

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

72. Jahrgang · Nr. 14 · Seite 467–502 · 21. Juli 1960

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT «DIE CHEMIE»

Diffuse Röntgenkleinwinkelstreuung

Bestimmung von Größe und Gestalt von Kolloidteilchen und Makromolekülen

Von Prof. Dr. O. KRATKY*

Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Röntgenstrahlen werden an Teilchen kolloider Dimension im Kleinwinkelbereich gestreut. Aus der Winkelabhängigkeit und dem Absolutwert der Streuintensität lassen sich Rückschlüsse auf Teilchengröße und -form ziehen. Derartige Messungen leisten z. B. bei der Untersuchung von Eiweißstoffen, Fasern, Kunststoffen, Legierungen und Katalysatoren wertvolle Dienste. Es wird ein Überblick über theoretische und apparative Grundlagen und experimentelle Möglichkeiten der Methode gegeben.

Bestrahlt man ein Objekt mit Röntgenlicht, so schwingen die Elektronenhüllen der Atome im Rhythmus der einfallenden Wellen mit und senden Sekundärwellen aus. Das Studium der Interferenz dieser Sekundärwellen ist der wesentliche Inhalt der Röntgenfeinstrukturanalyse. Ihr Ziel ist, die Aufklärung der räumlichen Anordnung der Moleküle, Atome und Elektronen im beugenden Objekt. Die großen Erfolge dieser Methode beim Studium der Einkristalle, Polykristalle, Flüssigkeiten und Moleküle im gasförmigen Zustand sind bekannt. Diese Arbeit soll dem jüngsten Zweig dieser Forschungsrichtung, dem Studium der Kolloide und Makromoleküle im gelösten und festen Zustand gewidmet sein.

Da bei allen Beugungsvorgängen die Größe des beugenden Objekts und die Beugungswinkel antikorrelativ verlaufen, liefern Kolloidteilchen und Makromoleküle einen Beugungseffekt bei entsprechend kleinen Winkeln, also eine „Kleinwinkel“-Streuung¹⁾. Ganz allgemein führt jede Inhomogenität in Bereichen kolloider Größenordnung auf eine Kleinwinkelstreuung, und umgekehrt lässt eine Kleinwinkelstreuung mit Sicherheit auf eine solche Inhomogenität schließen.

A. Grundlagen

1. Das Grundphänomen

Wir studieren zunächst die Beugung eines Röntgenstrahlbündels an einem Teilchen, dessen Dimension von der Größenordnung der Wellenlänge ist (Abb. 1), und greifen zwei Punkte aus dem Teilchen heraus, die wie sämtliche Volumenelemente bei der Streuung Sekundärwellen nach allen Raumrichtungen senden. Bei kleinen Beugungswinkeln ist der Gangunterschied g stets klein im Vergleich mit der Wellenlänge, und wir können von einer praktisch phasengleichen Überlagerung der von sämtlichen Punkten des Teilchens

unter kleinen Winkeln gestreuten Wellen sprechen. Die abgebeugte Amplitude bleibt daher unverändert, wenn wir uns die Elektronen innerhalb des Teilchens verschoben denken; selbst bei Verschiebungen von der Größenordnung der Teilchendifdimension aus dem Teilchen heraus bleiben die Gangunterschiede praktisch null, und an der Überlagerung der Wellen ändert sich nichts.

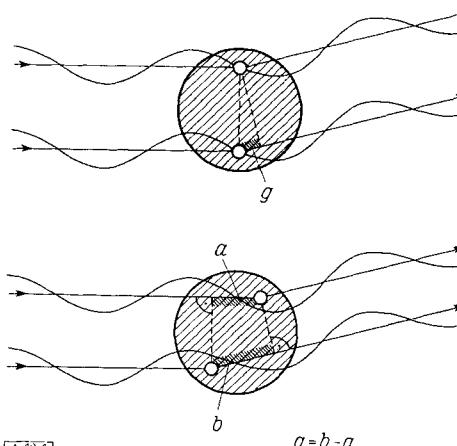


Abb. 1. Beugung eines Röntgenstrahlbündels an einem Teilchen, dessen Dimension von der Größenordnung der Wellenlänge ist

Bei einer niedermolekularen Flüssigkeit sind Inhomogenitäten der Elektronenverteilung nur in molekularen Bereichen vorhanden. Verschiebungen der Elektronen um Strecken von der Größenordnung der Moleküldimension, die nach dem eben Gesagten am Beugungseffekt bei kleinen Winkeln nichts ändern, reichen daher aus, um die Flüssigkeit als ein homogenes Kontinuum von Elektronen erscheinen zu lassen. Ein solches liefert aber bei kleinen Winkeln keinen Streueffekt, weil sich Wellen aller Phasen gleichmäßig überlagern und daher auslöschen.

Betrachten wir nun ein Teilchen, das zwar als ganzes die Dimension der Wellenlänge erheblich übertrifft (etwa ein Protein-Molekül oder ein kolloides Gold-Teilchen), in sich aber nur Inhomogenitäten in Bereichen von der Größenordnung der Wellenlänge aufweist. Die Streuung bei kleinen Winkeln muß dann wieder unverändert bleiben, wenn wir uns die Elektronen im Innern des Teilchens verschmiert denken. Wir greifen zwei beliebige Punkte heraus

* Eine Monographie zur Angewandten Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik von Prof. Dr. O. Kratky, Graz, über die Röntgenkleinwinkelstreuung wird beim Verlag Chemie, Weinheim-Bergstr., vorbereitet.

¹⁾ Neuere zusammenfassende Darstellungen: A. Guinier u. G. Fournet: Small angle scattering of X-rays, J. Wiley & Sons, Inc., New York, und Chapman & Hall Ltd., London 1955; W. W. Beeman, P. Kaesberg, J. W. Anderegg u. M. B. Webb, Size of Particles and Lattice Defects, in S. Flügge: Handbuch der Physik, Bd. 22, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957; O. Kratky, Z. Elektrochem. 60, 245 [1956]; Naturwissenschaften 42, 237 [1955]; Makromolekulare Chem., im Druck; V. Gerold, Z. angew. Physik 9, 43 [1957].

(Abb. 2) und fragen, wie die an diesen Punkten unter kleinen Winkeln gestreuten Strahlen miteinander interferieren. Betragen die Ablenkungswinkel noch einige Bogengrade, so ergeben sich Gangunterschiede von mehreren Wellenlängen. Verallgemeinern wir nun die Betrachtung, indem

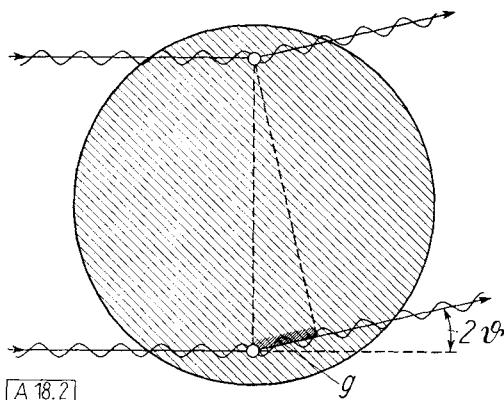


Abb. 2. Beugung eines Röntgenstrahlbündels an einem Teilchen, dessen Dimension die Wellenlänge erheblich übersteigt

wir die an sämtlichen Punkten des Teilchens in der gleichen Richtung gestreuten Wellen zusammenwirken lassen, so erkennen wir leicht, daß praktisch vollständige Auslösung die Folge sein muß, weil sich Wellen der verschiedensten Phasen überlagern. Gehen wir aber zu immer kleineren Ablenkungswinkeln über, so sinken die Gangunterschiede auch bei Punktpaaren von maximaler Entfernung schließlich unter eine Wellenlänge, so daß sich, wieder bei Verallgemeinerung auf die Beugung an allen Punkten, eine Überlagerung mit kleinen Phasendifferenzen und somit eine gegenseitige Verstärkung der Wellen ergibt. In der Grenze beim Winkel 0 herrscht phasengleiche Überlagerung und damit maximale Intensität.

Demnach wird ein einzelnes Teilchen von kolloiden Dimensionen im allgemeinen eine Kleinwinkelstreuung mit maximaler Intensität beim Winkel 0 und raschem Abfall gegen größere Winkel zeigen (Abb. 3). Im gleichen Maße wie das Teilchen wächst, wird die Streuung, wie nach der gegebenen Darlegung einleuchtet, zu immer kleineren Winkeln zusammenschrumpfen. Es röhrt also die flachere Kurve in Abb. 3 von einem kleineren, die steilere Kurve von einem größeren Teilchen her.

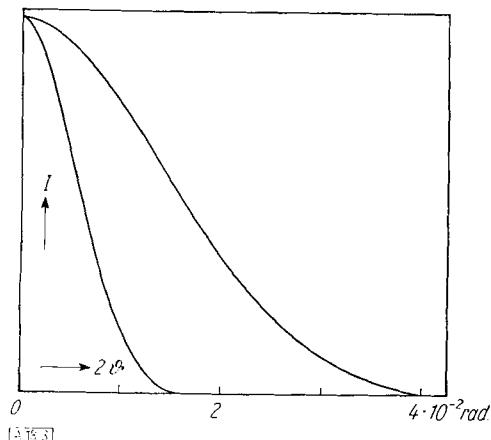


Abb. 3. Kleinwinkelstreuung eines Teilchens kolloider Dimension

In formaler Analogie zur Röntgenbeugung an Kristallen bezeichnet man häufig den halben Ablenkungswinkel mit θ (den ganzen also mit 2θ). Bei kleinen Winkeln, wie sie hier in Betracht kommen, gilt in ausreichender Näherung

$$\operatorname{tg} \theta = \sin \theta = \theta$$

In der angelsächsischen Literatur wird vielfach der im Bogenmaß angegebene ganze Ablenkungswinkel als „radians“ (abgekürzt „rad.“) bezeichnet. Das dem Vergleich mit theoretischen Kurven am besten angepaßte Argument ist

$$\mu = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \approx \frac{2\pi \cdot 2\theta}{\lambda}.$$

Schließlich ist es oft zweckmäßig, die Streuintensität gegen den Abstand m (in cm) von der Mitte des Primärstrahls in der Registrierebene anzugeben. Ist a der Abstand des Präparates von der Registrierebene, so gilt

$$\frac{m}{a} = \operatorname{tg} 2\theta \approx 2\theta.$$

2. Elektronendichte, Elektronenüberschuß

Für die Amplitude der Abbeugung an einem einzelnen Teilchen bei kleinsten Winkeln ist die Zahl der Elektronen im Teilchen maßgebend. Diese hängt vom Gewicht des Teilchens ab sowie von der Zahl der Elektronen pro Gewichtseinheit oder, was auf das gleiche hinauskommt, vom Volumen und der Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit, der Elektronendichte.

Die Elektronendichte ρ_{el} (in Grammelektronen/cm³; 1 Grammelektron = N_A Elektronen, N_A = Loschmidt-Zahl) eines einheitlichen Stoffes ist gegeben durch

$$(1) \quad \rho_{el} = \frac{\sum \text{Ordnungszahlen}}{\sum \text{Atomgewichte}} \cdot \rho$$

(ρ = Massendichte). Die Summierung können wir auf eine beliebige Menge, etwa auf ein Mol oder auf 100 g der Substanz erstrecken.

Wir werden uns im folgenden vielfach mit Lösungen oder Dispersionen von Teilchen kolloider Dimension in einer niedermolekularen Flüssigkeit befassen. Nun dürfen wir uns sowohl in der Flüssigkeit als auch in den Kolloid-Teilchen die Elektronen homogen verschmiert denken (s.o.). Ist die Elektronendichte in Teilchen und Dispersionsmittel zufällig gleich, so wirkt die Lösung als Ganzes wie ein homogenes Kontinuum, bei dem eine Kleinwinkelstreuung nicht auftreten kann, ganz in Übereinstimmung mit der Erfahrung^{2,3)}. Nur wenn eine Elektronendichte-Differenz besteht, ist Kleinwinkelstreuung zu erwarten. Abb. 4a soll die Elektronendichte entlang einem Schnitt durch das Dispersionsmittel und ein darin befindliches kolloides Teilchen mit höherer (links) bzw. niedrigerer (rechts) Elektronendichte darstellen.

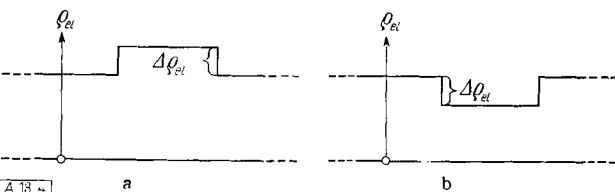


Abb. 4. Schematische Darstellung der Elektronendichte längs eines Schnittes durch das Dispersionsmittel und ein darin befindliches kolloides Teilchen mit höherer (links) bzw. niedrigerer (rechts) Elektronendichte

Man sieht, daß für die Beugung des Teilchens nur der Dichteüberschuß $\Delta \rho_{el}$ über die Umgebung maßgebend ist. Der Rest bildet zusammen mit der Flüssigkeit das streunglose Kontinuum. Uns interessiert also in der Regel die Elektronendichte-Differenz zwischen Partikel und Zwischenmedium.

Auch ein negativer Wert (Abb. 4b) führt zu einer Streuung, denn nach dem Reziprozitätsgesetz der Optik bleibt die Streuung eines Objektes unverändert, wenn man sein Negativ betrachtet, bzw. die Elektronendichten der beiden Phasen tauscht. Eine negative Elektronendichte-Differenz ist also mit einer gleich großen positiven äquivalent, wieder in Übereinstimmung mit dem Experiment^{2,3)}.

Häufig genügt es nicht, die Elektronendichte des Lösungsmittels sowie die des zu lösenden makromolekularen oder kolloiden Stoffes im festen Zustand zu kennen, weil eine Wechselwirkung

²⁾ O. Kratky, A. Sekora u. R. Treer, Z. Elektrochem. 48, 587 [1942].
³⁾ O. Kratky u. A. Wurster, ebenda 50, 241 [1944].

zwischen den beiden Komponenten einsetzen kann. Zur Bestimmung des „Elektronenüberschusses“ Z_1 , d. h. der Zahl der Grammelektronen, welche die Gewichtseinheit des gelösten Stoffes mehr oder weniger enthält als das verdrängte Lösungsmittel, muß man das partielle spezifische Volumen v des zu lösenden Stoffes messen, was in gewohnter Weise durch eine Dichtebestimmung der Lösung geschieht. Man hat nun von den Elektronen, welche die Gewichtseinheit des gelösten Stoffes in die Lösung bringt, jene Elektronenzahl zu subtrahieren, die das verdrängte Lösungsmittelvolumen enthält:

$$(1a) \quad Z_1 = \frac{\Sigma \text{Ordnungszahlen}}{\Sigma \text{Atomgewichte}} - v_{\rho_{\text{el}}}$$

mit ρ_{el} = Elektronendichte des Lösungsmittels. Für die Intensität der Beugung pro Gewichtseinheit des Gelösten ist dann das Quadrat des Elektronenüberschusses maßgebend^{4,5)}.

3. Der Kollimationseinfluß⁶⁾

Die Streukurve, d. h. die Abhängigkeit der Intensität der Streuung vom Ablenkungswinkel, ist durch die Theorie primär für den Idealfall gegeben, daß das Präparat von einem Strahl von punktförmigem Querschnitt durchsetzt wird. Nun kann man aber nur bei extrem stark streuenden Präparaten den Primärstrahlquerschnitt so klein halten, daß sein Einfluß auf die Streukurve vernachlässigt werden kann.

Verwendet man hingegen, wie das meist geschieht, einen Primärstrahl von rechteckig-länglichem Querschnitt, so ist im allgemeinen die Länge und manchmal auch die Breite von erheblichem Einfluß auf die experimentell erhaltene Kurve; es gilt daher, diesem Kollimationseinfluß, der sog. „Längsverschmierung“ und „Breitenverschmierung“, Rechnung zu tragen.

