

### Crystallographic and statistical independence

Crystallographic independence does not necessarily imply statistical independence of coordinates. The values of coordinates and their covariances depend on how the origin is defined. On the other hand, interatomic vectors and their variances should be independent of the choice of origin. As an example, consider a structure consisting of three atoms in a unit cell of no symmetry. If the origin is defined as the location of the first atom, then the variance of position of that atom is zero. Assume that the  $x$  coordinates of the other two atoms, and the variances of these coordinates, are determined as well as possible from the data. Then, if these coordinates are statistically independent,

$$\sigma(x_1 - x_2) < \sigma(x_3 - x_2).$$

This inequality can be reversed by placing the origin at the third atom. Therefore, it must be concluded that the coordinates are not statistically independent in this case when the origin is chosen in this way. If the data are such that  $(x_1 - x_2)$ ,  $(x_3 - x_2)$ , and  $(x_1 - x_3)$  are equally well determined, then it follows by sub-

stitution in (1) that  $r(x_2, x_3) = \frac{1}{2}$  with the origin at the first atom.

Other methods of choice of origin lead to other results for the covariances, but I have not made a general analysis of the problem.

I thank Dr R. A. Sparks for his suggestion concerning  $s(x)$ . The proofs involving the scalar products borrow heavily from an unpublished manuscript by Prof. J. Waser, and I thank him for permission to use these relations. I also thank Prof. K. N. Trueblood for helpful discussions.

### References

- ARLEY, N. & BUCH, K. R. (1950). *Introduction to the Theory of Probability and Statistics*. New York: Wiley.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952), vol. 1. Birmingham: Kynoch Press.
- SPARKS, R. A. (1958). Private communication.
- TEMPLETON, D. H. (1958). *U.S. Atomic Energy Commission Report UCRL-8251* (unpublished).
- WASER, J. (1958). Private communication.

*Acta Cryst.* (1959). **12**, 773

## Untersuchung kolloider Systeme auf Partikelgrösse und Polydispersität mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung

VON F. MOTZKUS

*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin — Dahlem, Deutschland*

(Eingegangen am 21. August 1958 und neu eingerichtet 2. März 1959)

With the object of testing the theory small angle X-ray scattering (filtered Cu radiation) was observed on polydisperse systems (Carbon Black, Gold Sol, Polystyrene Latex) of varying grades of packing density. Using the method of discussion proposed by Hosemann (1939, 1950) the average particle radius  $\bar{x}$  and the degree of polydisperseness  $g$  were determined for samples of different compaction. Electron microscope pictures of the samples were also taken and discussed statistically. Both  $\bar{x}$  and  $g$  values checked with the X-ray values to within 6% in the case of latex and gold, whereas carbon black values differed. The effects of non-spherical particle shape, of multiple scattering and of in-phase scattering by different particles ('Liquids Maxima') are discussed and evaluated in the paper.

Aus der Röntgenkleinwinkelstreuung lassen sich Aussagen sowohl über die Grösse und Gestalt der Bausteine eines inhomogenen Systems als auch über die Grössenverteilung und Abstandsverhältnisse in kolloiden Dimensionen machen. Guinier (1939a, b) zeigte, dass bei monodispersen Systemen hoher Verdünnung (Gas) die Röntgenkleinwinkelstreuung die interferenzfreie Überlagerung der Streubilder der einzelnen Partikel ist. Durch Einführen einer maxwellartigen Grössenverteilung der Partikelradien konnte Hosemann (1939a, b) aus dem Röntgenkleinwinkeldiagramm Aus-

sagen sowohl über die Grösse der Partikel als auch über ihre Grössenverteilung gewinnen.

Geht man zu dichtgepackten Systemen (Flüssigkeiten und hochpolymere Festkörper) über, so werden die Abstandsverhältnisse geordneter und im Streubild erscheinen ein oder mehrere sogenannte Flüssigkeitsringe, die Aufschluss über einen mittleren Abstand, der zwischen benachbarten Bausteinen am häufigsten vorkommt, geben. Während dieser Einfluss bei monodispersen Systemen beachtlich wird, zeigte Hosemann (1950a, b), dass die Komponente der Flüssigkeits-

streuung bei polydispersen Systemen nur als Korrekturglied zu berücksichtigen ist, wenn die Packungsdichte kleiner als die Polydispersität ist und das von Hosemann angegebene Auswertverfahren benutzt wird. Im Gegensatz dazu stehen andere Autoren (u. a. Kratky (1949), Porod (1951)) auf dem Standpunkt, dass der Einfluss der Flüssigkeitskomponente auf das Streubild dominiert.

Die Auswertung des Streudiagramms polydisperser Systeme unter Anwendung des von Guinier (1939a, b) ausgearbeiteten Verfahrens für monodisperse Systeme wird mit zunehmender Polydispersität immer problematischer und führt zu falschen Ergebnissen, wie Lambert & Guinier (1956) an polydisperssem Carbon black (Russ in feinsten Verteilung) zeigten.

Untersuchungen an polydispersen Systemen unter Berücksichtigung der Polydispersität sind nur wenig durchgeführt worden (z. B. Hosemann (1939a, b, 1950a, b), Jellinek, Solomon & Fankuchen (1946), Shull & Roess (1947), Joerchel (1957a, b)).

Joerchel (1957a, b) diskutiert eingehend die verschiedenen Auswertmethoden an Hand von lichtoptischen Beugungsaufnahmen zweidimensionaler Modellstrukturen. Besonders die von Hosemann (1950a, b) angegebene Auswertmethode führt nach Joerchel zu guter Übereinstimmung mit den durch Auszählen der Modellstrukturen gewonnenen Ergebnissen, wenn der Einfluss der Packungsdichte mit Hilfe der von Joerchel angegebenen Korrekturformeln berücksichtigt wird.

Der Einfluss der Packungsdichte auf das Röntgenstreudiagramm eines polydispersen Systems unter Anwendung der von Hosemann angegebenen Auswertmethode wurde von Kranjc (1955) an einem Aluminiumhydrat untersucht.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, verschiedene kolloide Systeme auf mittlere Partikelgrösse und Polydispersität hin zu untersuchen, wobei unter Benutzung der von Joerchel (1957a, b) errechneten Korrekturformeln der Einfluss der Flüssigkeitskomponente, der sich vor allem bei höheren Packungsdichten bemerkbar macht, eliminiert wird. Ausserdem wurden etwaige Einflüsse der Vielfachstreuung untersucht und durch Extrapolation auf die Präparatdicke null eliminiert.

Schliesslich wurden die Präparate auch elektronenoptisch untersucht, und Partikelgrösse und Polydispersität bestimmt. Die so gewonnenen Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen aus der Röntgenkleinwinkelstreuung verglichen.

### 1. Reine Partikelstreuung

Die Partikelstreuung ist definiert als die interferenzfreie Überlagerung der Beugungsbilder der einzelnen Partikel. Die Streuintensität  $I_p$  eines polydispersen Systems ist nach Hosemann (1939a, b) gegeben durch folgenden Ausdruck:

$$I_p(u) = \bar{N} \int_0^\infty H(x) F_x^2(u) dx \quad (1)$$

mit

$$\int_0^\infty H(x) dx = 1,$$

wobei bedeuten:

$u = 2\pi b = 2\pi(2\theta/\lambda)$  mit  $b$  = Betrag des Ortsvektors im Fourierraum,  $\lambda$  = Röntgenwellenlänge,  $2\theta$  = Streuwinkel. (Da sich die Untersuchungen auf kleine Streuwinkel beschränken, konnte von der Näherung  $2 \sin \theta \simeq 2\theta$  Gebrauch gemacht werden.)

$x$  Partikelradius,

$H(x)$  relative zahlenmässige Häufigkeit der Partikel,

$F_x(u)$  ihre Streuamplitude,

$\bar{N}$  mittlere Teilchenzahl im durchstrahlten Volumen  $V$ .

Thomsonfaktor, Polarisationsfaktor und Primärintensität sind in (1) gleich Eins gesetzt worden.

Zur Berechnung der reinen Partikelstreuung werden folgende Annahmen gemacht:

(a) Da die Untersuchungen sich auf kleine Winkel beschränken, kann der Partikelfaktor  $F_x^2(u)$  für globuläre Teilchen nach Guinier (1939) in erster Näherung durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden:

$$F_x^2(u) = v^2 \exp \{ -(xu)^2/5 \}. \quad (2)$$

(b) Eine zweite Annahme muss über die Statistik der Partikelradien gemacht werden. Hosemann (1939a, b; 1950a, b) führt eine relative Massenhäufigkeit  $M(x)$  der Partikelradien  $x$  ein, wobei er die Form der Verteilung maxwellartig annimmt:

$$M(x) = \frac{v_x}{\bar{v}} H(x) = (x/c)^n \exp \{ -(x/c)^2 \} K(n)/c \quad (3)$$

mit

$$\int_0^\infty M(x) dx = 1 \text{ und } 1/K(n) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) \text{ für } n > -1,$$

wobei  $\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right) = \left(\frac{n-1}{2}\right)!$  die Gammafunktion ist.

$v_x$  Volumen der Partikel mit dem Radius  $x$ ,

$$\bar{v} = \int_0^\infty v_x H(x) dx \text{ mittleres Partikelvolumen.}$$

Die Verteilung ist also durch die beiden Parameter  $n$  und  $c$ , deren erster eine reine Zahl und deren anderer eine Länge ist, vollständig bestimmt. Zur Erleichterung der Diskussion der Ergebnisse führt Hosemann die Polydispersität  $g$  und den massenmässigen mittleren Partikelradius  $\bar{x}^*$  ein, für die sich mit (3) nach elementarer Rechnung die folgenden Beziehungen ergeben:

$$\bar{\bar{x}} = \int_0^\infty x M(x) dx = c \frac{K(n)}{K(n+1)} \approx c(n+1) \left( \frac{1}{2n+3} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ für } n > -1. \quad (4)$$

\* Der doppelte Strich kennzeichnet die massenmässige Mittelung von  $x$  über  $M(x)$ , während der einfache Strich den zahlenmässigen Mittelwert kennzeichnet.

$$\bar{x}^2 = \int_0^\infty x^2 M(x) dx = c^2 \frac{K(n)}{K(n+2)} = c^2 \frac{n+1}{2} \quad (5)$$

$$g^2 = \frac{\bar{x}^2 - \bar{x}^2}{\bar{x}^2} = \frac{K^2(n+1)}{K(n+2)K(n)} - 1 \approx \frac{1}{2n+2}$$

für  $n > -1$ . (6)

Der massenmässig am häufigsten vorkommende Radius  $x_m$  ist gegeben durch:

$$x_m = c/(n/2). \quad (7)$$

Die Näherungen (4)–(6) werden bei Hosemann (1950a, b) und Joerchel (1957a, b) angegeben und eingehend auf ihre Gültigkeit geprüft. Werden (2) und (3) in (1) eingesetzt, erhält man für die Partikelstreuung globulärer Teilchen:

$$I_P(u) = \bar{N} \bar{v}^2 \frac{1}{\left(1 + \frac{(uc)^2}{5}\right)^{(n+4)/2}} \quad (8)$$

mit

$$\bar{v}^2 = \int_0^\infty v_x^2 H(x) dx = \bar{v} \frac{4\pi}{3} c^3 \frac{K(n)}{K(n+3)}.$$

In Fig. 1 ist für  $n=6,5$  und  $c=32,6 \text{ \AA}$  die Partikelstreuung  $I_P(u)$  nach Gl. (8) dargestellt. Bei experimentellen Untersuchungen ist die Streukurve bei  $u=0$  wegen des Primärstrahles nicht zu gewinnen.

