen Substanzen liefern können. Alle Folgerungen jedoch, die über das hinausgehen, was in der Analogie zu dem entsprechenden linearen Problem begründet ist, wird man mit Vorsicht betrachten müssen.

Für unseren augenblicklichen Zweck, nämlich zu einer rationellen Statistik von Kugelpackungen zu gelangen, ist aber der Parakristall noch aus anderen Gründen kein gangbarer Weg. Erstens besitzt er Gittereigenschaften, die auch bei beliebiger Verwacklung, wenn korrekt durchgeführt, nicht verloren gehen. Das ist zum ersten die Koordination, die per definitionem erhalten bleibt; denn jeder Elementarbaustein des Parakristalls läßt sich bezüglich eines beliebig entfernten Bezugspunkts noch eindeutig indizieren. Zum zweiten ist bei diesem Modell jede Gitterlinie hinsichtlich ihrer Richtung im Raum bis an die Grenze des Kristalls festgelegt, ohne daß die Richtungsabweichung der dazugehörigen Vektoren sich im Mittel ändert. Man könnte einen Parakristall geradezu dadurch definieren, daß die Lageschwankungen der materiellen Gitterpunkte von zweiter Art, die Richtungsschwankungen der Verbindungsvektoren von erster Art sind. Oder anders ausgedrückt: bezüglich der Lage herrscht Nahordnung, bezüglich der Richtung Fernordnung. Damit ist der Parakristall ein strukturell anisotropes Gebilde. Es fällt allerdings schwer, sich eine innere Ursache festzustellen, die eine Richtung auf größere Entfernung stabilisieren könnte, ohne daß gleichzeitig die Bildung eines richtigen Gitters eintritt. Auf keinen Fall können isotrope Flüssigkeiten oder kolloide Systeme mit flüssigkeitsähnlicher Struktur auf diese Weise beschrieben werden. Alles spricht vielmehr dafür, daß man hier auch für die Richtungen der Gittervektoren eine Schwankung zweiter Art annehmen muß. Danach würde der Schwankungsbereich eines Gittervektors durch die Richtung des vorhergehenden Vektors räumlich festgelegt werden, wie es in Abb. 2 für eine Gitterlinie in unmittelbar verständlicher Weise

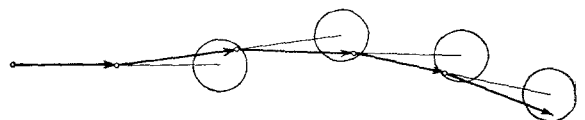


Abb. 2 Gitterlinie mit Persistenzstatistik

dargestellt ist. Diese verliert also mit zunehmender Entfernung vom Ursprung immer mehr ihre Anfangsrichtung, so daß das Gebilde bei unendlicher Ausdehnung makroskopisch isotrop erscheinen muß, unabhängig davon, welche Orientierung die Elementarzelle im willkürlich gewählten Ursprung gehabt hat. Eine solche Gitterlinie ist identisch mit dem Modell eines Fadennukleüls, das vom Verfasser unter der Bezeichnung „Persistenzstatistik“ (11) vorgeschlagen wurde. Einer Erweiterung des Modells auf ein dreidimensionales Gitter stehen natürlich neben anderen dieselben Schwierigkeiten gegenüber, wie sie oben auseinandergesetzt wurden. Die diesbezüglichen Arbeiten des Verfassers sind noch nicht weit genug fortgeschritten, um an dieser Stelle mitgeteilt werden zu können.

## 2. Die Verteilungsfunktion und die Formel von Zernicke und Prins

Nachdem somit derzeit noch die Grundlagen fehlen, um eine exakte Verteilungstatistik durch Verallgemeinerung der Gittervorstellung zu gewinnen, bleibt noch als zweiter Weg die Möglichkeit, von der regellosen Anordnung analog einem Gas auszugehen. Wir werden auch hier zunächst als Partikeln Kugeln gleicher Größe annehmen. Dann ist es vorteilhaft, nur die statistische Verteilung der Kugelmittelpunkte in Bezug auf eine beliebige Kugel im Ursprung zu betrachten.