Die Breitenverschmierung kann durch eine verhältnismäßig einfache graphische Korrektur an der experimentellen Streukurve eliminiert werden⁶⁾; häufig ist sie zu vernachlässigen. Die Längsverschmierung hat in der Regel einen erheblichen Einfluß auf die Streukurve. Da sich manche Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften des streuenden Systems und der Streukurve auf eine für die längsverschmierte Kurve geltende Form bringen lassen, können gewisse Auswertungen direkt an dieser vorgenommen werden. Für die meisten Auswertungen ist aber eine regelrechte „Entschmierung“ notwendig. Dazu sind folgende Wege gangbar:

- a) Die zeichnerische Methode, die allerdings sehr zeitraubend ist^{7,8)}.
- b) Die Zuhilfenahme von mechanischen Auswertungsgeräten, die wohl einen beträchtlichen Zeitgewinn erlauben, aber keine beliebig hohe Genauigkeit aufweisen^{9,10)}.
- c) Die Verwendung von elektronischen Rechenmaschinen; nach einer ein für allemal vorgenommenen Programmierung kann unter Benutzung der Programmarten in kürzester Zeit umgerechnet werden.

4. Aussagemöglichkeiten des Verfahrens

a) Homodisperse verdünnte Lösungen

Wir haben bereits die „Partikelstreuung“, den Kleinwinkel-Effekt einer einzelnen kolloidalen Partikel im Sinne der erstmals 1937 von Guinier¹⁰⁾ gegebenen Interpretation angedeutet. Bei einem genügend verdünnten System addieren sich einfach die von den einzelnen Partikeln gestreuten Intensitäten. Im Fall einer streng homodispersen Lösung, also der Identität der Teilchen nach Größe und Gestalt, kann man im allgemeinen durch den Vergleich der experimentellen Streukurve mit den für die verschiedenen Teilchengestalten berechneten Kurven eine mit dem realen Objekt „streuungsgäquivalente“ Teilchengestalt finden. Auswertungen in diesem Sinne wurden besonders bei Proteinlösungen vorgenommen.

⁴⁾ H. M. Barton u. R. Brill, J. appl. Physics 21, 783 [1950].

⁵⁾ H. Janeschitz-Kriegl u. O. Kratky, Z. Elektrochem. 57, 42 [1953].

⁶⁾ Zusammenfassende Darstellung: O. Kratky, G. Porod u. Z. Skala, Acta physica austriaca 13, 76 [1960].

⁷⁾ A. Guinier u. G. Fournet, J. Physique Radium 8, 345 [1947]; J. M. W. du Mond, Physic. Rev. 72, 83 [1947].

⁸⁾ O. Kratky, G. Porod u. L. Kahovec, Z. Elektrochem. 55, 53 [1951].

⁹⁾ V. Gerold, Acta crystallogr. 10, 287 [1957].

¹⁰⁾ A. Guinier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204, 1115 [1937]; Ann. Physique 12, 161 [1939]; J. Chim. physique 40, 133 [1943].

b) Verdünnte Systeme mit Teilchen einheitlicher Form, aber variabler Größe

Kennt man die Gestalt der Teilchen aus Untersuchungen anderer Art, so läßt sich aus der Streukurve die Größenstatistik der Teilchen ausrechnen. Es ist aber im allgemeinen nicht möglich, gleichzeitig Gestalt und Größenstatistik zu bestimmen. Die Volumenkonzentration, bis zu der eine einfache Superposition der von den Einzelteilchen gestreuten Intensitäten angenommen werden darf, wächst mit der Polydispersität.

c) Verdünnte Lösungen von Fadenmolekülen statistischer Gestalt

Die Methode gestattet, den Verknäuelungsgrad direkt festzustellen, d. h. aus gewissen Merkmalen der Streukurve die Verkrümmung der Fadensegmente abzuleiten.

d) Dichtgepackte, durch einfache Idealmodelle angenäherte Systeme

Wenn aus Untersuchungen anderer Art einem dichtgepackten System ein einfaches Idealmodell zugeordnet werden kann (z. B. bei gewissen Faserstoffen ein Paket von parallel gelagerten Lamellen schwankender Dicke), lassen sich bestimmte Parameter des Modellsystems (z. B. die mittlere Lamellendicke und deren mittlere Schwankung) aus der experimentellen Streukurve ausrechnen.

e) Objekte aus geordneten anisotropen Teilchen

Die Kleinwinkelstreuung zeigt in diesem Fall Anisotropie, welche die Teilchendimensionen reziprok abbildet. Damit ist einerseits eine Orientierungsbestimmung anisotroper Teilchen möglich, andererseits eine direkte Messung der Dimensionen der anisotropen Partikel, falls klare Voraussetzungen für die Auswertung (etwa im Sinne von Fall d) gegeben sind.

f) Kolloide Objekte ohne voraussagbare Einschränkungen hinsichtlich Gestalt und Größe

Weiß man vom System nur, daß es makroskopisch isotrop ist, so lassen sich immerhin gewisse Kennzahlen bestimmen. Vor allem kann man die innere Oberfläche ausrechnen, ferner kann eine Maßzahl für die Feinheit der kolloiden Struktur und eine für den Gestalttypus angegeben werden.

g) Inhomogenitäten in Metallen und Legierungen

Ungleichmäßigkeiten der Atomverteilung in Mischkristallen, die sich auf kolloide Bereiche erstrecken, können durch die Kleinwinkelstreuung erkannt und charakterisiert werden; auch verformte Kristalle zeigen eine Kleinwinkelstreuung, die auf Löcher oder Versetzungen zurückgeht.

B. Das Verhalten der verschiedenen Objekttypen

1. Homodisperse verdünnte Lösungen

Vor der Auswertung eines Streuversuches unter Annahme eines homodispersen Lösungszustandes muß man die Erfüllung dieser Voraussetzung prüfen. Hierzu ist die Sedimentation in der Ultrazentrifuge¹¹⁾ besonders geeignet.

a) Konzentrationseinfluß

Bei einer verdünnten Lösung, in der die Teilchenabstände unregelmäßig und sehr groß im Vergleich mit dem Einzelteilchen sind, bestehen rein statistische (zufällige) Phasenbeziehungen zwischen den von den Einzelteilchen gestreuten Wellen. Eine statistische Überlagerung ergibt eben-

¹¹⁾ The Svedberg u. K. O. Pedersen: Die Ultrazentrifuge, Verlag Steinkopff, Dresden und Leipzig 1940.

so wenig vollständige Auslöschung, wie etwa durch regellose Addition von Vektoren der resultierende Vektor null wird. Die Amplitude dort wie der resultierende Vektor hier ergeben sich nach dem *Irrefluprinzip*. Das resultierende Amplitudenquadrat (= Intensität) ist gleich dem Quadrat der Einzelamplitude (= Einzelintensität) mal der Zahl der Teilchen, d. h. die von den Einzelteilchen gestreuten Intensitäten addieren sich.

Dieser einfache Zusammenhang gilt nur für den Grenzfall unendlicher Verdünnung; mit wachsender Konzentration tritt eine Schwächung ein, die sich bei abnehmendem Winkel zunehmend auswirkt. Um die eigentliche Partikelstreukurve zu erhalten, muß man also auf die Konzentration 0 extrapolieren bzw. so weit verdünnen, daß ein Einfluß der Konzentration auf die Form der Streukurve nicht mehr feststellbar ist.

Unter der Streukurve einer Partikelform verstehen wir eine von interpartikulären Interferenzeffekten freie Kurve, bei der über alle räumlichen Orientierungen des Moleküls relativ zum Röntgenstrahl gemittelt wurde.

b) Die Form der Streukurve

Die Streukurve einer mit Materie homogen erfüllten Kugel ist einer *Gaussischen Kurve* sehr ähnlich. Nach *Guinier* darf man für die Streuung korpuskularer, auch von der Kugelgestalt abweichender Teilchen bei Vorliegen aller räumlichen Orientierungen allgemein in erster Näherung eine *Gaussische Kurve* ansetzen:

$$(2) \quad I_\theta = I_0 e^{-KR^2\theta^2} \quad K = \frac{16\pi^2}{3\lambda^2}$$

R , der „Streumassenradius“, ist das mittlere Abstandsquadrat der streuenden Elektronen vom Schwerpunkt, eine dem Trägheitsradius der Mechanik analog gebildete Größe.

Logarithmieren der Gl. (2) ergibt

$$(3) \quad \ln I_\theta = \ln I_0 - KR^2\theta^2$$

Wenn man also den Logarithmus der gestreuten Intensität gegen das Quadrat des Streuwinkels aufträgt, so sollte man eine Gerade mit der Neigungstangente $-KR^2$ erhalten (Abb. 5); d. h. man kann umgekehrt aus der

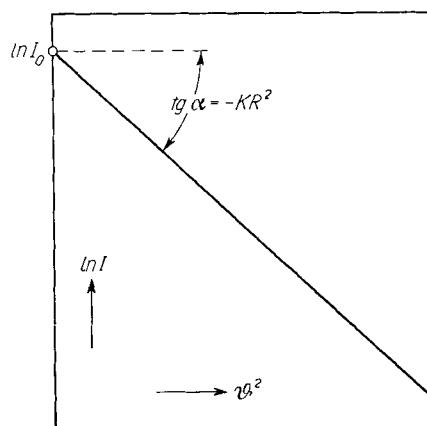


Abb. 5. „Ideale“ Streukurve in Guinierscher Auftragung ($\ln I$ gegen θ^2)

Neigungstangente den Streumassenradius ausrechnen. Ferner entspricht der durch geradlinige Extrapolation gewonnene Ordinatenabschnitt der Streuintensität beim Winkel 0.

Die genaue Berechnung der Streukurven von Partikeln verschiedener Formen wie auch die experimentelle Erfahrung haben zwar gezeigt, daß häufig erhebliche Abweichungen von der *Gaussischen Kurve* auftreten; ein wichtiges Ergebnis der *Guinierschen Betrachtung* bleibt aber davon unberührt: die Endtangente beim Winkel null liefert den richtigen Streumassenradius. Kennt man das Molekulargewicht und die Dichte der Substanz, so kann man daraus den Streumassenradius R_{\min} ausrechnen, welchen die Teilchen bei kugelförmiger Gestalt hätten. Der Quotient $R/R_{\min} = f$ kann als Maß für die Anisotropie des Teilchens aufgefaßt werden, denn je mehr das Teilchen von der Kugelform abweicht, um

so größer ist bei festgehaltenem Volumen der Streumassenradius (Abb. 6). Der Quotient f hängt dem Reibungsverhältnis der Ultrazentrifuge, nur hängt letzteres von der äußeren Solvathülle ab, während der aus der Kleinwinkelstreuung ermittelte Wert von einer äußeren Solvatation, die keinen nennenswerten Streueffekt liefert, unbeeinflußt bleibt. Mit Hilfe dieses auf das Teilchen allein bezogenen Anisotropiefaktors kann man das Reibungsverhältnis der Ultrazentrifuge in einen Anisotropieanteil und einen Solvationsanteil zerlegen. Liegt eine innere Solvation des Teilchens vor, wie sie bei Proteinen in Betracht kommt, dann röhrt der röntgenographische Quotient f sowohl von der inneren Quellung, welche den Streumassenradius erhöht, als auch von der Anisotropie her. Da das Volumen des Teilchens direkt bestimmt werden kann (vgl. Abschnitt B. d), läßt ein Vergleich mit dem Molekulargewicht die innere Quellung erkennen, so daß schließlich die Abspaltung des reinen Formeinflusses möglich wird.

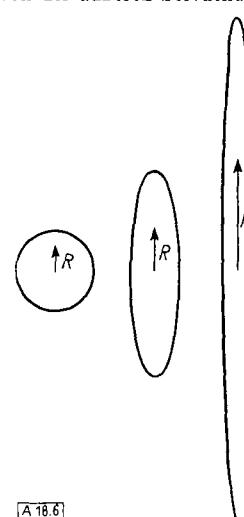


Abb. 6
Streumassenradien R einer Kugel und gestreckter Rotationsellipsoide gleichen Volumens

Für einfache geometrische Formen können die Streumassenradien leicht angegeben werden; so gilt für Ellipsen mit den Halbachsen a, b, c

$$(4a) \quad R^2 = \frac{1}{5} (a^2 + b^2 + c^2)$$

für Prismen mit den Kantenlängen A, B, C

$$(4b) \quad R^2 = \frac{1}{12} (A^2 + B^2 + C^2)$$

Wir können daher leicht Gestalten finden, die mit dem ermittelten Streumassenradius und dem Volumen verträglich sind, doch bleibt naturgemäß eine Vieldeutigkeit bestehen. Eine Entscheidung zwischen verschiedenen Gestalttypen, etwa abgeflachten oder gestreckten Rotationsellipsoiden, läßt sich fällen, seit die genauen Streukurven einer genügenden Anzahl einfacher geometrischer Körper bekannt sind¹²⁻¹⁵.

Diese Kurven nähern sich bei genügend kleinen Winkeln der *Gaussischen Kurve* an, weichen aber im Außenteil mehr oder weniger davon ab. Abb. 7 zeigt die Streukurven von Rotationsellipsoiden

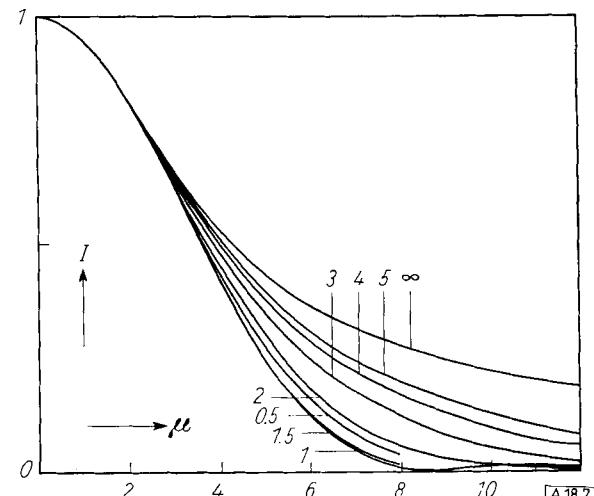


Abb. 7. Streukurven von Rotationsellipsoiden $1:1:q$ mit gleichem Streumassenradius. Die Zahlen geben q an

¹²⁾ O. Kratky u. A. Sekora, Naturwissenschaften 31, 46 [1943]; O. Kratky, Mh. Chem. 76, 325 [1947]; J. Polymer Sci. 3, 195 [1948]; L.R. Röss u. C.G. Shull, J. appl. Physics 18, 295, 308 [1947].

¹³⁾ O. Kratky u. G. Porod, Acta physica austriaca 2, 133 [1948]; G. Porod, ebenda 2, 255 [1948].

¹⁴⁾ G. Beidl, M. Bischof, G. Glatz, G. Porod, J. Ch. v. Sacken u. H. Wawra, Z. Elektrochem. 61, 1311 [1957].

¹⁵⁾ A. G. Malmon, P. W. Schmitt u. R. Hight, Acta Crystallogr. 10, 639 [1957]; J. appl. Physics 30, 866 [1959].

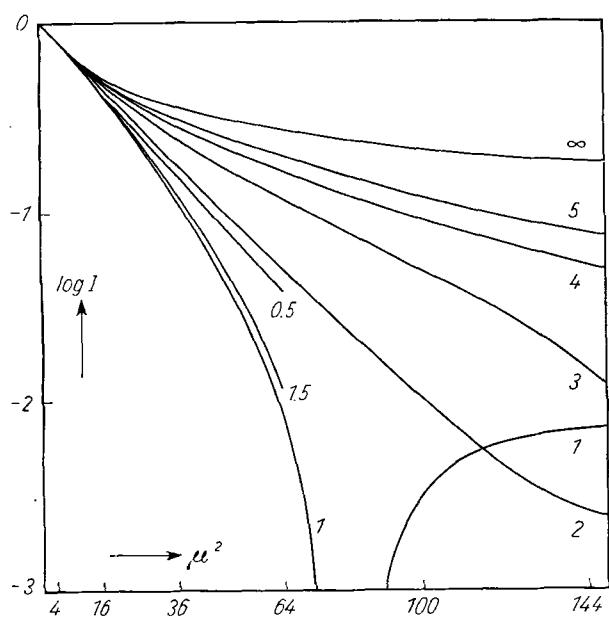


Abb. 8. Streukurven (Guiniersche Auftragung) von Rotationsellipsoiden $1:1:q$ mit gleichem Streumassenradius. Die Zahlen geben q an

soiden, die gleichen Streumassenradius besitzen, Abb. 8 ist die entsprechende Guiniersche Darstellung ($\ln I$ gegen μ^2), und Abb. 9 zeigt die doppeltlogarithmische Auftragung ($\ln I$ gegen $\ln \theta$). Bei der Gestaltsermittlung bedient man sich mit Vorteil dieser letzteren Kurvenscharen.