Für  $n \rightarrow \infty$  und  $c \rightarrow 0$  geht (8) in den monodispersen Fall (Polydispersität  $g=0$ ) über. Führt man in (4), (5) und (7) den Grenzübergang durch, kann man  $c$  durch  $R/(2/n)$  ersetzen, und (8) geht über in die bekannte Guinier'sche Näherung für monodisperse Systeme:

$$I_P(u) = \bar{N} \bar{v}^2 \exp \{- (uR)^2/5 \}. \quad (9)$$

### 2. Auswertung nach reiner Partikelstreuung

Der Auswertung nach reiner Partikelstreuung liegen die Gln. (8) und (9) zugrunde. Es wird hierbei durch Multiplikation von (8) mit  $u^2$  die 'Momentkurve'  $\psi_P$  (siehe Fig. 1) gebildet,

$$\psi_P = I_P \cdot u^2, \quad (10)$$

die ein Maximum bei  $u_m$  hat:

$$u_m = \frac{1}{c} \left( \frac{10}{n+2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Ferner wird der Schnittpunkt  $u_0$  der äusseren Wendetangente mit der Abszisse bestimmt.

Das Verhältnis  $M$

$$M = u_0/u_m \quad (12)$$

steht nach Hosemann (1950a, b) und Joerchel (1957a, b) mit der Polydispersität  $g$  in folgendem Zusammenhang:

$$g = \left( \frac{M-2,1}{9,6-2M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{für } 2,1 \leq M \leq 4,8. \quad (13)$$

Setzt man in (4) die Parameter der Maxwellstatistik  $n$  und  $c$  aus (11) bzw. (6) und (13) ein, so erhält man für den massenmässig mittleren Partikelradius  $\bar{x}$ :

$$\bar{x} = \frac{0,96}{u_m} \frac{9,6-2M}{(7,5-M)^{\frac{1}{2}}}. \quad (14)$$

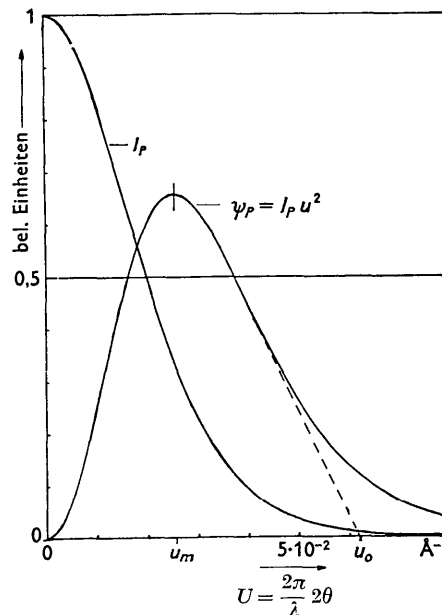


Fig. 1.  $I_P$  ist der nach Gl. (8) berechnete Intensitätsverlauf der reinen Partikelstreuung,  $\psi_P$  ist die nach Gl. (10) berechnete 'Momentkurve' zu  $I_P$ .

Im monodispersen Fall erhält man in der Darstellung nach Warren & Guinier (1939 a, b) im  $\log I_P - u^2$ -Diagramm eine Gerade, aus deren Steigung  $\alpha$  nach (9) der Partikelradius  $R$  bestimmt werden kann.

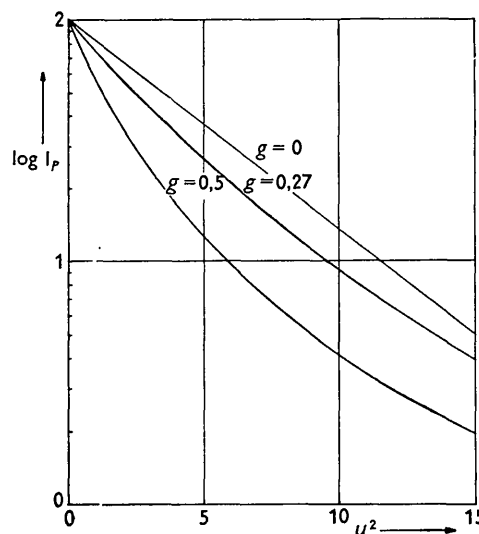


Fig. 2. Darstellung der reinen Partikelstreuung nach (Gl. (8) und (9)) nach Warren und Guinier im  $\log I - u^2$ -Diagramm bei verschiedenen Polydispersitäten  $g$ .

$$R = \sqrt{5} \sqrt{\alpha} \quad \text{mit} \quad -\alpha = d \log I / \{d(u^2)\}. \quad (15)$$

Fig. 2 zeigt nach Warren & Guinier im  $\log I - u^2$ -Diagramm die Partikelstreuung der polydispersen Systeme  $g=0,27$  und  $g=0,5$ , berechnet nach Gl. (8), und die Partikelstreuung eines monodispersen Systems ( $g=0$ ), berechnet nach Gl. (9), bei jeweils gleichem mittleren Partikelradius  $\bar{x}$ . Man erkennt aus Fig. 2, dass mit zunehmender Polydispersität  $g$  der Durchhang der Kurven ausgeprägter und eine Auswertung durch Bestimmen der Steigung  $\alpha$  einer 'Geraden' immer problematischer wird.

### 3. Die Flüssigkeitskomponente

Für monodisperse Systeme ist die Berechnung der Flüssigkeitskomponente schon mehrfach durchgeführt worden (Zernicke & Prins (1927), Menke (1932), Fournet (1949), Yudowitch (1949), Lund & Vineyard (1949), u. a.) mit dem Ergebnis, dass die Flüssigkeitskomponente selbst bei sehr geringen Packungsdichten einen starken Einfluss auf die Streukurve hat (vergl. den experimentellen Nachweis bei Anderegg, Beeman, Shulman & Kaesberg (1955)). Dahingegen liegen für polydisperse Systeme nur wenige Berechnungen vor (Porod (1951, 1952), Fournet (1951a, b), Kratky & Porod (1949), Hosemann (1950a, b, 1951), Joerchel (1957a, b)).

Die Berechnungen von Joerchel basieren auf den Arbeiten von Hosemann. Joerchel berechnet die Flüssigkeitskomponente sowohl für den zwei- als auch für den dreidimensionalen Fall. An Hand lichtoptischer Beugungsaufnahmen an zweidimensionalen polydispersen Modellstrukturen zeigt er, dass die theoretischen Berechnungen sehr gut mit den aus den Modellen gewonnenen Ergebnissen übereinstimmen. Für den dreidimensionalen Raum kommt er zu denselben Ergebnissen wie Hosemann (1950a, b), dass nämlich bei polydispersen Systemen der Einfluss der Flüssigkeitskomponente vernachlässigt werden kann, wenn die Packungsdichte  $\varepsilon^3$  kleiner als die Polydispersität  $g$  des Systems ist,

$$\varepsilon^3 < g \quad (16)$$

und wenn das im vorigen Kapitel angegebene Auswertverfahren nach Hosemann (1950a, b) benutzt wird.

Die Packungsdichte  $\varepsilon^3$  ist definiert durch das Verhältnis des Gesamtvolumens aller streuenden Partikel zum Gesamtvolumen  $V$  des Systems:

$$\varepsilon^3 = \bar{N} \bar{v} / V. \quad (17)$$

Dabei ist  $\bar{N}$  wieder die mittlere Zahl der Partikel im Volumen  $V$ , und  $\bar{v}$  ihr zahlenmässig mittleres Volumen.

Um auch den mit der Packungsdichte  $\varepsilon^3$  zunehmenden geringen Einfluss der Flüssigkeitskomponente zu berücksichtigen, gibt Joerchel (1957a, b) Korrekturformeln für die Grössen  $M$  und  $u_m$  an:

$$M_{\text{korrr.}} = M_{\text{exp.}} (1 + \frac{1}{4} \varepsilon^3 (1 - 2g^2)) \quad \text{für} \quad g < 0,7. \quad (18a)$$

$$u_{m\text{korrr.}} = u_{m\text{exp.}} (1 + \frac{1}{3} \varepsilon^3 (1 + 2g^2))^{-1}. \quad (18b)$$

Eine Bestimmung der Packungsdichte  $\varepsilon^3$  nach dem von Joerchel angegebenen Verfahren ist leider in den meisten Fällen zu ungenau, sodass es empfehlenswert ist, die Packungsdichte mit Hilfe anderer Methoden z. B. Dichtemessungen zu bestimmen, wie dies in dieser Arbeit auch durchgeführt wird. Es ist dann die Packungsdichte  $\varepsilon^3$  das Verhältnis der mittleren Dichte  $\rho'$  des lose gepackten Stoffes zur wahren Dichte  $\rho$ :

$$\varepsilon^3 = \rho' / \rho. \quad (19)$$

### 4. Die Röntgenkleinwinkelstreuammer

Einen zusammenfassenden Überblick über die gebräuchlichsten Konstruktionen der Kleinwinkelkammern geben Hosemann (1951) und Guinier & Fournet (1955). Eine neue Blendenanordnung gibt Kratky (1954, 1955, 1958) an.

Bei einer sehr hohen Auflösung ist es aus Intensitätsgründen zweckmässig, statt mit Lochblenden mit Spaltblenden zu arbeiten, was allerdings eine Entzerrung des experimentell erhaltenen Streuverlaufs (siehe Kap. 5) erfordert. Eine günstige Lösung ist die von Kratky angegebene Blendenanordnung, die hohe Auflösung bei einfachem Aufbau und geringen Justierschwierigkeiten gestattet. Die Kammer war so eingerichtet, dass der kleinste dicht neben dem Auffänger gerade noch beobachtbare Streuwinkel  $2\theta \approx 3,5$  Min. betrug, was nach der Beziehung  $d = \lambda / (2 \sin \theta)$  einem Auflösungsvermögen von etwa 1500 Å entspricht.

