

Die Struktur amorpher Festkörper.

(Zur Untersuchung von *S. Geiling* und *R. Glocker* „Die Atom-anordnung im Aluminiumhydroxydgelatin“.¹)

Von

O. Kratky.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Febr. 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1946.)

Durch die Untersuchungen von *Zernike* und *Prins*² sowie *Debye* und *Menke*³ ist der Weg gewiesen worden, wie man aus dem Röntgenbeugungsbild eine Abstandsstatistik der Atome eines amorphen Körpers (Flüssigkeit oder amorpher Festkörper) erhalten kann. Die in Abb. 1 a dargestellte, einer Arbeit von *Debye* und *Menke*³ entnommene Abstandsstatistik für flüssiges Quecksilber bedeutet das Folgende. Man verlegt den Ursprung eines Koordinatensystems in den Mittelpunkt eines Atoms und registriert die Abstände, welche die Mittelpunkte der umgebenden Atome von diesem Ursprung haben. Die Registrierung wird über längere Zeit erstreckt, so daß eine Statistik aller in der Flüssigkeit vorkommenden Abstände von Atommittelpunkten untereinander erhalten wird. In Abb. 1 a sind nun gegen diese Abstände die zugehörigen „Häufigkeiten“ aufgetragen. Sie sind einfach definiert als die Wahrscheinlichkeit, bei den betreffenden Abständen vom Mittelpunkt eines Atoms in der Volumseinheit den Mittelpunkt eines anderen Atoms anzutreffen. Einheit ist dabei die Wahrscheinlichkeit in großer Entfernung vom Ursprung. Die Lage des ersten Maximums dieser Kurve gibt die mittlere Entfernung der Nachbarn der ersten Sphäre an. Die Abstandsstatistik zeigt aber auch bei größeren Entfernungen Maxima und Minima, was auf das Vorliegen einer „quasi kristallinen“ Struktur zurückzuführen ist. Diese kommt dadurch zu-

¹ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 269 (1943).

² *F. Zernike* und *J. A. Prins*, Physik. Z. **33**, 593 (1932); *J. A. Prins*, Z. Physik **56**, 617 (1929).

³ *P. Debye* und *H. Menke*, Physik. Z. **31**, 797 (1930); *Ergebn. techn. Röntgenkunde* **2**, 1 (1931); *H. Menke*, Physik. Z. **33**, 593 (1932).

stande, daß eine ziemlich dichte Packung vorliegt und für die Anordnung vor allem die Raumerfüllung maßgebend ist. *Debye* gibt zur Veranschaulichung folgenden Versuch an: man füllt eine Schachtel in einfacher Lage ziemlich dicht mit Kugeln aus, bezeichnet zwei der Kugeln, mißt deren Abstand, schüttelt, mißt wieder den Abstand und so fort. Die auf Grund

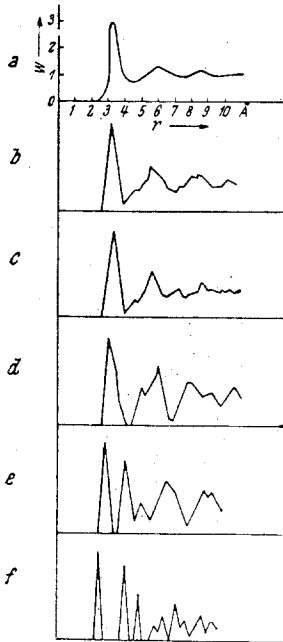


Abb. 1. a) Abstandstatistik in flüssigem Quecksilber nach *Debye* und *Menke*. — Die weiteren Kurven sind theoretisch unter Zugrundelegung der folgenden Kugelpackungen berechnet: b) hexagonal dichteste, c) kubisch dichteste, d) kubisch raumzentrierte, e) einfach kubische, f) tetraedrische.

in der Weise durch, daß man jedem Atom *relativ zu seinen Nachbarn* eine Verschiebung in willkürlicher Richtung und von bestimmter mittlerer Größe erteilt.