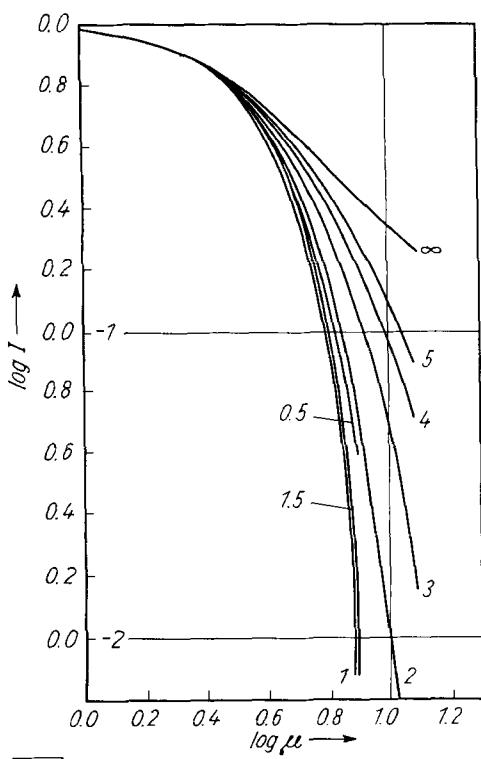


Abb. 9. Streukurven (doppelt-logarithmische Auftragung) von Rotationsellipsoiden $1:1:q$ mit gleichem Streumassenradius. Die Zahlen geben q an

Man zeichnet die experimentelle Kurve in der gleichen Art auf und versucht sie durch Verschiebung parallel zu den Koordinatenachsen mit einer der theoretischen Kurven zur Deckung zu bringen. Hat man eine passende theoretische Kurve gefunden, so kennt man damit nicht nur den Gestalttypus, sondern auch die absolute Größe. In der doppelt-logarithmischen Auftragung unterscheiden sich die Streukurven gleich geformter, aber verschieden großer Körper natürlich nur durch eine Abszissenverschiebung; deren Bestimmung beim Vergleich der theoretischen und experi-

mentellen Kurve führt umgekehrt auf die absolute Dimension der Teilchen. Man kann dann den Streumassenradius ausrechnen und zur Kontrolle mit dem aus der Guinierschen Darstellung direkt entnommenen Wert vergleichen.

Neben dem Hauptmaximum, das vom Streuwinkel 0 nach außen abfällt, sind bei Teilchen mit regelmäßiger Gestalt Nebenmaxima zu erwarten und experimentell auch gefunden worden. Ihre Lage und Intensität sprechen auf kleinere Abweichungen des Partikels von der Idealgestalt an, so daß ihre Vermessung zur Kontrolle und Präzisierung der aus dem Hauptmaximum erschlossenen Gestalt sehr wertvoll sein kann.

Liegen Teilchen vor, die in einer oder zwei Richtungen extrem ausgedehnt sind, so ist es zweckmäßig, den Formvergleich zu modifizieren. Die Streukurve eines stäbchenförmigen Teilchens von „unendlich“ großer Länge ist gegeben¹³⁾ durch

$$(5) \quad I = I_q \cdot (1/\vartheta)$$

Der Faktor $1/\vartheta$ röhrt von der Länge her; I_q ist ebenfalls eine Funktion von ϑ und stellt den sogenannten Querschnittsfaktor dar. Man erhält ihn nach Gl. (5) gemäß

$$(5a) \quad I_q = I \cdot \vartheta$$

indem man die Streukurve mit ϑ durchmultipliziert. Durch Auswertung von I_q läßt sich die Querschnittsform bestimmen, wobei man wie bei der Gestaltbestimmung korpuskularer Teilchen verfährt. Man trägt $\ln I_q (= \ln I \cdot \vartheta)$ gegen ϑ^2 auf und entnimmt aus der Neigungstangente einen Streumassenradius R_q , der sich nun aber nur auf den Querschnitt bezieht. Es gilt:

$$(6) \quad \ln I \cdot \vartheta = \ln (I \cdot \vartheta)_0 - K R_q^2 \cdot \vartheta^2 \quad K = \frac{16 \pi^2}{2 \lambda^2}$$

Die doppeltlogarithmische Auftragung von I_q ermöglicht wieder eine Formbestimmung des Querschnittes.

Sind die Teilchen im Vergleich mit ihrer Dicke zwar sehr lang, aber nicht „unendlich“ lang, so macht sich das Fehlen der großen Abstände in einem Manko der Streufunktion bei kleinen Winkeln bemerkbar. Namentlich in der Guinierschen Auftragung erkennt man diesen Effekt deutlich an der Abweichung von der Geraden bei kleinsten Winkeln. Diese Tatsache gestattet die Berechnung der Teilchenlänge.

Die Streukurve extrem ausgedehnter blättchenförmiger Teilchen ist gegeben¹³⁾ durch

$$(7) \quad I = I_d \cdot (1/\vartheta^2)$$

also durch einen auf die Fläche bezüglichen Faktor $1/\vartheta^2$ und einen von der Dicke herrührenden Faktor I_d . Die Guiniersche Auftragung von $I_d = I \cdot \vartheta^2$ gibt den Streumassenradius der Dicke, das 12-fache davon ist die Dicke selbst. Wieder deutet ein Manko in der Guinierschen Auftragung von I_d bei kleinsten Winkeln auf eine endliche Ausdehnung der Blättchen und gestattet deren Berechnung.

c) Molekulargewichtsbestimmung

Bei der Abbeugung an einem Teilchen überlagern sich in der Grenze gegen $\vartheta = 0$ alle Sekundärwellen phasengleich, d. h. die Amplituden addieren sich. Da für die Streuung nur die Überschuselektronen eines Teilchens maßgebend sind, ist die vom Einzelteilchen gestreute Amplitude a deren Anzahl proportional. Ist Z_1 die durch (1a) gegebene Zahl der Gramm-Überschuselektronen pro Gramm, $Z_1 M$ die pro Mol gelöster Substanz, so gibt die gleiche Zahl die Einzelelektronen pro Molekül an, so daß

$$(8) \quad a \sim Z_1 M.$$

Da die Intensität dem Quadrat der Amplitude proportional ist, wird vom Einzelmolekül in der Grenze gegen $\vartheta = 0$ eine Intensität

$$(9) \quad i_0 \sim (Z_1 M)^2$$

gestreut. Die in einem makroskopischen Volumen vorhandene Molekülezahl ist einerseits proportional der Konzentration, andererseits umgekehrt proportional dem Molekulargewicht, also $\sim \frac{c}{M}$.

Da voraussetzungsgemäß die Abstände der Moleküle unregelmäßig und groß im Vergleich mit der Moleküldimension sind, addieren sich die von ihnen gestreuten Intensitäten zur Gesamtintensität

$$(10) \quad I_0 \sim (Z_1 M)^2 \cdot \frac{c}{M} \sim M$$

Die vollständige Beziehung lautet¹⁶⁾

$$(11) \quad I_0 = \frac{i_0 \cdot N_L}{100} \cdot \frac{M P_0 D c Z_1^2}{a^2}$$

und daher

$$(12) \quad M = I_0 \cdot 2,102 \cdot 10^3 \cdot \frac{a^2}{P_0 D c Z_1^2}$$

i_0 = Thomsonsche Konstante (Streuung des Einzelektrons)

I_0 = Intensität bei $\theta = 0$ in der entschmierten Kurve

P_0 = integrale Intensität quer durch den Primärstrahl

D = Präparatdicke in cm

c = Konzentration in g/100 cm³ Lösung

a = Abstand Präparat-Registrierfläche in cm

Ein experimentelles Problem ist die exakte Bestimmung der Primärintensität (näheres s. Kap. C. 3. b).

d) Volumenbestimmung

Nach Porod¹⁷⁾ ist der als Invariante bezeichnete Ausdruck

$$(13) \quad Q = \int_0^\infty I \cdot \theta \cdot d\theta$$

der sich auf die entschmierte Kurve bezieht, bzw.

$$(13a) \quad \tilde{Q} = \int_0^\infty \tilde{I} \cdot \theta \cdot d\theta$$

der aus der mit Längsverschmierung behafteten Kurve entnommen wird, von der Art der Verteilung der kolloiden Substanz unabhängig. Sie wird allein durch das vom Kolloid gleichmäßig erfüllte Volumen bestimmt. Da andererseits I_0 gerade von dieser Verteilung abhängt — es wächst mit der Partikelgröße — mißt der Quotient aus I_0 und Q das Volumen der Einzelpartikel. Es gilt:

$$(14) \quad V = \frac{I_0}{Q} \cdot \frac{(\lambda a)^3}{4\pi} = 0,291 a^3 \frac{I_0}{Q} [\text{\AA}^3] \text{ bzw.}$$

$$(14a) \quad V = \frac{I_0}{\tilde{Q}} \cdot \frac{(\lambda a)^3}{2\pi} = 0,581 a^3 \frac{I_0}{\tilde{Q}} [\text{\AA}^3]$$

Der Vergleich des so bestimmten Volumens mit dem aus Molekulargewicht und spezifischem Volumen errechneten läßt unmittelbar erkennen, ob eine innere Solvatation vorliegt.

e) Experimentelle Ergebnisse

Die ersten Röntgenkleinwinkel-Untersuchungen an monodispersen Proteinen¹⁸⁾ haben die Fruchtbarkeit des Verfahrens für das Studium dieser Substanzen bewiesen und

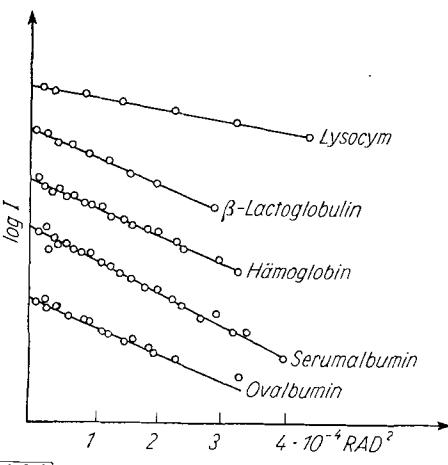


Abb. 10.
Streukurven (Guiniersche Auftragung) einiger Proteine; nach¹⁹⁾

¹⁶⁾ O. Kratky, G. Porod u. L. Kahovec, Z. Elektrochem. 55, 53 [1951].
¹⁷⁾ G. Porod, Kolloid-Z. 124, 83 [1951]; 125, 51 [1951].

¹⁸⁾ A. Guinier, Ann. Physique 12, 161 [1939]; O. Kratky u. A. Sekora, Naturwissenschaften 30, 542 [1942]; 31, 46 [1943]; O. Kratky, Mh. Chem. 77, 224 [1947]; J. Polymer Sci. 3, 195 [1948]; D. G. Dervichian, G. Fournet u. A. Guinier, Bull. soc. Chim. biol. 31, 101 [1949].

die Entwicklung der experimentellen Technik angebahnt. Hier sollen vorzugsweise neuere Arbeiten besprochen werden.

Abb. 10 zeigt die Guiniersche Auftragung der Streukurve einiger Proteine nach Untersuchungen von Ritland, Kaesberg und Beeman¹⁹⁾. Sie lassen auf Teilchen schließen, die von der Kugelgestalt nicht sehr weit abweichen. Das in Abb. 10 enthaltene Serumalbumin wurde von der gleichen Forschergruppe später eingehend studiert²⁰⁾. Abb. 11 zeigt Streukurven in Abhängigkeit von der Konzentration. Es

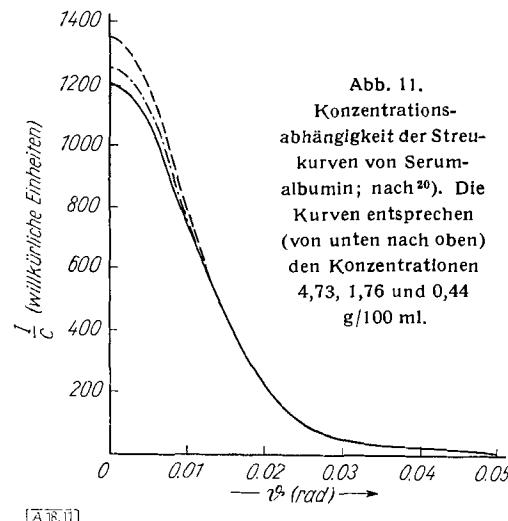


Abb. 11.
Konzentrations-
abhängigkeit der Streu-
kurven von Serum-
albumin; nach²⁰⁾. Die
Kurven entsprechen
(von unten nach oben)
den Konzentrationen
4,73, 1,76 und 0,44
g/100 ml.

treten danach herunter bis zu recht kleinen Konzentrationen interpartikuläre Interferenzeffekte auf, welche die reine Partikelstreuung stark fälschen und zeigen, daß die in Abb. 10 dargestellten Messungen noch bei zu hoher Konzentration vorgenommen worden waren. Dennoch gibt jede der Kurven für sich einen scheinbaren Streumassenradius. Um den wahren Wert zu erhalten, muß auf die Konzentration 0 extrapoliert werden (Abb. 12). Abb. 13 zeigt schließlich die extrapolierte und vom Kollimationseinfluß befreite

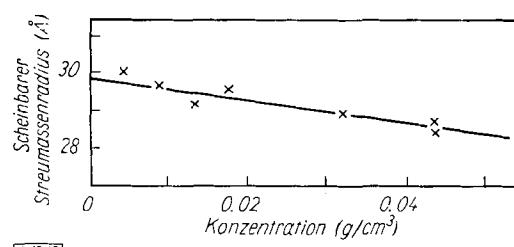


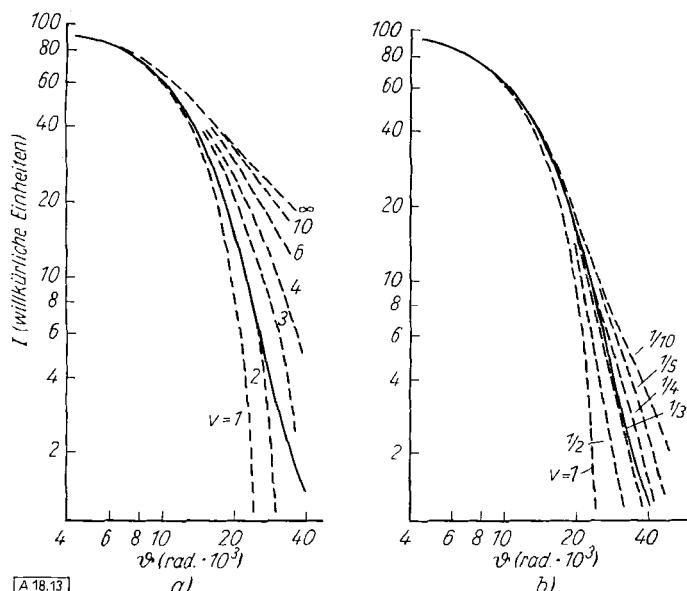
Abb. 12. Scheinbarer Streumassenradius des Serumalbumins (vgl. Abb. 11) als Funktion der Konzentration; nach²⁰⁾

Streukurve in doppelt-logarithmischer Auftragung im Vergleich mit theoretischen Kurven für Rotationsellipsoide. Diese Messungen führen auf einen Streumassenradius von 29,8 Å, die Gestalt eines abgeflachten Rotationsellipsoids mit dem Achsenverhältnis 3,5 und eine innere Hydratation von 0,37 g Wasser/g Protein.

Da die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse mit dieser Gestalt nicht gut übereinstimmen, diskutieren die Autoren weitere ähnliche dreiachsiges Körper. Wir sehen an diesem Beispiel einerseits die Leistungsfähigkeit des Verfahrens, andererseits seine Grenzen, wenn es sich darum handelt, kleinere Abweichungen von der Kugelgestalt festzustellen.

¹⁹⁾ H. N. Ritland, P. Kaesberg u. W. W. Beeman, J. chem. Physics 18, 1237 [1950].

²⁰⁾ J. W. Anderegg, W. W. Beeman, S. Shulman u. P. Kaesberg, J. Amer. chem. Soc. 77, 2927 [1955].