Für die Aufnahmen wurde gefilterte Röntgenstrahlung einer Müller-Feinfokusröhre mit Kupferanode ( $\lambda = 1,54$  Å, Ni-Filter mit  $d = 20 \mu$ ) benutzt. Gearbeitet wurde bei einer Spannung von 38 kV. und einem Röhrenstrom von 16 mA.

Bei den benötigten kurzen Belichtungszeiten (Carbon black: 2–20 Min., Koll. Gold: 4–18 Std., Polystyrene-Latex: 5 Min.–17 Std.) wurde auf ein Arbeiten im Vakuum verzichtet.

Zur Bestimmung der Schwärzung bzw. Intensität wurde ein registrierendes Mikrophotometer nach Renninger benutzt.

Durch Leeraufnahmen wurde, falls es bei höheren Belichtungszeiten erforderlich war, die störende Streustrahlung gemessen und von der Aufnahme mit Präparat zum Abzug gebracht.

Bei der in dieser Arbeit benutzten Auswertmethode sind die mit Hilfe der 'Momentkurve' (10) bestimmten Grössen  $u_m$  und  $u_0$  von Interesse. Von einem Standardpräparat (Carbon black *ELF* 5,  $\varepsilon^3 = 0,08$ ,  $m = 0,017$  g.cm.<sup>-2</sup>) wurden dreizehn Aufnahmen gemacht und getrennt entwickelt, photometriert und ausgewertet. Es ergab sich, dass die Werte für  $u_m$  und  $u_0$  innerhalb eines Fehlers von  $\pm 5\%$  reproduzierbar waren.

Da die Theorie streng monochromatische Strahlung voraussetzt, war zu untersuchen, ob durch die hier benutzte gefilterte Strahlung kein wesentlicher Fehler entstehen kann. Während die meisten Experimentatoren glauben, auf hohe Monochromasie in keinem

Fall verzichten zu können, benutzte Hosemann (1939a, b) das Bremsspektrum einer Aluminiumanode zur Untersuchung der Kleinwinkelstreuung von Zellulose und wies darauf hin, dass bei kontinuierlichem Verlauf der gestreuten Intensität auf hohe Monochromasie verzichtet werden kann. In Tabelle 1 sind die

Tabelle 1. *Ergebnisse der Auswertung verschiedener Kleinwinkel-aufnahmen desselben Präparates mit verschieden gefilterter Kupferstrahlung*

	$(\lambda = 1,54 \text{ \AA})$	
Cu-Strahlung mit	$u_m (\text{\AA}^{-1})$	$u_0 (\text{\AA}^{-1})$
20 $\mu$ -Ni-Filter	$46,5 \cdot 2,023 \cdot 10^{-4}$	$138 \cdot 2,023 \cdot 10^{-4}$
10 $\mu$ -Ni-Filter	46,0	137
Ohne Filter	46,0	140

$u_m$  und  $u_0$  Werte von drei verschiedenen Aufnahmen des Standardpräparates angegeben, die mit Ni-Filter verschiedener Dicke ( $d=10\mu$  und  $d=20\mu$ ) und ohne Filter aufgenommen wurden. Es zeigt sich, dass in unserem Fall gefilterte Strahlung genügend monochromatisch ist, und die Werte für  $u_m$  und  $u_0$  innerhalb des oben gefundenen Fehlers von  $\pm 5\%$  übereinstimmen.

### 5. Der Kollimationsfehler

Wird das Streudiagramm eines Stoffes mit einer spaltförmigen Blendenanordnung hergestellt, so findet eine sogenannte Spaltverschmierung statt. Für den Fall, dass die Spaltbreite vernachlässigbar klein gegenüber der als unendlich angenommenen Spaltlänge ist, so ist eine Entzerrung nicht erforderlich, wenn die Intensität durch die Guinier'sche Näherung gegeben ist. Wird jedoch statt der Guinier'schen Näherung (2) der exakte Ausdruck des Partikelfaktors berücksichtigt, so erhält man nach Guinier & Fournet (1947) für die experimentell erhaltene Streuintensität  $\varphi_1(u)$  in erster Näherung wieder eine Exponentialfunktion, jedoch mit einem um 7% abweichenden Exponenten:

$$\varphi_1(u) = K \exp \left\{ -1,071(uR)^2/5 \right\}. \quad (20a)$$

Diese Abweichung wurde bei der Auswertung der Röntgendiagramme berücksichtigt.

Bei polydispersen Systemen ist die Streuintensität durch (1) gegeben. Durch die Spaltverschmierung wird, wie Hosemann (1939) zeigte, der eine Parameter der Maxwellstatistik (3) — nämlich  $n$  — um eins erniedrigt. Ersetzt man jedoch  $n$  durch  $n' + 1$ , so bleiben die Gleichungen und ihre Ableitungen in ihrer Gestalt erhalten.

Berücksichtigt man nun nachträglich die Wirkung der Spaltverschmierung, so ergeben sich für die Polydispersität  $g$  und den massenstatistisch mittleren Partikelradius  $\bar{x}$  folgende Korrekturformeln:

$$g = g'/(1 + 2g'^2)^{\frac{1}{2}} \quad \text{und} \quad \bar{x} = \bar{x}'(1 + g'^2), \quad (20b)$$

wobei die gestrichelten Werte aus der spaltverschmerten Intensitätsverteilung gewonnen wurden. Diese

Korrektur wurde bei der Auswertung ebenfalls berücksichtigt.

### 6. Die Vielfachstreuung polydisperser Systeme

Wenn das Verhältnis  $\mu_s/\mu_a$ , des Wertes des Streukoeffizienten  $\mu_s$  zum Absorptionskoeffizienten  $\mu_a$ , gross gegen Eins wird, so darf, wie Dexter & Beeman (1949) und Lambert & Guinier (1956) zeigten, bei der Kleinwinkelstreuung die Vielfachstreuung nicht vernachlässigt werden.

Der Streukoeffizient  $\mu_s$  ist definiert durch

$$\mu_s = \frac{E}{I_0 M}, \quad (21)$$

d. h. Gesamtenergie  $E$  der Kleinwinkelstreuung dividiert durch die einfallende Intensität  $I_0$  und die Gesamtmasse  $M$  der streuenden Partikel, wobei  $M = \bar{N} \bar{v} \rho$  ( $\rho$  Dichte der Partikel in  $\text{g.cm.}^{-3}$ ) ist.

Die Berechnung des Streukoeffizienten  $\mu_s$  für monodisperse Systeme (Partikelradius  $R$ ) wurde von Warren (1949) und Dexter & Beeman (1949) durchgeführt. Sie erhielten für  $\mu_s$  den folgenden Ausdruck:

$$\mu_s = 0,0108 \lambda_{\text{\AA}}^2 \rho R_{\text{\AA}} \text{ cm.}^2/\text{g.} \quad (22)$$

(monodispers)

wobei  $\lambda_{\text{\AA}}$  und  $R_{\text{\AA}}$  in  $\text{\AA}$ -Einheiten einzusetzen sind.

Wie (22) zeigt, ist bei monodispersen Systemen der Streukoeffizient im wesentlichen vom Partikelradius  $R$  abhängig. Bei polydispersen Systemen ist statt des Partikelradius  $R$  der massenstatistisch mittlere Partikelradius  $\bar{x}$  (4) in Gl. (22) einzusetzen, wie die Berechnung von  $\mu_s$  mit Hilfe der polydispersen Streuformel (8) ergibt. Der Streukoeffizient  $\mu_s$  für polydisperser Systeme lautet dann:

$$\mu_s = 0,0108 \lambda_{\text{\AA}}^2 \rho \bar{x}_{\text{\AA}} \text{ cm.}^2/\text{g.} \quad (23)$$

(polydispers)

Werden in (23) die Werte des in dieser Arbeit untersuchten Carbon black eingesetzt ( $\rho = 2 \text{ g.cm.}^{-3}$ ,  $\bar{x} = 174 \text{ \AA}$  und  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), so erhält man für  $\mu_s$  den Wert  $8,92 \text{ cm.}^2/\text{g.}$ , während der Absorptionskoeffizient  $\mu_a$  bei  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  nur den Wert  $4,5 \text{ cm.}^2/\text{g.}$  hat. Das Verhältnis  $\mu_s/\mu_a$  ist also nicht mehr klein gegen Eins, und es darf daher der Einfluss der Vielfachstreuung nicht vernachlässigt werden.

Eine allgemeine Behandlung der Vielfachstreuung wird von Hosemann & Motzkus\* durchgeführt. Das Ergebnis dieser Untersuchung stimmt mit den von Luzzati (1957a, b) angegebenen Ausdrücken überein. Durch Anwendung des allgemeinen Ausdrucks auf monodisperse Systeme erhält man schliesslich die von Dexter & Beeman (1949) abgeleitete Formel.

Bei polydispersen Systemen lässt sich für die Vielfachstreuung kein geschlossener Ausdruck angeben. Eine Auswertung ähnlich der nach Dexter & Beeman gestattet nur einen Parameter zu bestimmen, der in

\* Publikation in Vorbereitung.

komplizierter Weise von der Polydispersität  $g$  und dem massenstatistisch mittleren Partikelradius  $\bar{x}$  abhängt. Daher werden in dieser Arbeit die für  $u_m$  und  $u_0$  erhaltenen Werte in Abhängigkeit von der Massenbelegung  $m$  ( $\text{g.cm.}^{-2}$ ) aufgetragen (siehe dazu Fig. 8), und dann auf  $m \rightarrow 0$  extrapoliert, sodass zur Auswertung die bekannten Formeln der Einfachstreuung (8) bzw. (9) benutzt werden können.