Es sei auf den in diesem Postulat enthaltenen grundsätzlichen Unterschied gegenüber der durch ein Schwingen von Kristallgitterbausteinen bedingten Verwacklung hingewiesen. Beim Kristall erfahren die Gitterbausteine durch die Wärmeschwingungen wohl auch eine Verrückung.

sehr zahlreicher solcher Messungen sich ergebende Abstandsstatistik hat eine sehr ähnliche Form wie die Kurve in Abb. 1a, woraus erhellt, daß das Typische an dieser Kurve durch die verhältnismäßig dichte Packung und damit die „quasi kristalline“ Anordnung erklärt werden kann.

Es ist richtig, wenn *Debye* und andere Autoren betonen, daß diese Kurve erschöpfend über die Abstände in der Flüssigkeit Auskunft gibt; es ist aber ebenso sicher, daß man mit der Kurve noch kein genaues Modell für die Flüssigkeit gewonnen hat, denn das Ziel der Strukturermittlung einer Flüssigkeit ist erst erreicht, wenn man ein räumliches Modell in solcher Weise angeben kann, daß es seinerseits eine quantitative Ableitung der Abstandstatistik, eventuell unter Zuhilfenahme eines experimentellen Parameters, ermöglicht.

Der Verfasser hat nun im Jahre 1933 eine derartige Deutung der *Debye-Menkeschen* Kurve in Abb. 1a versucht,⁴ indem er das folgende Postulat für das Zustandekommen von Strukturen einatomiger Flüssigkeiten vorstellte: man geht von einer hochsymmetrischen Kugelpackung aus (hexagonal dichteste, kubisch dichteste, kubisch raumzentrierte, einfach kubische oder tetraedrische) und führt nun eine „Verwacklung“ des Kristallgitters

⁴ O. Kratky, Physik. Z. 34, 482 (1933).

Diese erfolgt aber relativ zu den Ruhelagen und diese Ruhelagen bilden unter sich ein exaktes Kristallgitter. Das bedeutet: wenn wir die längs einer Gittergeraden angeordneten Teilchen betrachten und nach der relativen Gesamtverschiebung zweier Atome fragen, so kann diese höchstens die doppelte Schwingungsamplitude der beiden Teilchen betragen, das heißt, die relative Verschiebung zweier sehr entfernter Atome ist von der gleichen Größenordnung wie die relative Verschiebung zweier einander sehr naher Teilchen.

Vollkommen anders ist das nach dem gegebenen Postulat bei der Flüssigkeit. Wir betrachten wieder einige Atome, die zunächst in ihren durch das ideale Kristallgitter gegebenen Ruhelagen M_1 , M_2 , M_3 sitzen mögen (Abb. 2). Der Ursprung des Koordinatensystems, von dem aus die Lagen der Atome beschrieben werden sollen, liege im Mittelpunkt des Atoms 1. Das Atom 2 soll nun relativ zu seinen Nachbarn, also auch relativ zu Atom 1, um einen bestimmten mittleren Betrag verschoben werden, was durch den Vektor \mathbf{v}_1 angedeutet sei. Solange das Atom 3

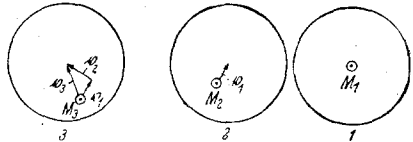


Abb. 2. Zur Verwacklung der Atome relativ zu ihren Nachbarn.

