

# Geordnete Bereiche in verdünnten Lösungen von ionischen Spezies durch Anziehung gleichsinnig geladener Teilchen – ein Paradigmenwechsel in der Kolloid- und Polymerchemie\*\*

Von Norio Ise\*

Professor Georg Manecke zum 70. Geburtstag gewidmet

Röntgenspektroskopische (EXAFS-)Befunde deuten auf eine gitterartige Ordnung einfacher Ionen in verdünnten Lösungen hin. Bei der Röntgen-Kleinwinkelstreuung an verdünnten wässrigen Lösungen von Polynucleotiden, Proteinen und synthetischen Makroionen tritt ein einziges breites Maximum auf; ein binäres Gemisch synthetischer Makroionen mit unterschiedlichem Molekulargewicht ergibt ein Streubild, das sich völlig von dem der Bestandteile unterscheidet. Dies ist ein Hinweis, daß auch die Makroionen nahezu regelmäßig in der Lösung verteilt sind. Ihr Abstand  $2D_{\text{exp}}$ , der aus der Bragg-Beziehung erhalten wird, ist kleiner als ihr mittlerer Abstand  $2D_0$ , der aus der Konzentration berechnet werden kann. Außerdem nimmt  $2D_{\text{exp}}$  ab, wenn die Zahl der Ladungen pro Makroion steigt. Dieser Befund wird durch Untersuchungen an Modellsystemen bekräftigt, z. B. an monodispersen ionischen Latexpartikeln (Durchmesser  $> 3000 \text{ \AA}$ ), die im Ultramikroskop erkannt werden können. Aus der Beziehung  $2D_{\text{exp}} < 2D_0$  geht hervor, daß gleichsinnig geladene ionische Spezies einander anziehen. Diese Folgerung widerspricht allen bisherigen Ansichten der Kolloidchemie. Physikalisch kann man das Verhalten mit einer neuen Theorie erklären, bei der die Gegenionen zwischen den Makroionen oder ionischen Latexpartikeln eine entscheidende Rolle spielen.



Das Bild von *Mitsuyoshi Tosa* (1539–1613) illustriert eine Geschichte aus der Erzählung von *Genji\*\*\**, die Anfang des 11. Jahrhunderts von der Japanerin *Murasakishikibu* verfaßt wurde. Die beiden Herren waren gleichermaßen von der Dame angezogen, die *Koto*, ein japanisches Musikinstrument, spielt. Die Dame erscheint beiden Bewerbern so anziehend, daß diese sich trotz gegenseitiger Abneigung nahekommen. Eine ähnliche Situation scheint bei Ionen in verdünnten Lösungen vorzuliegen (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung des Nationalmuseums von Kyoto sowie von Gakushu kenkyusha).

## 1. Einleitung

Elemente und chemische Verbindungen können fest, flüssig oder gasförmig sein. Die Moleküle sind in Festkörpern häufig streng geordnet und in Gasen immer völlig ungeordnet. Die Verteilung im flüssigen Zustand kann zwi-

schen diesen Extremen liegen, doch ist hierüber erst wenig bekannt. Für Lösungen gilt dies genauso. Bei hoher Konzentration des Gelösten sollte es nicht überraschen, wenn die gelösten Partikel mehr oder weniger geordnet in der Lösung „gepackt“ sind; gleiche Größe und Form der Teilchen ist dabei Voraussetzung. Bei niedriger Konzentration würde man dagegen erwarten, daß die gelösten Teilchen ungeordnet sind und sich wie „Gasmoleküle“ verhalten. Wenn unter solchen Bedingungen „kristallähnliche“ Anordnungen vorliegen, ist dies ein unerwartetes und interessantes Phänomen, das sorgfältige Untersuchungen verdient. Um das Verständnis zu erleichtern, wollen wir Bälle gleicher Größe in einem Gefäß mit bekanntem Volumen

[\*] Prof. Dr. N. Ise  
Department of Polymer Chemistry, Kyoto University  
Kyoto 606 (Japan)

[\*\*] Nach einem Plenarvortrag beim Colloid and Surface Science Symposium der American Chemical Society, Toronto, Juni 1983.

[\*\*\*] Der erste Roman der Welt. Nach E. O. Reischauer: *The Japanese*, Harvard University Press, Cambridge, MA, USA 1977, Kapitel 4.

betrachten. Wenn die Zahl der Bälle, die Konzentration, genügend hoch ist, zwingt das Eigenvolumen die Bälle in eine dichtestgepackte Anordnung. In diesem Fall muß der Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier Bälle ( $2D_{\text{exp}}$ ) ungefähr so groß sein wie der mittlere Abstand ( $2D_0$ ), der aus der Zahl der Bälle und dem Volumen des Gefäßes zu berechnen ist. Bei kleiner Zahl der Bälle ist ebenfalls zu erwarten, daß  $2D_{\text{exp}}$  und  $2D_0$  übereinstimmen, sofern die Verteilung völlig unregelmäßig ist. Wenn lokal Ordnungszustände auftreten, wäre  $2D_{\text{exp}}$  im geordneten Bereich kleiner als  $2D_0$ . In den letzten Jahren wurde klar, daß ionische Spezies, z. B. einfache Ionen, synthetische Makroionen, Proteine, Polynucleotide, Mizellen aus ionischen Detergentien und Latexpartikel, in relativ verdünnten Lösungen unerwartet geordnet vorliegen, unabhängig von der Molekülform und der Masse der Teilchen. In manchen Fällen ist  $2D_{\text{exp}}$  dabei kleiner als  $2D_0$ . Obwohl viele Probleme noch nicht gelöst sind, haben neuere Untersuchungen an verdünnten ionischen Lösungen doch wesentliche Erkenntnisse über die interionische Wechselwirkung in Lösungen gebracht. Der vorliegende Beitrag wurde verfaßt, weil die neuen experimentellen Ergebnisse und theoretischen Betrachtungen den bisherigen Ansichten der Kolloidchemie und der Makromolekularen Chemie widersprechen; die Beendigung einiger Kontroversen wurde nicht erst abgewartet. – Für die ältere Literatur sei auf eine Zusammenstellung verwiesen<sup>[1]</sup>.

## 2. EXAFS-Messungen an einfachen Ionen in Lösung

Die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten, der Verdünnungswärme und der Viskosität deuten darauf hin, daß einfache Ionen in verdünnten Lösungen geordnete Strukturen bilden<sup>[1]</sup>. Ein direkterer Hinweis kann nun durch EXAFS („Extended X-ray Absorption Fine Structure“)-Messungen erhalten werden. Eine französische Arbeitsgruppe<sup>[2,3]</sup> berichtete, daß der Abstand zwischen  $Zn^{2+}$  und  $Br^-$  in 0.089 M wäßriger Lösung 2.37 Å und in 0.05 M Ethylacetat-Lösung 2.30 Å beträgt. Beide Werte kommen dem Abstand im  $ZnBr_2$ -Kristall (2.40 Å) nahe. Diese Beobachtung zeigt, daß lokale Ordnung ähnlich wie in Kristallen selbst bei diesen niedrigen Konzentrationen besteht. Allerdings sollte die Lebensdauer von geordneten Strukturen sehr kurz sein.

## 3. Röntgen-Streuung an Makroionen, Proteinen und Polynucleotiden in Lösung

Wäßrige Lösungen synthetischer Makroionen zeigen bei der Röntgen-Kleinwinkelstreuung unter geeigneten Bedingungen ein einziges breites Maximum. Die neueren experimentellen Ergebnisse an Poly-L-lysin·HBr<sup>[4]</sup> und Natriumpolystyrolsulfonat<sup>[5]</sup> sind völlig konsistent mit älteren Ergebnissen an Natriumpolyacrylat<sup>[6]</sup>: Wenn Polymerkonzentrationen und Molekulargewicht genügend hoch und die Salzkonzentration genügend klein ist, tritt ein Streumaximum auf, das sich mit steigender Polymer- und sinkender Salzkonzentration zu größeren Streuwinkeln verschiebt. Diese Tendenz wurde ebenfalls bei t-RNA beobachtet<sup>[7]</sup>. Abbildung 1 zeigt die Kurven für Rinder-Serumalbumin, einen amphoteren Polyelektrolyten<sup>[8]</sup>. Im sauren

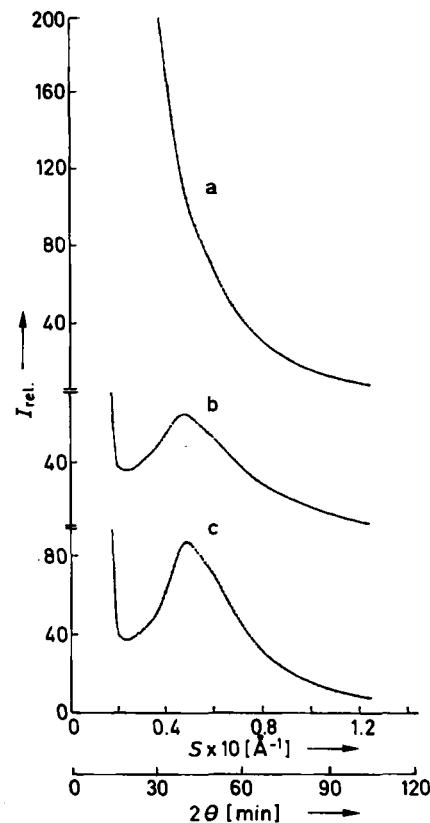


Abb. 1. Röntgen-Kleinwinkelstreuung an einer wäßrigen Lösung mit 0.075 g/mL Rinder-Serumalbumin bei 25°C und a) pH = 5.06, b) pH = 3.44 und c) pH = 10.94.  $S$  ist der Streuvektor ( $4\pi \sin \Theta / \lambda$ ), wobei  $2\Theta$  den Streuwinkel und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgen-Strahlen bedeuten (nach [8] mit freundlicher Genehmigung des American Institute of Physics).

und im alkalischen Bereich tritt jeweils ein Streumaximum auf, in der Umgebung des isoelektrischen Punktes jedoch nicht. Unneutralisierte Polyacrylsäure<sup>[6]</sup> und Polyvinylpyrrolidon, ein neutrales Polymer, zeigen kein Streumaximum<sup>[5,9]</sup>. Aus diesen Befunden geht hervor, daß das Auftreten des Maximums mit elektrischen Ladungen der gelösten Spezies zusammenhängt.

Wir wollen uns nun synthetischen Makroionen zuwenden und Homologe mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad betrachten. Bei Polystyrolsulfonat mit schmaler Molekulargewichtsverteilung erhält man für die zum Streumaximum gehörenden Streuvektoren ( $M_w/M_n = 1.07$  bis 1.17) die Werte 0.091 und 0.073 Å<sup>-1</sup> für  $M_w = 4600$  bzw. 74000 bei der jeweils gleichen Konzentration von 0.04 g/mL<sup>[5]</sup>. Offensichtlich verschiebt sich das Maximum zu kleinen Streuvektoren, wenn das Molekulargewicht steigt. Dies wurde bereits früher am Beispiel von Natriumpolyacrylat<sup>[6]</sup> und Poly-L-lysin<sup>[4]</sup> beobachtet. Interessanterweise lassen sich die Streukurven von binären Gemischen mit unterschiedlichem Molekulargewicht nicht als Summe der beiden Originalkurven darstellen<sup>[5]</sup>. Dies zeigt, daß das beobachtete Streumaximum auf intermolekularer und nicht auf intramolekularer Ordnung beruht. Mit anderen Worten: Die Daten der Röntgen-Kleinwinkelstreuung zeigen, daß die Makroionen in Lösung eine geordnete Struktur bilden<sup>[10]</sup>.

Es ist nun möglich, den angenäherten Teilchen-Teilchen-Abstand ( $2D_{\text{exp}}$ ) mit der Bragg-Beziehung zu bestimmen. Tabelle 1 enthält Daten für Natriumpolystyrolsulfonat.

nat<sup>[5]</sup>. Das Verhalten von  $2D_{\text{exp}}$  (z. B. Abhängigkeit von Polymer- und Salzkonzentration) stimmt im wesentlichen mit älteren Befunden überein<sup>[4, 6]</sup>. Vergleicht man die Ergebnisse der Experimente 9 und 10 oder 11 und 12 (Tabelle 1), so findet man, daß  $2D_{\text{exp}}$  mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, wenn die Zahl der Makroionen pro Volumen konstant bleibt. Bei derartigen Makroionen nimmt die Ladung mit dem Molekulargewicht zu. Nach der üblichen Interpretation sollte  $2D_{\text{exp}}$  größer werden, wenn die Ladung des Makroions steigt, weil die gegenseitige Abstoßung der Teilchen zunehmen sollte. Die beobachtete Tendenz ist jedoch völlig entgegengesetzt. Hieraus folgt, daß entweder Experimente und Auswertung nicht richtig durchgeführt wurden, oder daß die allgemein akzeptierte Interpretation falsch ist.