Die Verteilungsfunktion  $P(x)$  definieren wir nach Zernicke und Prins (12) in der Weise, daß die Wahrscheinlichkeit, in den Volumenelementen  $dV_1$  und  $dV_2$  mit gegenseitigem Abstand  $x$  je einen Kugelmittelpunkt zu finden, gleich  $w^2/v^2 P(x) dV_1 dV_2$  wird ( $v$  = Kugelvolumen). Offenbar muß die Verteilungsfunktion radialsymmetrisch sein und bei Annahme starrer undurchdringlicher Kugeln bis zu einem Radialabstand  $x$  gleich dem Kugeldurchmesser verschwinden. Bei großem  $x$  nähert sie sich dem Grenzwert  $P = \text{const} = 1$ , d. h. die Lagenwahrscheinlichkeiten der Kugeln werden dann voneinander unabhängig. Da für die Röntgenbeugung ein konstanter Untergrund belanglos ist, werden wir die Funktion  $\bar{P} = 1 - P$  benutzen, die dem Grenzwert  $\bar{P} = \text{const} = 0$  zustrebt. Die Formel von Zernicke und Prins (12) [Debye und Menke (13)] lautet dann in unserer Schreibweise:

$$v = \frac{v}{w} f^2 \left\{ 1 - \frac{w}{v} \int_0^\infty 4 \pi x^2 dx \cdot \bar{P}(x) \frac{\sin sx}{sx} \right\} \quad [3]$$

$$f = 3 \frac{\sin sr - sr \cos sr}{(sr)^3}; \quad s = \frac{4\pi}{\lambda} \vartheta. \quad [4]$$

Hierin bedeuten  $v$  das Kugelvolumen und  $f$  den normierten Formfaktor der Kugel. Für den Winkel  $\vartheta$  folgt nach (I. Teil, I (19)):

$$\varphi(0) = v_c = \frac{v^2}{w w} \frac{(N - \bar{N})^2}{V}; \quad i(0) = i_1 \cdot n^2 (N - \bar{N})^2. \quad [5]$$

Darin bedeutet  $N$  die Anzahl von Kugeln im Volumen  $V$ ,  $n$  die Zahl der Elektronen in einer Kugel und  $i_1$  die von einem Elektron gestreute Intensität. Beziehung (4) wurde schon von Zernicke und Prins (12) angegeben\*). Sie verknüpft die Röntgenstreuung mit den Dichteschwankungen in dem makroskopischen Präparatvolumen.

Nach ihrer Definition steht die Verteilungsfunktion  $P$  in enger Beziehung zur Belegungsfunktion  $h$  und zur Charakteristik  $H$ . Der Zusammenhang lautet [der Bogen bezeichnet wieder die Faltung (1)]:

$$h = H_0 + \frac{w}{v} P \widehat{H}_0; \quad H = \frac{1}{w} \left( H_0 - \frac{w}{v} P \widehat{H}_0 \right), \quad [6]$$

worin  $H_0$  die Charakteristik der Kugel bedeutet:

$$H_0(x) = 1 - \frac{3}{2} \left( \frac{x}{2r} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{x}{2r} \right)^3; \quad x = |x|. \quad [7]$$

Für die Charakteristik  $H$  gelten natürlich die schon abgeleiteten Beschränkungen [I. Teil, I (17)].

Die exakte Festlegung einer Verteilungsfunktion nach einem statistisch einwandfreien Gesetz scheint bisher noch nicht gelungen zu sein\*\*. Unter den zahlreichen mehr oder minder willkürlichen Ansätzen ist sicher der von Debye (16) der einfachste und zugleich plausibelste. Debye nimmt außerhalb des Undurchdringlichkeitsbereichs vollkommen gleichmäßige Verteilung an:

$$P(x) = \begin{cases} 1 & x < 2r \\ 0 & x > 2r. \end{cases} \quad [8]$$

Die von Debye (16) berechnete Streuung eines solchen Systems zeigt einen deutlichen Interferenzeffekt, obwohl von einer gittermäßigen Ordnung keine Rede sein kann. Leider liefert aber die Rechnung bereits für Packungsdichten größer als  $1/8$

\*) Eine sehr elegante Ableitung findet sich bei G. Fournet (14). Dagegen sollte nach einem Postulat von Hosemann (6)  $i(0)$  stets gleich 0 sein. Die Unrichtigkeit dieser Forderung geht aus der vorstehenden und den folgenden Untersuchungen hervor, so daß hier der Hinweis genügen möge.