relativ zum Atom 2 keine Verschiebung seiner Lage erfährt, muß es die durch den Vektor \mathbf{v}_1 gegebene Bewegung mitmachen, also in gleicher Richtung und um den gleichen Betrag verschoben werden. Erfolgt nun eine Verschiebung des Atoms 3 relativ zu seinen Nachbarn, also auch relativ zum Atom 2, so kommt noch ein zweiter Verschiebungsvektor \mathbf{v}_2 von gleicher mittlerer Größe hinzu und die resultierende Verschiebung des Atoms 3 relativ zum Atom 1 ist dann durch den Summenvektor \mathbf{v}_3 gegeben. Bei Fortsetzung dieser Überlegung ergibt sich, daß das $(n+1)^{\text{te}}$ Atom in bezug auf ein im Atom 1 festes Koordinatensystem eine Verschiebung erfährt, die sich aus n Einzelverschiebungen vektoriell zusammensetzt. Die Bewegung des $(n+1)^{\text{ten}}$ Atoms aus seiner Ruhelage zu seiner Lage bei mittlerer Verschiebung ergibt sich also nach den gleichen Prinzipien wie man den Abstand eines eine regellose Zickzackbahn beschreibenden Teilchens von seinem Ausgangspunkt berechnet. Bekanntlich ist in diesem Falle die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat $\sqrt{\overline{x^2}}$ gegeben durch das Produkt aus der Größe a des einzelnen Schrittes und der Wurzel aus der Zahl n der Schritte:

$$\sqrt{\overline{x^2}} = a \sqrt{n}.$$

In der erwähnten Arbeit des Verfassers⁴ wurde nun in dieser Weise eine Verwacklung der angeführten fünf Kugelpackungen durchgeführt. Die Streuung des jeweiligen „Atoms 2“ um seine Ruhelage kann, wie

dort gezeigt wurde, aus der Form des ersten Maximums der experimentellen Abstandstatistik entnommen werden und auf diese Streuung wird die angegebene Betrachtung angewendet. Wenn es nicht auf große Genauigkeit ankommt, kann man sich damit begnügen, die Streuung des Atoms 2 durch ein gleichschenkeliges Dreieck darzustellen, d. h. eine lineare Abnahme der Verweilwahrscheinlichkeit mit der Entfernung aus der Ruhelage annehmen. Die Verwacklung einer Kugelpackung geht in diesem vereinfachten Fall folgendermaßen vor sich. Man bestimmt zunächst die Größe der Abstände, die in der nicht verwackelten Packung

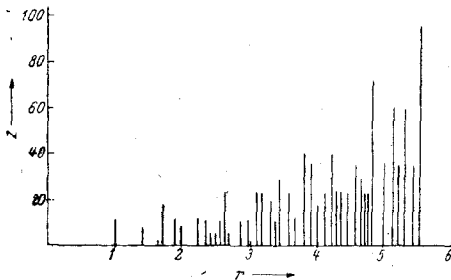


Abb. 3. Abstandstatistik bei hexagonal dichtester Packung.

vorkommen. Abb. 3 zeigt das Ergebnis für die hexagonale dichteste Packung. Die Abszissen r der eingezeichneten Ordinaten stellen die Radien der aufeinanderfolgenden Schalen dar, gemessen mit dem Radius der ersten Schale, die Längen der Ordinaten die Anzahl z der Kugeln in einer Schale. Jede dieser Ordinatenhöhen ist, um

auf die Häufigkeit in der Volumseinheit zu kommen, durch r^2 , das Quadrat des Abstandes vom Ursprung zu dividieren und für jede der so erhaltenen Ordinaten ist nun ein Dreieck zu setzen. Seine Mittellinie fällt mit der Ordinate zusammen, seine Fläche ist proportional der Ordinatenhöhe, seine Breite proportional der Wurzel aus dem Abstand vom Zentrum. Die Superposition aller dieser Dreiecke liefert dann eine theoretische Abstandstatistik. Wenn eine so erhaltene Kurve mit der experimentellen Abstandstatistik übereinstimmt, so bedeutet das also erstens, daß der der Verwacklung zugrunde liegende Gittertyp realisiert ist und zweitens das Postulat von der Verwacklung relativ zu den Nachbarn tatsächlich erfüllt ist.