Tabelle 1. Röntgen-Kleinwinkelstreuung an wäßrigen Lösungen von Natriumpolystyrolsulfonat bei 25°C [a].  $S_m$ : Streuvektor beim Maximum ( $S = 4\pi \sin \Theta / \lambda$ ,  $2\Theta$ : Streuwinkel,  $\lambda$ : Wellenlänge).  $2D_{\text{exp}}$ : gefundener Teilchen-Teilchen-Abstand. Der Wert  $2D_{\text{exp}}$  wurde mit der Bragg-Gleichung erhalten; die Fehlergrenze ist kleiner als  $\pm 5\%$ .  $2D_0$ : berechneter Teilchen-Teilchen-Abstand aus der Konzentration unter der Annahme gleichförmiger Verteilung.

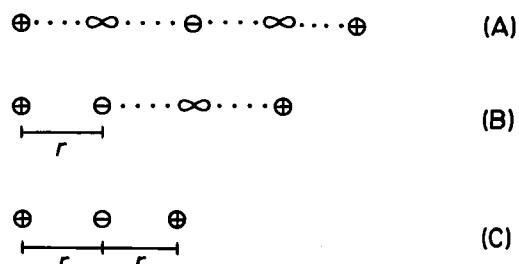
Nr.	Polymer-Konz. [g/mL]	$M_w$	NaCl-Konz. [g/mL]	$S_m$ [Å <sup>-1</sup> ]	$2D_{\text{exp}}$ [Å]	$2D_0$ [Å]
1	0.01	$7.4 \times 10^4$	0	0.040	157	231
2	0.02	$7.4 \times 10^4$	0	0.052	122	183
3	0.04	$7.4 \times 10^4$	0	0.073	87	145
4	0.16	$7.4 \times 10^4$	0	0.134	47	92
5	0.04	$4.6 \times 10^3$	0	0.091	69	58
6	0.04	$7.8 \times 10^5$	0	0.073	87	319
7	0.04	$1.8 \times 10^4$	0.1	0.067	(94) [d]	91
8	0.04	$1.8 \times 10^4$	0.5	0.051	(123) [d]	91
9 [b]	0.02	$4.6 \times 10^3$	0	0.074	85	73
10 [b]	0.078	$1.8 \times 10^4$	0	0.102	62	73
11 [c]	0.02	$1.8 \times 10^4$	0	0.053	119	115
12 [c]	0.08	$7.4 \times 10^4$	0	0.096	65	115

[a]  $M_w/M_n$  beträgt 1.07, 1.14 und 1.17 für die Proben mit  $M_w = 4.6 \times 10^3$ ,  $1.8 \times 10^4$  bzw.  $7.4 \times 10^4$ . [b] Zahl der Makroionen pro Einheitsvolumen  $2.6 \times 10^{18}$  mL<sup>-1</sup>. [c] Zahl der Makroionen pro Einheitsvolumen  $6.6 \times 10^{17}$  mL<sup>-1</sup>. [d] Diese Werte dürften überbestimmt sein, weil die intramolekulare Streuung den  $S_m$ -Wert bei kleinen Winkeln beeinflußt haben muß.

Die erste Möglichkeit wurde sorgfältig in Betracht gezogen und verworfen. Unsere positive Feststellung bezieht sich dabei auf unsere direkten Experimente (siehe Abschnitt 4) an Lösungen von ionisierten Latexteilchen, die so groß sind, daß ihre Verteilung in der Lösung mit dem Ultramikroskop direkt beobachtet werden kann. (Man beachte, daß die Auflösung des einfachen Mikroskopos so groß ist wie die Wellenlänge des Lichtes, während mit dem Ultramikroskop eine Grenze von 40–100 Å erreicht wird, je nach Brechungsindex der Partikel.) Es sei betont, daß Makroionen (untersucht durch Röntgen-Streuung) und Latex konsistente Resultate ergeben.

Die zweite Möglichkeit erfordert eine genaue Betrachtung. Natürlich stoßen sich gleichsinnige Ladungen ab und ziehen sich ungleichsinnige Ladungen an. Diese Tatsache kann nicht in Frage gestellt werden. Wenn in der Lösung nichts anderes vorläge als positiv oder negativ geladene Makroionen, müßten sich diese abstoßen. Solche Lösungen sind aber physikalisch unmöglich. In den Lösungen müssen gleichsinnig geladene Makroionen und *zusätzlich* äquivalente Anteile an entgegengesetzten geladenen „Gegen-

ionen“ (wie H<sup>+</sup> oder Na<sup>+</sup>) enthalten sein. Die Anwesenheit der Gegenionen zwischen zwei Makroionen erzeugt eine Coulomb-Anziehung zwischen den Makroionen, die die Coulomb-Abstoßung zwischen ihnen überwiegt. Die folgende einfache Betrachtung könnte das Verstehen erleichtern. Man nehme zwei Kationen und ein Anion, die jeweils eine (positive bzw. negative) Ladung tragen. Nun vergleichen wir die potentielle Energie von drei Systemen: freie Ionen (A), ein Ionenpaar und ein freies Ion (B) sowie ein Tripelion (C). Die potentielle Energie von Fall A ist natürlich Null; die von B ist gegeben durch  $-e^2/r$ , wobei  $r$  den Abstand zwischen Kation und Anion im Ionenpaar bedeutet. Die potentielle Energie des Tripelions beträgt  $-1.5e^2/r$ . Dabei ist  $-2e^2/r$  der Anteil der Anziehung,  $+e^2/2r$  der der Abstoßung der gleichsinnig geladenen Ionen im Abstand  $2r$ . Es ist unmittelbar einzusehen, daß das



Tripelion vom Standpunkt der potentiellen Energie der stabilste der drei Zustände ist, obwohl die Kationen einander doch abstoßen. Man kann dieses Argument auch auf Systeme mit viel höheren ionischen Aggregaten übertragen. In echten Lösungen darf man keinesfalls den Beitrag der kinetischen Energie auf die unterschiedlichen Teilchen vernachlässigen. Ferner muß die unsymmetrische Natur der ionischen Spezies berücksichtigt werden, besonders bei hochgeladenen Makroionen mit einwertigen Gegenionen. Wesentlich ist jedoch die Stabilisierung durch entgegengesetzte geladene Teilchen. Mit anderen Worten: Gleichsinnig geladene Spezies ziehen sich durch die Wirkung der Gegenionen an. (Für Leser, die an einer Analogie zum menschlichen Verhalten interessiert sind, sollte die Illustration zur Erzählung von Genji – siehe Farbbild am Anfang des Beitrags – aufschlußreich sein). Die Lage wird von Feynman et al. anschaulich beschrieben; sie stellen fest, daß Anziehung auftritt, „because the repulsion of likes and attraction of unlikes will tend to bring unlikes closer together and push likes farther apart“<sup>[14]</sup>. Aus dem gleichen Grund sind Kristalle von ionischen Verbindungen wie Natriumchlorid besonders stabil. Ionische Lösungen sind in gleicher Weise stabilisiert, das heißt, sie können als kondensierte Systeme existieren. Ebenso ist die freie Energie der Wechselwirkung bei einfachen ionischen Lösungen nach der Debye-Hückel-Theorie immer negativ, trotz der Abstoßung zwischen gleichsinnig geladenen Ionen<sup>[15]</sup>; dies zeigt, daß als *Gesamt*wechselwirkung eine Anziehung resultiert. Dieser wichtige Punkt wurde bei der üblichen Interpretation meist völlig vernachlässigt. Er soll im folgenden diskutiert werden.

Nicht nur die Daten von Natriumpolystyrolsulfonat, sondern auch Befunde an schwach geladenen Makroionen zeigen, daß der Wert  $2D_{\text{exp}}$  mit steigender Ladung ab-

Tabelle 2. Verkürzung des Abstands zwischen den Makroionen in mehreren Polyelektrolytlösungen mit steigender Zahl der Ladungen bei 25°C.

Polyelektrolyt	Neutralisationsgrad oder pH	Konz. [g/mL]	$2D_{\text{exp}}$ [Å]	Lit.
Natriumpolyacrylat	0.1	0.02	(129) [c]	[6]
	0.2	0.02	111	
	0.3	0.02	98	
	0.4	0.02	93	
	0.5	0.0221	88	
	0.65	0.02	92	
Natriumpolymethacrylat [a]	0.2	0.0331	106	[16]
	0.4	0.0331	73	
	0.8	0.0331	72	
Poly-L-lysin·HBr [b]	pH = 9.8	0.04	114	[4]
	pH = 8.2	0.04	74	
Rinder-Serumalbumin	pH = 8.08	0.073	133	[8]
	pH = 10.9	0.072	127	
	pH = 12.2	0.069	105	
	pH = 4.07	0.073	157	
	pH = 3.44	0.072	129	
	pH = 2.65	0.069	128	

[a]  $P_w$  (Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades) = 590. [b]  $P_w$  = 406. [c] Dieser Wert wurde bei ungeeigneten Streubedingungen ermittelt, so daß der experimentelle Fehler die für andere Daten zu erwartende Grenze  $\pm 5\%$  weit überschreiten würde.

nimmt. Tabelle 2 enthält die von Dušek et al.<sup>[16]</sup> gemessenen  $2D_{\text{exp}}$ -Werte für Natriumpolymethacrylat und  $2D_{\text{exp}}$ -Werte für Natriumpolyacrylat<sup>[6]</sup>, Poly-L-lysin·HBr<sup>[4]</sup> und von Rinder-Serumalbumin<sup>[8]</sup>.

#### 4. Mikroskopische Untersuchungen an Modellsystemen (Latexlösungen)

Obwohl die Röntgen-Streuung vergleichsweise direkte Aufschlüsse über Ordnungsphänomene gibt, und obwohl wir annehmen, daß die Schlüsse hieraus grundsätzlich richtig sind, können wir nicht absolut sicher darüber sein. Man könnte nun theoretische Berechnungen für verschiedene geometrische Modelle durchführen und die Ergebnisse mit den Streudaten vergleichen. Bei geordneten Strukturen in Flüssigkeiten wären dadurch jedoch keine Aussagen möglich! Statt dessen wollen wir experimentelle Ergebnisse für verdünnte Lösungen ionisierter Latexteilchen sammeln. Mit diesen Daten hoffen wir, das Verhalten von Makroionen in Lösung zu verstehen<sup>[17]</sup>. Es ist nicht schwierig, monodisperse Latexpartikel zu erzeugen; Methoden für Reinigung und Charakterisierung sind wohlbekannt<sup>[18]</sup>. Wegen des unterschiedlichen Brechungsindex von Teilchen und Lösungsmittel sind wäßrige (Polystyrol)-Latexlösungen milchig getrübt. Nach Entfernung ionischer Verunreinigungen wird die Lösung irisierend, wenn die Latexteilchen genügend klein sind<sup>[19]</sup>. Es wurde nachgewiesen, daß das Irisieren durch Bragg-Reflexe an geordneten Latexpartikeln in der Lösung zustande kommt<sup>[20]</sup>. Der direkteste Nachweis für die Ordnung stammt von Hachisu et al., die ein Mikroskop für metallurgische Zwecke als Ultramikroskop verwendeten<sup>[21]</sup>. Abbildung 2a zeigt derart geordnete Latexpartikel. Aus diesem Bild kann man den Teilchen-Teilchen-Abstand  $2D_{\text{exp}}$  direkt bestimmen.

