

denkbarer Weg zur Herstellung von Gelsystemen dieser Art geht von „lebenden“ Polystyrol- (PST) oder Poly- α -methylstyrolmolekülen (PMST) mit möglichst enger Molekulargewichtsverteilung aus. Zu ihrer Vernetzung über die Kettenenden bietet sich der direkte Abbruch mit reaktiven tri- oder multifunktionellen Halogenverbindungen an (z.B. SiCl_4). Dieses Einstufenverfahren kann auch in zwei Schritten durchgeführt werden. Hierzu muß man aus „lebenden“ Polymeren zunächst Makromoleküle mit je zwei di- oder multifunktionellen Endgruppen synthetisieren, die im zweiten Schritt miteinander vernetzen. In beiden Fällen wird die Maschenweite der entstehenden Gele durch das Molekulargewicht der eingesetzten „lebenden“ Polymermoleküle bestimmt.

Beim direkten Abbruch von „lebendem“ PST und PMST mit äquimolaren Mengen SiCl_4 bei -60°C tritt überraschenderweise keine merkliche Vernetzung, sondern nur eine lineare Wachstumsreaktion ein. Demnach werden die eingebauten Cl-Si-Cl -Gruppen durch die benachbarten Makromolekülreste so stark sterisch gehindert, daß sie mit weiteren natriumorganischen Endgruppen nicht reagieren können. Erst wenn man die Reaktionstemperatur auf $+20^\circ\text{C}$ steigert, vernetzt „lebendes“ PST zu etwa 50 %. Eine analoge Umsetzung von „lebendem“ PMST gelingt infolge der niedrigen Ceiling-Temperatur dieses Systems nicht. Andererseits sind gerade aufgrund dieser niedrigen Ceiling-Temperatur PMST-Moleküle mit möglichst enger Molekulargewichtsverteilung präparativ sehr viel einfacher zugänglich als entsprechende PST-Moleküle.

Auf der Suche nach Vernetzungsreaktionen, die mit PMST-Molekülen auch bei tiefen Temperaturen ablaufen, setzten wir zunächst „lebendes“ PMST mit einem Überschuß *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan um. Gibt man zu einer Lösung der so erhaltenen PMST-Moleküle mit je zwei $-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Endgruppen in Tetrahydrofuran bei -70°C Naphthalin-natrium, dann erfolgt annähernd quantitative Vernetzung über die *p*-Vinylphenyl-Si-Endgruppen. Diese zweistufige Vernetzung läßt sich auf ein präparativ einfacheres Einstufenverfahren übertragen. Hierzu bricht man „lebendes“ PMST mit einem geringen Überschuß an *p*-Vinylphenyldimethylchlorsilan ab, wobei direkt vernetzte Gele entstehen.

[*] Doz. Dr. G. Greber und Dipl.-Chem. P. Haußmann
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Die Trennleistung bei der Gelchromatographie

Von W. Heitz[*]

Die Trennleistung beschreibt die Verbreiterung einer chromatographischen Zone beim Durchwandern der Säule. Um den Einfluß experimenteller Faktoren auf die Trennleistung zu untersuchen, wurden Polystyrolgele und Polyvinylacetatgele mit Vernetzergehalten zwischen 1 und 30 Mol-% durch Perlpolymerisation hergestellt. Für die Versuche wurden scharfe Perlgrößenfraktionen mit mittleren Partikeldurchmessern von 0,015–1 mm benutzt. Als Testsubstanzen dienten methylsubstituierte *p*-Oligophenylene.

Unter Verwendung reduzierter Größen (reduzierte Bodenhöhe $h = H/d_p$, reduzierte Geschwindigkeit $v = v_d/D$; H = theoretische Bodenhöhe, d_p = Partikeldurchmesser des Gels, v = lineare Elutionsgeschwindigkeit der mobilen Phase, D = Diffusionskoeffizient der gelösten Substanz) läßt sich die experimentell bestimmte Trennleistung nach Giddings darstellen:

$$h = b/v + c_s v + \sum_i \frac{1}{1/a_i + 1/c_{mi} v}$$

Der b -Term wird durch die Diffusionsverbreiterung der Zone verursacht; sein Einfluß wird mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit kleiner. Bei den üblichen gelchromatographischen Trennungen ist dieser Term zu vernachlässigen.