\*\*) Das gilt auch für die sehr interessanten Rechnungen von Guinier und Fournet (14) (15) auf der Grundlage der Bornschen Flüssigkeitstheorie, die vom Boltzmannschen Satz ausgeht.

negative Intensitäten bei kleinen Winkeln, was deutlich zeigt, daß diese einfache Statistik dort nicht mehr gelten kann. Trotz dieses offensichtlichen Mangels wurde der Debyesche Ansatz vom Verfasser für die Berechnung eines als „Kugelhaufen“ (17) bezeichneten Modells herangezogen in der Überzeugung, daß dadurch die Verhältnisse bei kleinen Packungsdichten im Prinzip richtig wiedergegeben werden. Ein Existenzbeweis für die verwendete Verteilungsfunktion oder eine Angabe über die Gültigkeitsgrenze konnte damals nicht erbracht werden. Es scheint fraglich, ob der Ansatz (8) überhaupt streng widerspruchsfrei gelten kann. Es soll aber als nächstes der synthetische Existenzbeweis für eine sehr ähnliche Verteilungsfunktion erbracht werden, die uns berechtigen wird, innerhalb gewisser Grenzen weiterhin den Debyeschen Ansatz in erster Näherung zu verwenden.

### 3. Die Verteilungsfunktion undurchdringlicher Kugeln.

Wenn undurchdringliche Kugeln in einem beschränkten Raum verteilt werden sollen, dann hängt — abgesehen von irgendwelchen Kraftwirkungen der Teilchen aufeinander — die Lagenmöglichkeit einer Kugel von der Anordnung aller übrigen ab. Als vollkommen zufällige Verteilung können wir diejenige betrachten, bei der sämtliche Lagen einer Kugel in dem ihr verbleibenden Raum gleich wahrscheinlich sind. Eine Berechnung der Verteilungsfunktion auf dieser Grundlage ist aber sehr schwierig, weil die Anordnung der umgebenden Kugeln selbst nach derselben Statistik erfolgt, wir also die gesuchte Verteilungsfunktion bereits kennen müßten. Wir werden daher so vorgehen, daß wir eine unabhängige a-priori-Verteilung herstellen und nachträglich erst durch ein geeignetes Auswahlprinzip die Undurchdringlichkeit der Kugeln berücksichtigen.

Wir denken uns Punkte, unabhängig voneinander regellos über das Volumen  $V$  verstreut, so daß ihre mittlere Dichte pro Volumeneinheit  $p$  beträgt. Daß dies widerspruchsfrei möglich ist, bedarf keines Beweises. Um diese Punkte als Mittelpunkt seien Kugeln vom Radius  $r$  und Volumen  $v$  gezogen, die sich natürlich teilweise überlappen werden. Wir kommen zu einer möglichen Verteilung, wenn wir durch eine bestimmte Vorschrift eine Auswahl treffen, so daß nur isolierte Kugeln übrig bleiben.

Das ist auf mehrere Arten möglich, wodurch das Verfahren eine gewisse Willkür bekommt.