Abbildung 2a ist zwar recht eindrucksvoll, führt jedoch zu falschen Vorstellungen. Unter dem Mikroskop erkennt man, daß die Teilchen nicht ruhen, sondern schnell um

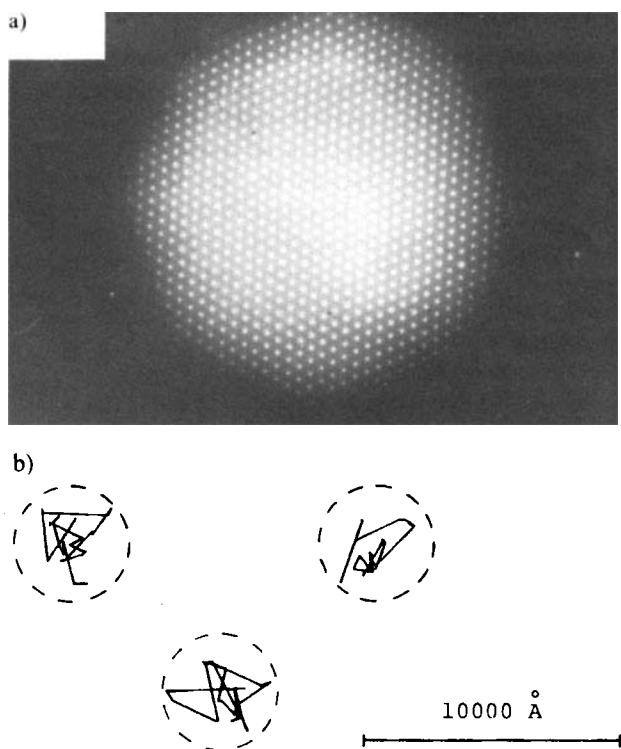


Abb. 2. Mikroskopische Untersuchungen zur Ordnung von Latexteilchen in verdünnten Lösungen. a) Statistischer Aspekt der Ordnung. Die Latexteilchen wurden durch emulgatorfreie Emulsionscopolymerisation aus Styrol und Styrolsulfonat erzeugt. Durchmesser:  $3690 \pm 100 \text{ Å}$ , Ladungen ( $\text{SO}_3^{\text{H}}$ ):  $2.7 \times 10^5$  pro Teilchen, Latexkonzentration: 0.0066 g/mL. Die Abbildung, mit einem Carl-Zeiss-Amiamat IAC bei 25°C aufgenommen, ist kein elektromikroskopisches Bild. Der aus diesem Bild direkt bestimmte Teilchen-Teilchen-Abstand ( $2D_{\text{exp}}$ ) beträgt etwa 9000 Å, der aus der Konzentration berechnete Abstand ( $2D_0$ ) 15000 Å. Aus dieser Differenz kann man schließen, daß geordnete Regionen und weniger dichte ungeordnete Bereiche existieren müssen (vgl. Abb. 3). Gezeigt ist die Anordnung der Latexteilchen in einer horizontalen Ebene. b) Trajektorien der Schwerpunkte der Latexteilchen im geordneten Bereich [22]. Latex: SS-37, ein Styrol-Styrolsulfonat-Copolymer, Durchmesser: 4500 Å, Latexkonzentration: 4%, Ladungen:  $1.76 \times 10^5$  pro Teilchen; Filmgeschwindigkeit: 24 Bilder pro Sekunde, Belichtung: 1/67 s,  $T$ : 25°C. Die Teilchenbewegung wurde mit zwölf aufeinanderfolgenden Einzelbildern aufgenommen, das heißt während ca. 0.5 s.

ihre Gleichgewichtslage oszillieren. Es ist ein schwerwiegender Fehler, eine starre gitterähnliche Struktur wie in festen Kristallen vorauszusetzen. Um zu zeigen, wie dynamisch die geordnete Latexstruktur ist, wurde die Bewegung gefilmt. In den übereinander kopierten Bildern wurden die Teilchenzentren durch Linien verbunden. Abbildung 2b zeigt typische Ergebnisse<sup>[22]</sup>. Mit einer derartigen Technik kann man die zweidimensionale Standardabweichung ( $\Delta 2D_{\text{exp}}$ ) des Teilchenabstandes bestimmen. Unter den experimentellen Bedingungen von Abbildung 2b wurde  $\Delta 2D_{\text{exp}} \approx 900-1000 \text{ Å}$  gefunden. Der Teilchen-Teilchen-Abstand betrug dagegen 10000-12000 Å. Der Störungsfaktor  $\Delta 2D_{\text{exp}}/2D_{\text{exp}}$  steigt bei Konzentrationen von 0.039 g/mL auf über 0.1. Selbstverständlich ändern sich diese Werte mit den experimentellen Bedingungen. Bei niedrigeren Latexkonzentrationen und auch bei kleineren Partikeln muß der Faktor höher sein.

Diese Information ist für Systeme aus Makroionen von erheblicher Bedeutung. Wie bereits erwähnt, ergibt die Röntgen-Kleinwinkelstreuung (und auch die Neutronenstreuung) bei Makroionen ein einziges breites Maximum. Es wird oft behauptet, daß das beobachtete Streumaximum nicht auf Bragg-Streuung beruht, weil höhere Ma-

xima fehlen. Hierzu sei daran erinnert, daß die Streuintensität durch Größe und Anzahl der geordneten Strukturen, thermische Bewegung und parakristalline Unordnung der streuenden Komponenten stark beeinflußt wird. Somit bedeutet das beobachtete einzige breite Maximum entweder, daß keine geordnete Struktur auftritt, oder daß die geordnete Struktur tiefgreifend gestört ist. Nach einer Theorie für Parakristalle von *Hosemann* und *Wilke*<sup>[23]</sup> wird der n-te Peak ununterscheidbar, wenn das Produkt aus Störfaktor (näherungsweise  $\Delta 2D_{\text{exp}}/2D_{\text{exp}}$ ) und Ordnung n des Streumaximums größer als 0.35 ist. Wenn diese Theorie für Latexlösungen gilt, sollten in der 0.039 g/mL-Lösung drei Maxima zu beobachten sein. Bei niedrigerer Latexkonzentration oder bei Makroionen, die viel kleiner sind als Latexpartikel, scheint es sinnvoll, eine viel stärkere Unordnung und deshalb nur ein oder zwei Streumaxima zu erwarten. Dies ist eine sehr grobe Abschätzung, die aber nicht weit von den tatsächlichen Verhältnissen abweichen sollte, wenn man die Arbeit von *Kato* et al. über die Streuung von Laserstrahlung in Betracht zieht<sup>[24]</sup>. Bei einer Konzentration von 0.00018 g/mL wurde ein einziges breites Maximum gefunden. Die Latexteilchen waren ebenfalls klein (Durchmesser: 1540 Å). Über ähnliche Ergebnisse berichteten *Versmold* et al.<sup>[25]</sup>. Eine genauere Berechnung ist zwar noch nicht abgeschlossen<sup>[8, 26]</sup>, doch kann man schon jetzt postulieren, daß die Abwesenheit höherer Streumaxima nicht notwendigerweise das Fehlen einer geordneten Struktur bedeuten muß. Man sollte sorgfältig auf parakristalline Unordnung der geordneten Strukturen achten.

## 5. Vergleich von $2D_{\text{exp}}$ mit $2D_0$ – Zwei-Zustands-Struktur und Teilchen-Teilchen-Anziehung

Zusätzlich zum Bragg-Abstand  $2D_{\text{exp}}$  sind in Tabelle 1  $2D_0$ -Werte angegeben. Diese erhält man aus der Konzentration, wenn man annimmt, daß die Partikel in einer einfachen kubischen Verteilung vorliegen<sup>[27]</sup>.  $2D_{\text{exp}}$  ist kleiner als  $2D_0$ , außer bei den Proben mit niedrigem Molekulargewicht ( $M_w = 4.6 \times 10^3$  und  $1.8 \times 10^4$ ), wenn ein Fehler von  $\pm 5\%$  für  $2D_{\text{exp}}$  angenommen wird. Die Beziehung  $2D_{\text{exp}} < 2D_0$  wurde auch bei Natriumpolyacrylat<sup>[6]</sup> und bei Poly-L-lysin · HBr<sup>[4]</sup> bestätigt. Es ist nun interessant, Latexpartikel zu betrachten. Der beobachtete Teilchenabstand  $2D_{\text{exp}}$  wird in Tabelle 3 mit den berechneten  $2D_0$ -Werten verglichen<sup>[28]</sup>. Die Probe von *Hachisu* et al.<sup>[21]</sup> mit geringer Zahl von Ladungen erfüllt die Bedingung  $2D_{\text{exp}} \approx 2D_0$ . Für die hochgeladenen Latexpartikel<sup>[22]</sup> gilt dagegen  $2D_{\text{exp}} < 2D_0$  bei niedrigen und  $2D_{\text{exp}} \approx 2D_0$  bei hohen Konzentrationen. Diese Befunde und die Beziehung  $2D_{\text{exp}} < 2D_0$ , die bei Makroionen beobachtet wird, deuten darauf hin, daß eine Anziehung zwischen den gelösten Teilchen bestehen muß. Weiterhin muß die Anziehung bei höher geladenen Teilchen stärker sein. Der letztgenannte Punkt ist in Einklang mit der Tendenz, daß  $2D_{\text{exp}}$  mit steigendem Molekulargewicht der synthetischen Makroionen (und damit der Zahl der Ladungen) abnimmt (vgl. Tabelle 1, Nr. 9 und 10 oder 11 und 12, und Tabelle 2).

Diese Ergebnisse erscheinen unerwartet, können aber verstanden werden, wenn man den Konzentrationseffekt geladener Partikel und die Wirkung der Gegenionen rich-

Tabelle 3. Vergleich des beobachteten Abstands zwischen den Partikeln ( $2D_{\text{exp}}$ ) und dem berechneten mittleren Abstand ( $2D_0$ ) für Lösungen ionisierter Latexteilchen [a]. A: Probe von *Hachisu* et al. [21], Durchmesser 3410 Å,  $< 1000$  Ladungen pro Teilchen [b]. B: Probe von *Ise* et al. [22], Durchmesser 4190 Å,  $2 \times 10^5$  Ladungen pro Teilchen [b].

Probe	Konz. [Vol-%]	$2D_{\text{exp}} \times 10^{-3}$ [Å]	$2D_0 \times 10^{-3}$ [Å]
A	0.4	18	19.4
	0.55	15	17.5
	1.5	10	12.5
	4	8	9
B	0.75	$12.6 \pm 0.7$	19.4
	1.40	$10.7 \pm 0.7$	15.7
	3.72	$8.9 \pm 0.7$	11.4
	5.59	$8.2 \pm 0.6$	9.9
	11.2	$7.1 \pm 0.6$	7.9

[a] Der Fehler bei unseren Messungen beträgt im ungünstigsten Fall 15%. Die Daten für die Probe von *Hachisu* et al. wurden aus der veröffentlichten Abbildung ermittelt. Ein Fehler von 15% erscheint ebenfalls plausibel. [b] Der Durchmesser wurde aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen und die Ladungszahl durch konduktometrische Titration ermittelt. Wegen der geringen Anzahl von Ladungen war es nicht möglich, die Ladungszahl bei der Probe von *Hachisu* et al. zu messen; aus der experimentellen Genauigkeit der Konduktometrie ergibt sich 1000 als höchstmöglicher Wert.

tig in Betracht zieht. Die Ungleichheit von  $2D_{\text{exp}}$  und  $2D_0$  deutet darauf hin, daß bei Teilchen in verdünnten Lösungen geordnete und ungeordnete Bereiche koexistieren („Zwei-Zustands-Struktur“). Die Zwei-Zustands-Struktur kann mit bloßem Auge bei Latexlösungen relativ niedriger Konzentration beobachtet werden<sup>[17]</sup>. Abbildung 3<sup>[30]</sup> zeigt die beiden Zustände. Der Unterschied zwischen der geordneten und der ungeordneten Region wird mehr als offensichtlich, wenn man die Bahnen der Partikel in ihnen vergleicht. Abbildung 3 erbringt einen sichtbaren Beweis für die Teilchen-Teilchen-Anziehung. Die lokale Ordnung, die auf der linken Seite zu erkennen ist, hat eine freie Grenze; eine solche „kondensierte“ oder „nicht raumfüllende“ geordnete Struktur ist ohne Anziehung zwischen den Partikeln nicht vorstellbar.