Abb. 1 b bis f (entnommen aus der gleichen Arbeit des Verfassers⁴) zeigt das Ergebnis der Verwacklung für die fünf hochsymmetrischen Kugelpackungen. Die resultierenden Kurvenformen sind so verschieden, daß eine Unterscheidung der Gittertypen sehr wohl möglich ist. Im Falle des flüssigen Quecksilbers hatte die hexagonal dichteste Packung am besten zur experimentellen Kurve gepaßt, weshalb angenommen wurde, daß dort vorwiegend dieser Packungstyp vorliegt. Für gewisse kleine Unstimmigkeiten sind vermutlich Mängel in den Experimenten verantwortlich zu machen.

Die Forscher, die Abstandstatistiken an Flüssigkeiten nach dem von Zernike, Prins und Debye gegebenen Weg ausgerechnet haben,

begnügten sich mit der Wiedergabe der Abstandstatistiken, ohne eine modellmäßige Deutung zu versuchen. Es wurde höchstens aus dem Abstand des ersten Maximums von der Mitte die Koordinationszahl berechnet.

In einer kürzlich erschienenen interessanten Arbeit haben *Geiling* und *Glocker*¹ Abstandstatistiken von Aluminiumhydroxydgelen mitgeteilt. Wenn auch die Voraussetzungen für die Anwendung der Berechnungsweise von *Zernike-Prins* bzw. *Debye-Menke* nicht streng er-

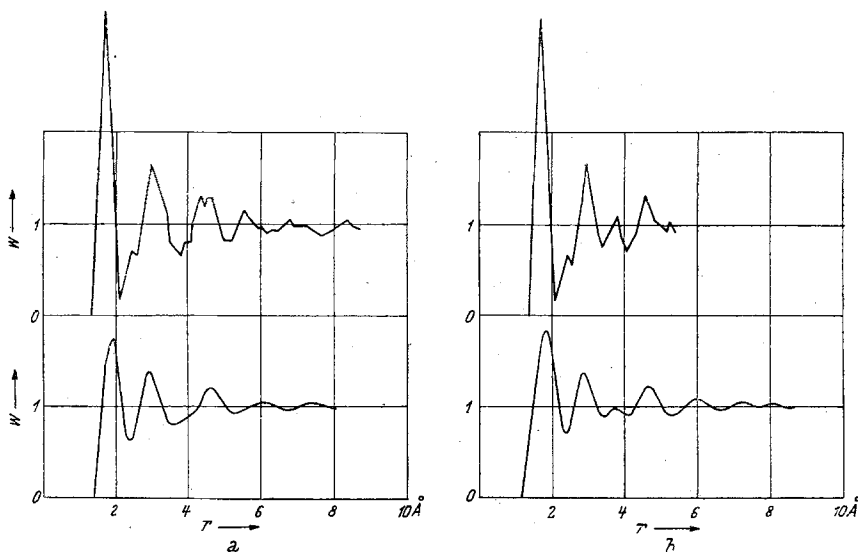


Abb. 4. Untere Kurven: Experimentelle Abstandsstatistik nach *Geiling* und *Glocker* in Aluminiumhydroxydgelen, und zwar a) α -Gel II u. b) α -Gel I gepreßt. — Obere Kurven: Theoretische Abstandsstatistiken a) für hexagonal dichteste und b) für kubisch dichteste Packung, beide entnommen aus Abb. 1 und damit der Untersuchung von 1933⁴.