Der c_s -Term wird durch den Gleichgewichtsmangel in der stationären Phase bedingt. Bestimmend für den Stofftrans-

port in der stationären Phase ist der Permeationskoeffizient. c_s ist deshalb eine substanzabhängige Größe, wenn sich der Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase und der Permeationskoeffizient im Gel merklich unterscheiden. In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen läßt sich die reduzierte Trennleistung bei schwach vernetzten und bei makroporösen Gelen für die hier untersuchten Verbindungen durch einen einzigen Kurvenzug beschreiben ($c_s = 0,1$). Diese Kurve ist unabhängig von der Partikelgröße des Gels. Bei Gelen, deren Porengröße durch den Vernetzergehalt bestimmt wird, finden wir eine mit wachsender Vernetzungsdichte zunehmende Substanzabhängigkeit. Diese substanzabhängigen Kurven sind ebenfalls unabhängig von der Partikelgröße des Gels. Für Substanzen, die nicht in das Gel eindringen können, finden wir experimentell $c_s = 0$, d.h. h ist unabhängig von v .

Der Summenterm beschreibt die Regelmäßigkeit der Packung (a_i) und die Nichtgleichgewichtszustände in der mobilen Phase (c_{mi}). Jede Unregelmäßigkeit der Packung erzeugt einen Gleichgewichtsmangel. Wegen der Koppelung beider Größen liefert der Summenterm einen Beitrag, der für kleine reduzierte Geschwindigkeiten verschwindet und für größere Geschwindigkeit in einen konstanten Betrag der Größe a übergeht. Dieses Verhalten wird experimentell bestätigt. Die Art der Packung hat einen großen Einfluß auf die Größe des Summenterms.

Bei extrem großen Strömungsgeschwindigkeiten ist das Elutionsvolumen nicht konstant und wird mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit kleiner, bis es schließlich gleich dem Außenvolumen v_0 ist. In diesem Falle ist der Austauschprozeß kinetisch kontrolliert, und die Kurven sind stark unsymmetrisch.

[*] Dr. W. Heitz
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

Über die Bildung von geordneten Strukturen aus Polysaccharidlösungen

Von H. Bittiger, E. Husemann (Vortr.) und
B. Pfannemüller[*]

Um dem Verständnis der Bildung von geordneten Strukturen in pflanzlichen und tierischen Organismen näherzukommen, wurde der Einfluß der Bedingungen bei der Kristallisation von Makromolekülen aus verdünnter Lösung auf die Art der molekularen und übermolekularen Strukturen untersucht.

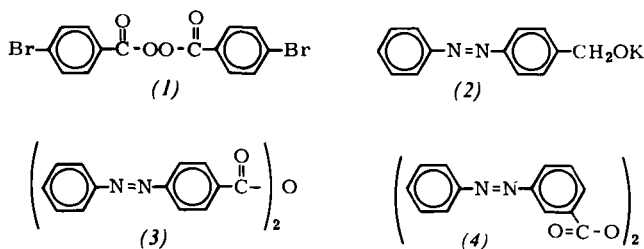
Am Beispiel von Cellulose- und Amylosederivaten wird gezeigt, daß durch Änderung der Konzentration die gefalteten Einzelmoleküle in gestreckte Fibrillen übergehen können und daß je nach Lösungsmittel globuläre Teilchen, gefaltete Einzelmoleküle und Einkristalle entstehen können. Am Beispiel von Amyloselösungen wird der Einfluß der Komplexbildner demonstriert. Mit Alkoholen bilden sich Einkristalle verschiedener Morphologie, mit Jod dagegen Fibrillen, deren Länge proportional dem Polymerisationsgrad ansteigt, während der Durchmesser konstant bleibt. Die Struktur dieser Amylose-Jodfibrillen wird im Zusammenhang mit derjenigen der natürlichen Cellulosefibrillen diskutiert.