*Kato* et al.<sup>[24]</sup> berechneten auch  $2D_{\text{exp}}$  für die obengenannten kleinen Latexpartikel. Für eine zu 93% sulfonierte (also hochgeladene) Polystyrollatelexlösung von 1540 Å Durchmesser erhält man für  $2D_{\text{exp}}$  Werte von  $8 \times 10^3$ ,  $3.8 \times 10^3$ ,  $2.9 \times 10^3$  und  $2.8 \times 10^3$  Å bei den Konzentrationen  $1.81 \times 10^{-4}$ ,  $5.45 \times 10^{-4}$ ,  $1.09 \times 10^{-3}$  bzw.  $2.18 \times 10^{-3}$  g/mL, während die  $2D_0$ -Werte  $1.5 \times 10^4$ ,  $5.2 \times 10^3$ ,  $4.1 \times 10^3$  bzw.  $3.3 \times 10^3$  Å betragen. Die Beziehung  $2D_{\text{exp}} < 2D_0$  ist offensichtlich erfüllt. Dieses Experiment ist wichtig, weil es zeigt, daß die Ungleichheit auch im inneren Teil der Lösung gilt, wo die Laserstrahlung gestreut wird. Wenn wir die Ungleichheitsbeziehung nur von der mikroskopischen Beobachtung herleiten, könnte man kritisieren, daß die Beziehung ein Artefakt sei, das durch Sedimentation von Latexpartikeln zustande kommt. (Bei der mikroskopischen Methode mußten wir Teilchen beobachten, die nicht wesentlich weiter als  $10^5$  Å vom Boden entfernt waren, da ein umgekehrtes Mikroskop benutzt wurde und die Lösung üblicherweise trüb ist (vgl. [21]). Es sei daran erinnert, daß das spezifische Gewicht unserer Latexkugeln (Copolymere aus Styrol und Styrolsulfonat) 1.03 g/cm<sup>3</sup> beträgt. Die lokale Konzentration in Bodennähe kann höher sein als im oberen Teil der Lösung. Bei sehr großem Konzentrationsunterschied ist es möglich,

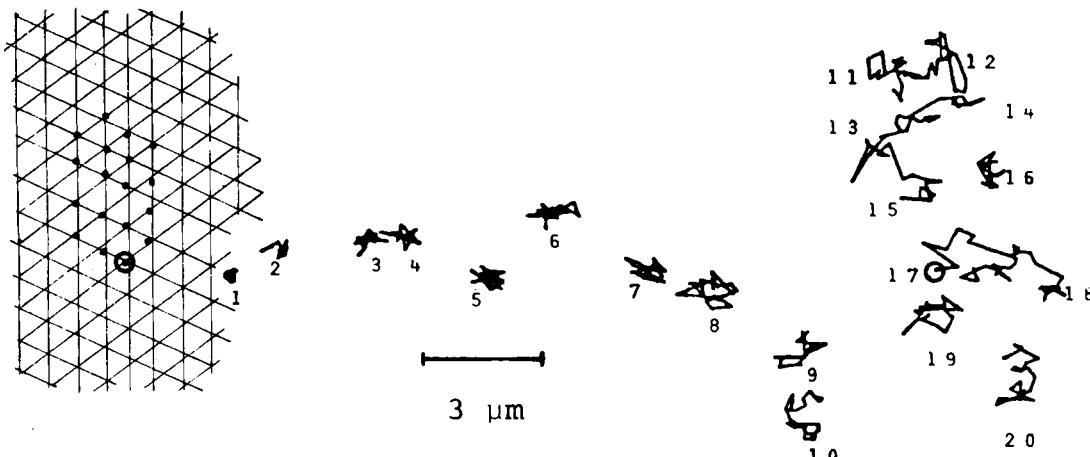


Abb. 3. Koexistenz von geordneten (links) und ungeordneten Bereichen (rechts) in einer Latexlösung und Teilchenbahn in 1 s. Latex: SS-37 (wie in Abbildung 2b), Konzentration: 2%. Die Trajektorien wurden aus 24 aufeinanderfolgenden 16 mm-Bildern reproduziert. Auf der linken Seite erkennen man eine „kristallähnliche“ hexagonale Anordnung mit hoher Dichte, die mit einer wesentlich weniger dichten „gasartigen“ ungeordneten Region im rechten Bildteil koexistiert.  $2D_{exp}$  im geordneten Bereich beträgt etwa  $10^4 \text{ Å}$ ,  $2D_0$  etwa  $1.5 \times 10^4 \text{ Å}$ . Somit sind  $1/3.4 = [(10^4/1.5 \times 10^4)^3]$  des Gesamtvolumens der Lösung geordnet; das Volumen einer einzelnen geordneten Region ist noch nicht bestimmt worden. In der geordneten Region oszillieren die Partikel (vgl. Abb. 2b), doch ist die Amplitude zu gering, um sich im hier gewählten Maßstab bemerkbar zu machen. Die Zufallsbewegung der Teilchen in der ungeordneten Region entspricht nahezu der Einstein-Theorie für die Brownsche Molekularbewegung. Eine definitive Aussage möchten wir hinausschieben, bis eine viel größere Zahl von Teilchen untersucht worden ist (nach [30] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society).

daß  $2D_{exp}$  kleiner als  $2D_0$  wird. Die Beziehung  $2D_{exp} < 2D_0$  wurde jedoch auch bei der Streuung von Laserstrahlung beobachtet. Dies zeigt klar, daß ein Sedimentationseffekt, falls überhaupt vorhanden, keine große Bedeutung hat. Die relativ geringe Rolle dieses Effektes wird auch in Abbildung 3 dargestellt. Dort ist die Teilchenverteilung in einer horizontalen (nicht vertikalen) Ebene gezeigt: Wenn der Effekt wesentlich für die Erzeugung lokaler geordneter Bereiche der Latexpartikel wäre (und damit zu  $2D_{exp} < 2D_0$  führen würde), müßten wir auf der linken Seite von Abbildung 3 einen stärkeren Einfluß der Schwerkraft zulassen als auf der rechten Seite. Das ist unvorstellbar.

Ein besonders überzeugender Beweis für die Ungleichheit  $2D_{exp} < 2D_0$  bei Latexlösungen wurde kürzlich von Yoshiyama et al. mitgeteilt<sup>[31]</sup>. Sie erhielten sehr klare Kossel-Bilder. Bei niedrigen Latexkonzentrationen unter 2 Vol-% wurde eine raumzentrierte kubische Struktur gefunden, während oberhalb von 3% ein flächenzentriertes kubisches Gitter erkannt wurde. In beiden Fällen ergab sich eine kleinere Gitterkonstante als für eine gleichförmige Partikelverteilung zu erwarten wäre.

## 6. Aktivität von Ionen in Lösung

Die Aktivität  $a$  ist ein Maß für das nichtideale Verhalten der Lösung. Trotz der grundlegenden Bedeutung wurde diese Größe bei Lösungen von ionischen Polymeren und Latexpartikeln noch nicht sehr eingehend untersucht. Selbstverständlich müssen alle Vorstellungen oder Interpretationen mit den Aktivitätsdaten konsistent sein. Deshalb wäre es interessant, das in den Abschnitten 3–5 diskutierte Konzept der Wechselwirkung zwischen Makroionen im Hinblick auf die Aktivität zu untersuchen. Abbildung 4 zeigt experimentelle Aktivitätswerte von Latexteilchen ( $a_{2p}$ ) und deren Gegenionen (Protonen) ( $a_{2g}$ ) sowie die mittlere Aktivität ( $a_z$ ). Diese Größen wurden aus Dampf-

druckmessungen und mit der Gibbs-Duhem-Gleichung erhalten. Besonders bemerkenswert ist die drastische Ab-

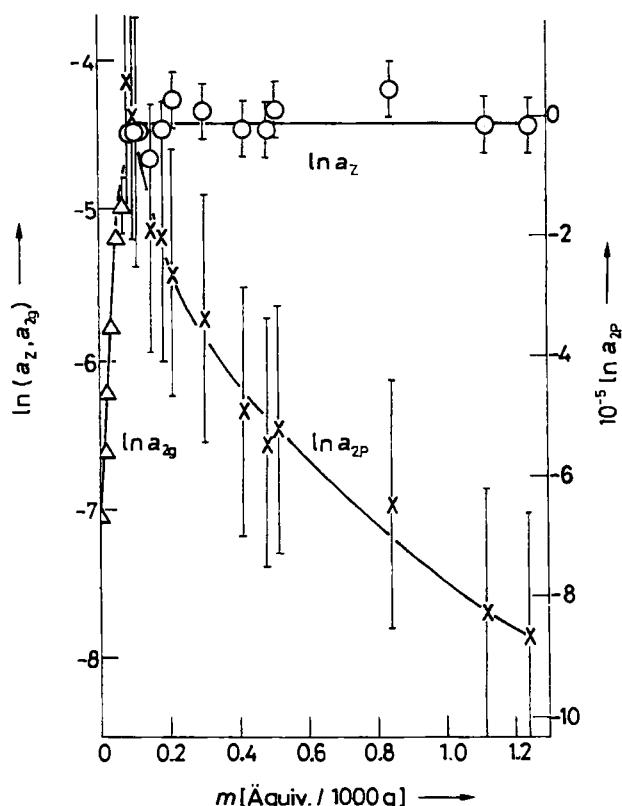


Abb. 4. Mittlere Aktivität von Latexteilchen ( $a_z$ ) sowie ionische Aktivitäten der Latexionen ( $a_{2p}$ ) und der Gegenionen (Protonen) ( $a_{2g}$ ) in Wasser bei 25°C. Latex: Polystyrolatex, mit Schwefeltrioxid sulfoniert („Latex Nr. 3“), Durchmesser: 620 Å, Ladungen (Z):  $3.5 \times 10^5$  pro Teilchen (Ladungsdichte =  $4.5 \times 10^8 \mu\text{C}/\text{cm}^3$ ).  $a_z$  wurde mit der Gibbs-Duhem-Gleichung aus der Lösungsmittel(Wasser)-Aktivität durch Dampfdruckmessungen ermittelt.  $a_{2g}$  wurde durch konventionelle Potentiometrie ermittelt. Der  $a_z$ -Wert bei 0.1 Äquiv./1000 g Wasser wurde dem  $a_{2g}$ -Wert gleichgesetzt, so daß bei dieser Bezugskonzentration  $a_{2p}$  gleich eins war. Die vertikalen Balken bedeuten die Fehlergrenzen (nach [32] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society).

nahme von  $a_{2p}$  mit steigender Konzentration an gelösten Teilchen<sup>[33]</sup>. Die Gegenionenaktivität ( $a_{2g}$ ) steigt dagegen stetig mit der Konzentration, wie es auch bei einfachen Ionen üblich ist. Die Aktivität  $a$  ist definiert als Quotient aus Dampfdruck (genauer Fugazität) des Gelösten und eines Referenzzustands. In einer idealen Lösung, mit anderen Worten bei völliger Abwesenheit von Wechselwirkungen, ist nach dem Raoult-Gesetz  $a = N$ , wobei  $N$  die Konzentration bedeutet. Deshalb muß  $a$  im Idealfall mit steigender Konzentration zunehmen. Dies ist leicht einzusehen, weil  $a$  die Flüchtigkeit einer Komponente angibt. Der Dampfdruck (und damit der Anteil der Moleküle oder Ionen in der Gasphase) wird sicher zunehmen, wenn die Konzentration der betreffenden Komponente in der Lösung steigt.

Wenn man dies in Betracht zieht, ist die Abnahme von  $a_{2p}$  zunächst verblüffend. Man kann sie aber verstehen, wenn man eine Anziehung zwischen den Makroionen annimmt. Diese Anziehung verhindert, daß Makroionen von der Lösung in die Gasphase gelangen. Ein ähnlicher Trend ist auch bei linearen Makroionen zu finden<sup>[34]</sup>. Die Aktivität der Makroionen nimmt mit steigender Konzentration stark ab, und die Geschwindigkeit dieser Abnahme nimmt zu, wenn die Ladungsdichte auf dem Makroion zunimmt. Der zweite Punkt zeigt, daß die diskutierte Anziehung mit steigender Ladungsdichte stärker wird. Dies ist mit den bisherigen Ergebnissen in Einklang:  $2D_{exp}$  (aus der Röntgen-Streuung oder aus mikroskopischen Beobachtungen) wird mit steigender Zahl der Ladungen des Makroions kleiner (siehe Abschnitt 3 und 5)<sup>[35]</sup>.

## 7. Neue theoretische Näherungen für die elektrostatische Anziehung zwischen gleichsinnig geladenen Partikeln - Grenze der DLVO-Theorie für die Stabilität kolloidaler Systeme

Wie in den vorherigen Abschnitten diskutiert wurde, gibt es tatsächlich eine Anziehung zwischen Makroionen oder ionischen Latexpartikeln trotz Ladungen gleichen Vorzeichens. Wie die Abhängigkeit von  $2D_{exp}$  von der Salzkonzentration zeigt<sup>[5-7]</sup>, ist die Anziehung elektrostatischer Natur. Außerdem wird die Anziehung mit steigender Ladung verstärkt (oder  $2D_{exp}$  wird kleiner). Vor 20 Jahren ermittelten wir die Existenz einer derartigen intermakroionischen attraktiven Wechselwirkung auf der Grundlage der Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Aktivitätskoeffizienten von Polyelektrolyten<sup>[38]</sup>. Für kolloidale Systeme hatte Langmuir<sup>[39]</sup> bereits die Bedeutung der Anziehung zwischen geladenen Mizellen und der umgebenden, entgegengesetzt geladenen Ionen herausgestellt; diese Anziehung übersteigt die repulsiven Kräfte zwischen den Mizellen. Nach Langmuir ist es einer der drei Irrtümer in den Theorien zur Struktur kolloidalen Systems, diese Wechselwirkung zu ignorieren oder zu vernachlässigen.