## 7. Ergebnisse der Kleinwinkeluntersuchungen

### (a) Polystyrene-Latex\*:

Polystyrene-Latex wurde einmal bei sehr geringer Packungsdichte  $\epsilon^3=0,025$  und einmal bei hoher Packungsdichte  $\epsilon^3=0,5$  untersucht. (Das Präparat wurde dazu zwischen zwei  $10\mu$ -dicke Hostaphanfolien gebracht.) Zur Bestimmung der Packungsdichte nach (19) wurde für die wahre Dichte  $\rho=1 \text{ g.cm.}^{-3}$  ange-

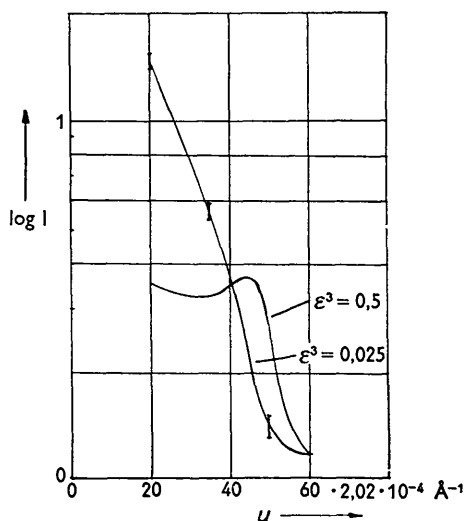


Fig. 3. Der experimentelle Intensitätsverlauf fast monodisperser Polystyrene-Latex-Präparate bei den Packungsdichten  $\epsilon^3=0,025$  und  $\epsilon^3=0,5$ .

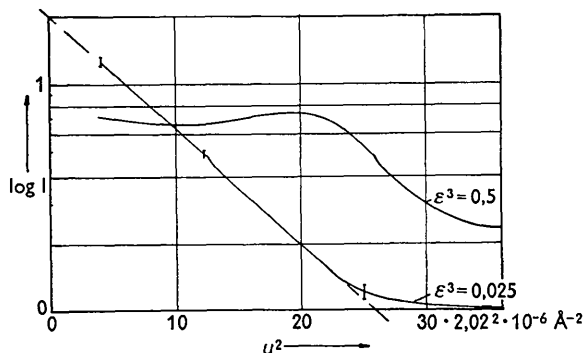


Fig. 4. Der Intensitätsverlauf derselben Aufnahmen wie in Fig. 3 hier im  $\log I - u^2$ -Diagramm.

\* Für die Überlassung einiger Latexemulsionen danke ich Mr. W. Vanderhoff von der Dow Chemical Company.

setzt. Fig. 3 gibt die experimentellen Streukurven der beiden untersuchten Latex-Präparate wieder.

Trägt man mit Guinier den Logarithmus der Intensität über  $u^2$  auf (siehe Fig. 4), so erhält man bei der Packungsdichte  $\epsilon^3=0,025$  eine 'Gerade' — ein Beweis dafür, dass es sich um ein monodisperses System (vergl. dazu auch Fig. 2) handelt —, aus deren Steigung der Radius der Partikel nach (15) bestimmt werden kann. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse meh-

Tabelle 2. Ergebnisse der Kleinwinkeluntersuchungen an Polystyrene-Latex bei der Packungsdichte  $\epsilon^3=0,025$

Die Werte der letzten Zeile sind durch Mittelung über die vier Aufnahmen entstanden

Nr.	$R$ (Å)	$u_m$ (Å <sup>-1</sup> )	$u_0$ (Å <sup>-1</sup> )
1	384	$29,2,023 \cdot 10^{-4}$	$63,2,023 \cdot 10^{-4}$
2	370	30	63
3	364	27	59
4	357	29	63
		$369 \pm 6\%$	$29 \pm 7\%$
			$62 \pm 5\%$

rerer Aufnahmen angegeben. Über alle Aufnahmen gemittelt ergibt sich für den Partikelradius  $R$  der folgende Wert:

$$R = 369 \text{ Å} \pm 6\% .$$

Ferner ist in Tabelle 2 das Ergebnis der Auswertung nach polydispersen Systemen mit Hilfe der Momentkurve (10) angegeben. Aus den Mittelwerten für  $u_m$  und  $u_0$  erhält man in guter Übereinstimmung mit dem oben genannten Wert für den massenstatistisch mittleren Partikelradius  $\bar{x}$  und die Polydispersität  $g$  folgende Werte:

$$\bar{x} = 365 \text{ Å} \pm 5\% , \quad g \approx 0,08 .$$

Wie Joerchel (1957) zeigte, bleibt die Geradlinigkeit der Intensitätskurve in der  $\log I - u^2$ -Darstellung bei kleinen Polydispersitäten  $g < 0,2$  weitgehend erhalten. Ein vorsichtiger Experimentator sollte aus dieser Geradlinigkeit also nicht schliessen, dass die Polydispersität  $g$  verschwindend klein ist, sondern nur, dass sie kleiner ist als 20%. Zum selben Resultat führt die hier gemachte Grössenangabe von  $g \approx 0,08^*$ .

Die Intensitätskurve bei der Packungsdichte  $\epsilon^3=0,5$  zeigt hingegen ein ausgeprägtes Flüssigkeitsmaximum (siehe Fig. 3 und Fig. 4), da hier die Beziehung (16) nicht mehr erfüllt ist, und eine Auswertung nach reiner Partikelstreuung ist daher unmöglich.

\* Auf diese Tatsache der 'Strukturunempfindlichkeit' der Geradlinigkeit im  $\log I - u^2$ -Diagramm bei kleinen Polydispersitäten wird in der Literatur leider allzu wenig eingegangen. Wenn die vielen in der Literatur untersuchten Präparate wirklich streng monodispers wären, so müssten sie entsprechend Gl. (16) schon bei relativ kleinen Packungsdichten Flüssigkeitsmaxima zeigen, und dies ist ja oftmals durchaus nicht der Fall. Wenn also Flüssigkeitsinterferenzen fehlen, die  $\log I - u^2$ -Kurven innerhalb der oft recht beträchtlichen experimentellen Ungenauigkeiten aber noch als linear angesprochen werden können, so heisst dies, dass in Wirklichkeit polydisperse Systeme mit  $g < 0,2$  vorliegen.

(b) Kolloides Gold\*:

Das Goldsol wurde durch Trocknen auf einer 10 $\mu$ -dicken Hostaphanfolie zum Ausflocken gebracht. Es wurde versucht, die Dicke der Präparate zu variieren, indem verschiedene Mengen des Goldsols auf gleich-grossen Flächen zum Ausflocken gebracht wurden. Eine Bestimmung der Massenbelegung  $m$  und der Packungsdichte  $\varepsilon^3$  wurde wegen der geringen Mengen der Substanz nicht vorgenommen. Die experimentellen Streukurven dreier Goldsolpräparate sind in Fig. 5

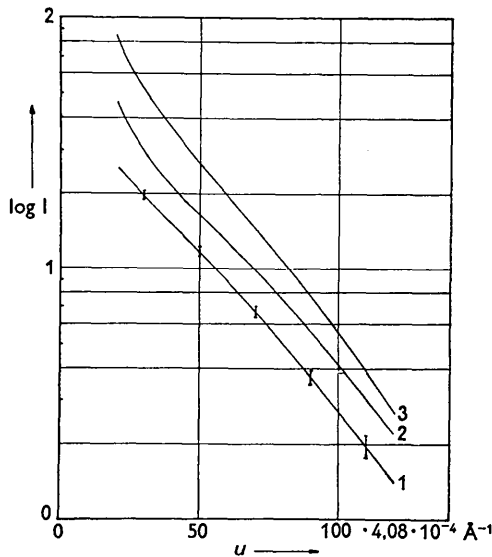


Fig. 5. Die experimentellen Intensitätskurven dreier Goldsolpräparate mit zunehmender Massenbelegung. Die Kurven sind senkrecht gegeneinander verschoben gezeichnet.

wiedergegeben. Trotz der beim Ausflocken entstehenden höheren Packungsdichte ist bei allen drei Proben kein nennenswerter Einfluss der Flüssigkeitskomponente wahrzunehmen. Fig. 6 zeigt die drei Streukurven in  $\log I - u^2$ -Diagramm. Wegen der Krümmung der Kurven ist es sehr schwierig, die experimentell gewonnenen Kurven durch eine 'Gerade' anzunähern. Eine Auswertung nach Gl. (15) wie beim monodispersen Latex ist daher kaum durchführbar und kann höchstens einen groben Überblick über die Grössenordnung der Partikel geben. Die Auswertung nach Hosemann (1951) mit Hilfe der Momentkurve (vergl. dazu Fig. 1) ergibt nicht nur den massenstatistisch mittleren Partikelradius  $\bar{x}$  (14), sondern darüber hinaus erhält man durch die Bestimmung der Polydis-

\* Für die Überlassung des Goldsols 'Auroalbumal' danke ich der Firma Imhausen u. Co., Witten — Ruhr.

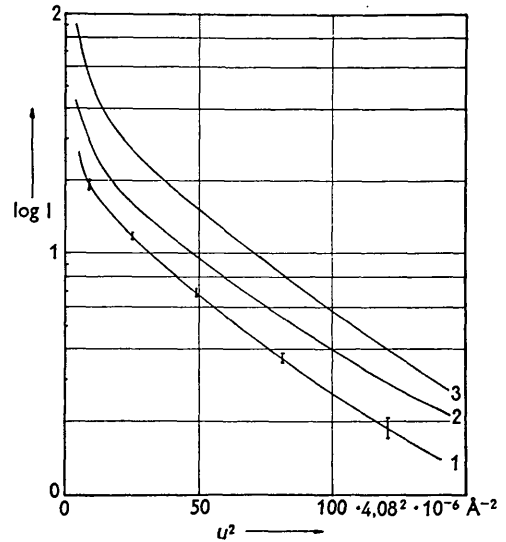


Fig. 6. Der Intensitätsverlauf derselben Goldsolpräparate wie in Fig. 5 hier im  $\log I - u^2$ -Diagramm.

persität  $g$  (13) ein Mass für die mittlere relative Schwankung der Partikelradien. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der drei untersuchten Präparate zusammengestellt. Da in jedem Fall eine Ausflockung unter gleichen Bedingungen stattgefunden hat, kann bei allen drei Präparaten mit etwa gleicher Packungsdichte gerechnet werden. Die etwas unterschiedliche Massenbelegung kann keine wesentliche Vielfachstreuung verursachen, da das Verhältnis  $\mu_s/\mu_a$  (siehe Kap. 6) klein gegen Eins ist. Die erhaltenen Werte für  $g$  und  $\bar{x}$  zeigen eine gute Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen. Der starke Anstieg der Streukurven bei kleinsten Winkeln (siehe Fig. 5 und 6), lässt darauf schliessen, dass sich die kolloiden Goldteilchen zusammengeballt haben.

(c) Carbon black\*:

Bei Carbon black wurde sowohl die Packungsdichte  $\varepsilon^3$  als auch die Massenbelegung  $m$  variiert. Höhere Packungsdichten wurden durch Pressen mit einer hydraulischen Presse bei Drucken bis zu 11 500 kg.cm.<sup>-2</sup> hergestellt. Zur Bestimmung der Packungsdichte nach (19) wurde für die wahre Dichte  $\rho = 2$  g.cm.<sup>-3</sup> angesetzt. In Tabelle 4 und 5 sind die Ergebnisse der Röntgen-Kleinwinkeluntersuchungen am Carbon black zusammengestellt.