[*] Dr. H. Bittiger, Prof. Dr. E. Husemann und
Dr. B. Pfannemüller
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

Herstellung und Anwendung colorimetrisch bestimmbarer Derivate des Azoisobutyrodinitrils

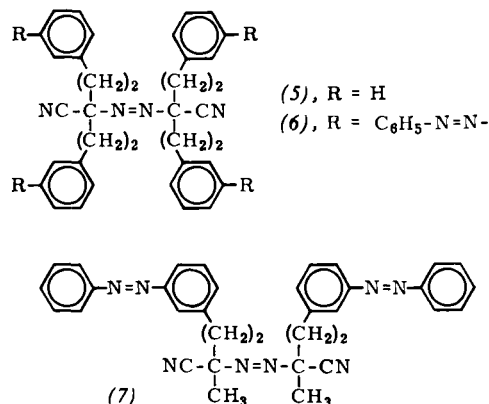
Von H. Kämmerer (Vortr.) und G. Sextro[*]

Die Analyse der Endgruppen makromolekularer Stoffe ist von großer Bedeutung, wenn man die Entstehung oder die Struktur makromolekularer Produkte ermitteln will. So wurde mit Bis(*p*-brom-benzoyl)peroxid (I) bei der Radikal-



kettenpolymerisation der covalente Einbau der Starterbruchstücke in die Makromoleküle elementaranalytisch bewiesen^[1]. Eine Übertragungsreaktion mit Wasserspuren bei der anionischen Polymerisation von Äthylenoxid mit Kalium-4-benzolazo-benzylalkoholat (2) konnte durch nachträgliches Umsetzen der Polyäthylenoxide mit dem Anhydrid der 4-Benzolazo-benzoesäure (3) quantitativ nachgewiesen werden^[2]. Polymerisiert man Styrol mit Bis(3-benzolazo-benzoyl)peroxid (4) oder dem 4-Isomeren von (4), so erhält man colorimetrisch quantitativ bestimmbare Endgruppen im Polymeren. Dadurch wurde das Zahlenmittel des Molekulargewichts oder der Grad einer durch eine Pfropfreaktion bewirkten Verzweigung ermittelt^[3]. Das Peroxid (4) hat den Nachteil, daß es beim thermischen Zerfall neben Sauerstoff auch Kohlenstoffradikale bildet.

Um zur Diskussion beizutragen, ob man mit azobenzolgruppenhaltigen Startern Monomere polymerisieren kann, ohne daß störende Nebenreaktionen^[4] auftreten, wurden die Starter (5)–(7) aufgebaut, die Derivate des α, α' -Azisobutyrodinitrils sind. Es ist zu erwarten, daß sie nach 1. Ordnung zerfallen, wobei der Zerfall nicht induziert wird und wenig vom Lösungsmittel abhängt.



Methacrylsäuremethylester wurde bei 50 °C mit (5) und (7) und Styrol bei 70 °C mit (6) und (7) in Substanz polymerisiert. Es läßt sich nachweisen, daß Starterbruchstücke in den Polymeren covalent gebunden sind. Die quantitative Auswertung ist noch nicht abgeschlossen.

[*] Prof. Dr. H. Kämmerer und G. Sextro
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

[1] H. Kämmerer, Dissertation, Universität Freiburg/Br., 1941; W. Kern, u. H. Kämmerer, J. prakt. Chem. 161, 81 (1942); C. C. Price, R. W. Kell u. E. Krebs, J. Amer. chem. Soc. 64, 1103 (1942).

[2] H. Kämmerer u. P. N. Grover, Makromolekulare Chem. 99, 49 (1966).

[3] H. Kämmerer, L. Schmieder u. K.-G. Steinfert, Makromolekulare Chem. 72, 86 (1964); H. Kämmerer u. F. Rocaboy, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 256, 4440 (1963).

[4] O. F. Olaj, J. W. Breitenbach u. J. Hofreiter, Makromolekulare Chem. 91, 264 (1966).