Langmuirs Behauptung wurde von Kolloidwissenschaftlern kritisiert<sup>[40]</sup>. Ähnlich scheint die elektrostatische Anziehung zwischen gleichsinnig geladenen Partikeln, wie sie aus Röntgen-Streuexperimenten und mikroskopischen Untersuchungen an Makroionen und Latexpartikeln folgt, im Lichte der DLVO-Theorie für die Stabilität kolloidaler Systeme nicht akzeptabel zu sein (DLVO bedeutet Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek). Nach dieser Theorie sollten

sich zwei kugelförmige Teilchen, die sich in einem homogenen Medium (Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ ) befinden, immer abstoßen. Das Abstoßungspotential ( $V_R$ ) ist gegeben durch

$$V_R = \frac{\epsilon x \psi_0^2}{2} \ln \left[ 1 + \exp \left( -\kappa x \left( \frac{R}{x} - 2 \right) \right) \right]$$

wobei  $x$  den Kugelradius,  $R$  den Schwerpunktsabstand der Teilchen,  $\psi_0$  das Oberflächenpotential und  $1/\kappa$  die Debyelänge bedeuten. Da es jedoch nur bei attraktiver Wechselwirkung kondensierte kolloidale Lösungen oder Lösungen von Makroionen geben kann, stellt  $V_R$  nicht das gesamte Potential dar. Selbstverständlich wird in der DLVO-Theorie eine van-der-Waals-Anziehung ( $V_A$ ) folgender Art angenommen:

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2x^2}{R^2 - 4x^2} + \frac{2x^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4x^2}{R^2} \right]$$

$A$  ist die Hamaker-Konstante; sie liegt zwischen 0 und  $6 \times 10^{-12}$  erg<sup>[40]</sup>. Die DLVO-Theorie besagt also, daß die elektrostatische Wechselwirkung zwischen gleichsinnig geladenen kolloidalen Teilchen repulsiv sein muß und daß die Anziehung zwischen den Teilchen nicht elektrostatisch sein kann. Dies widerspricht unseren Beobachtungen.

Kürzlich fand Sogami, ein theoretischer Elementarteilchenphysiker, Interesse an Latexlösungen als klassisches Modell für den Aufbau atomarer und molekularer Systeme und formulierte eine neue Theorie<sup>[41,42]</sup>. Es gelang ihm darin, die Existenz einer elektrostatischen Anziehung zwischen gleichsinnig geladenen Partikeln nachzuweisen. Für detaillierte Rechnungen müßten die Originalarbeiten<sup>[41,42]</sup> herangezogen werden, doch soll hier kurz auf den wesentlichen Aspekt der Theorie eingegangen werden. In Abbildung 5 sind drei negativ geladene kolloidale Partikel und ihre Gegenionen dargestellt. Wenn die Teilchen nicht hochgeladen sind (Abb. 5a), ist die Wechselwirkung zwischen ihnen und den Gegenionen ziemlich gering, so daß das Lösungsvolumen ( $V$ ) den Raum angibt, in dem sich die Gegenionen bewegen können. Bei hochgeladenen Partikeln sind die Teilchen-Gegenionen-Wechselwirkungen jedoch so groß, daß die Gegenionen gezwungen werden, sich auf einen kleinen Raumbereich ( $v'$ ) zu beschränken. Dabei tauchen zwei grundlegende Probleme auf.

Erstens wird eine Wechselwirkung zwischen den Teilchen, z. B. zwischen P-1 und P-2, erzeugt, weil die Gegenionen wie A, die sich im Raum zwischen den beiden Partikeln aufhalten, von ihnen gleichzeitig angezogen werden. Hier sei der Leser an die Tripelionbildung erinnert oder an die Analogie zur „Beziehung zwischen einer Dame und zwei Herren“ aus der Erzählung von Genji. Es wäre kein Wunder, wenn die Anziehung mit anderen benachbarten Teilchen im dreidimensionalen Bereich schrittweise weitergeinge. Unter geeigneten Bedingungen würde die Anziehung zu einer „Verkettung“<sup>[38]</sup> zwischen den Makroionen und schließlich zu einer Art von Partikelclustern führen.

Es gibt mehrere Faktoren, die die Anziehung zwischen Makroionen verstärken oder verringern. 1) Offensichtlich bewirkt die Zufuhr kinetischer Energie eine Abschwä-

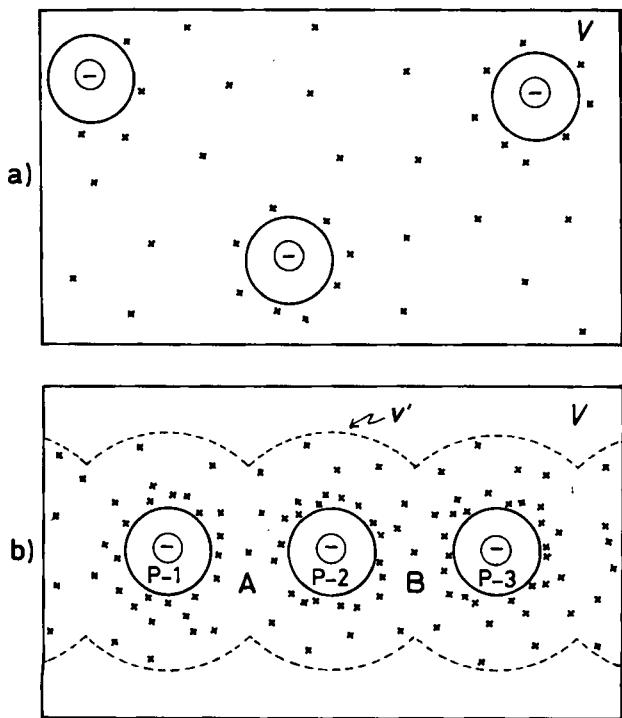


Abb. 5. Schematische Darstellung der Verteilung von Gegenionen (x) um geladene Teilchen. a) Verteilung um schwach geladene Teilchen. Die Gegenionen können im gesamten Volumen  $V$  der Lösung auftreten, weil die Partikel-Gegenion-Wechselwirkung nicht stark ist; die Anzahl der Gegenionen pro Volumeneinheit nimmt jedoch mit steigendem Abstand von den Partikeln ab. b) Verteilung um hochgeladene Teilchen. Die starke Partikel-Gegenion-Wechselwirkung verringert die Bewegungsfreiheit der Gegenionen: Sie sind auf einen kleinen Raum  $v'$  beschränkt. Es ist zu erwarten, daß die Differenz  $V - v'$  mit steigender Ladung der Partikel größer wird. Deshalb verliert das Lösungsvolumen seine Bedeutung als thermodynamischer Parameter für hochgeladene Partikel. Wegen der geringen Partikel-Gegenionen-Wechselwirkung ist im Fall a keine Ordnung der Partikel zu erwarten, während im Fall b Ordnung auftritt.

chung. Die Erhöhung der Lösungstemperatur hilft den Gegenionen, aus dem Einflußbereich der Partikel zu entkommen. Mit anderen Worten: Das Volumen  $v'$  steigt mit zunehmender Temperatur. 2) Ähnlich verringert eine Konzentrationerniedrigung der Teilchen (und somit auch der Gegenionen) die Möglichkeit für die Gegenionen, im Gebiet nahe um die Teilchen zu bleiben. 3) Im Gegensatz dazu werden mehrwertige Gegenionen (im Vergleich zu einwertigen wie  $H^+$  oder  $Na^+$ ) die Anziehung zwischen den Makroionen verstärken, weil die Anziehung zwischen den Teilchen und den Gegenionen mit steigender Ladung der Gegenionen zunimmt. 4) Ähnlich wird die Anziehung zwischen den Makroionen stärker werden, wenn ihre Ladung erhöht wird, weil die Partikel-Gegenion-Wechselwirkung zunimmt. Zwar wird dabei auch die repulsive Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung gesteigert, doch wirkt diese Wechselwirkung über eine viel größere Entfernung als die Teilchen-Gegenion-Wechselwirkung, so daß das Gesamtresultat in der Intensivierung der Anziehung besteht. In dieser Beziehung wirkt der Ausspruch von Feynman<sup>[14]</sup> sehr anschaulich (vgl. Abschnitt 3).

Es sei darauf hingewiesen, daß alle diese vier Änderungen der Anziehung zwischen Makroionen von der Sogami-Theorie vorhergesagt werden. Ebenfalls bemerkenswert ist, daß diese Änderungen, zumindest qualitativ, auch experimentell nachgewiesen werden konnten. Beispielsweise

kann man die Ordnung in Latexpräparaten durch Erhöhung der Temperatur zerstören<sup>[43]</sup>. Unsere Experimente an einem löslichen Polyelektrolyten<sup>[5]</sup> zeigten, daß die Intensität der gestreuten Röntgen-Strahlung mit steigender Temperatur sinkt; auch dies ist ein Hinweis auf eine Verschlechterung der Ordnung der Makroionen (und damit eine Schwächung der Anziehung zwischen den Makroionen). Außerdem kann die Ordnung von Latexpräparaten bei relativ hohen Latexkonzentrationen beobachtet werden. Dies scheint auch bei anderen geladenen Spezies der Fall zu sein. Mit dem dritten Parameter, der erhöhten Ladung von Gegenionen, läßt sich die verstärkte Anziehung zwischen den Makroionen und damit die Entstehung von Autokomplex-Coazervaten erklären. Diese Gebilde wurden von einer niederländischen Gruppe<sup>[44]</sup> beobachtet, wenn Gegenionen mit zwei oder mehr Ladungen eingesetzt werden. Für den vierten Faktor wurde in Abschnitt 5 erwähnt, daß  $2D_{exp} \approx 2D_0$  für schwach geladene und  $2D_{exp} < 2D_0$  für hochgeladene Latices gilt (Tabelle 3). Die Verstärkung der Anziehung zwischen den Makroionen mit steigender Ladung des Makroions geht deutlich aus Tabelle 2 hervor.

Der zweite wichtige Gesichtspunkt, der mit der Gefangenhaltung der Gegenionen in dem kleinen Raum  $v'$  zusammenhängt, ist die Ungleichheit von Gibbsscher und Helmholtzscher freier Energie der Wechselwirkung. Wenn die ionischen Spezies niedrige Ladungen haben, wie bei einfachen Salzen, ist dies kein ernstes Problem. Bei genügend niedriger Konzentration ist die Wechselwirkung zwischen den Ionen relativ schwach, so daß sie sich im gesamten Volumen der Lösung frei bewegen können. Deshalb hat das Lösungsvolumen  $V$  eine definierte thermodynamische Bedeutung. Bei derartigen Lösungen kann man die freie Energie der Wechselwirkung unter der Annahme eines konstanten Lösungsvolumens berechnen, wenn die Kompressibilität des Lösungsmittels vernachlässigbar klein ist. Diese Annahme ist erlaubt, wie Debye und Hückel in ihrer Originalarbeit sorgfältig diskutierten<sup>[15]</sup>, falls einfache Salzlösungen betrachtet werden. Die Änderung der freien Energie ( $dF$ ) ist dann gleich der Änderung der Gibbsschen freien Enthalpie ( $dG$ ). Mit anderen Worten: In der elementaren thermodynamischen Beziehung  $dF = dG - p dV$  ( $p = \text{const.}$ ) wird der zweite Term auf der rechten Seite vernachlässigt. Es scheint uns, daß die grundlegende Natur dieser Annahme nicht genügend beachtet worden ist: Nur im Lehrbuch von Fowler und Guggenheim<sup>[45]</sup> fanden wir eine sorgfältige Diskussion des Problems. In den meisten Lehrbüchern über Kolloidchemie und statistische Thermodynamik wird es gar nicht erwähnt. Dies gilt auch für die DLVO-Theorie der Kolloidstabilität:  $dF$  wurde mit  $dG$  gleichgesetzt. Wir halten diese Annahme bei kolloidalen Partikeln für nicht zulässig, und dies besonders bei hochgeladenen Teilchen. Dies erklärt sich nahezu von selbst aus Abbildung 5. Das Lösungsvolumen  $V$  hat für Systeme mit hochgeladenen Partikeln keine thermodynamische Bedeutung, weil den Gegenionen nur das Volumen  $v'$  zur Verfügung steht. Die Systeme werden somit beim Ladungsprozeß von  $V$  nach  $v'$  „komprimiert“, wenn man Partikel und Gegenionen mit stärkerer Ladung ausstattet. Diese Kompression macht den Term  $p dV$  negativ und zu einer nicht zu vernachlässigenden Größe. Für hochgeladene Partikel gilt dies noch mehr<sup>[46]</sup>.  $dF$  ist demnach größer als  $dG$ . Es sei daran erinnert, daß der Unter-

schied von  $dF$  und  $dG$  nichts mit der Kompressibilität der Lösung zu tun hat, sondern von der hohen Ladung der Partikel und daher von der intensiven Wechselwirkung zwischen den Teilchen und den Gegenionen herrührt.

