

# Kinkblock- und Gaucheblockstrukturen bimolekularer Filme

Von Gerhard Lagaly<sup>[\*]</sup>

Schichtsilicate und bestimmte Schichtkristalle können organische Verbindungen aufnehmen, z. B. langketige Alkanole und Alkylammonium-Ionen. Dabei entstehen bimolekulare, geordnete Filme. An diesem System lassen sich neue Vorstellungen über die Struktur mono- und bimolekularer Filme gewinnen: Die Filme bilden reversibel Kinkblock- und Gaucheblockstrukturen. Aus dem Verhalten des Modellsystems können Folgerungen über die Struktur der Lipidschichten in Membranen gezogen werden.

## 1. Einleitung

Die Funktion biologischer Membranen<sup>[1, 2]</sup> ist an bimolekulare Lipidschichten gebunden, die in Wechselwirkung mit Proteinen stehen. Die Modelle von *Robertson* und insbesondere das Modell von *Kreutz* („Basisstruktur der Biomembran“) geben eine Vorstellung von der Assoziation zwischen Lipid- und Proteinschichten<sup>[2–4]</sup> (Abb. 1).

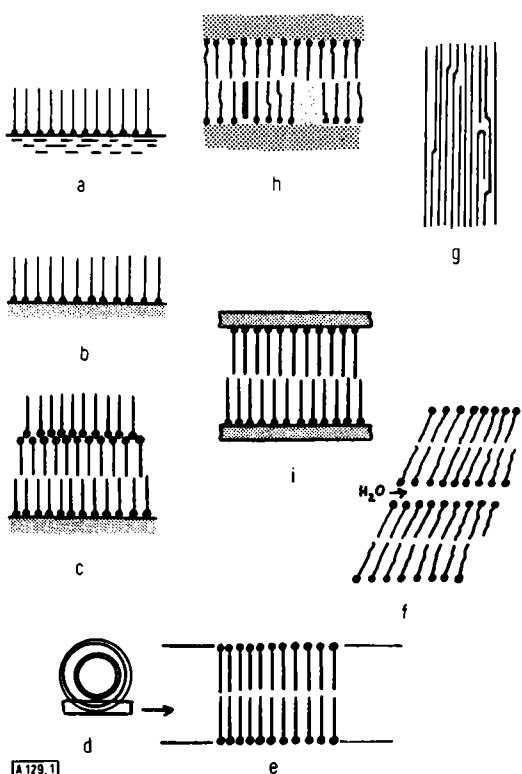


Abb. 1. Systeme mit mono- und bimolekularen Filmen amphiphiler Moleküle. a) Oberflächenfilme auf Wasser oder an Wasser/Öl-Grenzflächen [91]; b) monomolekulare Adsorptionsschichten auf Festkörperoberflächen; c) Aufbaufilme [92, 93]; d) Liposome [15]; e) Schwarze Filme [15, 91, 94]; f) laminaire Strukturen von Seifen, Lipiden etc. in Wasser [9, 11, 16, 86, 95–97]; g) Polymere; h) biologische Protein-Lipid-Protein-Membran; i) bimolekularer Film im Schichtkristall.

Die Lipidschicht kann als bimolekularer Lamellenverband langer Alkylketten betrachtet werden, die eine Stütz- und

Trägerfunktion für die Proteine ausüben. Darin erschöpft sich ihre Funktion aber keineswegs. Die in vielen Membranen zwar ähnliche, aber nicht gleiche chemische Zusammensetzung der Lipidbereiche<sup>[5, 6]</sup> und die Bedeutung, die Bestandteile der Lipidschichten wie Cholesterin, Ganglioside, Glykolipide und vor allem ungesättigte Verbindungen<sup>[7, 8]</sup> für die Funktionsfähigkeit der Membran haben, lassen die Lipidbereiche als aktive Struktureinheiten der Membran erkennen.

Um die Funktion der Lipidschichten zu verstehen, werden seit 50 Jahren Systeme mit vereinfachter chemischer Zusammensetzung untersucht, die mono- oder bimolekulare Filme enthalten (Abb. 1). Die Filme können mehrere diskrete Phasen bilden; die Phasenumwandlungen lassen sich je nach System thermisch<sup>[9–13]</sup>, durch Änderung von Elektrolytkonzentrationen<sup>[2, 14, 16–20]</sup> oder durch Wechselwirkung mit Makromolekülen<sup>[2, 21–23]</sup> auslösen.