[A 18.13]

Abb. 13. Extrapolierte und „entschmierte“ Streukurve (doppelt-logarithmische Auftragung) des Serumalbumins (s. Abb. 11 und 12) im Vergleich mit berechneten Kurven für Rotationsellipsoide (a. gestreckte, b. abgeflachte); — gemessen, - - - berechnet; nach²⁰)

Von unseren Messungen sei als Beispiel die Untersuchung des α_2 -Globulins²¹) erwähnt. Nach den grundlegenden Studien von Schultze und Mitarbeitern^{21a)} hat diese Substanz ein Molekulargewicht von 820000 (Sedimentation und Diffusion) bzw. 920000 (Lichtstreuung) und ein Reibungsverhältnis in der Gegend von 1,5. Es muß danach

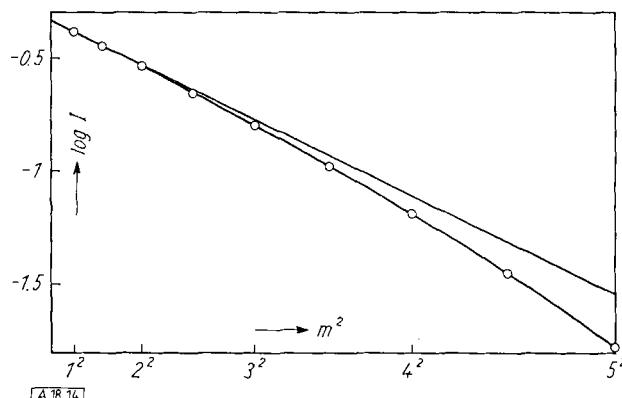


Abb. 14. Streukurve (Guinierische Auftragung) des α_2 -Globulins²¹)

entweder eine starke Abweichung von der Kugelgestalt oder eine starke Solvatation vorliegen. Die Streukurve verrät nun ein typisch korpuskulares Protein (Abb. 14), dessen Nebenmaxima recht gut auf eine Kugel vom Radius $r = 80 \text{ \AA}$ (Streumassenradius $R = 62 \text{ \AA}$) passen (Abb. 15). Das aus diesen Dimensionen berechnete Volumen von $2,14 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$ ist etwa das Zweifache des Wertes, der aus dem Molekulargewicht zu erwarten wäre. Fast den gleichen hohen Wert des Volumens, nämlich $V = 1,93 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$, liefert Nullintensität und Invariante, woraus hervorgeht, daß das Molekül durch innere Solvation schwammartig aufgequollen ist.

Messungen an Katalase wurden kürzlich von Malmon²²) mitgeteilt. Die Gestalt des Moleküls kommt einem gestreckten Rotationskörper nahe, dessen Volumen mindestens $3,2 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$ beträgt. Aus dem Molekulargewicht und

²¹⁾ O. Kratky u. W. Kreutz, Z. Naturforsch., im Druck; W. Kreutz, Dissertation, Graz 1958.

^{21a)} H. E. Schultze, Z. Elektrochem. 60, 262 [1956]; M. Schönenberger, R. Schmidberger u. H. E. Schultze, Z. Naturforsch. 13b, 761 [1958].

²²⁾ A. G. Malmon, Biochim. biophysica Acta 26, 233 [1957].

dem partiellen spezifischen Volumen ergibt sich ein wesentlich kleinerer Wert von $2,25 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$; demnach ist eine innere Hydratation anzunehmen. Ein direkter Nachweis für diese Folgerung war durch Erhöhung der Elektronendichte des Lösungsmittels durch Zugabe von Zucker, Glycerin oder Natriumchlorid möglich. Dadurch verringert sich die Elektronendichtendifferenz zwischen Protein und Lösungsmittel und sinkt die dem Quadrat dieser Differenz

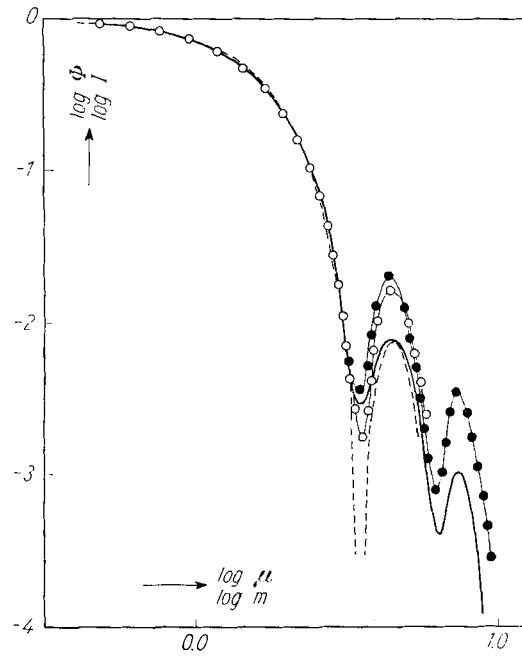


Abb. 15. Streukurve des α_2 -Globulins (mit Nebenmaxima); gemessen: o 0,5-proz. Lsg., ● 2-proz. Lsg.; berechnet — für Kreiszylinder mit $h:2r = 1$, $R = 62 \text{ \AA}$, - - - für Kugel mit $R = 62 \text{ \AA}$ ²¹)

proportionale Streuintensität. Wie Abb. 16 zeigt, kann durch Extrapolation jene Elektronendichte ermittelt werden, für welche die Streuung den Wert null hätte, und diese Elektronendichte muß dem solvatisierten Protein zukommen. Es ergibt sich ein Wert von $0,427 \text{ Elektronen}/\text{\AA}^3$,

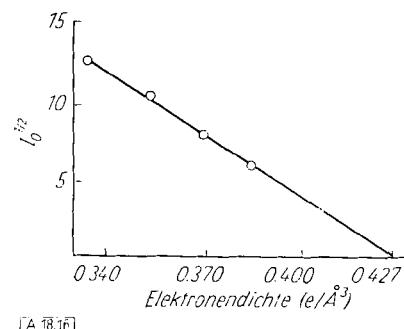


Abb. 16. Kleinwinkelstreuung von Katalase als Funktion der Elektronendichte des Lösungsmittels; nach²²)

der beträchtlich unter dem Wert des wasserfreien Proteins von $0,446 \text{ Elektronen}/\text{\AA}^3$ liegt, womit ein interessanter direkter Nachweis der inneren Solvation gelückt ist.

Als Beispiel eines sehr langgestreckten Protein-Moleküls sei das γ -Globulin²³) besprochen. Die starke Krümmung der Guinier-Auftragung der Streukurve (Abb. 17) deutet

²³⁾ O. Kratky, G. Porod, B. Paletta u. A. Sekora, J. Polymer Sci. 16, 163 [1955]; O. Kratky u. B. Paletta, Angew. Chem. 67, 602 [1955].

auf eine stark anisotrope Gestalt. Nimmt man stäbchenförmige Teilchen an und zeichnet demgemäß $\ln I_0$ gegen θ^2 (Abb. 18), so ergibt sich eine als Querschnittsfaktor zwangsläufig deutbare Kurve. Das bei kleinen Winkeln auftretende Manko zeigt, daß das Stäbchen nicht „unendlich“ lang ist.

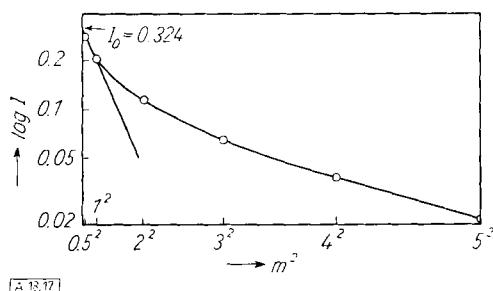


Abb. 17. Streukurve (Guiniersche Auftragung) von γ -Globulin²³⁾

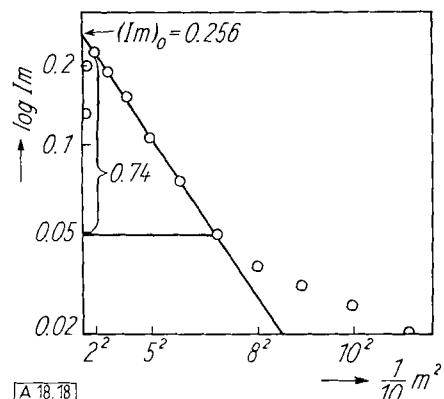


Abb. 18. Streukurve von γ -Globulin (log I_m gegen m^2); o gemessen²³⁾

Der Streumassenradius des Gesamtteilchens errechnet sich aus Abb. 17 zu 70 Å, der Streumassenradius des Querschnittes aus der Tangente in Abb. 18 zu 15 Å. Die Interpretation als zylindrisches Teilchen ergibt dann gemäß Gl. (15) den Wert $h = 236$ Å.

$$(15) \quad h^2 = 12(R^2 - R_q^2)$$

Aus der doppelt-logarithmischen Auftragung des Querschnittsfaktors (Abb. 19) schließen wir auf ein Nebenachsenverhältnis von 1:3. Mittels der Beziehung

$$(16) \quad R_q = \frac{1}{4}(a^2 + b^2)^{1/2}$$

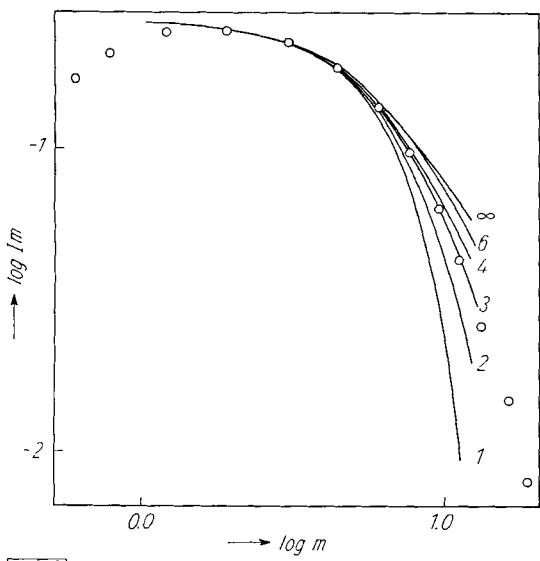


Abb. 19. Doppelt-logarithmische Auftragung des Querschnittsfaktors von γ -Globulin; Punkte gemessen, Kurven berechnet für Nebenachsenverhältnisse 1:n (die Zahlen an den Kurven geben n wieder)²³⁾

erhält man $a = 19$ Å, $b = 57$ Å. Damit ist die Gestalt des Teilchens als elliptischer Zylinder festgelegt. Es ergibt sich aus diesen Dimensionen ein Volumen von $1,93 \cdot 10^5$ Å³, das gut mit dem aus der Invariante berechneten Wert übereinstimmt. Unter Außerachtlassung einer eventuellen inneren Solvatation berechnen wir daraus ein Molekulargewicht von $M = 1,57 \cdot 10^5$, das mit den neueren Ultrazentrifugewerten von $1,56 \cdot 10^5$ praktisch identisch ist, woran wir schließen dürfen, daß tatsächlich keine innere Solvation vorliegt. Aus der Strömungsdoppelbrechung war eine Länge von 236 Å berechnet worden, mit der unser Wert übereinstimmt.

Eine sehr interessante Substanz ist das Protein Ferritin wegen seiner Fähigkeit, etwa 20% Eisen zu binden. Die Streukurve (Abb. 20 und 21) zeigt den typischen Habitus eines nahezu isotropen Moleküls²⁴⁾. In wäßriger Lösung

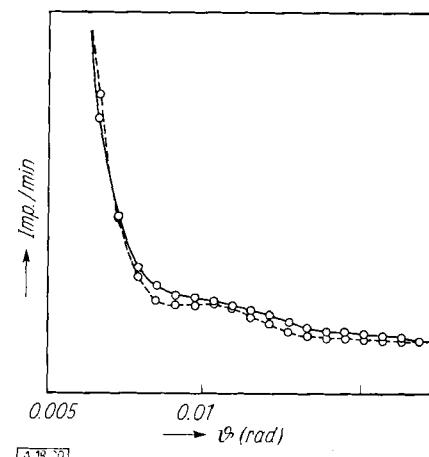


Abb. 20. Streukurve von Ferritin; — Ohne Rohrzucker; - - - mit Rohrzucker; nach²⁴⁾

ergibt sich ein Streumassenradius von 37 Å. Fügt man so viel Rohrzucker zu, daß eine 66-proz. Lösung entsteht, so erreicht das Lösungsmittel die Elektronendichte des reinen Proteins, so daß dessen Streuung — Fehlen einer starken inneren Solvatation vorausgesetzt — verschwinden muß.

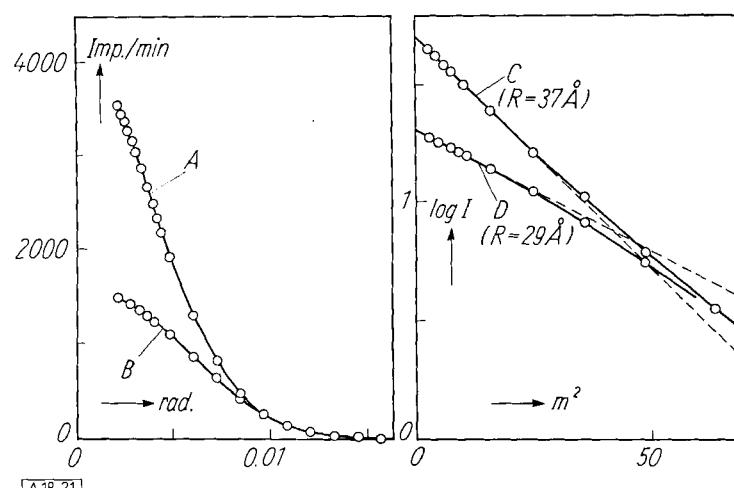


Abb. 21. Streukurve von Ferritin (2,14 g pro 100 ml) bei sehr kleinen Winkeln. Links: I gegen θ für wäßrige Lösung (A) und bei Rohrzucker-Zusatz (B); rechts Guiniersche Auftragung: C = gesamtes Molekül, D = eisenhaltiger Kern; nach²⁴⁾

Es bleibt also nur die Streuung des Eisenanteils übrig. Man findet nun einen sehr viel kleineren Streumassenradius von 29 Å, was beweist, daß das Eisen weit im Innern des

²⁴⁾ Gemeinschaftsuntersuchung unserer Arbeitsgruppe mit H.-J. Bielig u. H. Steiner (Max-Planck-Institut f. med. Forschung, Heidelberg).

Moleküls lokalisiert ist. Demnach wird auch der Streumassenradius in Wasser bereits durch das im Innern vorhandene Eisen beeinflußt und muß einen kleineren Wert zeigen, als dem reinen Protein-Anteil entspricht.

2. Verdünnte Lösungen verknäuelter Fadenmoleküle

Schematisch läßt sich das Streuverhalten eines Fadenknäuels wie folgt charakterisieren (Abb. 22). Der Knäuel muß, auf einen Winkelbereich von Bogenminuten zusammengedrängt, jenen etwa Gaußschen Verlauf der Streuung

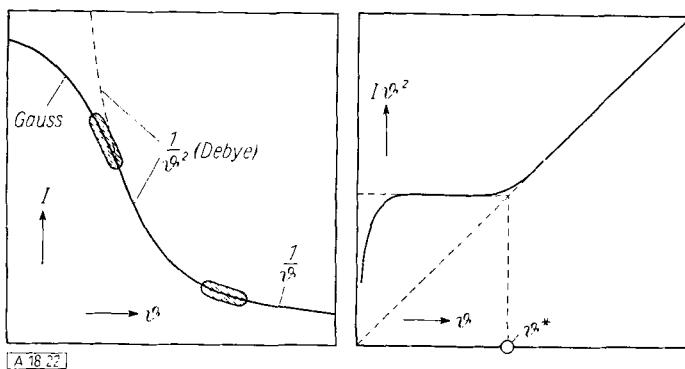


Abb. 22. Streukurven (schematisch) für verknäuelte Fadenmoleküle. Links: I gegen θ ; rechts: $I\theta^2$ gegen θ

liefern, der bei der Lichtstreuung den ganzen Bereich von 180° erfüllt. Der weitere Verlauf gemäß $1/\theta^2$ ist bereits in der Debyeschen Theorie der Lichtstreuung enthalten und stellt die Eigenart der irrfugartigen Aufeinanderfolge von streuenden Massen dar. Bei einem unendlich großen Fadenknäuel würde die Kurve nach $\theta = 0$ hin gemäß $1/\theta^2$ unbegrenzt ansteigen, bei endlicher Größe biegt sie früher oder später, entsprechend der Größe des Knäuels, ab.