Submikroskopische Keimkristalle bei der Lösungskristallisation des Polyäthylens

Von D. J. Blundell und A. Keller (Vortr.)^[*]

In einer früheren Arbeit über Polyäthylen-Einkristalle wurde gezeigt^[1], daß oberhalb des Aufklärungspunktes von Einkristallsuspensionen – beurteilt nach der optischen Klärung und dilatometrisch gemessen – submikroskopische Einheiten erhalten werden können. Obwohl diese Einheiten nur einen äußerst kleinen Anteil der ursprünglichen Kristalle bilden, dienen sie beim Abkühlen als Keime für neue Kristalle und haben dadurch einen beträchtlichen Einfluß auf den Kristallisationsverlauf. In der vorliegenden Arbeit wurden die Faktoren, die diese Keime beeinflussen, und die Struktur der Keime untersucht.

Die Anzahl der Keime, die aus der Zahl der aus ihnen entstandenen einheitlichen Kristalle abgeschätzt werden konnte, hängt von folgenden Variablen ab: der höchsten Temperatur, auf die die Suspension aufgeheizt wurde (T_s), der Aufheizgeschwindigkeit, der Morphologie der Ausgangssuspension und der Molekulargewichtsverteilung. Die Keimzahl wurde nicht beeinflusst von der Zeit, während derer die Suspension auf T_s gehalten wurde, von der Konzentration der Ausgangssuspension und nur in ganz geringem Maße durch die späteren Kristallisationsbedingungen.

Die Keime, die elektronenmikroskopisch mit den kleinen Verdickungen im Zentrum der von ihnen induzierten Kristalle identifiziert werden konnten, wurden weiterhin durch Lichtstreuung in Lösungen nachgewiesen, die oberhalb der Aufklärungstemperatur der Ausgangssuspensionen gehalten worden waren. Diese Untersuchungen führten zu dem Schluß, daß die Keime aus einem hochmolekularen Anteil des Gesamtpolymeren entstehen (Molekulargewicht $\approx 10^7$), der sich während des Aufheizens so umgefaltet hat, daß er bei T_s stabil ist.

Eine Korrelation von Abmessungen und Zahl der Keime mit der Molekulargewichtsverteilung des Ausgangsmaterials deutet darauf hin, daß jeder Keim aus einem einzigen Molekül entsteht. Weiterhin deutet die Temperaturabhängigkeit des Streuvermögens – zwischen T_s und dem Aufklärungspunkt – darauf hin, daß solch ein monomolekularer Keimkristall sich mit seiner eigenen amorphen Umgebung im Gleichgewicht befindet. Dagegen bereitet die Deutung der Winkelabhängigkeit der Streuung Schwierigkeiten. Am einfachsten wird sie durch eine mehrteilige Keimstruktur erklärt, die gleichzeitig auch neuartige Zwillingsbildungen in den Kristallen, die sich aus den Keimen bilden, erläutert.

[*] Dr. D. J. Blundell und Dr. A. Keller
H. H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol
Bristol (England), Tyndall Avenue

[1] D. J. Blundell, A. Keller u. A. J. Kovacs, J. Polymer Sci. B 4, 481 (1966).

Über die Struktur des photosynthetischen Apparates

Von W. Kreutz^[*]

Die photosynthetischen Primärprozesse laufen innerhalb der grünen Pflanzenzellen an einer räumlich definierten Struktur ab, dem Lamellensystem der Chloroplasten. Die Lamellen dieses Systems haben eine spezielle Unterschicht- und Flächenstruktur. Je zwei der Lamellen sind außerdem zu einer morphologischen und funktionellen Einheit, dem Thylakoid, vereint.

Die Schichtstruktur der Lamellen wurde röntgenographisch aus der Elektronendichteverteilung längs der Lamellenachse (Flächennormalen) ermittelt. Danach ist jede Lamelle aus drei Unterschichten a, b, c aufgebaut. Im Thylakoid sind jeweils zwei Lamellen so kombiniert, daß eine Schichtung der Art abc cba entsteht (a ist eine Proteinschicht (36–38 Å), b eine Porphyrinringschicht (11–13 Å) und c eine Lipidschicht (21–23 Å)). Zwischen den beiden Schichten c befindet