Als am geeignetsten für unsere Zwecke erweist sich folgende Festsetzung. Zwischen jedem Paar von sich überschneidenden Kugeln soll das Los entscheiden, welche von beiden ausgelöscht wird. Eine Kugel, die sich mit  $n$  anderen überschneidet, wird also nur dann realisiert, wenn das Los bei den  $n$  voneinander unabhängigen (wichtig für die Widerspruchsfreiheit!) Verlosungen zu ihren Gunsten entschieden hat. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist offenbar  $1/2^n$ . Die gesamte Wahrscheinlichkeit  $W$ , daß eine Kugel realisiert wird, setzt sich additiv zusammen aus den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten für die Fälle, daß sie sich mit  $0, 1, 2, \dots, n, \dots$  anderen überschneidet, also nach der Poissonschen Formel aus Beträgen der Form:

$$\frac{1}{2^n} \frac{(8pv)^n}{n!} e^{-8pv}.$$

Damit erhalten wir:

$$W = e^{-8pv} [1 + (4pv)/1! + (4pv)^2/2! \dots] = e^{-4pv}$$

$$w = Wpv = pv e^{-4pv}; \quad w^* = 1/4e; \quad p^* = 1/4v. \quad [9]$$

Die Packungsdichte erreicht also bei dieser Konstruktion einen Maximalwert von  $1/4e \sim 0,1$ , wenn in der a-priori-Verteilung gerade eine Kugel im Mittel auf das Vierfache ihres Volumens kommt. Dieser Grenzwert ist nicht so gering, wie er aussieht. Wenn wir uns z. B. die Kugeln in den Ecken eines kubischen Gitters angeordnet denken, dann würden sie sich dabei auf das etwa 1:8-fache ihres Durchmessers nähern, also keineswegs als verdünnt anzusehen sein.

Um die Verteilungsfunktion zu berechnen, betrachten wir zwei Kugelmittelpunkte 1 und 2 im Abstand  $x$  samt den dazugehörigen Undurchdringlichkeitssphären (Abb. 3). Falls  $x < 2r$ , können nicht beide Kugeln gleichzeitig realisiert werden, und es gilt  $P = 0$ ; falls  $x > 2r$ , sind sie voneinander völ-

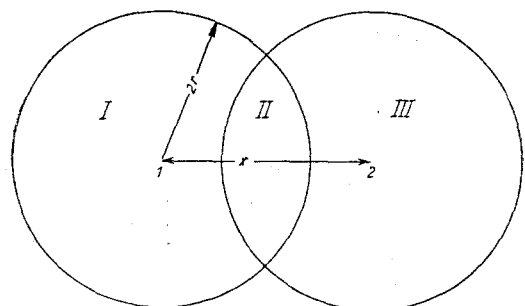


Abb. 3

lig unabhängig:  $P=1$ . Für einen Abstand dazwischen müssen sich die Undurchdringlichkeitssphären überlappen, so daß wir drei Teilbereiche zu berücksichtigen haben mit den Volumina  $8vH_0(II)$  bzw.  $8v(1-H_0)$  (I und III), wie eine elementare geometrische Rechnung zeigt.  $H_0$  ist mit der Kugelcharakteristik von (7) identisch (statt  $2r$  ist  $4r$  zu setzen). Die Verteilungsfunktion ist gegeben durch das Verhältnis der Realisierungswahrscheinlichkeit beider Kugeln zu  $W^2$ . Diese hängt ab von den Punkten, die sonst noch im gesamten Undurchdringlichkeitsbereich liegen und kann als Produkt  $W_I W_{II} W_{III}$  dargestellt werden, wenn wir die Wahrscheinlichkeit jeweils auf einen Teilbereich beziehen. Die weitere Rechnung ist ganz analog der zu (9) führenden:

$$W_I = W_{III} = e^{-4pv(1-H_0)},$$

$$W_{II} = e^{-8pvH_0} [1 + (2pvH_0)/1! + (2pvH_0)^2/2! + \dots]$$

$$= e^{-6pvH_0}$$

$$P = W_I W_{II} W_{III} / W^2 = e^{2pvH_0},$$

$$2r < x < 4r; P_{(2r)} = e^{5/8pv}; P_{(4r)} = 1. \quad [10]$$

Die Verteilungsfunktion hat ihren größten Wert bei  $x=2r$  und fällt monoton auf den Endwert 1 bei  $x=4r$  ab. Der Maximalwert