Bei großen Winkeln setzt allerdings ein $1/\theta$ -Ast ein. Qualitativ ist das ohne weiteres verständlich. Greifen wir ein kurzes Stück aus einem Fadenmolekül heraus, so nähert sich dieses um so mehr einer Geraden, je kürzer wir es wählen. Den kleinen Abständen entsprechen große Streuwinkel, so daß sich die Kurve außen dem Verlauf der „Stäbchenkurve“, also $1/\theta$ annähern muß. Multiplizieren wir die Streukurve mit θ^2 (Abb. 22), so wird aus dem $1/\theta^2$ -Bereich eine Horizontale, der $1/\theta$ -Bereich wird zu einer in ihrer Verlängerung durch den Nullpunkt gehenden Geraden, und der Gaußsche Bereich führt zu einem Abfall. Extrapoliert man die beiden geraden Bereiche, so kommt man zu einem Schnittpunkt, dessen Abszissenwert offenbar den Verknäuelungsgrad charakterisiert, denn je gestreckter das Molekül ist, je länger sozusagen die geraden Stücke sind, bis zu um so kleineren Winkeln muß der $1/\theta$ -Bereich gehen. Der Abszissenwert dieses Übergangspunktes und die Länge des statistischen Fadenelementes sind daher einander umgekehrt proportional. Nach Porod²⁵⁾ liefert der dem Übergangspunkt formal nach der Braggschen Gleichung zugeordnete Abstand, durch π dividiert, die „Persistenzlänge“ oder das halbe Kuhnsche statistische Fadenelement.

Bisher liegen nur wenige derartige Messungen vor²⁶⁾; hier soll über Ergebnisse am Kautschuk²⁷⁾ berichtet werden. Wegen der Kleinheit der Persistenzlänge war zu erwarten, daß der Übergang vom $1/\theta^2$ - in das $1/\theta$ -Gebiet schon in die Interferenzbanden des Lösungsmittels fällt. Wir haben also neben der sehr

²⁵⁾ O. Kratky u. G. Porod, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 68, 1106 [1949]; G. Porod, J. Polymer Sci. 10, 157 [1953].
²⁶⁾ O. Kratky u. H. Sembach, Makromolekulare Chem. 16, 115 [1955]; O. Kratky u. R. Breiner, ebenda 25, 134 [1958].
²⁷⁾ O. Kratky u. H. Sand, Kolloid-Z., im Druck. H. Sand, Dissertation, Graz 1959.

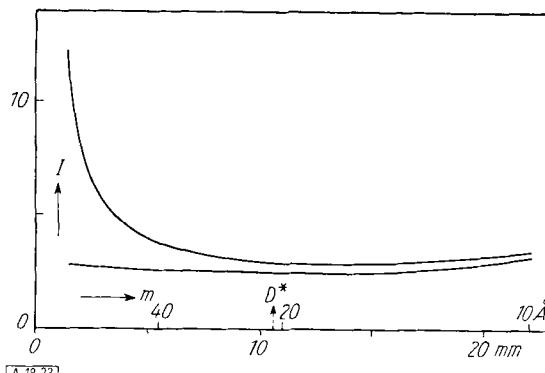


Abb. 23. Streukurve von Kautschuk (1,7-proz. Lsg. in Hexan); obere Kurve: Lösung; untere Kurve: reines Lösungsmittel; nach²⁷⁾

starken Blindstreuung des Lösungsmittels eine sehr schwache Präparatstreuung zu erwarten, was die genaue Vermessung sehr erschwert. In Abb. 23 sind die Streukurven der Lösung und des Lösungsmittels im kritischen Gebiet nebeneinander wiedergegeben. Die kleine Differenz ist vom Kollimationseinfluß zu befreien und mit θ^2 durchzumultiplizieren. Ein Ergebnis dieser Art stellt Abb. 24 dar; die Persistenzlänge ergibt sich zu 11 \AA in Hexan bzw. $16,5 \text{ \AA}$ in Diisopropyläther als Lösungsmittel.

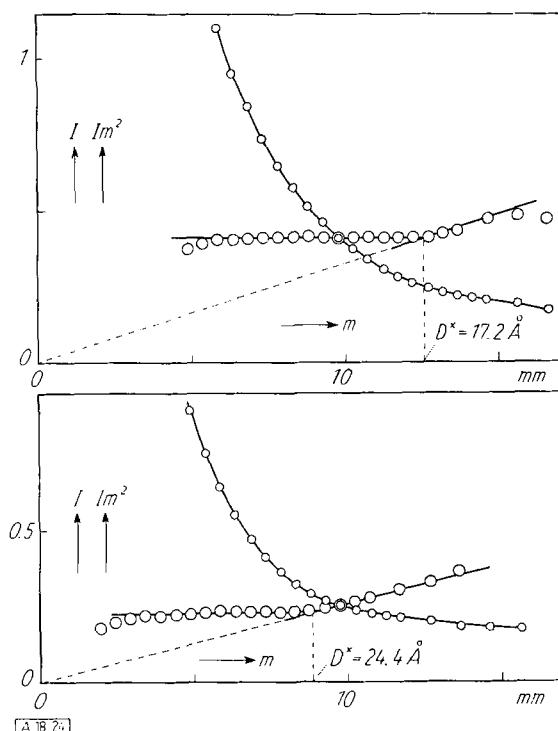


Abb. 24. Korrigierte Streukurven (I bzw. Im^2 gegen m) für Kautschuk-Lösungen. Oben: 4-proz. Lsg. in Hexan; unten: 3-proz. Lsg. in Diisopropyläther; nach²⁷⁾

3. Verdünnte Lösungen von Teilchen einheitlicher Form, aber variabler Größe

Kennt man die Gestalt der Teilchen, so läßt sich die Form der Streukurve theoretisch angeben. Nehmen wir an, sie hätte z. B. für ein kugelähnliches Teilchen genügend genau die Form der Gaußschen Kurve. Bei einem polydispersen System ergibt sich damit die Aufgabe, die experimentelle Streukurve in Gaußsche Kurven verschiedener Breite zu zerlegen. Dies ist zwar kein eindeutig lösbares Problem, aber es können auf graphischem Wege Verteilungen gewonnen werden, die „streuungäquivalent“ mit dem realen Objekt sind. Falls zusätzlich eine plausible Annahme über den Typus der Verteilungskurve gemacht werden kann, wird die Aufgabe eindeutig lösbar.

Die Theorie dieses Problems hat R. Hosemann^{28, 29)} eingehend bearbeitet und auch experimentelle Beiträge geliefert³⁰⁾. Abb. 25 zeigt die Auswertung der Streukurve einer kolloiden Gold-Lösung.

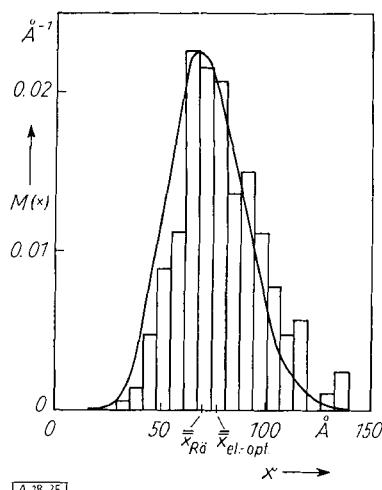


Abb. 25. Massenstatistische Verteilung $M(x)$ der Teilchenradien x von kolloidem Gold. Stufenkurve gewonnen durch Ausmessen von 934 Teilchen; ausgezogene Kurve Maxwell-Statistik, gewonnen aus der Röntgenkleinkinkel-Streuung³⁰⁾

Die eingezeichneten Rechtecke stellen die durch Auszählen unter dem Mikroskop erhaltenen Häufigkeiten dar, die Kurve wurde dem Röntgenexperiment unter Annahme einer Maxwell'schen Massenverteilung entnommen. Die Übereinstimmung ist überzeugend.

Wir haben bisher angenommen, daß die Streukurve eine reine Superposition der Partikelstreuungen darstellt. Bei einer Volumenkonzentration, die mehrere Prozente übersteigt, muß aber mit der Möglichkeit von interpartikulären Interferenzeffekten gerechnet werden. Diese werden allerdings um so schwächer, je höher die Polydispersität ist. Nach Hosemann²⁹⁾ ist in einem polydisperßen System die Auswertung immer dann formal nach den Prinzipien der Partikelstreuung — also unter Außerachtlassung interpartikulärer Interferenzeffekte — zulässig, wenn die mittlere statistische Größenschwankung der Teilchen größer ist als die Packungsdichte. Es ist zwar bestritten worden, daß dieses Kriterium für sehr dichte Systeme noch gilt; der qualitative Inhalt des genannten Kriteriums, nämlich die Abnahme der Interferenzeffekte mit zunehmender Polydispersität, trifft jedoch zweifellos zu.

4. Dichtgepackte, durch einfache Idealmodelle angenäherte Systeme

Als das am eingehendsten studierte Beispiel dieser Art wollen wir die regenerierte Cellulose besprechen. Die röntgenographische Verfolgung der Vorgänge bei der Deformation im gequollenen Zustand hat seit langem die Vorstellung nahegelegt, daß übermolekulare Partikel von Lamellengestalt vorliegen, deren Breite groß ist im Vergleich mit der Dicke und deren Länge wieder groß ist im Vergleich mit der Breite^{31, 32)}. Im trockenen oder gequollenen Zustand müssen diese Lamellen schon aus räumlichen Gründen ziemlich genau parallel angeordnet sein. Es liegt daher nahe, in kleinen Bereichen eine Ordnung nach Art eines Lamellenpakates anzunehmen. In einem isotropen Faden muß man sich derartige Pakete in allen räumlichen Lagen vorstellen. Nach dem über die Streuung von lamellenförmigen Teilchen bereits Gesagten ist es plausibel, daß sich die Streufunktion eines Lamellenpaketes als Produkt zweier Faktoren darstellen läßt: eines Blättchenfaktors $1/\vartheta^2$ (aus kristallographischen Analogiegründen auch

Lorentz-Faktor genannt) und eines Gitterfaktors, der der Streuung eines linearen Objektes entspricht, wie es beim Durchstich durch ein Lamellenpaket senkrecht zur Lamellenfläche erhalten wird^{33, 34)}. Wir haben also ein lineares Gitter mit flüssigkeitsstatistischen Schwankungen vor uns, das je nach der Größe dieser Schwankungen einen der Gitterfaktoren von Abb. 26 gibt. Das Maximum liegt dabei in der Gegend jenes Braggschen Winkels, der der mittleren Periodengröße des Gitters entspricht. Das Produkt des Lorentz-Faktors mit dem Gitterfaktor führt dann im allgemeinen auf eine monoton fallende Kurve. Wir haben die Kleinwinkelstreuung sehr wenig gequollener Cellulosen in

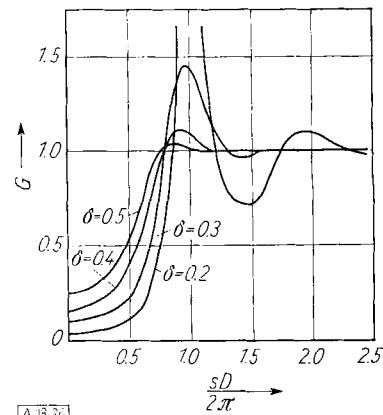


Abb. 26. Gitterfaktoren für Lamellen-Strukturen

diesem Sinne gedeutet³⁵⁾. Abb. 27 gibt die nach Abspaltung des Blättchenfaktors (Multiplikation mit ϑ^2) erhaltenen Gitterfaktoren, die auf eine Lamellendicke von 45 Å mit statistischen Schwankungen dieses Wertes von etwa 40 % führen.

Unsere Deutung ist gelegentlich bestritten worden, denn die Auswertung unter Außerachtlassung interpartikulärer Interferenzeffekte hat auf eine völlig andere und so breite Statistik der Teilchendimension geführt, daß dadurch die Auswertung im Sinne der Partikelstreuung gerechtfertigt schien. Beide Interpretationen, die aus der Vorstellung des Lamellenpakates hervorgehende und die unter Außerachtlassung der Interferenzeffekte errechnete, sind in sich insofern logisch, als jede auf ein mit dem wirklichen Körper streuungsäquivalentes System führt. Eine Entscheidung zwischen den beiden Deutungen schien uns dadurch möglich, daß wir das gleiche Ausgangsmaterial im Zustand sehr hoher Quellung (bis 570 %) untersuchten³⁵⁾. Dazu wurden sogenannte „luftgequollene“ Präparate nach P. H. Hermans³⁶⁾ hergestellt, bei denen man

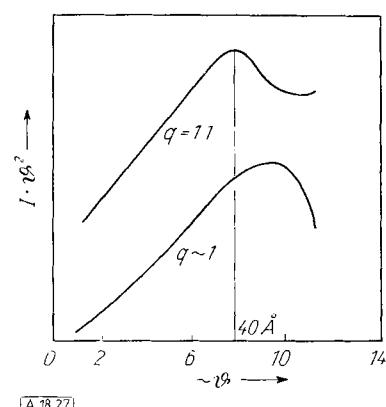


Abb. 27. Streukurven ($I \cdot \vartheta^2$ gegen ϑ) sehr wenig gequollener Cellulose. Obere Kurve: Quellungsgrad $q = 1,1$; nach³⁵⁾, untere Kurve: $q \approx 1$

²⁸⁾ R. Hosemann, Z. Physik 113, 751 [1939]; 114, 133 [1939].

²⁹⁾ R. Hosemann, Kolloid-Z. 117, 13, 119, 129 [1950].

³⁰⁾ F. Motzkus u. R. Hosemann, Kurzmitteilungen Symp. Makromoleküle (Wiesbaden 1959), Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, Sektion II, C, 8.

³¹⁾ O. Kratky, Kolloid-Z. 96, 301 [1941].

³²⁾ B. Baule, O. Kratky u. R. Treer, Z. physik. Chem. Abt. B 50, 255 [1941].

³³⁾ G. Porod, Acta Physica Austriaca 3, 66 [1949].

³⁴⁾ O. Kratky u. G. Porod, J. Colloid Sci. 4, 35 [1949].

³⁵⁾ H. Janeschitz-Kriegl, O. Kratky u. G. Porod, Z. Elektrochem. 56, 146 [1952].

³⁶⁾ P. H. Hermans u. P. Platzek, Z. physik. Chem. Abt. A 185, 260 [1939]; P. H. Hermans u. A. J. de Leeuw, Kolloid-Z. 82, 58 [1938].

eine weitgehende Unordnung der Partikel annehmen durfte. Bei einem solchen nicht allzu dichten System aus extrem geformten Teilchen, die noch dazu eine gewisse Polydispersität aufweisen, ist von vornherein nicht mit sehr starken interpartikulären Interferenzen zu rechnen. Vernachlässigt man deren Existenz und wertet nunmehr im Sinne der Partikelstreuung aus, so erhält man nach Eliminierung des Blättchenfaktors den gleichen Mittelwert und eine sehr ähnliche Streuung wie wir sie am dichtgepackten System auf Grundlage der Lamellenpaket-Vorstellung errechnet hatten. Wäre die Deutung zutreffend, die bereits am dichtgepackten System die Interferenzeffekte vernachlässigt, so müßte beim Übergang zum hochgequollenen System die Streuung praktisch unverändert bleiben. Vergleicht man aber die Gitterfaktoren des wenig und des hochgequollenen Systems (Abb. 27 und 28), so sieht man, wie entscheidend sich die Streuung tatsächlich geändert hat.

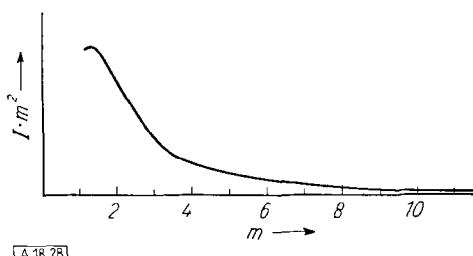


Abb. 28. Streukurve ($I \cdot m^2$ gegen m) einer hochgequollenen Cellulose; nach³⁵⁾

Bei der Behandlung der Kleinwinkelstreuung unter Zuhilfenahme von derartigen Modellen darf ein Punkt nicht übersehen werden. Im völlig trockenen Zustand können die Partikel so dicht aneinander liegen, daß sie nicht mehr als getrennte Partikel in Erscheinung treten. In diesem Falle steht die Kleinwinkelstreuung nicht mehr in einfacher Beziehung zur Partikelgröße; sie liefert vielmehr im Sinne des Reziprozitätsgesetzes eine Statistik kleinerer und größerer Hohlräume³⁶⁾, die aber im allgemeinen nicht charakteristisch sein dürfen. Auf diesen Punkt kommen wir noch zurück.