\* Hersteller: Godfrey L. Cabot, Inc.

Tabelle 3. Ergebnisse der Kleinwinkeluntersuchungen an kolloidem Gold

Nr.	$u_m$ (Å <sup>-1</sup> ) ± 5%	$u_0$ (Å <sup>-1</sup> ) ± 5%	$M$ ± 7%	$g$ ± 26%	$\bar{x}$ (Å) ± 8%
1	7,2 · 4,08 · 10 <sup>-3</sup>	17,25 · 4,08 · 10 <sup>-3</sup>	2,40	0,24	71,5
2	7,5	18,20	2,43	0,25	68,3
3	7,1	17,10	2,41	0,24	72,4

Tabelle 4. Ergebnisse der Kleinwinkeluntersuchungen an Carbon black

Präparate von etwa konstanter Packungsdichte  $\varepsilon^3$  sind jeweils in Gruppen zusammengefasst

Nr.	$\varepsilon^3 \pm 8\%$	$m \pm 8\%$ (g.cm. <sup>-2</sup> )	$u_m \pm 5\%$ (Å <sup>-1</sup> )	$u_0 \pm 5\%$ (Å <sup>-1</sup> )	$M \pm 7\%$	$g \pm 17\%$	$\bar{x} \pm 11\%$ (Å)
1	0,08	0,017	46	140,5	3,06	0,42	212
2	0,08	0,033	48	152	3,17	0,44	199
3	0,08	0,066	50	160	3,20	0,45	187
4	0,08	0,1	52,5	174	3,32	0,47	175
5	0,08	0,13	57	195	3,42	0,49	160
6	0,08	0,18	62	218	3,52	0,51	143
7	0,17	0,011	49	145	2,96	0,40	198
8	0,17	0,023	48	146	3,04	0,47	187
9	0,17	0,039	49	155	3,16	0,44	195
10	0,18	0,065	51	165	3,24	0,46	187
11	0,17	0,12	57	195	3,42	0,49	161
12	0,17	0,16	61,5	218	3,55	0,52	147
13	0,28	0,067	52	170	3,28	0,47	182
14	0,25	0,071	52	168	3,23	0,46	182
15	0,25	0,1	57	193	3,39	0,49	162
16	0,25	0,14	64	215	3,34	0,48	145
17	0,35	0,067	61	195	3,20	0,45	156
18	0,34	0,11	64,5	208	3,23	0,46	147
19	0,34	0,15	66,5	225	3,38	0,49	139
20	0,33	0,067	60	190	3,17	0,44	159
21	0,32	0,106	62	205	3,31	0,47	151
22	0,32	0,146	66	225	3,42	0,49	139
23	0,44	0,012	66	175	2,65	0,32	153
24	0,46	0,055	69	204	2,96	0,40	140
25	0,44	0,1	70	215	3,07	0,42	138
26	0,43	0,12	71	225	3,17	0,44	134
27	0,42	0,13	74	236	3,19	0,45	128

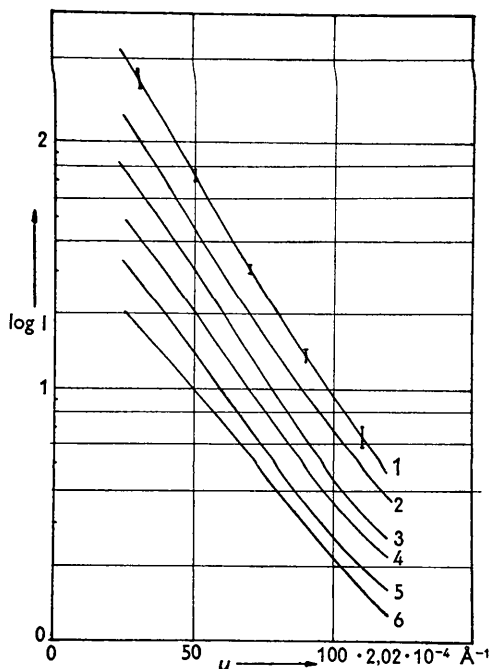


Fig. 7. Experimentelle Intensitätskurven von Carbon black der Präparate 1–6 der Tabelle 4. Die Packungsdichte ist dabei konstant ( $\varepsilon^3 \approx 0,08$ ) gehalten, während die Massenbelegung  $m$  zunimmt. Die Kurven sind senkrecht gegeneinander verschoben gezeichnet.

In Tabelle 4 sind jeweils Präparate von etwa konstanter Packungsdichte  $\varepsilon^3$  gruppenweise zusammengefasst. Fig. 7 gibt die Intensitätskurven der Aufnahmen 1–6 der Tabelle 4 bei etwa konstanter Packungsdichte ( $\varepsilon^3 \approx 0,08$ ) wieder. Man erkennt sowohl aus Fig. 7 als auch aus Tabelle 4, dass mit zunehmender Massenbelegung  $m$ , wegen der hier wirksam werdenden Vielfachstreuung (siehe Kap. 6), der Kurvenverlauf breiter wird und die Werte für  $u_m$  und  $u_0$  zunehmen. In Fig. 8 ist für  $\varepsilon^3 \approx 0,08$  und  $\varepsilon^3 \approx 0,44$  die Zunahme von  $u_m$  und  $u_0$  in Abhängigkeit von der Massenbelegung  $m$  dargestellt. Bei unerlaubter Auswertung nach Einfachbeugung wird vorgetäuscht, dass mit steigender Massenbelegung  $m$  die Polydispersität  $g$  zu- und der massenstatistisch mittlere Partikelradius  $\bar{x}$  abnimmt. Wird dagegen auf  $m \rightarrow 0$  extrapoliert, so ergeben sich bei einer Packungsdichte von  $\varepsilon^3 \approx 0,08$  für den massenstatistisch mittleren Partikelradius  $\bar{x}$  und die Polydispersität  $g$  folgende Werte:

$$\bar{x} = 219 \text{ Å} \pm 11\%, \quad g = 0,41 \pm 17\%.$$

In Tabelle 5 sind jeweils Präparate mit etwa konstanter Massenbelegung  $m$  zusammengestellt. Fig. 9 gibt die Intensitätskurven der Aufnahmen 4–10 der Tabelle 5 bei etwa konstanter Massenbelegung ( $m \approx 0,06$  g.cm.<sup>-2</sup>) wieder. Man erkennt, dass sich bei konstanter Massenbelegung  $m$  mit steigender Packungsdichte  $\varepsilon^3$  ein geringer Einfluss der Flüssigkeitskom-



Tabelle 5. Ergebnisse der Kleinwinkeluntersuchungen an Carbon black

Präparate von etwa konstanter Massenbelegung  $m$  sind jeweils in Gruppen zusammengefasst,  $g_{\text{korr.}}$  und  $\bar{x}_{\text{korr.}}$  wurden nach Gl. (18a) und (18b) berechnet

Nr.	$\epsilon^3 \pm 8\%$	$m \pm 8\%$ (g.cm. <sup>-2</sup> )	$g \pm 17\%$	$\bar{x} \pm 11\%$ (Å)	$g_{\text{korr.}} \pm 17\%$	$\bar{x}_{\text{korr.}} \pm 11\%$ (Å)
1	0,08	0,017	0,42	212	0,43	216
2	0,17	0,011	0,40	198	0,43	206
3	0,44	0,012	0,32	153	0,41	169
4	0,08	0,066	0,45	187	0,47	190
5	0,18	0,065	0,46	187	0,49	196
6	0,25	0,071	0,46	182	0,50	196
7	0,28	0,067	0,47	182	0,51	197
8	0,33	0,067	0,44	159	0,50	174
9	0,35	0,067	0,45	156	0,51	173
10	0,46	0,055	0,40	140	0,49	157
11	0,08	0,10	0,47	175	0,48	179
12	0,25	0,10	0,49	162	0,53	176
13	0,32	0,106	0,47	151	0,52	166
14	0,34	0,11	0,46	147	0,52	163
15	0,44	0,10	0,42	138	0,50	156
16	0,08	0,13	0,49	160	0,50	164
17	0,17	0,12	0,49	161	0,52	169
18	0,42	0,13	0,45	128	0,53	145
19	0,43	0,12	0,44	134	0,52	151

ponente auf den Kurvenverlauf bemerkbar macht. Jedoch ist selbst bei der höchsten Packungsdichte von

$\epsilon^3 = 0,46$  kein Flüssigkeitsmaximum wie z. B. in Fig. 3 beim monodispersen Latex zu erkennen. Wird der Einfluss der Packungsdichte mit Hilfe der von Joerchel (1957a, b) angegebenen Korrekturformeln (18a) und (18b) berücksichtigt, so erhält man innerhalb der ange-

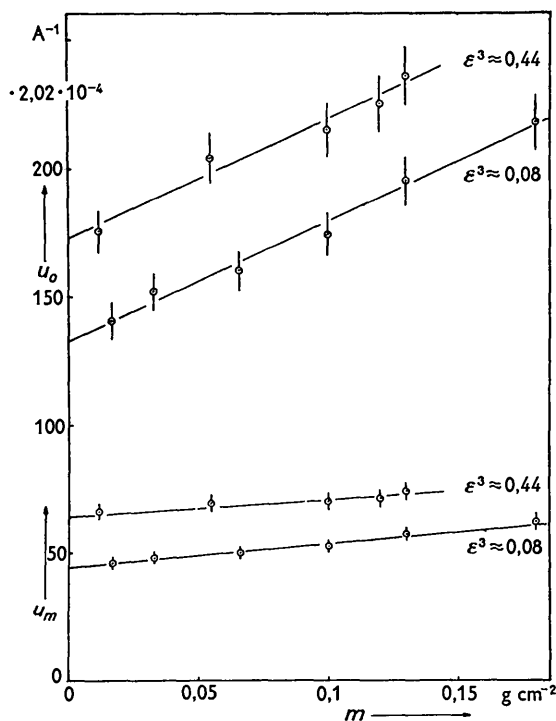


Fig. 8. Die Abhängigkeit von  $u_m$  und  $u_0$  von der Massenbelegung  $m$  der Präparate bei Carbon black. Um den Einfluss der Flüssigkeitskomponente auszuschalten, wurde bei konstanten Packungsdichten  $\epsilon^3$  gearbeitet, sodass die Änderung von  $u_m$  und  $u_0$  mit zunehmender Massenbelegung nur auf den Einfluss der Vielfachstreuung zurückzuführen ist.

