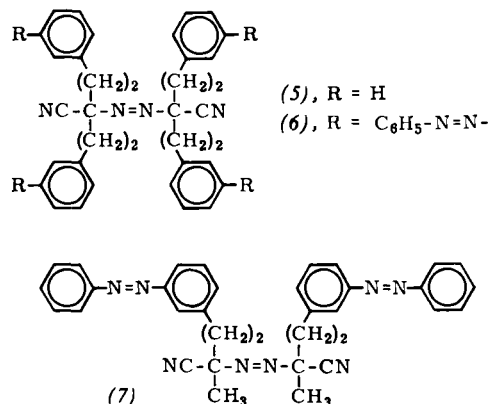


kettenpolymerisation der covalente Einbau der Starterbruchstücke in die Makromoleküle elementaranalytisch bewiesen^[1]. Eine Übertragungsreaktion mit Wasserspuren bei der anionischen Polymerisation von Äthylenoxid mit Kalium-4-benzolazo-benzylalkoholat (2) konnte durch nachträgliches Umsetzen der Polyäthylenoxide 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' -Azoisobutyrodinitrils 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

sich eine 10–20 Å dicke Wasserschicht. Die Thylakoide sind periodisch gestapelt. In der lebenden Zelle beträgt die Periode ca. 250 Å, im getrockneten Zustand liegen die Thylakoide auf Kontakt. Ihre Periode ist dann auf 160–170 Å geschrumpft.

Die Flächenstruktur wird in erster Linie durch die Proteinschichtstruktur festgelegt. Innerhalb der Proteinschicht sind im wesentlichen zwei Proteintypen zu unterscheiden, das Strukturprotein und die Enzymproteine. Das Strukturprotein ($41,4 \times 41,4$ Å²) bildet in vivo und in vitro zweidimensionale Mikrokristalle aus nur 16 Gitterzellen in quadratischer Anordnung. Diese Mikrokristalle (Dimension $165,6 \times 165,6$ Å²) aggregieren ihrerseits wieder zweidimensional. So entsteht das Grundgerüst der Proteinschicht. Experimentelle Ergebnisse weisen außerdem darauf hin, daß die enzymatischen Proteine der Primärprozesse definiert in diese Überstruktur eingebaut sind.

Aufgrund der gefundenen Schicht- und Flächenstruktur kann mit Hilfe der spektroskopischen Daten des Chlorophylls in vivo und unter Anwendung der Exciton-Theorie gezeigt werden, daß die Porphyrinringe des Chlorophylls in Schicht b einen Neigungswinkel von 55° gegen die Ebene bilden müssen. Darüber hinaus kann eine Deutung der Absorptionsmaxima und ein Schema der zweidimensionalen Verteilung der Porphyrinringe gegeben werden.

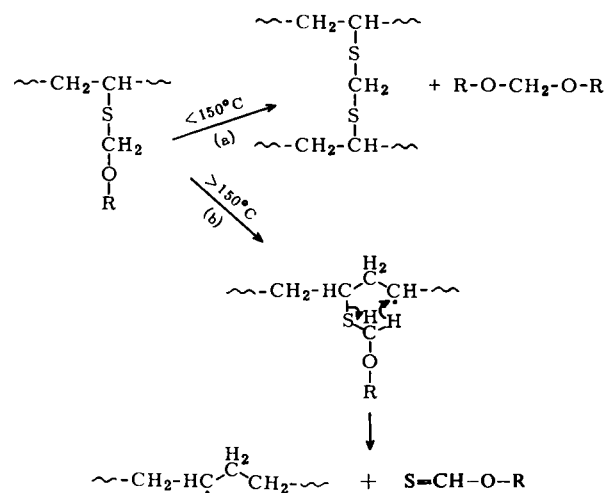
[*] Dr. W. Kreutz
Max-Volmer-Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Universität
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

Synthese und Depolymerisation von Poly-S-vinyl-monothioacetale

Von K. D. Gollmer, R. Kroker (Vortr.), H. Ringsdorf und U. Zahorszky[*]

S-Vinylmonothioacetale ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$) wurden durch Dehydratisierung aus β -Hydroxyäthylverbindungen dargestellt. Das radikalische und kationische Polymerisationsverhalten der Monomeren wurde untersucht. Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten, die stark von den Substituenten (R) abhängen, werden mit spektroskopisch ermittelten Strukturparametern (UV, IR, NMR) in Beziehung gesetzt. Der Substituenteneinfluß auf das Polymerisationsverhalten der Vinylmonothioacetale läßt sich auf induktive und sterische Effekte zurückführen und mit den Taft'schen Parametern korrelieren.