Unsere Deutung der Kleinwinkelstreuung der Cellulose auf Basis des Lamellenpakets und die daraus resultierende verhältnismäßig schwache Schwankung der Miceldicken hat eine unerwartete Stütze durch die Beobachtungen von P. H. Hermans³⁷⁾ erfahren, wonach gewisse Spezial-Cellulosen nach Quellung in Wasser deutliche Maxima oder zumindest Inflectionen in der Kleinwinkelstreuung des Äquators zeigen. Eine zwanglose Deutung ergibt sich durch die Annahme, daß diese Fasern eine schmälere Statistik der Miceldicken aufweisen und der Gitterfaktor ein scharfes Maximum hat. Die Überlagerung mit dem Flächenfaktor führt dann genau auf jenen Kurventypus, wie ihn P. H. Hermans und Mitarbeiter gefunden haben.

Nachdem wir die Äquatorkleinwinkelreflexe der Faserstoffe besprochen haben, wollen wir die phänomenologisch ähnlichen, scharfen Kleinwinkelreflexe am Meridian kurz erwähnen. Hess und Kiessig³⁸⁾ haben 1943 beobachtet, daß gut orientierte synthetische Faserstoffe am Meridian bei Braggschen Werten in der Größenordnung von 100 Å verhältnismäßig scharfe Reflexe liefern³⁹⁾, denen der Charakter von Schichtlinienreflexen zugeschrieben wurde, was auf eine lineare Periodizität hinweist. Das Hess-Kiessigsche Modell sieht innerhalb eines „Micellstranges“ einen regelmäßigen Wechsel von dichten und weniger dichtgepackten Bereichen (kristalline und amorphe Gebiete) vor.

³⁶⁾ D. Heikens, J. Polymer Sci. 35, 139 [1959]; P. H. Hermans, D. Heikens u. A. Weidinger, ebenda 35, 145 [1959].

³⁷⁾ D. Heikens, P. H. Hermans u. A. Weidinger, Nature [London] 170, 369 [1952]; J. Polymer Sci. 11, 433 [1953]; P. H. Hermans u. A. Weidinger, ebenda 14, 397 [1954]; Makromolekulare Chem. 73, 30 [1954].

³⁸⁾ K. Hess u. H. Kiessig, Naturwissenschaften 31, 17 [1943]; Z. physik. Chem. Abt. A 193, 196 [1944]; Kolloid-Z. 130, 10 [1953]; K. Hess, Colloid Sci. Suppl. 1, 135 [1954]; 4. Internat. Biochem. Congress, Wien 1958, Pergamon Press, London 1959, Bd. IX, S. 222; Bd. XIV, S. 246.

³⁹⁾ Vgl. z. B. J. Fankuchen u. H. Mark, J. appl. Physics 15, 364 [1944]; L. M. Arnett, E. P. H. Meibohm u. A. F. Smith, J. Polymer Sci. 5, 737 [1950]; H. Zahn u. K. Kohler, Kolloid-Z. 118, 115 [1950]; E. P. H. Meibohm u. A. F. Smith, J. Polymer Sci. 7, 449 [1951]; H. Zahn, Melland Textilber. 32, 534 [1951]; H. Zahn u. U. Winter, Kolloid-Z. 128, 142 [1952].

Ob und bei welchen Fasern diese aus dem „Fransenmodell“ entwickelte Vorstellung zutrifft, läßt sich heute noch nicht absehen. Eine kürzliche Diskussionstagung hat die Vielfalt der Meinungen erkennen lassen⁴⁰⁾. Es sei auch auf die Einwände hingewiesen, die Bonart und Hosemann⁴¹⁾ auf Grund der Hosemannschen Theorie des Parakristalls gegen dieses Modell erheben.

5. Objekte aus geordneten anisotropen Teilchen

Die Aussage, daß die Dimensionen des beugenden Objektes und die Beugungswinkel einander umgekehrt proportional sind, gilt auch für die verschiedenen Dimensionen ein und desselben Objektes. Die Abbeugung an einem einzelnen ellipsoidischen Makromolekül, dessen Rotationsachse normal zum Primärstrahl orientiert ist, würde daher eine Beugungsellipse ergeben, bei welcher im Vergleich mit dem Objekt kleine und große Achse vertauscht sind. Ein Körper, der aus parallel gelagerten anisotropen Teilchen besteht, wird in der Anisotropie der Kleinwinkelstreuung daher die mittlere Gestalt seiner Partikel erkennen lassen.

Das am längsten bekannte Beispiel dieser Art ist wieder die Cellulose. Da das Faserdiagramm eine Kleinwinkelstreuung zeigt, die sich in Richtung des Äquators zu viel größeren Winkeln erstreckt als in Richtung des Meridians, muß die Cellulose aus Strukturelementen aufgebaut sein, die in der Meridianrichtung eine sehr viel größere Dimension aufweisen als quer dazu.

Wie besprochen, besitzen die übermolekularen Einheiten der regenerierten Cellulose bändchenförmige Gestalt. Durch Walzen im plastischen Zustand gelingt es, eine sog. „höhere Orientierung“ zu erzielen, wobei nicht nur eine Parallelalagerung der Längsdimensionen eintritt, sondern die Micellen auch nach einer zweiten Achse ausgerichtet werden. Die großen Flächen der Micellen sind

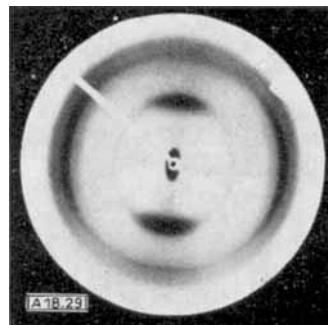


Abb. 29. Anisotropie der Kleinwinkelstreuung bei Cellulose; nach³⁸⁾

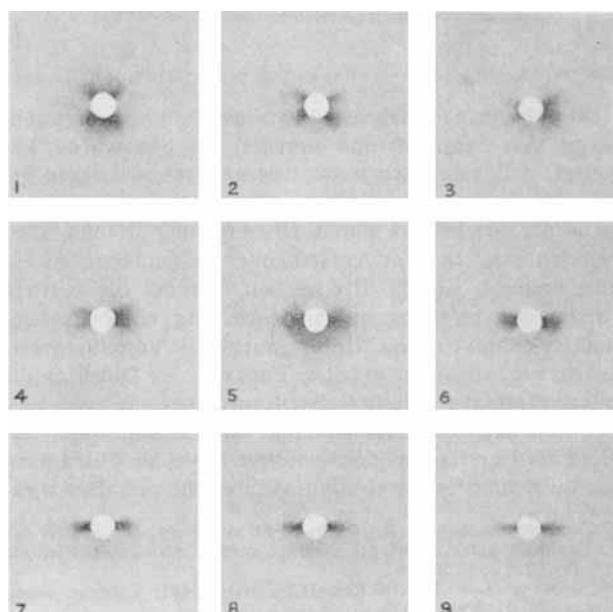


Abb. 30. Kleinwinkelstreuung verschiedener Cellulose-Fasern; nach⁴⁸⁾

⁴⁰⁾ Kolloid-Z. 165, 1 bis 142 [1959].

⁴¹⁾ R. Bonart u. R. Hosemann, Kurzmitteilungen Symp. Makromoleküle (Wiesbaden 1959), Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1959, Sektion I, B, 10.

dann in der gesamten Faser annähernd parallel gelagert, die Faser ist zu einem einzigen „Lamellenpaket“ geworden. Durchstrahlt man jetzt in der Dehnungsrichtung, so macht sich diese höhere Orientierung auf zweierlei Weise bemerkbar. Erstens findet man für die normalen Weitwinkelreflexe nicht mehr gleichmäßige Kreise (was bei der Durchleuchtung einer gewöhnlichen Faser in der Faserrichtung der Fall wäre), sondern es treten Sicheln auf. Der zweite Effekt ist wieder eine Anisotropie der Kleinwinkelstreuung, die aber jetzt nicht vom Unterschied der Länge zur Dicke, sondern vom Unterschied der beiden seitlichen Dimensionen der übermolekularen Partikel herrührt (Abb. 29).

Die Kleinwinkelstreuung ist demnach auch ein Hilfsmittel zur Orientierungsbestimmung⁴²⁾. In überzeugender Weise wird dies durch die von Heyn⁴³⁾ stammenden Kleinwinkelauflnahmen an Fasern demonstriert, in welchen die Micellachsen Lagenmängelzeigkeiten zeigen, wie sie den Erzeugenden von Kegeln kommen (Spiralfaserstruktur). Die Öffnungswinkel dieser Orientierungskegel sind aus den Aufnahmen direkt ablesbar (Abb. 30).

6. Kolloide Objekte unbekannter Struktur

Wir wollen nun die Frage untersuchen, welche Aussagen sich machen lassen, wenn völlige Unkenntnis sowohl hinsichtlich der Größen- als auch der Formvariation der Partikel besteht. Dabei soll u. U. gar nicht bekannt sein, ob überhaupt Partikel in üblichen Sinne vorliegen. Wenn wir z. B. an ein schwammartiges System denken, in welchem sowohl Substanzphase als auch Hohlraumphase in sich zusammenhängende Gebilde sind (vgl. Abb. 31), dann läßt sich willkürlich überhaupt keine Partikelgröße definieren, und es entsteht zusätzlich das Problem, wie wir das System charakterisieren sollen.

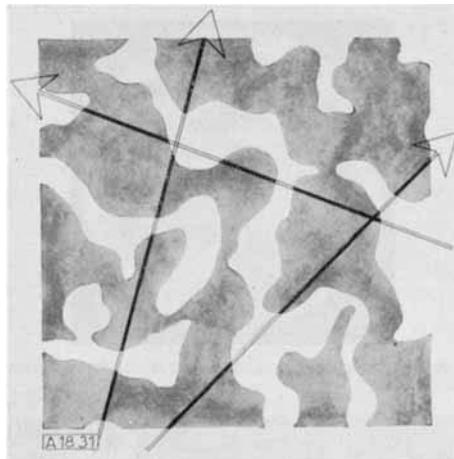


Abb. 31. Kolloides System ohne definierte Partikelform und -größe

Die allgemeine Analyse des Streuverhaltens, die unabhängig von Debye^{43a)} und Porod⁴⁴⁾ gegeben wurde, hat gezeigt, daß man auch unter diesen Voraussetzungen gewisse Kennziffern des Systems ableiten kann.

Da der Streueffekt durch Überlagerung der an allen Punkten eines Systems entstehenden Sekundärwellen zustandekommt, ist das Streuverhalten durch die mittlere Streumassenverteilung in der Umgebung eines Systempunktes charakterisiert. Unter „mittlerer“ Verteilung verstehen wir, daß man in allen Punkten des Objektes die radiale Massenverteilung feststellt und über alle diese Verteilungen mittelt. Die so erhaltene Abstandsfunktion, von Debye als Korrelationsfunktion, von Porod als Charakteristik bezeichnet⁴⁵⁾, ist streuungäquivalent mit dem wirk-

⁴²⁾ Zusammenfassung s. O. Kratky in H. A. Stuart: Die Physik der Hochpolymeren, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, Bd. 3, S. 305.

^{43a)} A. N. J. Heyn, Textile Res. J. 19, 163 [1949]; J. Amer. chem. Soc. 70, 3138 [1948].

^{43b)} P. Debye u. A. M. Bueche, J. appl. Physics 20, 518 [1949]; P. Debye, H. R. Anderson jr. u. H. Brumberger, ebenda 28, 679 [1957].

⁴⁴⁾ G. Porod, Kolloid-Z. 124, 83 [1951]; 125, 51 [1951].

⁴⁵⁾ Porod hat sich neuerdings der Debyeschen Bezeichnung angegeschlossen.

lichen System, sie ist sein „Ersatzkörper“. Eine Änderung der Größe einer kolloiden Struktur muß eine analoge Änderung der Korrelationsfunktion bewirken.

Die integrale Breite l_c der Korrelationsfunktion läßt sich gemäß Gl. (17) bestimmen,

$$(17) \quad l_c = \frac{2 \int_0^\infty \tilde{I} \cdot d\vartheta}{\tilde{Q}} = \frac{\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \tilde{I} \cdot d\vartheta}{\frac{\tilde{Q}}{\pi}}$$

womit man ein Maß für die Breite des Ersatzkörpers gewonnen hat. Porod bezeichnet l_c als Kohärenzbereich; er stellt eine Maßgröße für die Feinheit der kolloiden Verteilung dar.

Noch wichtiger ist aber folgendes Ergebnis der Theorie. Es läßt sich zunächst zeigen, daß jede Streukurve eines Zweiphasensystems (disperse Phase – Dispersionsmittel) einen Auslauf gemäß $1/\vartheta^4$ in der unverschmierten Kurve bzw. gemäß $1/\vartheta^3$ bei Spaltverschmierung aufweisen muß. Die mit ϑ^4 bzw. ϑ^3 durchmultiplizierte Streuintensität soll also einem konstanten Grenzwert zustreben; dieser ist der relativen inneren Oberfläche O_r (pro cm³ disperser Phase) proportional. Es gilt für die spaltverschmierte Streukurve:

$$(18) \quad \lim_{m \rightarrow \infty} (\tilde{I} \cdot m^4) = \tilde{k}; \quad O_r = \frac{8\pi w'}{\lambda a} \cdot \frac{\tilde{k}}{\tilde{Q}} [\text{Å}^{-1}]$$

und für die unverschmierte Streukurve

$$(19) \quad \lim_{m \rightarrow \infty} (I \cdot m^4) = k; \quad O_r = \frac{2\pi^2 w'}{\lambda a} \cdot \frac{k}{Q} [\text{Å}^{-1}]$$

Die Größen haben die gleiche Bedeutung wie in den Beziehungen (14) und (14a); w' = Volumenanteil des Dispersionsmittels.

Denken wir uns das kolloide System in allen Richtungen von Strahlen durchsetzt (Abb. 31), so schneiden diese sowohl aus der dispersen Phase als auch aus dem Dispersionsmittel gewisse Längen heraus, deren Mittelwerte \bar{l} bzw. \bar{l}' das System weiterhin charakterisieren.

Die beiden als Inhomogenitätsbereiche bezeichneten mittleren Durchstichlängen verhalten sich wie die Volumenanteile:

$$(20) \quad \bar{l}/\bar{l}' = w/w' \text{ oder } \bar{l}w' = \bar{l}'w$$

Man kann aus ihnen symmetrisch eine von Porod als reduzierter Inhomogenitätsbereich bezeichnete Größe l_r bilden;

$$(21) \quad \frac{1}{l_r} = \frac{1}{\bar{l}} + \frac{1}{\bar{l}'}$$

nach einer statistischen Betrachtung hängt l_r mit der Oberfläche pro cm³ disperser Phase $O = O_r w$ gemäß

$$(22) \quad \frac{1}{l_r} = \frac{O}{4w'w}$$

zusammen. Es folgt dann auch:

$$(23) \quad \frac{1}{\bar{l}} = \frac{O}{4w}; \quad \frac{1}{\bar{l}'} = \frac{O}{4w'}$$

Es liegt nun die Frage nahe, in welcher Beziehung der Kohärenzbereich l_c zum Inhomogenitätsbereich l_r steht. Beide Größen hängen mit der kolloiden Feinheit zusammen, sind aber keineswegs identisch; es gibt nicht einmal eine allgemein gültige Beziehung zwischen beiden. Porod hat aber gezeigt, daß das Verhältnis $\frac{l_c}{l_r}$ zusätzlich zur Charakterisierung der Struktur dienen kann. Er führt dazu mit einem willkürlichen Faktor 2 eine Strukturkennziffer f ein:

$$(24) \quad f = l_c/2l_r$$

Die niedrigste Kennziffer hat ein verdünntes homodisperses System kugeliger Teilchen; Polydispersität, unsymmetrische Form und Erhöhung der Teilchenkonzentration vergrößern f; unregelmäßige, aber im wesentlichen körnige Struktur führt auf etwa $f = 1$; bei ausgesprochen faseriger oder blätteriger Struktur ergeben sich wesentlich größere Werte.

b) Experimentelle Ergebnisse

Eine ähnliche Charakterisierung, wie sie die Strukturkennziffer gibt, kann man auch unmittelbar aus der Gestalt der Streukurve in der doppeltlogarithmischen Auftragung entnehmen. Die Streukurve eines Gels mit wesentlich körniger Struktur „ohne Besonderheiten“ verläuft etwa so, wie dies Abb. 32 am Beispiel von Naphthalinruß zeigt⁴⁶). Ausgesprochen blättrige oder faserige Strukturen

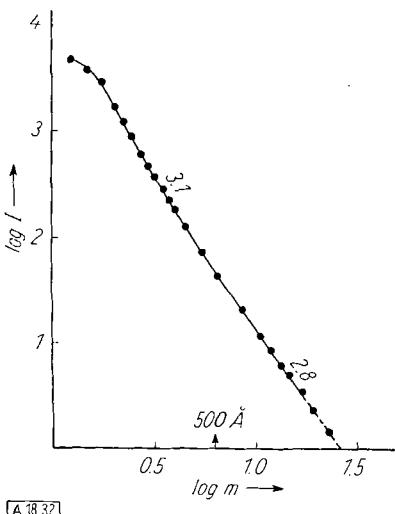


Abb. 32. Streukurve (Guiniersche Auftragung) von Naphthalin-Ruß⁴⁶)

zeigen dagegen eine Streukurve, die im Mittelteil deutlich abgeflacht ist, wie etwa die des blätterigen Montmorillonits von Ponza (Abb. 33)⁴⁶). Wenn wir uns an den Blättchenfaktor $\frac{1}{\theta^2}$ bzw. Stäbchenfaktor $\frac{1}{\theta}$ erinnern, dann verstehen wir qualitativ dieses Verhalten trotz der nur beschränkten Vergleichbarkeit eines dichten unregelmäßigen Gels mit einer verdünnten Lösung von Blättchen oder Stäbchen. Gibt es schließlich in einem feinteiligen Kolloid typische Überpartikel (Cluster), so verursachen diese bei den kleinsten Winkelwinkeln einen Überanstieg, wie das z. B. an den Streukurven von Ni(OH)_2 und Co_3O_4 ⁴⁶) (Abb. 34) zu erkennen ist.