Da man die freie Energie der Wechselwirkung als Produkt aus Potential und Ladung angibt, kann die oben erwähnte Differenz von  $dF$  und  $dG$  zu unterschiedlichen Potentialwerten führen (vgl. [45] zum Problem der Bestimmung der freien Wechselwirkungsenergie ionischer Lösungen). In Abbildung 6 sind die Potentiale nach Sogami dargestellt. Die Potentialekurve, die aus der Helmholtz-Energie ( $U^F$ ) abgeleitet wurde, fällt monoton mit steigendem Teilchen-Teilchen-Abstand  $R$ . Daraus geht hervor, daß zwischen den beiden Teilchen nur elektrostatische Abstoßung besteht. Jedoch zeigt das Potential aus der Gibbsschen freien Energie ( $U^G$ ) ein Minimum bei relativ hohen Werten von  $R$ . Das bedeutet, daß es bei kleinen Abständen starke Abstoßung, bei großen schwache Anziehung gibt.

Selbstverständlich sind die bei konstantem Druck erhaltenen experimentellen Daten auf  $dG$  zu beziehen, nicht auf  $dF$ . Somit dürfte eine elektrostatische Anziehung zwischen

gleichgeladenen ionischen Spezies durch die Sogami-Theorie bewiesen sein. Noch einmal ist zu betonen, daß die Anziehung durch die Gegenionen ermöglicht wird; unerwarteterweise ist die Anziehung bei hochgeladenen Partikeln besonders groß.

Deshalb kann die weitverbreitete Ansicht, daß sich kolloidale Teilchen oder Makroionen in Lösung wegen ihrer gleichsinnigen Ladung abstoßen sollten, nicht allgemein richtig sein. Die Ansicht mag bei Teilchen mit geringer Ladungsdichte zutreffen, weil in diesem Fall die „Kompression“ zu vernachlässigen ist. Mit anderen Worten: Die DLVO-Theorie gilt für den Grenzfall von Kolloiden mit geringer Ladungsdichte.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse der Sogami-Theorie soll das folgende Beispiel dienen: Für Partikel mit der Ladung 4000 und einem Durchmesser von 1700 Å liegen die  $U^G$ -Minima bei  $1.8 \times 10^4$  und  $7.2 \times 10^3$  Å bei Konzentrationen von 0.004 bzw. 0.04 g/mL. Die  $2D_{\text{exp}}$ -Werte für Latexpartikel mit ähnlichen Eigenschaften betragen  $1.8 \times 10^4$  und  $8.0 \times 10^3$  Å [22] (detaillierte quantitative Untersuchungen siehe [41, 42]).

Eine Frage bleibt noch zu beantworten: Warum hat man sich mit der DLVO-Theorie zur Interpretation unterschiedlicher kolloidalen Phänomene zufriedengegeben? Ein Grund könnte sein, daß in den meisten Fällen niedrig geladene Partikel betrachtet wurden, und bei derartigen Partikeln ist die Anziehung üblicherweise schwach. Die Partikel nehmen deshalb fast den größtmöglichen Abstand ( $2D_0$ ) ein. Tatsächlich stimmt  $2D_{\text{exp}}$  bei der Probe von *Hachisu* mit  $2D_0$  überein (Tabelle 3). Die Neutronenstreuungsuntersuchung an Lithiumdodecylsulfat [48] ergibt 62 und 52 Å für den intermizellaren Abstand bei Konzentrationen von 0.598 bzw. 1.107 M, während  $2D_0$  66 bzw. 54 Å beträgt. Die Übereinstimmung scheint in Einklang mit einer Interpretation der Ergebnisse ausschließlich durch Coulomb-Abstoßung zu sein. Jedoch ist dieser Schluß nicht korrekt. Teilchen mit geringerer Ladung (wie ionische Mizellen) eignen sich nicht dazu, die wahre Natur von Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Partikeln zu erforschen.

## 8. Allgemeine Diskussion

### 8.1. Konformation linearer synthetischer Makroionen

Die Werte  $2D_{\text{exp}}$  und  $2D_0$  (Tabelle 1) wurden ohne Annahmen über die Geometrie der Makroionen ermittelt. Aus diesem Grund finden wir es notwendig, kurz die Konformation linearer synthetischer Makroionen zu betrachten. Es wird allgemein geglaubt und oft behauptet, daß lineare Makroionen stäbchenartig gestreckt sind. Wir konnten zeigen, daß experimentelle Daten von Polyelektrolytlösungen in guter Übereinstimmung mit der Manning-Theorie [49] sind, die stäbchenförmige Makroionen zugrunde legt [50]. Die Rechtfertigung für diese Annahme ist, daß  $\alpha$  bei salzfreien Polyelektrolytlösungen nahe bei 2 liegt.  $\alpha$  ist der Exponent in der Beziehung  $[\eta] = KM^\alpha$ , wobei  $[\eta]$  die Grenzviskositätszahl und  $K$  eine Konstante bedeuten [51]. Es sei daran erinnert, daß sich  $[\eta]$  auf unendliche Verdünnung bezieht. *Fuoss* betonte, daß „ein Polyelektrolyt bei unendlicher Verdünnung ein gestrecktes Stäbchen bildet“ [51c]. Bei neueren Arbeiten über Polyelektrolyte scheint jedoch diese Grenzbedingung vergessen oder vernachlässigt worden zu

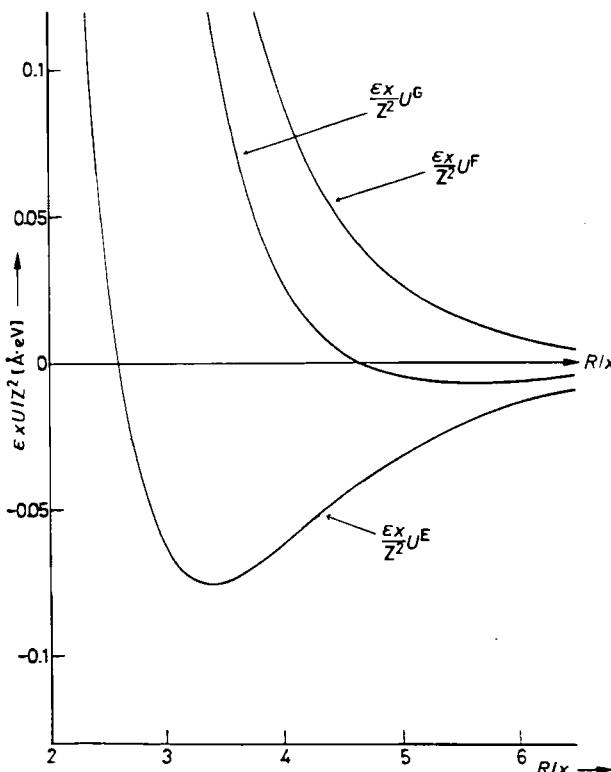


Abb. 6. Paarpotentialkurven nach der Sogami-Theorie als Funktion des Teilchen-Teilchen-Abstandes  $R$ . Die numerischen Berechnungen wurden für  $\kappa x = 1$  ausgeführt, wobei  $\kappa$  den Abschirmparameter und  $x$  den Partikelradius bedeuten.  $\epsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, und  $Z$  gibt an, wieviele Ladungen das Teilchen trägt.  $U^E$  ist das Potential bezogen auf die elektrostatische Energie; die Kurve zeigt eine sehr starke attraktive Komponente an.  $U^F$  ist das Potential nach der Helmholtzschen freien Energie der Wechselwirkung; die Kurve zeigt nur repulsive Wechselwirkung zwischen zwei gleichsinnig geladenen Teilchen an. Die Differenz zwischen  $U^E$  und  $U^F$  ist durch entropische Beiträge der Gegenionen bestimmt, wie es *Verwey* und *Overbeek* diskutierten [40].  $U^G$  wurde unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion von  $V$  zu  $V'$  berechnet, die bei hochgeladenen Partikeln nicht vernachlässigt werden darf; die Kurve zeigt die Existenz eines kleinen, aber definierten attraktiven Beitrages an: ein Minimum. Es sei daran erinnert, daß dieses Minimum durch das Gleichgewicht zwischen elektrostatischer Abstoßung und elektrostatischer Anziehung erzeugt wird; es beruht nicht auf einer van-der-Waals-Anziehung (nach [42] mit freundlicher Genehmigung des American Institute of Physics).

sein. Das völlig gestreckte Modell ist nur bei unendlicher Verdünnung gerechtfertigt. Es mag richtig sein, weil der Dissoziationsgrad bei unendlicher Verdünnung groß sein kann. Mit anderen Worten: Die Gegenionen können bei derartiger Verdünnung aus dem Bereich der Makroionen wegdiffundieren, so daß die ionischen Gruppen der Makroionen einander abstoßen. Jedoch bleiben zwei Probleme, über die man nachdenken sollte.

Ein Problem ist technischer Art: Die Bestimmung von  $[\eta]$  in *salzfreien* Polyelektrolytlösungen ist eine enorme Aufgabe. Wie Conway et al.<sup>[52]</sup>, Fujita und Homma<sup>[53]</sup>, Eisenberg et al.<sup>[54]</sup> sowie Butler et al.<sup>[55]</sup> demonstrierten, hat die  $\eta_{sp}/C$ -Kurve (C: Polymerkonzentration) ein Maximum bei einer sehr niedrigen Konzentration ( $C_1$ ) und ein Minimum bei einer viel höheren Konzentration ( $C_2$ ). Das Minimum ist wohlbekannt, während das Maximum in neueren Arbeiten über Polyelektrolytlösungen vollständig ignoriert wurde. Dies scheint in manchen Fällen unvermeidlich zu sein, da seine experimentelle Bestimmung schwierig ist. Für eine Polystyrolsulfonatprobe mit einem Molekulargewicht von etwa  $10^6$  liegt  $C_1$  beispielsweise bei  $2-3 \times 10^{-4}$  g/L<sup>[55]</sup>. Dieser Bereich ist nicht leicht zugänglich. Deshalb ist es notwendig, den „experimentellen“ Wert von  $[\eta]$ , der unter Ignorierung des Maximums bei  $C_1$  erhalten wurde, sorgfältig neu zu bestimmen. Ebenfalls ist es notwendig, den Schluß, daß  $\alpha$  einen Wert nahe 2 annimmt und daß deshalb die Makroionen wie Stäbchen gestreckt seien, noch einmal zu überdenken. Wir nehmen an, daß die linearen Makroionen *wahrscheinlich* unterhalb von  $C_1$  gestreckt sind, nicht aber oberhalb von  $C_1$ . Der wohlbekannte scharfe Abfall des  $\eta_{sp}/C$ -Wertes mit steigender Konzentration im Bereich zwischen  $C_1$  und  $C_2$  kann durch schnelles Schrumpfen der Makroionen verursacht sein. Dies wiederum könnte von einer Wechselwirkung zwischen ionischen Gruppen im gleichen Makroion herrühren, wie sie in höheren ionischen Aggregaten auftreten.