füllt sind (es handelt sich nicht um einatomige Systeme), so werden die mitgeteilten Kurven wegen des nicht so sehr stark verschiedenen Streuvermögens der Aluminium- und Sauerstoffatome doch recht weitgehend einer Statistik aller zwischen den Atommittelpunkten vorkommenden Abstände ohne Unterscheidung der Atomsorte entsprechen und es schien nun reizvoll nachzusehen, ob sich diese Statistiken in die vom Verfasser vorausberechneten Kurventypen einfügen. Schon bei grober Betrachtung erkennt man, daß die *Geiling-Glockersche* Kurve in Abb. 4a (unten) einen sehr ähnlichen Verlauf zeigt wie die theoretische Kurve für hexagonal dichteste Packung in Abb. 4a (oben), während die *Geiling-Glockersche* Kurve in Abb. 4b (unten) der Kurve für kubisch dichteste Packung in Abb. 4b (oben) entspricht. Die theoretischen Kurven ent-

1933. Sie sind lediglich im Abszissen- und Ordinatenmaßstab den *Geiling-Glockerschen* Kurven angepaßt.

Um nun die Prüfung noch etwas schärfer zu gestalten, wurden die theoretischen Kurven neu berechnet, wobei die Streuung in der ersten Sphäre (Breite des ersten Maximums) aus dem Experiment, das heißt den von *Geiling* und *Glocker* angegebenen Kurven entnommen wurde. Wie die Gegenüberstellung in Abb. 5 zeigt, kann nunmehr die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und berechneten Kurven

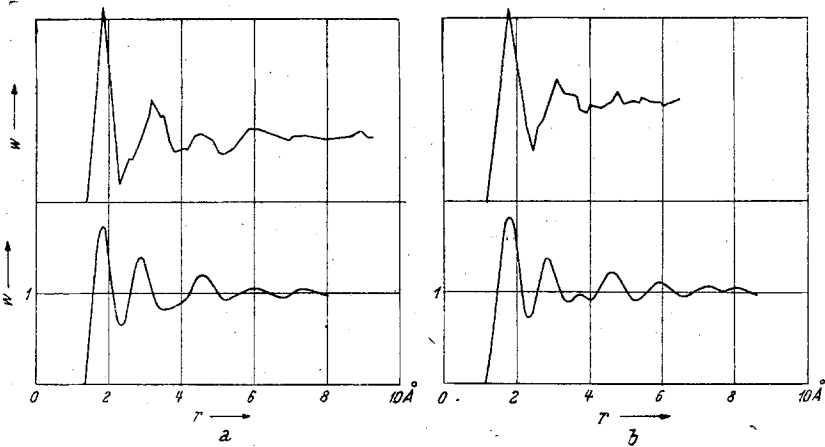


Abb. 5. Untere Kurven: Experimentelle Abstandsstatistik nach *Geiling* und *Glocker* in Aluminiumhydroxydgelen, und zwar a) α -Gel II und b) α -Gel I gepreßt. Obere Kurven: Theoretische Abstandsstatistiken a) für hexagonal dichteste und b) für kubisch dichteste Packung, beide neu berechnet, unter Zugrundelegung der aus den experimentellen Statistiken entnommenen Breiten des ersten Maximums.

als recht gut gelten. Man sieht insbesondere, daß jetzt auch die Verhältnisse der zu den Maxima und Minima gehörenden Ordinatenwerte ziemlich gut herauskommen.

Die Bedeutung einer solchen Verifizierung der theoretischen Kurven scheint uns, wie noch einmal hervorgehoben sei, in dem damit erbrachten Nachweis zu liegen, daß man zu einer richtigen Lagenstatistik in der Flüssigkeit kommt, wenn man die Verwacklung jedes Atoms relativ zu seinen Nachbarn und nicht, wie es dem wärmeschwingenden Kristall entspricht, relativ zu festen Gitterlagen durchführt. Während also die Gittergerade im Kristall immer eine Gerade bleibt aus der sich die Atome im allgemeinen nicht um mehr als die Schwingungsamplitude herausbewegen, ist in der Flüssigkeit aus der „Gittergeraden“ eine irgendwie verkrümmte Linie geworden, ohne daß deshalb die Schwingungsamplitude des einzelnen Atoms wesentlich größer zu sein braucht als im Kristall. In der Flüssigkeit orientieren sich die Teilchen nur relativ zu ihren