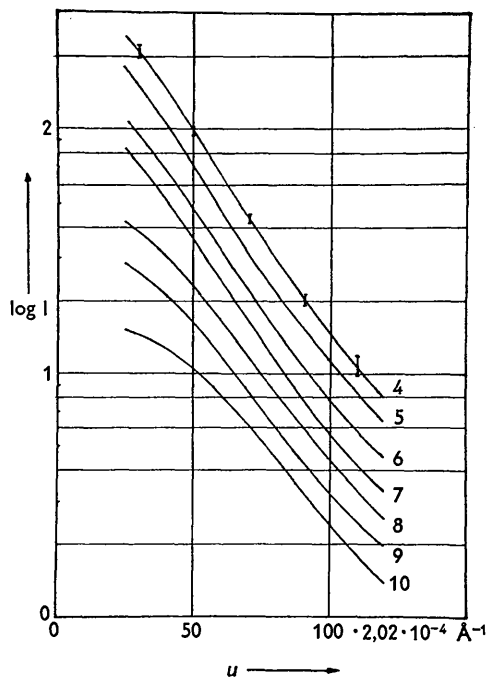


Fig. 9. Experimentelle Intensitätskurven von Carbon black der Präparate 4–10 der Tabelle 5. Die Massenbelegung ist dabei konstant ( $m \approx 0,06$  g.cm.<sup>-2</sup>) gehalten, während die Packungsdichte  $\epsilon^3$  zunimmt. Die Kurven sind gegeneinander verschoben gezeichnet.

gebenen Fehlergrenzen bei jeweils etwa konstanter Massenbelegung  $m$  annähernd konstante Werte für die Polydispersität  $g_{\text{kor.}}$  und den mittleren Partikelradius  $\bar{x}_{\text{kor.}}$ , wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist.

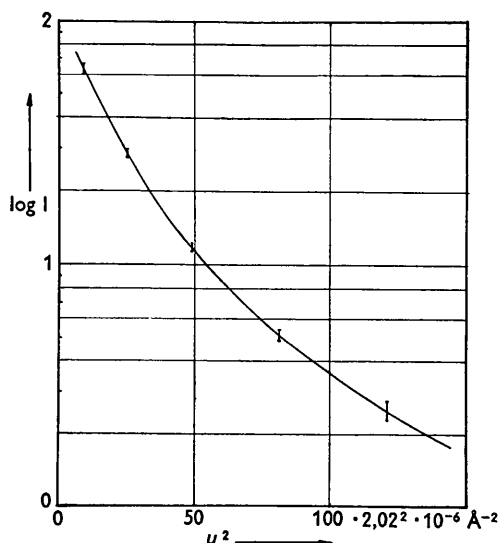


Fig. 10. Der experimentelle Intensitätsverlauf eines Carbon-black-Präparates ( $m = 0,017 \text{ g.cm.}^{-2}$ ,  $\epsilon^3 = 0,08$ ) in  $\log I - u^2$ -Diagramm.

In Fig. 10 ist der Intensitätsverlauf von Präparat Nr. 1 der Tabelle 4 bzw. 5 im  $\log I - u^2$ -Diagramm dargestellt. Die starke Krümmung der Kurve gestattet in keiner Weise eine Auswertung durch Bestimmen der Steigung einer 'Geraden'.

### 8. Ergebnisse der elektronenoptischen Untersuchungen

Die elektronenoptischen Aufnahmen wurden mit den Siemens-Elektronenmikroskopen UM 100 und Elmiskop 1 gemacht und nachträglich auf photographischem Wege vergrößert\*.

Die Durchmesser der Teilchen wurden mit einem Massstab, der eine 0,1 mm. Einteilung hatte, gemessen. Die Teilchen waren in den theoretischen Berechnungen

\* Für die Herstellung der elektronenoptischen Aufnahmen danke ich Fräulein Dr. D'Ans und Fräulein Tochtermann (Fritz-Haber-Institut der MPG, Abt. Prof. E. Ruska) recht herzlich.

(Kap. 1) als globulär angenommen worden, was, wie die elektronenoptischen Aufnahmen zeigen, in guter Näherung erfüllt ist. Wichen die Teilchen etwas stärker von der globulären Gestalt ab, wurde ein mittlerer Durchmesser bestimmt. Es wurden nur Einzelteilchen vermessen, die als solche deutlich aufgelöst waren. Dabei wurde stillschweigend vorausgesetzt, dass in den Zusammenballungen (cluster) die gleiche statistische Verteilung herrschte. Je nach Form der Statistik wurden 36 bis 934 Teilchen gezählt. Zur Vermeidung subjektiver Fehler wurden jeweils mehrere Aufnahmen von zwei Personen ausgemessen, und über die erhaltenen Ergebnisse wurde dann gemittelt.

Die Fig. 11, 14 und 16 geben vergrößerte Ausschnitte der elektronenoptischen Aufnahmen der drei untersuchten Kolloide wieder. In den Fig. 12, 15 und 17 sind die durch Auszählen der Aufnahmen gewonnenen massenstatistischen Grössenverteilungen  $M(x)$  der Partikelradien  $x$  (siehe Gl. (3)) als Stufenkurven eingezeichnet. Die daraus nach (4), (5) und (6) berechneten massenstatistisch mittleren Partikelradien  $\bar{x}$  und die Polydispersitäten  $g$  sind in Tabelle 6 angegeben.

Fig. 13 gibt die elektronenoptische Vergrößerung eines dichtgepackten fast monodispersen Systems wieder. Man erkennt deutlich, dass sich der überwiegende Teil der Partikel in hexagonal dichtester Kugelpackung geschichtet hat. Diese relativ festen Abstandsverhältnisse verursachten im Beugungsbild des fast monodispersen Polystyrene-Latex (siehe Fig. 3 und 4) bei der Packungsdichte  $\epsilon^3 = 0,5$  das deutlich sichtbare Flüssigkeitsmaximum.

### 9. Vergleich der Röntgenkleinwinkel- und der elektronenoptischen Ergebnisse

Der Vergleich der mit Hilfe zweier verschiedener Methoden an denselben Stoffen erhaltenen Ergebnisse zeigt deutlich die Gültigkeitsgrenzen der Auswertung nach reiner Partikelstreuung der Röntgenkleinwinkelstreuung. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse sowohl der elektronenoptischen Untersuchungen als auch die der Röntgenkleinwinkelstreuung zusammengestellt. Ferner sind in den Fig. 12, 15 und 17 die massenstatistischen Grössenverteilungen  $M(x)$  der Partikelradien  $x$  (siehe Gl. (3)), wie sie die Röntgenkleinwinkelstreuung liefert, als glatte Kurven eingezeichnet. Dazu wurden mit Hilfe der Gl. (4) und (6) aus den in der Tabelle 6 angegebenen Werten für  $\bar{x}$  und  $g$  die Parameter  $n$  und  $c$  der jeweiligen Maxwell-Statistik  $M(x)$  berechnet.

Tabelle 6. Vergleich der Ergebnisse aus elektronenoptischen Aufnahmen und aus der Röntgenkleinwinkelstreuung

	Polystyrene-Latex		Koll. Gold		Carbon black	
	$\bar{x}$ (Å)	$g$	$\bar{x}$ (Å)	$g$	$\bar{x}$ (Å)	$g$
Aus el.-opt. Aufnahmen	384	0,05	76,5	0,24	171	0,24
Aus Röntgenkleinwinkelstreuung nach Hosemann	365	0,08	72	0,24	219	0,41
Aus Röntgenkleinwinkelstreuung nach Guinier	369	—	—	—	—	—

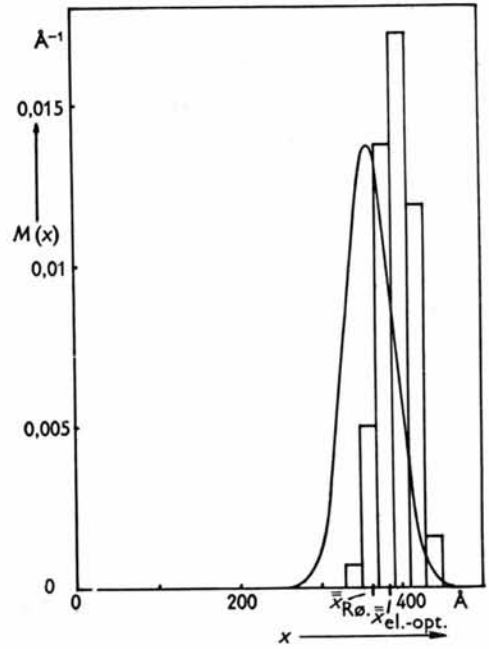
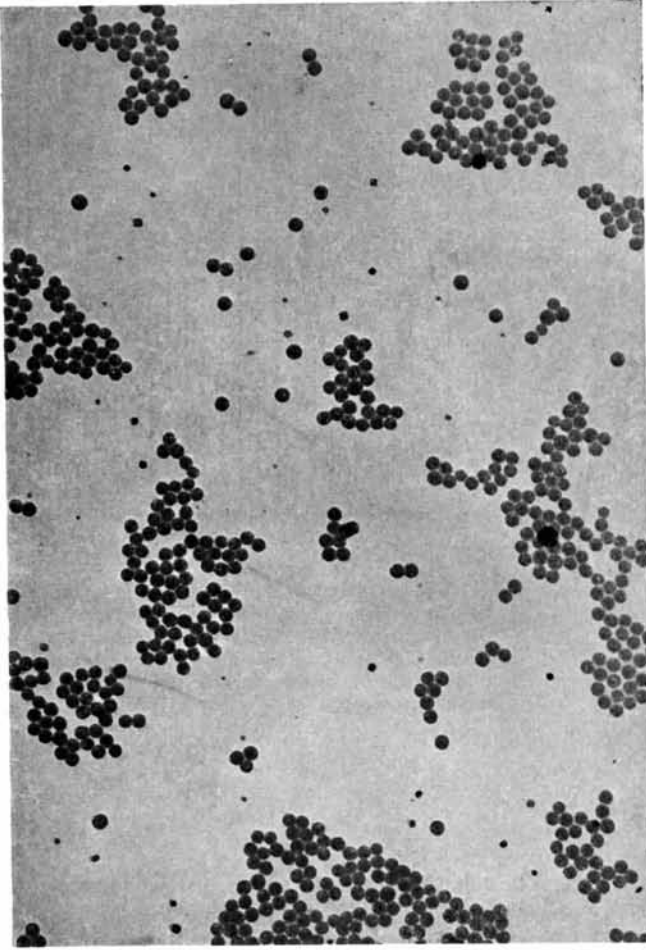


Fig. 12. Massenstatistische Verteilung  $M(x)$  der Partikelradien  $x$  von Polystyrene-Latex, gewonnen durch Ausmessen von 82 Partikeln. (Stufenkurve). — Maxwellstatistik mit den Parameterwerten  $n=77$  und  $c=58,3 \text{ \AA}$ , gewonnen aus der Röntgenkleinwinkelstreuung.