Die auf diesem Wege röntgenographisch bestimmten inneren Oberflächen stimmen im großen und ganzen mit den nach der Gasadsorptionsmethode ermittelten überein,

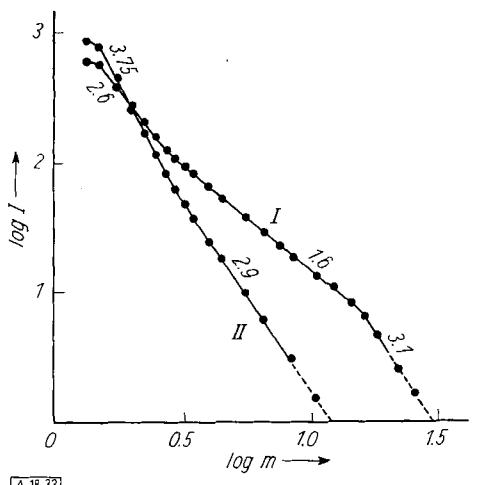


Abb. 33. Streukurven (doppelt-logarithmische Auftragung) von zwei Montmorilloniten; I: Ponza; II: Steiermark⁴⁶)

⁴⁶⁾ L. Kahovec, G. Porod u. H. Ruck, Kolloid-Z. 133, 16 [1953].

wenn auch nach Debye^{43a)} die Kleinwinkelwerte meist merklich höher liegen, wahrscheinlich weil nicht alle röntgenographisch erfaßten Oberflächen für das Gas zugänglich sind.

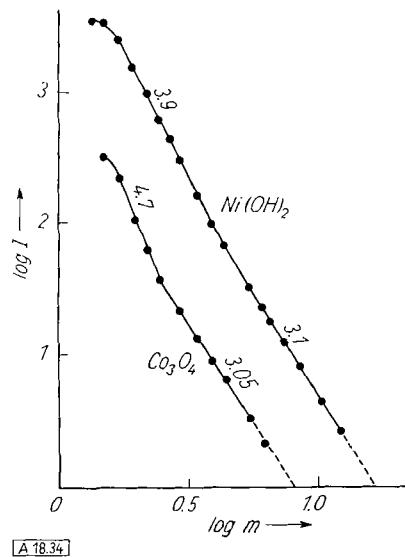


Abb. 34. Streukurven (doppelt-logarithmische Auftragung) von Ni(OH)_2 und Co_3O_4 ⁴⁶)

Van Nordstrand⁴⁷⁾ und Mitarbeiter sind, offenbar ohne Kenntnis der Arbeiten von Debye und Porod, auf rein empirischem Wege ebenfalls dazu gelangt, aus dem $1/\theta^4$ -Auslauf der Streukurve die innere Oberfläche zu bestimmen. Sie haben die Beziehung zwischen der Intensität des Auslaufs und der inneren Oberfläche durch einen aus Oberflächenmessungen anderer Art empirisch bestimmten Faktor hergestellt. Abb. 35 zeigt, wie gut bei ihren Messungen der $1/\theta^4$ -Verlauf gegeben ist.

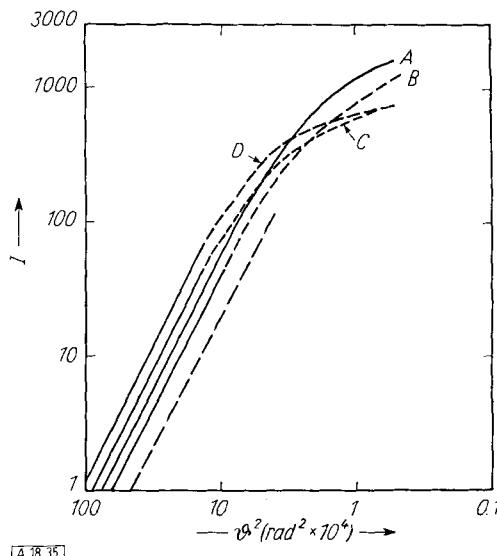


Abb. 35. Streukurven verschiedener Al_2O_3 -Katalysatoren; nach⁴⁷

In älteren Arbeiten ist vielfach versucht worden, Streueffekte an Pulvern als Partikelstreuung zu deuten. An Ruß sind hier die Arbeiten von Warren⁴⁸⁾ zu nennen. Brusset⁴⁹⁾ deutet die Streueffekte der gleichen Substanz im Sinne des Reziprozitätsgesetzes als Partikelstreuung von Mikroporen. Jellinek und Fankuchen⁵⁰⁾ schließlich zerlegen die Kurve auf Grundlage der Guinierschen Näherung systematisch in Gaußsche Anteile und erschließen daraus eine Verteilungskurve der Partikelgrößen.

⁴⁷⁾ R. A. Van Nordstrand u. K. M. Hach, Vortrag beim Amer. Chem. Soc. Meeting (Chicago, Sept. 1953); R. A. Van Nordstrand u. M. F. L. Johnson, Vortrag beim Amer. Chem. Soc. Meeting (New York, Sept. 1954).

⁴⁸⁾ B. E. Warren, J. chem. Physics 2, 551 [1934]; J. Biscoe u. B. E. Warren, J. appl. Physics 13, 364 [1942]; C. R. Houska u. B. E. Warren, ebenda 25, 150 [1954].

⁴⁹⁾ H. Brusset, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 225, 1002 [1947]; H. Brusset, Be Le Rat u. M. Makkl, Ann. Chimie 9, 474 [1954].

⁵⁰⁾ M. H. Jellinek u. I. Fankuchen, Ind. Engng. Chem. 37, 158 [1945].

Untersuchungen an Katalysatoren haben u. a. Elkin, Shull und Roess⁵¹⁾ vorgenommen. Die Zerlegung der Kurven in Gaussche Anteile führte zu einer Größenverteilung, aus der eine innere Oberfläche berechnet wurde, die in vernünftiger Übereinstimmung mit dem aus der Gasadsorption bestimmten Wert steht. Hierher gehören auch die erwähnten Messungen von Van Nordstrand. Gunn⁵²⁾ berichtet über Messungen an Katalysatoren, die er mittels der Korrelationsfunktion auswertet, und diskutiert Zusammenhänge dieser Funktion mit den technologischen Eigenschaften.

Die oben besprochenen Auswertungen basieren auf der Vorstellung eines typisch zweiphasigen Systems, wobei man aus der makroskopischen Untersuchung (Dichte) die Volumenanteile w und w' der beiden Phasen (meist festes Kolloid und Luft) kennt. Das Problem liegt wesentlich anders, wenn Zahl und Art der Phasen nicht von vornherein feststehen. Betrachten wir als konkreten Fall die Cellulose. Sie gibt auch im völlig ungequollenen Zustand eine Kleinwinkelstreuung; ihre Auswertung auf der Grundlage einfacher Modellvorstellungen ist kaum zweckmäßig, weil wegen der hohen Packungsdichte damit zu rechnen ist, daß die übermolekularen Partikel (Micellen) vielfach ohne Zwischenraum aneinandergrenzen und daher als solche nicht in Erscheinung treten.

Hier führt der folgende Weg weiter. War die Geometrie eines zweiphasigen Systems durch die aus der Form der Streukurve entnommenen Größen bestimmt, so sind die Fragen des „substantiellen Inhaltes“, d. h. Fragen der Elektronendichtendifferenz mit der Absolutintensität, d. h. der Streuung relativ zur Primärintensität, verknüpft. Die Invariante $I\vartheta^2d\vartheta$ bzw. $\tilde{I}\vartheta d\vartheta$ hat sich bereits als Größe erwiesen, die von der Art der Verteilung einer Phase in der anderen unabhängig ist und nur vom Volumenanteil abhängt. Betrachten wir jetzt ihren Wert relativ zum Primärstrahl, also ihren Absolutwert, so ist diese Größe außerdem proportional dem Quadrat der Elektronendichtendifferenz zwischen beiden Phasen, eine Feststellung, die nach dem früher gesagten verständlich ist. Wir bezeichnen diesen Quotienten aus Invariante und Primärintensität nach entsprechender Normierung mit *Porod* als die „Streukraft“ des Systems^{44, 53)}. Sie mißt ganz allgemein das mittlere Schwankungsquadrat der Elektronendichte und kann daher auch für ein beliebig vielphasiges System aus den Volumenanteilen und Elektronendichten ohne Kenntnis der räumlichen Verteilung berechnet werden. Stern⁵⁴⁾ hat in der Diskussion seiner Messungen an Jute und Ramie den Begriff der Streukraft bereits gebraucht. Hermans, Heikens und Weidinger⁵⁵⁾ ziehen bei Untersuchungen an zahlreichen namentlich regenerierten Cellulosefasern von vornherein die Möglichkeit der Dreiphasigkeit (kristalline und amorphe Cellulose sowie Hohlräume) in Betracht. Das Zweiphasensystem aus kristalliner und amorpher Cellulose allein vermag angesichts der kleinen Elektronendichtendifferenz die gemessene Streukraft nicht zu erklären; somit sind als dritte Phase kolloide Hohlräume heranzuziehen. Das Studium von Fasern verschiedener Dichte sowie die Verfolgung des Verhaltens bei der Quellung liefert weitere wertvolle Einblicke.

Mit Hilfe der Streukraft entschieden Guinier und Belbeoch⁵⁶⁾ bei Polyäthylen die Frage, ob ein Maximum in der Gegend eines Braggschen Wertes von 170 bis 200 Å, wie es bei synthetischen Fasern häufig auftritt, durch den Unterschied von kristallinen und amorphen Bereichen (etwa im Sinne des Hess-Kiessigschen

Modells) oder durch Hohlräume verursacht wird. Aus der Streukraft ergibt sich, daß die Löcher nur einem Volumenanteil von 0,1 % entsprechen könnten. Nun ist es undenkbar, daß ein so kleines Volumen bei regelmäßiger Anordnung in Abständen von 200 Å ein Maximum erzeugt, weil dann die Hohlräume atomare Dimensionen kaum übersteigen könnten. Daher scheidet diese Möglichkeit aus und es ist damit ein schlüssiger Beweis für das Abwechseln dichter und weniger dichter (amorpher) Bereiche gegeben.

7. Submikroskopische Inhomogenitäten in Metallen und Legierungen, Mischkristalle

Sind in einem Mischkristall die Atomarten rein statistisch auf die Gitterpunkte verteilt, so hat man nach M. v. Laue außer den Braggschen Reflexen eine sehr schwache, nur mit dem Atomformfaktor abnehmende Streuung zu erwarten. Der Effekt ist im Kleinwinkelbereich vom Winkel praktisch unabhängig und interessiert im vorliegenden Zusammenhang kaum. Wenn aber entgegen dieser Erwartung eine Winkelabhängigkeit auftritt, wie das bei manchen Legierungen oberhalb der Entmischungstemperatur der Fall ist, so hat man anzunehmen, daß eine Atomsorte Anhäufungen von höherer Konzentration zeigt, als statistisch zu erwarten ist. Wir bezeichnen Bereiche dieser Art nach ihren Entdeckern als *Guinier-Preston-Zonen*^{57, 58)}. Der Grund für das Auftreten der Kleinwinkelstreuung sind also Inhomogenitäten in kolloiden Bereichen, wobei wir die Elektronendichte-Unterschiede in solchen Fällen vor allem auf die verschiedene Zusammensetzung benachbarter Zonen zurückführen. Gitterdeformationen haben wegen ihrer Kleinheit geringe Wirkung auf die Elektronendichte und spielen daher kaum eine Rolle.

Ein schönes Beispiel ist eine 20 % Silber enthaltende Aluminium-Silber-Legierung⁵⁹⁾. Die Auswertung auf Grundlage einer Fourier-Transformation ergibt eine Abstandsstatistik der Silber-Atome.

Sehr viel stärkere Streuungen können auftreten, wenn eine feste Lösung so stark abgekühlt wird, daß eine Übersättigung einer Komponente B in A zustandekommt. Es bildet sich dann eine Gleichgewichtsphase, in der das Gitter der Komponente A mit Atomen der Komponente B gesättigt ist, und eine zweite Phase, die den Überschuß der B-Atome enthält. Das Entstehen dieser Zonen bei der Altershärtung ist von Wichtigkeit für die technischen Eigenschaften der Legierung. Im allgemeinen haben diese Zonen kolloide Dimensionen und liefern infolge des Unterschiedes der Elektronendichte gegenüber der Umgebung eine Partikelstreuung, wenn die beiden Atomsorten ein merklich verschiedenes Streuvermögen haben. Nur bei Atomen von sehr ähnlichem Gewicht, wie in Al-Mg- oder Al-Si-Legierungen sind solche Ausscheidungen kaum feststellbar.

Guinier und Mitarbeiter^{57, 60)} haben an einer 20 % Silber enthaltenden Aluminium-Legierung die unerwartete Feststellung gemacht, daß beim Anlassen der vorher abgeschreckten Probe eine Kleinwinkelstreuung mit einem ausgeprägten Maximum beim Braggschen Wert von etwa 50 Å auftritt, das mit steigender Anlaßtemperatur zu kleineren Winkeln rückt. Guinier konnte wahrscheinlich machen, daß sich silber-reiche Körner bilden, die wegen der Abwanderung des Silbers aus der Umgebung um sich eine silber-arme Zone erzeugen. Die Gesamtstreuung setzt sich zusammen aus der Streuung zweier Partikel, einer mit positiver und einer mit negativer Elektronendichtendifferenz gegenüber der Umgebung. Die Intensitäten sind die Quadrate der algebra-

⁵¹⁾ P. B. Elkin, C. G. Shull u. L. C. Roess, Ind. Engng. Chem. 37, 327 [1945].

⁵²⁾ E. L. Gunn, Vortrag bei der Division of Petroleum Chemistry, Amer. Chem. Soc. Meeting (San Francisco, April 1958).

⁵³⁾ G. Porod, Makromolekulare Chem. 35, 1 [1960].

⁵⁴⁾ F. Stern, Trans. Faraday Soc. 51, 430 [1954].

⁵⁵⁾ D. Heikens, J. Polymer Sci. 35, 139 [1959]; P. H. Hermans, D. Heikens u. A. Weidinger, ebenda 35, 145 [1959].

⁵⁶⁾ B. Belbeoch u. A. Guinier, Makromolekulare Chem. 31, 1 [1949].

⁵⁷⁾ A. Guinier, J. Physique Radium 8, 124 [1942]; Physica 15, 148 [1949]; Acta crystallogr. [Copenhagen] 5, 121 [1952].

⁵⁸⁾ G. D. Preston, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 167, 526 [1938].

⁵⁹⁾ C. B. Walker, J. Blin u. A. Guinier, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 235, 254 [1952].