Die Abbaureaktionen der Poly-S-vinylmonothioacetale und ihrer Monomeren wurden massenspektrometrisch untersucht. Bis 150°C tritt fast ausschließlich eine Transacetalisierung der Polymeren ein (Weg (a)), oberhalb 150°C werden Thioester und Kohlenwasserstoffbruchstücke über Radikale gebildet (Weg (b)).



Die Vorstellungen über den Abbau konnten an deuterierten Modellverbindungen bestätigt werden.

[*] Dr. K. D. Gollmer, Dr. R. Kroker, Doz. Dr. H. Ringsdorf und Dr. U. Zahorszky
Institut für Polymere und Organisch-chemisches Institut
der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 15

Die chemische Heterogenität von Copolymerisaten — Experimentelle Untersuchungen zur Verträglichkeit

Von F. Kollinsky und G. Markert (Vortr.)[*]

Zwei chemisch einheitliche Methylmethacrylat/Butylacrylat-Copolymerisate bilden in Substanz nur dann optisch homogene, d.h. klare Gemische, wenn der Unterschied im Methylmethacrylat-Anteil 10–20 Mol-% nicht übersteigt.

Wie Torsionsschwingungsversuche zeigen, liegt die Grenze der mechanischen Homogenität bei der gleichen Differenz im Methylmethacrylat-Anteil. Bei inhomogenen Systemen entspricht die Lage der Dämpfungsmaxima den Zusammensetzungen der beiden Komponenten.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen lassen zum Teil auch in optisch oder mechanisch homogenen Systemen Strukturen noch in der Größenordnung von 30 Å erkennen. In der Nähe der Trübungsgrenze steigt die Phasengröße sprunghaft an. Bei Mischungen aus drei Komponenten übt die zwischen den beiden anderen liegende Zusammensetzung keine Verträglichkeitsvermittlung aus.

In Copolymerisaten mit breiter, lückenloser chemischer Verteilung bilden sich Mikrophasen aus jeweils miteinander verträglichen Makromolekülen. Optische und mechanische Homogenität oder Inhomogenität ist dann eine Frage der Größe der einzelnen Mikrophasen. Unterdrückung bzw. Begünstigung der Übertragungsreaktion am Polymeren hat eine Vergrößerung bzw. Verfeinerung der Mikrophasen zur Folge. In Übereinstimmung damit wirken Pfropfcopolymerisate homogenisierend.

Orientierende Versuche an Copolymerisaten aus anderen Monomeren lassen darauf schließen, daß diese Feststellungen allgemeine Gültigkeit besitzen.

[*] Dr. F. Kollinsky und Dr. G. Markert
Röhm & Haas GmbH., Chemische Fabrik
61 Darmstadt, Mainzer Straße 42

Die Kinetik der radikalischen Polymerisation von Styrol und o-Halogenstyrolen bei kleinen Starterkonzentrationen

Von O. F. Olaj[*]

Die Kinetik der radikalischen Polymerisation des Styrols und einiger Halogenstyrole bei kleinen Starterkonzentrationen wurde vor allem im Hinblick darauf untersucht, ob die Geschwindigkeiten des Starts infolge spontaner thermischer Radikalbildung im Monomeren und infolge Zerfalls des zugefügten Starters Additivität zeigen. Dabei stellte sich sowohl auf Grund der Analyse der Polymerisationsgeschwindigkeiten als auch der Polymerisationsgrade heraus, daß bei allen untersuchten Monomeren, insbesondere aber bei o-Brom- und o-Chlorstyrol, Abweichungen von der Additivität vorliegen. Diese äußern sich einerseits im Sinne einer Unterdrückung des vom spontanen Start herrührenden Beitrags bei höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten, andererseits in vielen Fällen in einem Maximum des Polymerisationsgrades bei endlichen Starterkonzentrationen.

Diese Effekte sind im allgemeinen um so stärker ausgeprägt, je niedriger die Polymerisationstemperatur ist. Die Ergebnisse lassen sich auf der Grundlage einer Übertragungsreaktion der Radikalketten mit dem zur spontanen Radikal-