Fig. 11. Polystyrene-Latex.  
Elektr.-opt. Vergr.: 14 350:1,  
Gesamt-Vergr.: 26 000:1.

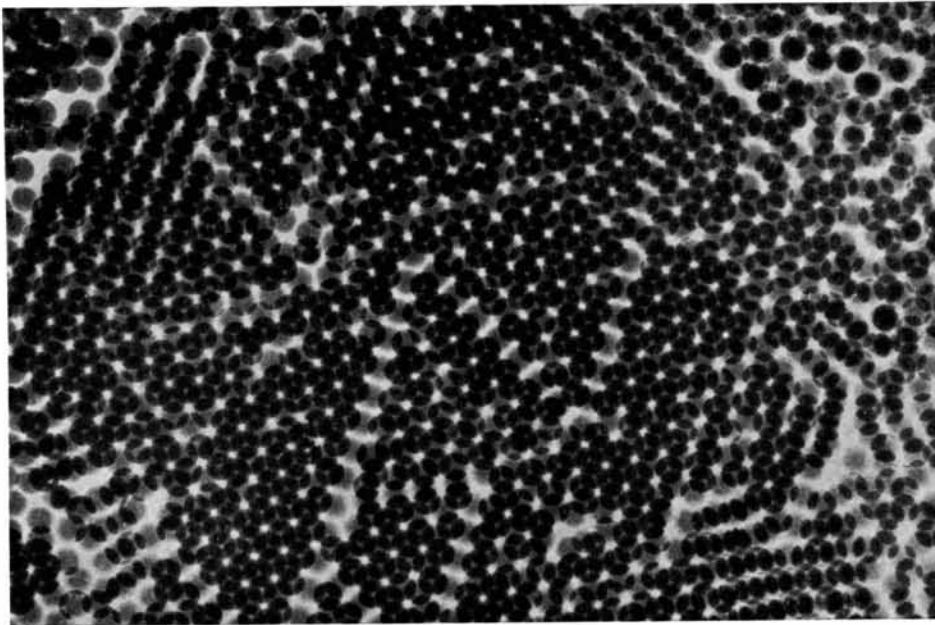


Fig. 13. Polystyrene-Latex dichtgepackt. Elektr.-opt. Vergr.: 14 350:1, Gesamt-Vergr.: 26 000:1.

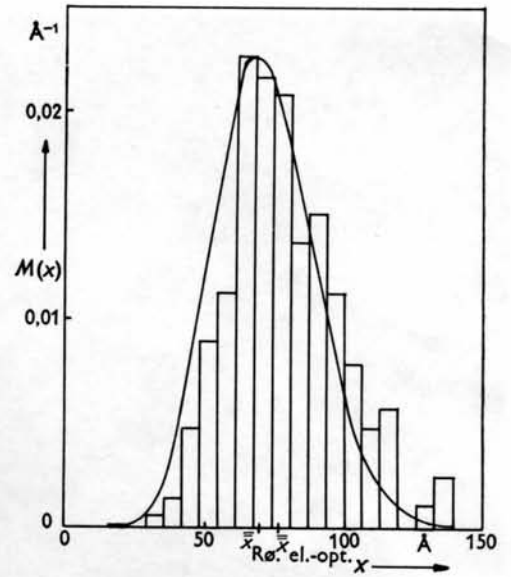
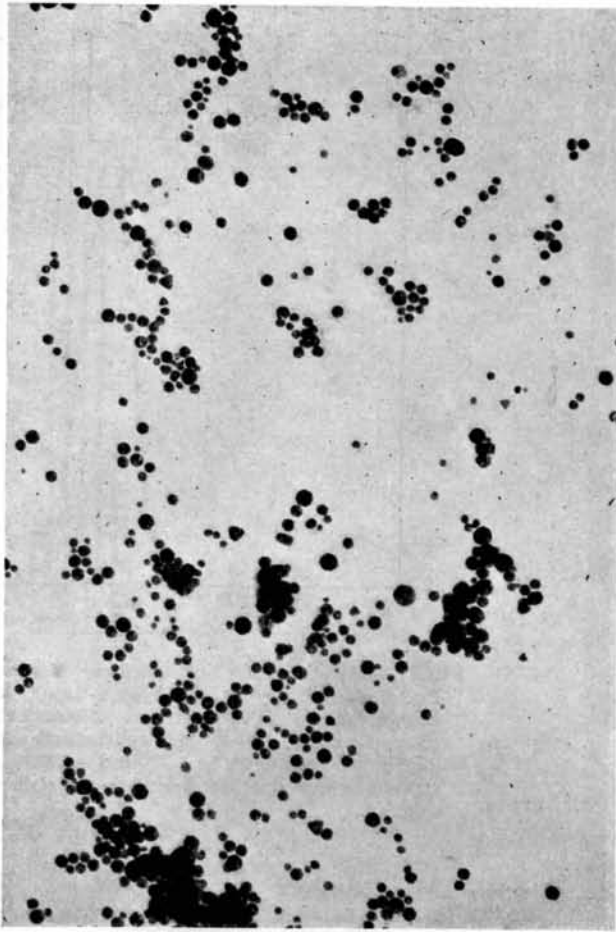


Fig. 15. Massenstatistische Verteilung  $M(x)$  der Partikelradien  $x$  von kolloidalem Gold, gewonnen durch Ausmessen von 934 Partikeln (Stufenkurve). — Maxwellstatistik mit den Parameterwerten  $n=7,4$  und  $c=36$  Å, gewonnen aus der Röntgenkleinwinkelstreuung.

Fig. 14. Kolloides Gold. Elektr.-opt. Vergr.: 35 500:1, Gesamt-Vergr.: 110 000:1.

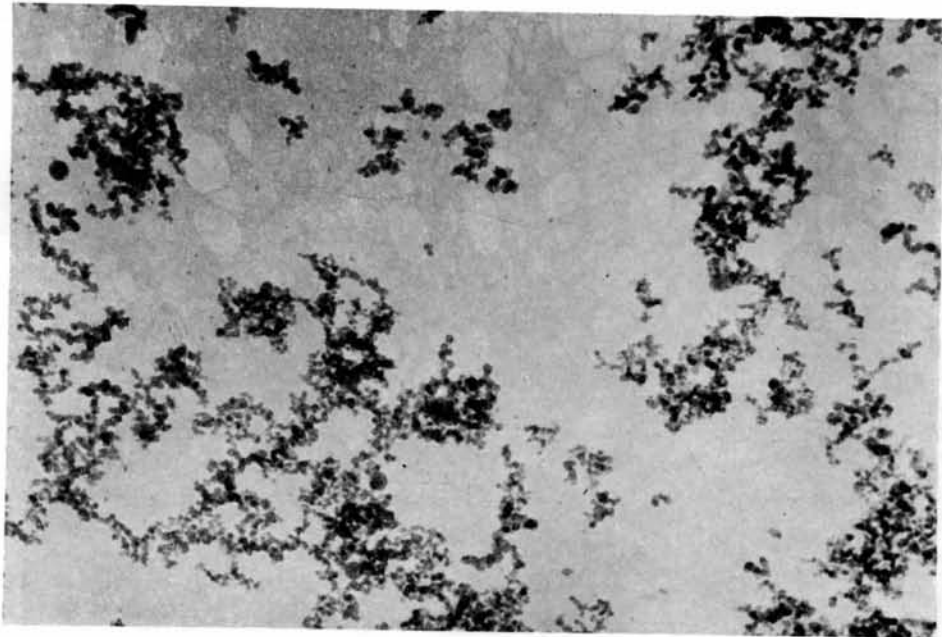


Fig. 16. Carbon black. Elektr.-opt. Vergr.: 12 700:1, Gesamt-Vergr.: 26 000:1.

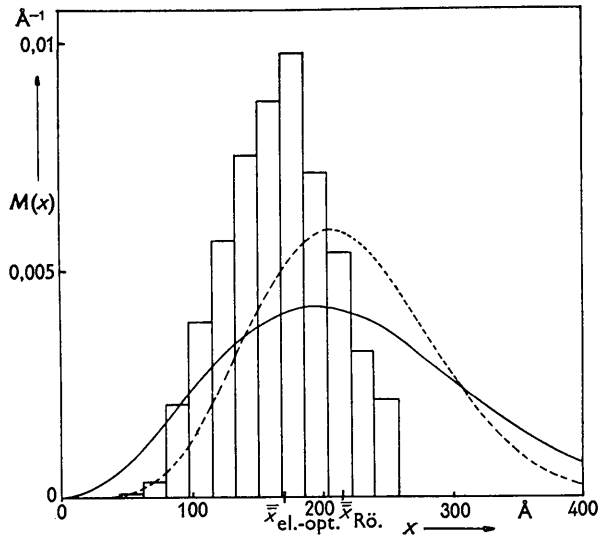


Fig. 17. Massenstatistische Verteilung  $M(x)$  der Partikelradien  $x$  von Carbon black, gewonnen durch Ausmessen von 548 Partikeln (Stufenkurve). — Maxwellstatistik mit den Parameterwerten  $n=2$  und  $c=195$  Å, - - - - - Maxwellstatistik mit den Parameterwerten  $n=4,5$  und  $c=138$  Å, gewonnen aus der Röntgenkleinwinkelstreuung.

Handelt es sich um monodisperse Systeme, was, wie die elektronenoptischen Aufnahmen zeigen, bei dem untersuchten Polystyrene-Latex (Fig. 11) praktisch der Fall war, so liefert sowohl die Auswertung im  $\log I - u^2$ -Diagramm nach Warren & Guinier (1939a, b) als auch die Auswertung nach Hosemann (1950a, b) eine gute Übereinstimmung mit den elektronenoptischen Ergebnissen (siehe Fig. 12 und Tabelle 6), wenn entsprechend Gl. (16) die Packungsdichte des Systems sehr klein ist, wie auch Anderegg, Beeman, Shulman & Kaesberg (1955) in ihren eingehenden Untersuchungen zeigten. Bei monodispersen Systemen muss also eine sehr kleine Packungsdichte  $\epsilon^3 < 0,02$  gefordert werden, um die wahre Grösse der Partikel zu erhalten.