⁶⁰⁾ C. B. Walker u. A. Guinier, Acta Metallurgica 1, 568 [1953]; B. Belbeoch u. A. Guinier, Acta Metallurgica 3, 370 [1955]; C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 238, 1003 [1954].

ischen Summen der Amplituden bei den betreffenden Winkeln. Beim Winkel null, wo die gesamte Materie in Phase zusammenwirkt, müssen die Amplituden der beiden Körper gleich groß und entgegengesetzt sein (der Materie-Unterschluß der silber-armen Phase ist gleich dem Materie-Überschuß der silber-reichen Phase), so daß also, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, die Streu-Intensität bei $\vartheta = 0$ gleich null ist. Die Amplitude des kleineren (silber-reichen) Körpers fällt bei wachsenden Winkeln langsamer ab als die des größeren (silber-armen); demnach entsteht eine endliche Amplitudendifferenz und daher auch endliche Intensität, bis schließlich bei sehr großen Winkeln beide Amplituden auf null abgesunken sind. Es muß also zwischen den beiden Nullstellen der Intensität ein Maximum zustandekommen. Nach der Methode der Fourier-Transformation läßt sich die Abstandsfunktion der Silberatome genauer ausrechnen; man erhält eine Verteilung, die tatsächlich den angereicherten Kern und die verarmte Mantelzone erkennen läßt.

Beim Studium der Ausscheidungsvorgänge in Ag-Cu-Legierungen haben Guinier⁶¹⁾ und Gerold⁶²⁾ gefunden, daß sich dort einatomige Schichten von Kupferatomen parallel zu den Würfelsebenen des Kristalls bilden.

Ein weiteres, von Guinier⁶³⁾ erschlossenes Erscheinungsgebiet sind die Effekte, die durch die Verformung von Metallen auftreten. Zunächst wurde angenommen, daß submikroskopisch kleine Löcher die Ursache der Streuung sind. Nach Seeger⁶⁴⁾ ist es möglich, daß auch die durch die Verformung entstehenden zahlreichen Versetzungen, die mit einer örtlichen Änderung der Elektronendichte einhergehen, dafür verantwortlich zu machen sind.

C. Apparative Grundlagen

Zur Erzielung der erforderlichen hohen Genauigkeit sind folgende Voraussetzungen nötig:

1. Röntgenanlage mit hoher Dosiskonstanz.
2. Streng monochromatische Strahlung.
3. Einwandfreie Kleinwinkelkamera.
4. Einrichtungen zur exakten Messung der Streuung im absoluten und relativen Maßstab.

1. Röntgenanlage

Röntgenanlagen mit einer Dosiskonstanz von 1 % oder besser sind im Handel. Der Vorteil einer (ebenfalls stabilisierten) Röntgenhochleistungsanlage mit mehrfacher Intensität liegt auf der Hand.

2. Monochromatisierung

Praktisch wird in der Kleinwinkelforschung fast ausschließlich die Cu-K α -Linie verwendet. Die übliche Nickel-Filterung genügt i. allg. nicht; die wichtigsten Wege zur Monochromatisierung sind:

- a) Man verwendet einen Monochromator mit gebogenem und geschliffenem Kristall nach Johansson-Guinier⁶⁵⁾, der ein konvergentes Strahlenbündel erzeugt. Dieses Verfahren ist bei photographischer Registrierung wertvoll; in Verbindung mit Impulszählmethoden sind die Intensitätsverhältnisse relativ ungünstig.
- b) Man bedient sich des Rosschen Filterdifferenzverfahrens⁶⁶⁾, d. h. man stellt unter Verwendung eines Nickel- und eines Cobalt-Filters, die in ihrer Dicke aufeinander genau abgepaßt sind, je eine Aufnahme her und subtrahiert beide. Man erhält ein Diagramm, welches nur der Wirkung der Cu-K α -Linie und ihrer aller-nächsten Umgebung entspricht.
- c) Man sieht die Cu-K α -Linie mit einem Diskriminatoren in Verbindung mit einem Proportionalzählrohr aus.

3. Kleinwinkelkameras, Spalttypen

Die meist verwendeten Kameras mit einem Primärstrahl von rechteckigem Querschnitt sind in der Intensität den Anordnungen mit Lochblenden weit überlegen.

Bis vor wenigen Jahren wurde allgemein eine Anordnung entsprechend Abb. 36 benutzt. Zwei Schneidenpaare (S_1 und S_2) stehen senkrecht zur Papierebene; die Spaltbreite beträgt größtenteils

nungsmäßig 0,1 mm. Um die an S_2 auftretende Kleinwinkelstreuung unschädlich zu machen, begrenzt ein drittes Spaltpaar S_3 , das selbst in den Primärstrahl nicht eintaucht, die schädliche Sekundärstreuung auf einen möglichst engen Bereich. Eine Messung des vom Präparat herrührenden Streueffektes im Bereich der von Blendenstreuung erfüllten Zonen Z ist im allgemeinen unmöglich.

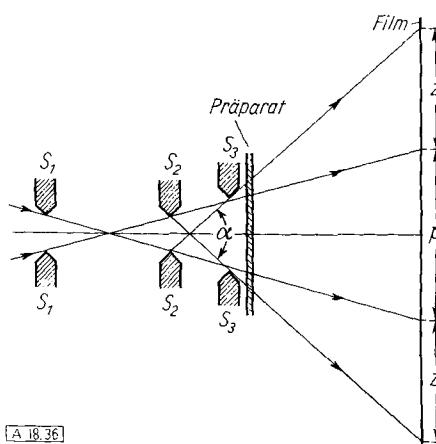


Abb. 36. Röntgenkleinwinkelkamera, ältere Anordnung; Erläuterungen im Text

Diesen Nachteil vermeidet die kürzlich entwickelte streufreie Blendenanordnung⁶⁷⁾ (Abb. 37). Die Blöcke stehen senkrecht zur Papierebene; die obere Fläche von B_2 und die untere von B_3 fallen in ihrer Verlängerung exakt zusammen. Der Eintrittsspalt Sp ist wieder sehr eng. Trotz beliebiger Kleinwinkel- und Sekundärstreuung der vom primären Strahl getroffenen Blendenkörper kann keine schädliche Streuung über die Tangentialebene der beiden Blendenkörper, den sogenannten Haupt-schnitt H hinausgehen, so daß unmittelbar neben dem Primärstrahl bereits eine störungsfreie Vermessung möglich ist.

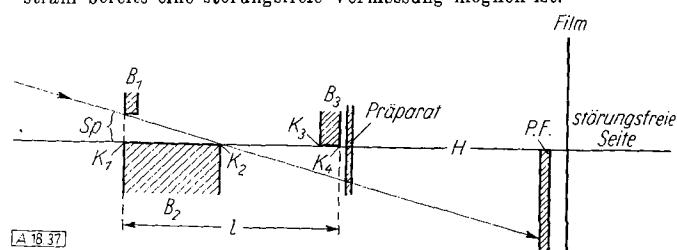


Abb. 37. Röntgenkleinwinkelkamera nach⁶⁷⁾; Erläuterungen im Text

4. Messung der Streuung im absoluten und relativen Maßstab

a) Relative Messung

$\alpha)$ Photographische Registrierung

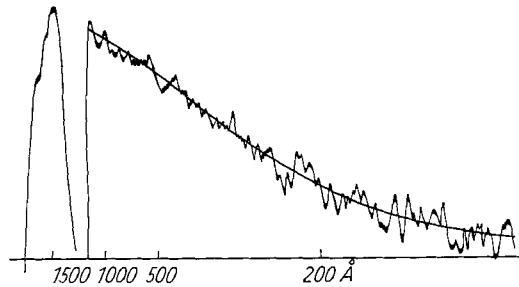
Abb. 38 zeigt eine Kleinwinkelaufnahme in 5-facher Vergrößerung, Abb. 39 ihre Photometerkurve (Vermessung senkrecht zum Strahl). Durch die Körnigkeit des Films wird die Genauigkeit empfindlich beeinträchtigt. Die Verwendung eines feinkörnigeren Films ist aus Gründen der dadurch bedingten Verlängerung der



Abb. 38. Röntgenkleinwinkelaufnahme in 5-facher Vergrößerung

⁶¹⁾ A. Guinier, Acta crystallogr. [Copenhagen] 5, 121 [1952].
⁶²⁾ V. Gerold, Z. Metallkunde 45, 593, 599 [1954].
⁶³⁾ J. Blin u. A. Guinier, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 233, 1288 [1951]; 236, 2150 [1953].
⁶⁴⁾ A. Seeger, Acta Metallurgica 5, 24 [1957].
⁶⁵⁾ T. Johansson, Z. Physik 82, 587 [1933]; A. Guinier, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 223, 31 [1946].
⁶⁶⁾ P. A. Ross, J. opt. Soc. Amer. 16, 433 [1928]; K. Hoffmann, Physik. Z. 39, 695 [1938]; Angew. Chem. 66, 711 [1954].
⁶⁷⁾ O. Kratky, Z. Elektrochem. 58, 49 [1954]; 62, 66 [1958]; Kolloid. Z. 144, 110 [1955]; O. Kratky u. Z. Skala, Z. Elektrochem. 62, 73 [1958].

Belichtungszeit um mindestens eine Größenordnung meist untragbar. Diese Schwierigkeiten lassen sich vermindern, wenn man mehrere gleichartige Photometerkurven übereinander zeichnet⁶⁸⁾ (Abb. 40).



[A 18.39]

Abb. 39. Photometer-Kurve der Aufnahme Abb. 38

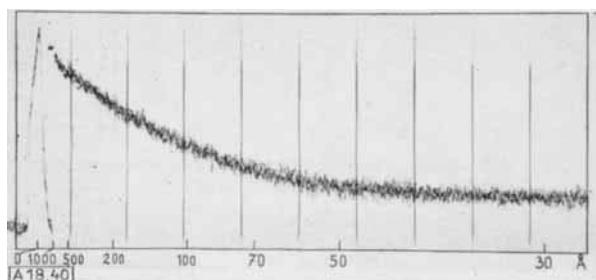


Abb. 40. Gemittelte Photometerkurve, durch Übereinanderzeichnen von fünf gleichartigen Kurven erhalten; nach⁶⁸⁾

b) Impulszählung⁶⁹⁾

Bei den Impulszählverfahren wird der Zähler durch den Streubereich hindurchbewegt. Wegen der kleinen Impulsdichte ist eine Direktanzeige in der Regel nicht möglich, so daß man an jeder Stelle so lange zählen muß, bis eine genügend hohe Impulszahl erreicht ist. Nach bekannten statistischen Prinzipien ist der mittlere Fehler $1/\sqrt{N}$ (N = Zahl der gemessenen Impulse). Für $N =$

⁶⁸⁾ O. Kratky, L. Kahovec u. H. Werner, Z. Elektrochem. 63, 64 [1959].

⁶⁹⁾ Zusammenfassungen: E. Fünfer u. H. Neuert, Zählrohre und Szintillationszähler, Verlag G. Braun, Karlsruhe 1959; W. Parrish u. T. R. Kohler, Rev. sci. Instruments 27, 795 [1956].

10000 macht man also immer noch einen mittleren statistischen Fehler von 1 %.

b) Absolutmessung

Die Schwierigkeit der Absolutmessung, also der Bestimmung der gestreuten Intensität relativ zur Primärintensität, besteht im Größenunterschied der beiden Effekte. Während die Expositions-dauer bei photographischer Registrierung in der Regel viele Stunden beträgt, liegt die Zeichnungsduer des Primärstrahls meist weit unter einer Sekunde. Um die mit der Messung einer so kurzen Belichtungszeit verbundenen Fehler zu vermeiden, haben wir den Primärstrahl durch gleichmäßige Bewegung des Films während der Exposition zu einem Band auseinandergesogen⁷⁰⁾. Damit wird einerseits die Belichtungszeit ausreichend verlängert, andererseits sind dann die Fehlerquellen ausgeschaltet, die sich durch Photometrieren des sehr steilen Schwärzungsverlaufes quer zum Primärstrahl ergeben.

Bei der absoluten Intensitätsmessung durch Impulszählung tritt die Schwierigkeit auf, daß sich der ungeschwächte Primärstrahl wegen der hohen Impulsdichte nicht zählen läßt. Zur Primärstrahl-Schwächung kann eine rotierende Scheibe dienen, welche im gleichen Zentralabstand mehrere sehr kleine, quer über den Primärstrahl laufende Löcher trägt⁷⁰⁾. Lochgröße (10^{-2} bis 10^{-3} mm 2) und Tourenzahl (4000 bis 6000 Umdrehungen/min) müssen so abgestimmt sein, daß in der Zeit, in der das Loch den Primärstrahl überquert, im Durchschnitt weniger als ein Impuls durchtritt. Obwohl durch den ganzen Primärstrahl unter mittleren Versuchsbedingungen 10^7 bis 10^8 Imp/sec treten, gelingt es auf diese Weise, die Impulse sozusagen einzeln herauszufangen.

Man kann natürlich auch mit diesem Absolutverfahren die Streuung eines Standardpräparates eichen und dann die Präparatstreue mit der Streuung des Standards vergleichen. Sehr gut hat sich für diesen Zweck ein Goldsol in Mandelöl bewährt, mit dem wir vor 8 Jahren die erste Absolutmessung vorgenommen haben und das seither vollkommen unverändert geblieben ist.

Ein kürzlich von D. Heikens, P. H. Hermans und A. Weidinger⁷¹⁾ vorgeschlagener Weg ist die Verwendung eines Metallsols genau bekannter Konzentration, von dem man ohne Kenntnis der Teilchengröße die Streukraft ausrechnen kann. Durch eine Vergleichsmessung läßt sich dann nicht nur die absolute Streukraft eines beliebigen anderen Präparates, sondern auch dessen absolute Streuintensität bestimmen. Alle Verfahren mit Eichpräparaten haben allerdings den Nachteil, daß auf die verschiedenen Absorptionen von Eichpräparat und zu messender Substanz korrigiert werden muß, was beim Rotatorverfahren sowie der Methode des gleichmäßig verschobenen Films wegfällt.

Eingegangen am 7. Dezember 1959 [A 18]

⁷⁰⁾ O. Kratky u. Z. Skala, unveröffentlicht.

Zur Biochemie der Hämagglutination

Von Prof. Dr. E. KLENK*

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Köln

Die Hämagglutination ist eine überaus spezifische Reaktion, die sich als eine Art Antigen-Antikörperreaktion auffassen läßt. Es wurde gezeigt, daß die Rezeptorgruppe des Agglutinogens der Erythrocyten als einen wesentlichen Bestandteil Acetyl-neuraminsäure enthält. Die Blutgruppenfaktoren M und N sind neuraminsäure-haltige Mucoide, für deren Spezifität diese Säure entscheidend ist.

Die Hämagglutination läßt sich als Sonderfall einer Antigen-Antikörper-Reaktion auffassen. Das Antigen sitzt auf der Oberfläche der Erythrocyten. Es ist in der Regel eine hochmolekulare Substanz, die durch besondere Gruppierung ausgezeichnet ist, welche die Haftstelle für den Antikörper darstellt. Die Haftstellen des Antigens seien hier als Rezeptorgruppen bezeichnet. Die Antikörper werden allgemein Hämagglutinine genannt. Sie sind immer polyvalent, d. h. ihre ebenfalls hochmolekulare Substanz enthält zwei oder mehr Reaktionsorte, die mit der Rezeptorgruppe des Antigens, hier des Agglutinogens reagieren. Man kann sich schematisch vorstellen, daß die Rezeptoren aus der Oberfläche des Erythrocyten herausragen, und die Antikörper bzw. die Hämagglutinine Höhlungen besitzen,

in welche die Rezeptoren genau passen. Zur Agglutination kommt es dann, wenn zwei Reaktionsorte ein und desselben Agglutininmoleküls mit den Rezeptorgruppen von zwei Erythrocyten reagieren (vgl. Abb. 1). Wir kennen zahlreiche Hämagglutinations-Hemmstoffe. Es sind wasserlösliche Agglutinogene, welche die spezifische Rezeptorgruppe besitzen, so daß sie sich mit dem zugehörigen Agglutinin umsetzen können. Derart abgesättigtes Agglutinin vermag Erythrocyten nicht mehr zu agglutinieren (vgl. Abb. 1, III und IV).

Von besonderer Bedeutung sind diejenigen Hämagglutinationen, an welchen verschiedene Blutgruppensysteme beteiligt sind. Aber auch die Erscheinung der Virus-hämagglutination kann hier eingeordnet werden. Damit ist im wesentlichen bereits das ganze Gebiet umrisSEN, mit dem wir es zu tun haben. Was die chemische Seite des Problems

* Vortr. auf der Tagung der Ges. für physiol. Chemie, 23. bis 26. Sept. 1959 in Berlin.