Nachbarn, weshalb sich die Orientierungsfehler beim Fortschreiten in einer Reihe addieren. Beim Kristall hingegen ist eine durchgehende Richtlinie vorgegeben, an die die Atome bis auf die kleinen Schwingungsamplituden gebunden sind. Die Frage, ob es demnach einen kontinuierlichen Übergang zwischen Kristall und Flüssigkeit gibt, ist zu verneinen, denn, wenn in der Flüssigkeit die Verwacklung relativ zu den Nachbarn auch nur gering ist (dichte Packung kugelförmiger Atome, tiefe Temperatur), so wird beim Durchschreiten einer genügend langen Reihe die Addition der kleinen Abweichungen von der idealen Lage doch dazu führen, daß die „Gittergeraden“ verbogen sind. Mit der Güte der Packung kann sich höchstens der mittlere Krümmungsradius ändern. — Es scheint, daß diese Auffassung erstmals in der genannten Arbeit aus dem Jahre 1933 mit Klarheit ausgesprochen und verifiziert wurde.

Im einzelnen Fall hat man dann durch den Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Kurven die Frage der Existenz eines vorgegebenen Gittertyps zu prüfen. Insofern ist die Anwendung dieser Vorstellung nicht nur für das grundsätzliche Problem vom Bau der Flüssigkeiten von Bedeutung, sondern auch für die spezielle Frage der Anordnung im Einzelfall. Die z. B. in der vorliegenden Untersuchung gewonnene Erkenntnis einer hexagonal- bzw. kubisch-dichtesten Anordnung, welche jedenfalls die Elektronenverteilung und wohl auch recht genähert die Atomanordnung (Aluminium- und Sauerstoffatome) in den beiden Aluminiumhydroxydgelen betrifft, wird für die Weiterführung der Strukturdiskussion, wie sie *Geiling* und *Glocker* in Angriff genommen haben, von Bedeutung sein.

Zusammenfassung.

Zernike und *Prins* sowie *Debye* und *Menke* haben gezeigt, wie man aus dem Röntgenbeugungsbild eines einatomigen amorphen Körpers (Flüssigkeit oder amorpher Festkörper) eine Abstandsstatistik der Atome erhalten kann. In einer Untersuchung des Verfassers aus dem Jahre 1933 wurde eine modellmäßige Deutung der *Debye-Menkeschen* Abstandsstatistik für flüssiges Quecksilber unter Zugrundelegung eines Postulates gegeben, wonach die Atomanordnung in der Flüssigkeit aus der eines Kristallgitters in der Weise hergeleitet werden kann, daß man jedem Atom relativ zu seinen Nachbarn eine Verschiebung von bestimmter mittlerer Größe erteilt. Dadurch werden Gittergeraden zu irgendwie verkrümmten Linien, zum Unterschied vom wärmeschwingenden Kristall, wo die Teilchen relativ zu den untereinander ein exaktes Kristallgitter bildenden Ruhelagen schwingen. Die relative Verschiebung zweier Teilchen wächst so in der Flüssigkeit mit der Entfernung, während sie im Kristall über die doppelte Schwingungsamplitude nicht hinausgeht.

Abstandsstatistiken, die neuerdings von *Geiling* und *Glocker* für zwei Typen von Aluminiumhydroxydgelen aufgestellt wurden, konnten in analoger Weise als verwackelte, hexagonal dichteste und kubisch dichteste Packung gedeutet werden. Es ist damit das Zutreffen des eingangs gegebenen Postulates über das Wesen der „quasi kristallinen“ Flüssigkeitsstruktur neuerlich unter Beweis gestellt und zugleich ein Weg gewiesen, den speziellen, einer einfachen Flüssigkeit bzw. einem einfachen amorphen Körper zugrunde liegenden „Gittertypus“ aufzuklären.