Liegt ein polydisperses System vor, so konnte vor allen Dingen am ausgeflockten Goldsol gezeigt werden, dass die Auswertung nach Hosemann (1950a, b) im  $I \cdot u^2 - u$ -Diagramm eine gute Übereinstimmung mit den elektronenoptischen Messergebnissen liefert. Beim Goldsol konnte für alle drei Präparate weit innerhalb der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung sowohl beim massenstatistisch mittleren Partikelradius  $\bar{x}$  als auch bei der Polydispersität  $g$  gefunden werden. (Siehe Tabelle 3 und 6 sowie Fig. 15. Dabei sind in Tabelle 6 die über die drei untersuchten Präparate gemittelten Werte für  $\bar{x}$  und  $g$  angegeben.)

Beim Carbon black konnte selbst bei der kleinsten Packungsdichte  $\epsilon^3 = 0,08$  und der niedrigsten Massenbelegung  $m = 0,017$  g.cm.<sup>-2</sup> innerhalb der Fehlergrenzen keine gute Übereinstimmung der Ergebnisse gefunden werden. Die aus den Röntgenkleinwinkelmessungen bestimmten Werte für  $g$  und  $\bar{x}$  sind

grösser als die durch Auszählen der elektronenoptischen Aufnahmen (siehe Tabelle 6 und Fig. 17). Während die Annahmen, dass in den auf den elektronenoptischen Aufnahmen sichtbaren Cluster die gleiche statistische Verteilung herrscht wie bei den vermessenen Einzelteilchen und dass die Gestalt der Teilchen globulär ist, durch die gute Übereinstimmung der Ergebnisse beim Polystyrene-Latex und kolloidem Gold gerechtfertigt werden, scheinen diese Annahmen beim Carbon black nicht voll erfüllt zu sein, wie das unterschiedliche Ergebnis für  $g$  und  $\bar{x}$  vermuten lässt.

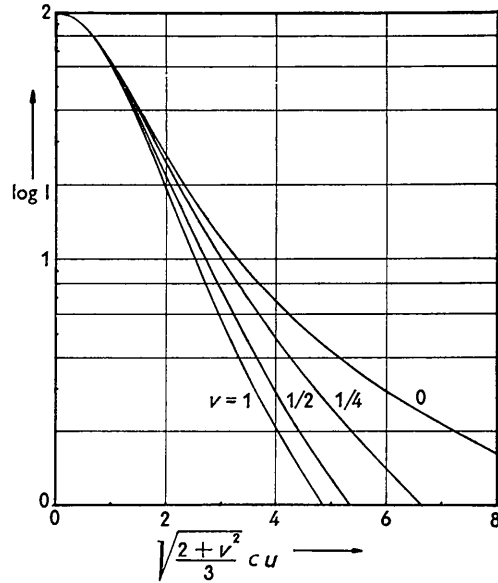


Fig. 18. Berechnete Streuintensität (Shull & Roess (1947)) von Rotationsellipsoiden mit den Achsenverhältnissen  $v$  bei derselben Maxwellstatistik ( $n=1$ ). Die Abszisse wurde proportional zu dem 'Radius of gyration'  $R_g$  gewählt.  $R_g = \left(\frac{2+v^2}{5}\right)^{\frac{1}{2}} R$  (Guinier, 1939).

Fig. 18 gibt die von Shull & Roess (1947) berechneten Intensitätskurven für Rotationsellipsoide mit den Achsenverhältnissen  $v=1, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0$  bei gleicher Maxwellstatistik ( $n=1$ ) wieder. Während für Kugeln  $v=1$  die Polydispersität  $g=0,5$  beträgt, wird mit zunehmender Abweichung von der Kugelgestalt durch den flacheren Verlauf der Kurven unter Verwendung der für Kugeln berechneten Auswertformeln die Polydispersität  $g$  grösser. Bei  $v=\frac{1}{2}$  errechnet man dann fälschlicherweise ein  $g=0,68$ , bei  $v=\frac{1}{4}$  und  $v=0$  wird sogar  $g > 1$ . Durch eine Abweichung von der Kugelgestalt wird also ein grössere Polydispersität vorgetäuscht. In der elektronenoptischen Aufnahme des Carbon black Fig. 16 sind einzelne Teilchen, die stärker von der Kugelgestalt abweichen, deutlich zu erkennen. Unter der Annahme, dass das Achsenverhältnis etwa  $v=\frac{1}{2}$  beträgt, würde sich etwa eine Polydispersität von  $g=0,3$  ergeben. Nimmt man diesen Wert für die Polydispersi-

tät, so erhält man die in Fig. 17 gestrichelt gezeichnete Maxwell-Verteilung  $M(x)$ .

### 10. Zusammenfassung

Es wurden polydisperse Systeme, deren Packungsdichte vom niedrigsten Wert unterhalb 0,02 bis herauf zu 0,5 (durch Pressen mit Drucken bis zu 11 500 kg.cm.<sup>-2</sup>) variiert wurde, untersucht. Die aus Röntgenkleinwinkelaufnahmen mit Hilfe der von Hosemann (1939 a, b; 1950 a, b) angegebenen Auswertmethode gewonnenen Ergebnisse wurden mit den Befunden elektronenoptischer Aufnahmen verglichen. An einem Polystyrene-Latex-Präparat sowie an einem ausgeflockten Goldsol wurde gute Übereinstimmung der mit den beiden verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnisse gefunden.

An einem Carbon black wurde die Packungsdichte von 0,08 bis 0,46 und die Massenbelegung von 0,017 bis 0,18 g.cm.<sup>-2</sup> variiert. In keinem Fall wurde, wie Hosemann auf Grund seiner theoretischen Überlegungen fordert, innerhalb der Bedingung, dass die mittlere relative Schwankung der Partikelradien grösser als die Packungsdichte des Systems ist, ein Flüssigkeitsmaximum beobachtet. Ein geringer Einfluss der Flüssigkeitskomponente, der sich mit zunehmender Packungsdichte bemerkbar macht, konnte weitgehend mit Hilfe der von Joerchel angegebenen Korrekturformeln eliminiert werden.

Der Einfluss der Vielfachstreuung beim Carbon black auf die zur Auswertung benutzten Grössen  $u_m$  und  $u_0$  nahm mit der Massenbelegung  $m$  im Bereich  $m=0,017$  bis  $m=0,18$  g.cm.<sup>-2</sup> in guter Näherung linear zu.

Die bei Stoffen hoher Packungsdichte (Festkörper) häufig beobachtete kontinuierliche Röntgenkleinwinkelstreuung lässt auf Grund der hier erhaltenen Ergebnisse den von Hosemann (1950) gezogenen Schluss zu, dass eine mehr oder weniger hohe Polydispersität den Aufbau dieser Stoffe kennzeichnet.

Herrn Prof. Dr. R. Hosemann bin ich für das fördernde Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, dankbar. Der Deutschen Forschungsgemein-

schaft danke ich für die Hilfe, die die Durchführung der Arbeit ermöglichte.

### Literaturnachweis

- ANDEREGG, J. W., BEEMAN, W. W., SHULMAN, S. & KAESBERG, P. (1955). *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2927.  
 DEXTER, D. L. & BEEMAN, W. W. (1949). *Phys. Rev.* **76**, 1782.  
 FOURNET, G. (1949). *C. R. Acad. Sci., Paris*, **228**, 1421.  
 FOURNET, G. (1951a). *Bull. Soc. franç. Minér.* **74**, 39.  
 FOURNET, G. (1951b). *J. Phys. Radium*, **12**, 592.  
 GINGRICH, N. S. (1943). *Rev. Mod. Phys.* **15**, 90.  
 GUINIER, A. (1939a). Theses, Ser. A. Nr. 1854. Paris: Université de Paris.  
 GUINIER, A. (1939b). *Ann. Phys., Paris*, **12**, 161.  
 GUINIER, A. & FOURNET, G. (1947). *J. Phys. Radium*, **8**, 345.  
 GUINIER, A. & FOURNET, G. (1955). *Small-Angle-Scattering of X-rays*. New York: Wiley.  
 HOSEMAN, R. (1939a). *Z. Phys.* **113**, 751.  
 HOSEMAN, R. (1939b). *Z. Phys.* **114**, 133.  
 HOSEMAN, R. (1950a). *Kolloidzshr.* **117**, 13.  
 HOSEMAN, R. (1950b). *Kolloidzshr.* **119**, 129.  
 HOSEMAN, R. (1951). *Ergebn. exakt. Naturw.* **24**, 142.  
 JELLINEK, M. H., SOLOMON, E., N. I. & FANKUCHEN, I. (1946). *Industr. Engng. Chem. (Anal.)*, **18**, 172.  
 JOERCHEL, D. (1957a). *Z. Naturforsch.* **12a**, 123.  
 JOERCHEL, D. (1957b). *Z. Naturforsch.* **12a**, 200.  
 KRANJC, K. (1955). *J. Colloid. Sci.* **10**, 540.  
 KRATKY, O. & POROD, G. (1949). *J. Colloid. Sci.* **4**, 35.  
 KRATKY, O. (1954). *Z. Elektrochem.* **58**, 49.  
 KRATKY, O. & SEKORA, A. (1954). *Mh. Chem.* **85**, 660.  
 KRATKY, O. (1955). *Kolloidzshr.* **144**, 110.  
 KRATKY, O. (1958). *Z. Elektrochem.* **62**, 66.  
 KRATKY, O. & SKALA, Z. (1958). *Z. Elektrochem.* **62**, 73.  
 LAMBERT, M. & GUINIER, A. (1956). *J. Phys. Radium*, **17**, 420.  
 LUND, L. H. & VINEGARD, G. H. (1949). *J. Appl. Phys.* **20**, 593.  
 LUZZATI, V. (1957a). *Acta Cryst.* **10**, 643.  
 LUZZATI, V. (1957b). *Acta Cryst.* **10**, 742.  
 MENKE, H. (1932). *Phys. Z.* **33**, 593.  
 POROD, G. (1951). *Kolloidzshr.* **124**, 83.  
 POROD, G. (1952). *Kolloidzshr.* **125**, 51.  
 SHULL, C. G. & ROESS, L. C. (1947a). *J. Appl. Phys.* **18**, 295.  
 SHULL, C. G. & ROESS, L. C. (1947b). *J. Appl. Phys.* **18**, 308.  
 YUDOWITCH, K. L. (1949). *J. Appl. Phys.* **20**, 174.  
 WARREN, B. E. (1949). *J. Appl. Phys.* **20**, 96.  
 ZERNICKE, P. & PRINS, J. A. (1927). *Z. Phys.* **41**, 184.