Das zweite Problem besteht darin, daß die Umgebung der Makroionen mit sehr hochkonzentrierten Lösungen einfacher Elektrolyte zu vergleichen ist. Dieser Punkt wird ebenfalls oft vergessen oder vernachlässigt. Beispielsweise beträgt der Abstand zwischen zwei ionisierten Gruppen bei vinylischen Polyelektrolyten, z.B. Polyacrylaten oder Polystyrolsulfonaten, etwa 3 Å, selbst wenn man annimmt, daß die Moleküle gestreckt sind. Dieser Wert ist überraschend klein, wenn man sich daran erinnert, daß der Abstand der Ionen in 10 M 1:1-Elektrolyten etwa 4 Å beträgt. Da 75% der Gegenionen an Makroionen gebunden sind<sup>[56]</sup>, ist die Umgebung der Makroionen sehr grob mit einer 10 M oder noch konzentrierteren Lösung eines einfachen Elektrolyten zu vergleichen. Wie können wir unter solchen Bedingungen erwarten, daß die ionisierbaren Gruppen eines Makroions in einer Weise dissoziiert sind, daß sie sich abstoßen und damit die Streckung bewirken? Es wäre sinnvoll und müßte akzeptiert werden, daß die Dissoziation nicht bis zu einem solchen Ausmaß stattfindet. Ganz im Gegenteil: In der Umgebung der Makroionen sind Assoziationsphänomene von Ionen, wie sie in konzentrierten Lösungen einfacher Elektrolyte auftreten, zu erwarten. Beispielsweise können unter solchen Bedingungen Tripelionen entstehen. Wenn dies zwischen zwei ionisierten Gruppen des gleichen Moleküls und einem Gegenion geschieht, oder wenn ein Tripelion intramolekular erzeugt

wird, wäre die Polymerkette nicht gestreckt, sondern bildete eine Schleife. Zur Schleifenbildung reicht es aus, wenn nur 0.2% aller ionisierbaren Gruppen innerhalb eines Makromoleküls aus 1000 Monomereinheiten an der Tripelionbildung beteiligt sind.

Es ist noch einmal zu betonen, daß Makroionen aber bei sehr niedrigen Konzentrationen (unter  $C_1$ ) nahezu vollständig dissoziiert sein dürften, wobei die Makroionen eine stäbchenartige Gestalt annehmen. Wahrscheinlich entspricht die beobachtete steile positive Steigung der  $\eta_{sp}/C$ -Kurve<sup>[52-55]</sup> unterhalb von  $C_1$  dieser Situation; jedoch ist dies oberhalb von  $C_1$  überhaupt nicht sicher. Ein derartiges Argument von unserer Seite mag als zu spekulativ kritisiert werden. Wenn diese Kritik berechtigt wäre, müßte man aber zugeben, daß die umgekehrte Ansicht – daß keine derartige ionische Assoziation stattfindet und daß die Makroionen bei den relativ hohen Konzentrationen, die für Röntgen- oder Neutronenstreuexperimente erforderlich sind, gestreckt vorliegen –, nicht weniger spekulativ ist als die unsrige. Unter solchen Umständen ist es erstens unbedingt notwendig, weitere genaue Untersuchungen zur Geometrie und Konformation linearer Makroionen bei den in der Röntgen- oder Neutronenstreuung üblichen Konzentrationen (viel höher als  $C_1$  und  $C_2$ ) durchzuführen. Zweitens zögern wir, das sogenannte  $C^*$ -Konzept<sup>[13]</sup> anzuwenden, welches durch die maximale Länge der gestreckten Kette gekennzeichnet ist, und wir zögern auch, die recht künstliche Einteilung der Konzentrationsbereiche nach dem  $C^*$ -Konzept in „verdünnt“ und „halbverdünnt“ vorzunehmen, weil dieses Konzept keinesfalls gesichert ist.

Aufschlußreich in diesem Zusammenhang ist eine neue fluoreszenzmikroskopische Untersuchung von Yanagida et al.<sup>[57]</sup> an DNA. Die dynamische Bewegung des Helixstranges in Lösung wurde mit einem Videosystem fotografiert. Es war klar zu erkennen, daß die Helixstruktur etwa innerhalb 6 s zwischen der Form eines flexiblen Stäbchens, einer kompakten Kugel und eines langgestreckten Ellipsoids fluktuiert. Eine derartige Dynamik überrascht, da man gewöhnt ist, an die Steifheit der Helixstruktur zu glauben. Die Fluoreszenzmikroskopie wurde meist in einer Pufferlösung mit relativ hoher Salzkonzentration ausgeführt. Ähnliches dynamisches Verhalten wurde auch bei viel niedrigerer Salzkonzentration beobachtet<sup>[58]</sup>. Es wäre nun wenig plausibel anzunehmen, daß die viel flexibleren vinylischen Makroionen bei derartigen, für Röntgen- und Neutronenstreuung typischen Konzentrationen weitgehend gestreckt sein sollten.

## 8.2. Zum Korrelationslochkonzept

Es gibt eine Gegeninterpretation<sup>[59]</sup> für das Auftreten eines einzigen breiten Maximums bei der Röntgen-Streuung an Lösungen von Makroionen, das Korrelationslochkonzept. Weil et al. kritisieren in dieser Arbeit die Vorstellungen von Chu et al.<sup>[7]</sup> und von uns<sup>[6]</sup> (siehe Abschnitt 3). Es wurde erklärt, daß die Maxima nicht einer Ordnung in der Partikelverteilung zuzuordnen sind. Die Maxima entstehen vielmehr durch das Korrelationsloch, das von den starken repulsiven Wechselwirkungen zwischen starren Kugeln und ebensolchen elektrostatischen Wechselwirkungen er-

zeugt wird. Diese Kritik kann jedoch folgendermaßen zurückgewiesen werden. Erstens: Wenn das Maximum von dem Loch in der repulsiven Wechselwirkung stammte, müßte es zu kleineren Winkeln hin verschoben werden, das heißt der Abstand der Partikel müßte größer werden, wenn die Ladung zunimmt. Dies steht im Gegensatz zu den experimentellen Fakten (siehe Tabelle 1 und 2). Der Widerspruch ist klarer bei Rinder-Serumalbumin ausgeprägt, dessen Molekülform besser als die der linearen Makroionen definiert ist. Besonders für Rinder-Serumalbumin nimmt  $2D_{\text{exp}}$  von 133 auf 105 Å ab, wenn der pH-Wert von 8.08 auf 12.2 erhöht wird (mit anderen Worten: wenn die Zahl der (negativen) Ladungen von 20 auf 80 erhöht wird). Zweitens: die „correlation hole“-Theorie führt bei den höheren Rinder-Serumalbumin-Konzentrationen, die bei der Röntgen-Kleinwinkelstreuung angewendet wurden, zu negativen Intensitäten. Dies gilt insbesondere dann, wenn der Ladungszahl-Parameter kleiner als 10 ist<sup>[60]</sup>. Experimentell werden jedoch positive Streuintensitäten gefunden. Außerdem ergibt die Theorie kein Intensitätsmaximum beim physikalisch akzeptierbaren Wert für den Radius des Makroions, wenn ein großer Wert für den Ladungszahl-Parameter (oder für die Ladungszahl) angenommen wird. „Groß“ entspricht in diesem Fall ungefähr der Ladungszahl typischer Polyelektrolyte (z.B. Natriumpolystyrolsulfonat, Molekulargewicht 74 000). Auch dies widerspricht den experimentellen Befunden. Drittens: *Weil et al.*<sup>[59]</sup> nahmen nur repulsive Wechselwirkungen zwischen Makroionen an. Diese sollten das Korrelationsloch erzeugen. Dies scheint ein grundlegender Fehler zu sein, denn kondensierte Systeme mit freier Grenzfläche können nicht ohne eine insgesamt attraktive Wechselwirkung physikalisch existieren. Eine derartige Annahme könnte – wenn überhaupt – nur bei extrem niedrigen Konzentrationen zutreffen, wenn die Gegenionen von den Makroionen wegdiffundieren können. Die Diskrepanz zwischen der Theorie und dem oben erwähnten Experiment geht wahrscheinlich auf diesen grundsätzlichen Irrtum zurück. Deshalb und auch wegen der beobachteten Molekulargewichtsabhängigkeit des Streuverhaltens sollte die Korrelationslochtheorie wenigstens bei ionischen Makromolekülen mit größter Vorsicht betrachtet werden.

## 9. Zusammenfassung und Ausblick

Seit *Bernal* und *Fankuchen* eine äquidistante Verteilung von stäbchenförmigen Tabakmosaikviren in sehr konzentrierten Lösungen abgeleitet hatten<sup>[61]</sup>, nahmen mehrere Autoren wie *Oster et al.*<sup>[62]</sup> eine ähnliche Ordnung für biologische und synthetische Makroionen an. Damals waren die Geräte für die Röntgen-Streuung noch nicht so empfindlich, daß verdünnte Lösungen untersucht werden konnten. Neuere technische Entwicklungen ermöglichen dies nun. Ebenfalls scheinen neue Methoden wie Neutronenstreuung oder dynamische Lichtstreuung und verbesserte bekannte Techniken vorzügliche Möglichkeiten zur Analyse der Verteilung von Partikeln in verdünnten Lösungen zu bieten. Beispielsweise führten *Schmitz et al.*<sup>[63]</sup> dynamische Lichtstreumessungen an Poly-L-lysin bei sehr niedriger Polymer- und Salzkonzentration aus. Sie schlossen, daß Regionen von korrelierten Polymerbewegungen

bei genügend hohen „lokalen“ Konzentrationen und Regionen von „isolierten“ Partikeln bei genügend geringen lokalen Konzentrationen vorliegen. Es ist schwierig, den wesentlichen Unterschied zwischen dieser Feststellung und einer Terminologie wie der Zwei-Zustands-Struktur zu finden, die wir etwas früher vorgeschlagen hatten<sup>[1, 6]</sup>. *Schmitz et al.* schreiben den Gegenionen die Abschirmung der direkten repulsiven Wechselwirkung zwischen den Polyionen zu, wobei eine Wechselwirkung zwischen „fluktuierenden Dipolen“ erzeugt wird. Wir meinen, daß diese Wechselwirkung und die gegenseitige Anziehung der Makroionen durch Vermittlung der Gegenionen die gleiche Situation beschreiben, bis auf den Unterschied, daß *Schmitz et al.* den dynamischen Charakter der Gegenionen herausstellen. Neuere Untersuchungen von *Nemoto*, *Kurata et al.* scheinen ebenfalls die Theorie der Zwei-Zustands-Struktur zu stützen<sup>[64]</sup>. Klassische Lichtstreuexperimente an salzfreien, sehr stark verdünnten Polyelektrolytlösungen ergaben eine Streuintensitätsverteilung mit einem einzigen breiten Maximum, das ganz ähnlich aussieht wie die Maxima, die bei viel höheren Konzentrationen durch Röntgen- oder Neutronenstreuung erhalten werden<sup>[65]</sup>. Hieraus schlossen *Drifford* und *Dalbiez*<sup>[65]</sup>, daß ihr Ergebnis mit einer lokalen Ordnung kurzer Reichweite konsistent sei. Wir sind der Ansicht, daß diese Lichtstreudaten auch zum Konzept einer Ordnung der Makroionen mit relativ großer Reichweite passen, wobei die Makroionen bei der betreffenden Konzentration einigermaßen stark gestreckt sein müßten, wenn man die parakristalline Unordnung in Betracht zieht.

Es wird zunehmend klarer, daß ionische Spezies in verdünnten Lösungen unter geeigneten Bedingungen strukturell organisiert sind. Je nach Größe, Gestalt und Gewicht der gelösten Teilchen wird die experimentelle Technik zu ihrer Untersuchung von Fall zu Fall verschieden sein müssen. Auch die Art der Ordnung sowie die Lebensdauer und die Größe der geordneten Struktur werden sich unterscheiden. Weder der statische noch der dynamische Aspekt der Ordnungsphänomene darf ignoriert werden. Die Untersuchung der Trajektorien (Bahnen) der Latexpartikel im geordneten Zustand ist ein bedeutender Fortschritt, wenn auch noch viele genaue Untersuchungen auszuführen sind. An Latexpartikeln wurden viele brauchbare Informationen gewonnen, die nicht direkt durch Röntgen- oder Neutronenstreuung erhalten werden können.

Das Ordnungsphänomen ist für die Physikalische Chemie ionischer Lösungen von großer Bedeutung: adäquate Kenntnisse über die Art der Ordnung wären für ein vollständiges Verständnis von verdünnten ionischen Lösungen unerlässlich. Außerdem sind wir überzeugt, daß solche Phänomene auch die Aktivitäten biologischer Makromoleküle beeinflussen. In diesem Zusammenhang wies beispielsweise *Srere* darauf hin, daß die Aktivität der Enzyme des Citronensäurecyclus von ihren räumlichen Beziehungen in der Mitochondrienmatrix abhängen könnten<sup>[66]</sup>. Aus kinetischen Daten wurde geschlossen, daß sich mit geordneten Enzymsystemen höhere Durchsätze erzielen lassen als mit beliebigen Anordnungen bei gleicher Substratkonzentration. Zur Zeit wird meistens das Verhalten isolierter Enzyme untersucht. Die Kinetik von Enzymen in organisierten Zuständen könnte ein interessantes Forschungsobjekt der Zukunft werden<sup>[67]</sup>.

