

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 mehrfunktionellen Halogenverbindungen an (z.B. SiCl₄). Dieses Einstufenverfahren kann auch in zwei Schritten durchgeführt werden. Hierzu muß man aus „lebenden“ Polymeren zunächst Makromoleküle mit je zwei di- oder mehrfunktionellen 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 SiCl₄ 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 °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 *p*-CH₂=CH-C₆H₄-Si(CH₃)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 Unterschluß 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 Polyvinylacetat-gele 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 $v = vdp/D$; 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 Vernetzgehalt 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 (/) bei der Radikal-