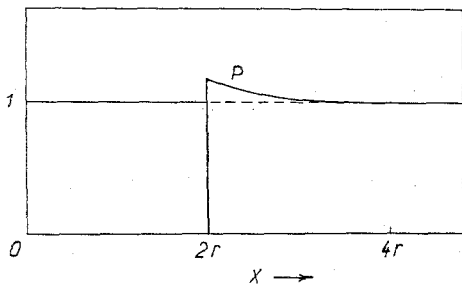


Abb. 4 Voll: Verteilungsfunktion  $P$  des Kugelmodells bei maximaler Packungsdichte  $w=1/4e$ ; strichliert: Debye'scher Ansatz

nimmt mit wachsender Packungsdichte zu und erreicht bei der maximalen Packungsdichte  $w=1/4e$  den Wert 1,17. Dieser Fall ist in Abb. 4 dargestellt. Man erkennt den äußerst geringen Unterschied gegenüber der Verteilungsfunktion nach Debye. Bei einer durch graphische Integration ausgeführten Berechnung der Streukurve ergab sich ebenfalls nur eine geringfügige Abweichung von den Debyeschen Kurven.

Die bisherigen Rechnungen bezogen sich auf ein homodisperses Kugelsystem. Nach genau demselben Prinzip ist es möglich, die Verteilungskurven auch für heterodisperse Systeme mit verschiedenen Größenverteilungen zu bestimmen. Die Ausdrücke werden aber so kompliziert, daß sie für eine Weiterverwertung nicht mehr zu brauchen sind. Das ist auch nicht notwendig, weil sich dabei keine wesentlich neuen Gesichtspunkte ergeben. Die vorstehenden Ausführungen hatten auch nur den Zweck, die Existenz einer fast gleichförmigen Verteilung und ihre Grenze einmal exakt festzustellen, was noch nicht versucht worden zu sein scheint. Aus dem Ergebnis kann die Berechtigung hergeleitet werden, den Debyeschen Ansatz für die Verteilungsfunktion bis zu einer Packungsdichte von etwa 0,1 in erster Näherung zu verwenden. Dieser Ansatz ist deswegen für unsere Zwecke besonders wichtig, weil er offenbar das Minimum an Ordnung darstellt. Damit sind dann die möglichen Fälle eingegrenzt, weil das Maximum an Ordnung — ein exaktes Kristallgitter — trivialerweise bekannt ist. Dem Grade der benützten Näherung entspricht es, wenn die Kugelstreuungsfunktion durch die Guiniersche Näherung ersetzt wird, zumal sich der Interferenzeffekt hauptsächlich im inneren Teil des Diagramms auswirken wird, wo die Näherung besonders gut gilt. (Fortsetzung folgt).

## Kolloidchemische Probleme in der Kälteforschung

Von H. Leichter (Berlin)

(Eingegangen am 5. November 1951)

In London tagte vom 28. August bis zum 11. September 1951 zum ersten Mal nach 15 Jahren der internationale Kältekongreß. Annähernd 350 Wissenschaftler und Techniker waren zu einem Erfahrungsaustausch zusammen gekommen und diskutierten die sich abzeichnenden Probleme. 156 Vorträge, die in sieben parallel tagenden Sektionen geboten wurden, vermittelten den derzeitigen Erkenntnisstand der Kälteforschung und Technik. Die Rekordzahl von 31 Referaten hielt die Sektion III mit dem Thema: Grundsätzliche Studien in der Biochemie und Bio-

physik. Da auf diesem Gebiet die stärksten Berührungen mit der Kolloidchemie erkennbar wurden, soll im folgenden nach sachlichen Gesichtspunkten geordnet über Ergebnisse und Problemstellungen vom kolloidchemischen Standpunkt aus berichtet werden.

### 1. Tieftemperatureffekte an biologischen Systemen

Paul Becquerel (Paris) berichtete über Tieftemperatur-Einwirkung auf Organismen wie Spinnen, Rädertiere, Bakterien, Samen, Sporen von Algen, Pilzen, Flechten und Moose. Das Ma-