Der Autor dankt seinen in den Literaturzitaten genannten Mitarbeitern. Ebenfalls dankt er Professor Ikuo Sogami für Diskussionen, Dr. von Korff vom Michigan Molecular Institute für den Hinweis auf Zitat [66] sowie den Professoren J. T. G. Overbeek und Shiro Akabori für Kommentare und für den Hinweis auf die Verwandtschaft zwischen der „intermakroionischen“ Anziehung und den Coazervatphänomenen. Großzügige Unterstützung wurde von folgenden Institutionen gewährt: Ministry of Education, Science and Culture (Grant-in-Aids for Specially Promoted Research), Toray Science Foundation, Mitsubishi Foundation sowie Nissan Science Foundation. Hierfür sei herzlich gedankt.

Eingegangen am 9. November 1984,  
veränderte Fassung am 15. Februar 1985 [A 570]  
Übersetzt von Prof. Dr. Gerhard Platz, Bayreuth

- [1] N. Ise, T. Okubo, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 303.  
 [2] P. Lagarde, A. Fontaine, D. Raoux, A. Sadoc, P. Migliardo, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 3061.  
 [3] A. Sadoc, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6287.  
 [4] N. Ise, T. Okubo, K. Yamamoto, H. Matsuoka, H. Kawai, T. Hashimoto, M. Fujimura, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 541.  
 [5] N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Matsuoka, K. Yamamoto, Y. Ishii, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3294.  
 [6] N. Ise, T. Okubo, K. Yamamoto, H. Kawai, T. Hashimoto, M. Fujimura, Y. Hiragi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7901.  
 [7] A. Patrowski, E. Gulari, B. Chu, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4178.  
 [8] H. Matsuoka, N. Ise, T. Okubo, S. Kunugi, H. Tomiyama, Y. Yoshikawa, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 378.  
 [9] N. Ise, T. Okubo, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [10] Die Neutronenstreuung an Lösungen von Makroionen ergibt ebenfalls ein einziges breites Maximum [11, 12], das *de Gennes* et al. mit einem isotropen Modell interpretieren [13]. Die beobachtete Molekulargewichtsabhängigkeit (siehe Text) zeigt jedoch, daß das isotrope Modell nicht generell gültig ist. Es sollte erwähnt werden, daß *de Gennes* et al. keine Experimente zur Molekulargewichtsabhängigkeit ausführten. Die Aussage, das Streuverhalten sei unabhängig vom Molekulargewicht, ist somit nicht zu begründen.  
 [11] M. Moan, *J. Appl. Crystallogr.* 11 (1978) 519.  
 [12] M. Nierlich, C. E. Williams, F. Boue, J. P. Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolff, M. Rinaudo, P. G. de Gennes, *J. Phys. (Paris)* 40 (1979) 701.  
 [13] P. G. de Gennes, P. Pincus, R. M. Velasco, *J. Phys. (Paris)* 37 (1976) 1461.  
 [14] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands: *The Feynman Lecture on Physics, Vol. 1*, Addison-Wesley, Reading, MA 1963, Kap. 2, S. 2-3.  
 [15] P. J. W. Debye, E. Hückel, *Phys. Z.* 24 (1923) 85.  
 [16] J. Plestil, J. Mikes, K. Dušek, *Acta Polym.* 30 (1979) 29.  
 [17] N. Ise, T. Okubo, M. Sugimura, K. Ito, H. Nolte, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 536.  
 [18] J. W. Vanderhoff, H. J. van den Hul, R. J. M. Tausk, J. T. G. Overbeek in G. Goldfinger (Hrsg.): *Clean Surface*, Marcel Dekker, New York 1970.  
 [19] T. Alfrey, Jr., E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff, G. Oster, *J. Opt. Soc. Am.* 44 (1954) 603.  
 [20] W. Luck, M. Klier, H. Wesslau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 67 (1963) 75.  
 [21] A. Kose, M. Ozaki, K. Takano, Y. Kobayashi, S. Hachisu, *J. Colloid Interface Sci.* 44 (1973) 330.  
 [22] N. Ise, T. Okubo, K. Ito, S. Dosho, I. Sogami, *J. Colloid Interface Sci.* 103 (1985) 291.  
 [23] R. Hosemann, R. Wilke, *Makromol. Chem.* 118 (1968) 230.  
 [24] T. Kato, H. Masuda, A. Takahashi, *Polym. Prepr. Jpn.* 31 (1982) 2249.  
 [25] W. Härtl, H. Versmold, U. Wittig, *Mol. Phys.* 50 (1983) 815.  
 [26] Y. Ishii, H. Matsuoka, N. Ise, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 50.  
 [27] Bei Annahme einer hexagonalen oder flächenzentrierten kubischen Verteilung erhielten wir etwas größere  $D_0$ -Werte. Jedoch ist dieser Unterschied im Vergleich zu den  $D_0$ -Werten gering, so daß er unsere Argumentation nicht beeinträchtigt [17].  
 [28] Bei Latexlösungen hängt  $D_{exp}$  von der vertikalen Höhe der Lösung ab. Jedoch wurden unsere Experimente unter Berücksichtigung früherer Ergebnisse so geplant, daß die Unsicherheit von  $D_{exp}$  kleiner ist als 10% [29].  
 [29] R. S. Crandall, R. Williams, *Science* 198 (1977) 293.  
 [30] N. Ise, T. Okubo, K. Ito, S. Dosho, I. Sogami, *Langmuir* 1 (1985) 176.  
 [31] T. Yoshiyama, I. Sogami, N. Ise, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 2153.  
 [32] M. Sugimura, T. Okubo, N. Ise, S. Yokoyama, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5069.  
 [33] Es wird angenommen, daß der Aktivitätskoeffizient einfacher ionischer Spezies bei unendlicher Verdünnung eins sei. Bei Makroionen bleibt jedoch selbst bei unendlicher Verdünnung noch eine Wechselwirkung zwischen den ionischen Gruppen bestehen, die durch kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind. Deswegen kann der Aktivitätskoeffizient des Makroions bei unendlicher Verdünnung nicht gleich eins gesetzt werden. In Abb. 4 wurde der Einfachheit halber angenommen, daß  $a_{2p}$  bei 0.1 Äquiv./1000 g gleich eins sei. Da wir uns für die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivität interessieren, spielt die Wahl des Standards keine Rolle. In diesem Bezugssystem beträgt  $\ln a_{2p}$  bei 1.2 Äquiv./1000 g etwa  $-8.5 \times 10^5$ , bei 0.1 Äquiv./1000 g dagegen 0. Dieser überraschend scharfe Abfall von  $\ln a_{2p}$  beruht darauf, daß die stöchiometrische Valenz  $z$  der betreffenden Latexpartikel  $3.5 \times 10^5$  beträgt.  $a_z$  ist durch die thermodynamische Beziehung  $a_z^{1+z} = a_{2p}^{1/2} \times a_{2p}$  definiert. Über eine ähnliche drastische Abnahme von  $\ln a_{2p}$  bei Makroionen wurde bereits früher berichtet [34].  
 [34] N. Ise, T. Okubo, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 2407.  
 [35] Die Tendenz, daß die Aktivität der gelösten Partikel mit steigender Konzentration abnimmt, ist nicht auf Makroionen beschränkt. Die Aktivität eines neutralen Polymers nimmt ebenfalls in einem begrenzten Konzentrationsbereich ab, wenn der sogenannte Wechselwirkungsparameter  $\chi$  aus der Flory-Huggins-Theorie groß genug ist (vgl. [36, 37]).  
 [36] H. Tompa: *Polymer Solutions*, Butterworth, London 1956, S. 96, 310.  
 [37] P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY 1953, Kap. 12.  
 [38] N. Ise, T. Okubo, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 1930, 2400; 71 (1967) 1287, 1886, 4588; 72 (1968) 1370.  
 [39] I. Langmuir, *J. Chem. Phys.* 6 (1938) 873.  
 [40] J. T. G. Overbeek in H. R. Kruyt (Hrsg.): *Colloid Science*, Elsevier, Amsterdam 1952, Kap. 6.  
 [41] I. Sogami, *Phys. Lett. A* 96 (1983) 199.  
 [42] I. Sogami, N. Ise, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 6320.  
 [43] R. Williams, R. S. Crandall, P. J. Wojtowicz, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 348.  
 [44] J. T. G. Overbeek, M. J. Voorn, *J. Cell. Comp. Physiol.* 49 Suppl. 1 (1957) 7, zit. Lit.  
 [45] R. H. Fowler, E. A. Guggenheim: *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge 1939, Kap. 9.  
 [46] Die Unterscheidung zwischen  $V$  und  $v'$  wurde bereits von Einstein [47] in einem anderen Zusammenhang herausgestellt.  
 [47] A. Einstein, *Ann. Phys.* 17 (1905) 549.  
 [48] D. Bendedouch, S. H. Chen, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 1653.  
 [49] G. S. Manning, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 4260; 51 (1969) 924.  
 [50] N. Ise, T. Okubo, *Macromolecules* 11 (1978) 439.  
 [51] a) A. Katchalsky, H. Eisenberg, *J. Polym. Sci.* 6 (1951) 145; b) A. Oth, P. Doty, *J. Phys. Chem.* 56 (1952) 43; c) R. M. Fuoss, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1952) 125.  
 [52] B. E. Conway, J. A. V. Butler, *Nature (London)* 172 (1953) 153.  
 [53] H. Fujita, T. Homma, *J. Colloid Sci.* 9 (1954) 591.  
 [54] H. Eisenberg, J. Pouyet, *J. Polym. Sci.* 13 (1954) 85.  
 [55] J. A. V. Butler, A. B. Robins, K. V. Shooter, *Proc. R. Soc. London A* 241 (1957) 299.  
 [56] J. R. Huisenga, P. F. Grieger, F. T. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 2636.  
 [57] M. Yanagida, Y. Hiraoka, I. Katsura, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 47 (1983) 177.  
 [58] M. Yanagida, persönliche Mitteilung.  
 [59] M. Benmouna, G. Weil, H. Benoit, Z. Akcasu, *J. Phys. (Paris)* 43 (1982) 1679.  
 [60] In [59] ist der Debyesche Abschirmungsterm falsch definiert. Selbst wenn man diesen Fehler korrigiert, erhält man für die physikalisch sinnvolle Ladungszahl mit der Korrelationslochtheorie für Rinder-Serumalbumin den Wert 32 bei einer Ladungszahl von 10.  
 [61] J. D. Bernal, I. Fankuchen, *J. Gen. Physiol.* 25 (1941) 111.  
 [62] D. P. Riley, G. Oster, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 107.  
 [63] K. S. Schmitz, M. Lu, J. Gauntt, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 5059; K. S. Schmitz, M. Lu, N. Singh, D. J. Ramsay, *Biopolymers* 23 (1984) 1637.  
 [64] N. Nemoto, H. Matsuda, Y. Tsunashima, M. Kurata, *Macromolecules* 17 (1984) 1731.  
 [65] M. Drifford, J. P. Dalbiez, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5368.  
 [66] P. A. Srere in M. A. Mehlman, R. W. Hanson (Hrsg.): *Energy Metabolism and the Regulation of Metabolic Processes in Mitochondria*, Academic Press, New York 1972.  
 [67] Kürzlich diskutierte Schellman die Kräfte, die das DNA-Gitter stabilisieren [68], und wies darauf hin, daß die elektrostatische Wechselwirkung einer der Hauptfaktoren ist. Er stellte fest: „The repulsion of one molecule by another has been overemphasized in discussions of condensed phases containing DNA. An analogy with ionic crystals is not unreasonable. This [repulsive energy] is more than compensated for by the attractive interactions of  $\text{Cl}^-$  lattice with the  $\text{Na}^+$  lattice. The key point is that ions of opposite charge are nearer to one another than ions of the same charge.“ Die dadurch beschriebene Situation stimmt grundsätzlich mit der in diesem Beitrag diskutierten überein.  
 [68] J. A. Schellman, *J. Mol. Biol.* 175 (1984) 313.