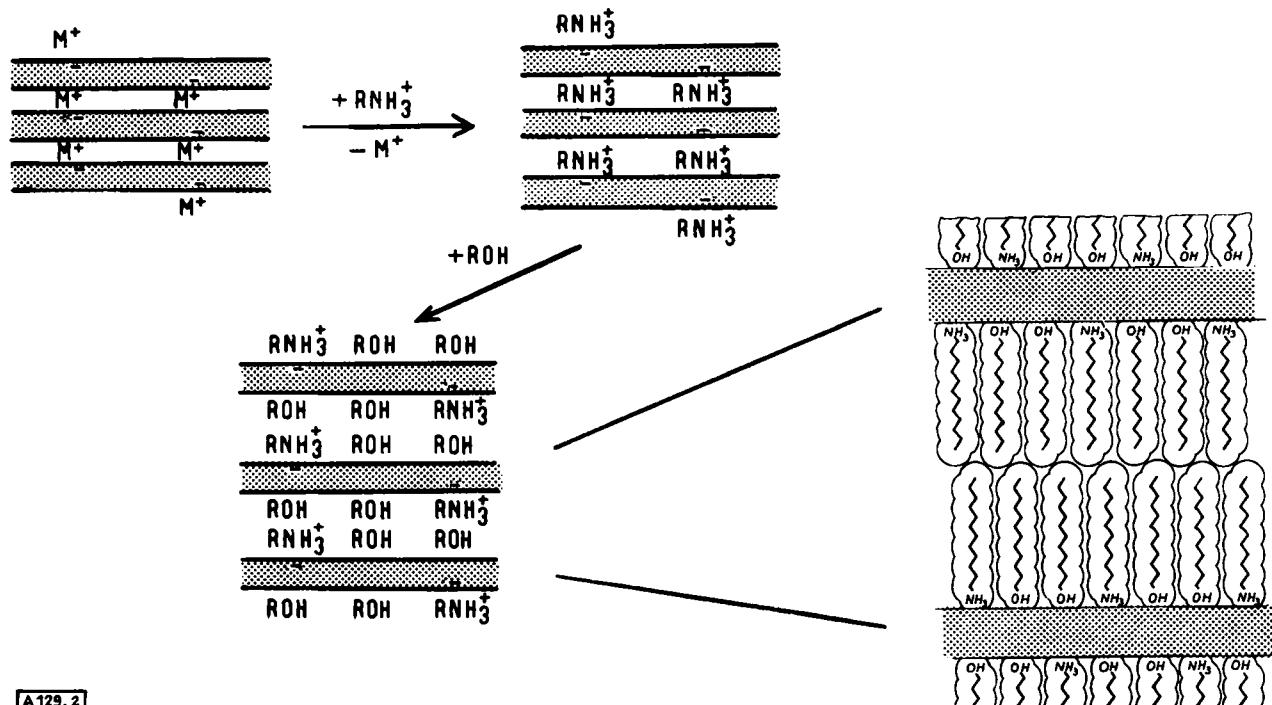
Trotz intensiver Untersuchungen konnten bisher nur wenige detaillierte Aussagen über die Struktur der Alkylkettenverbände innerhalb der Phasen gewonnen werden. Meistens wird eine Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung von einem kristallinen in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand durch eine Art „Kettenschmelze“<sup>[18, 24–29]</sup> diskutiert. Diese Vorstellung wird der Vielfalt der Phasenumwandlungen im Bereich der Alkylkettenlamellen wenig gerecht. Welche anderen Möglichkeiten aber haben Alkylketten in einem mono- oder bimolekularen Film, verschiedene Phasen zu bilden? Lassen sich einfache Strukturtypen finden, die möglichst auf einem gemeinsamen Prinzip beruhen?

Hier hilft uns ein System weiter, das im Bereich der Festkörperchemie entwickelt und auf das neuere Ergebnisse aus der Physik der hochpolymeren Verbindungen übertragen wurden: Bimolekulare Filme werden zwischen Festkörpergrenzflächen in Schichtkristallen erzeugt und röntgenographisch untersucht.

## 2. Herstellung bimolekularer Filme im Schichtkristall

Im Modellsystem werden zwischen relativ starren anorganischen Schichten bimolekulare Filme aufgebaut (Abb. 2). Als anorganische Schichtverbindungen können viele – recht verschiedenartige – Verbindungen benutzt werden: glimmerartige Schichtsilicate<sup>[30, 31]</sup>, Natriumsilicate<sup>[32]</sup>, Niobate<sup>[33]</sup>, Urante<sup>[34, 35]</sup>, Vanadate<sup>[36, 44]</sup>, Titanate<sup>[37, 44]</sup>, Zirconiumphosphate<sup>[38]</sup>, Graphitsäuren<sup>[39]</sup>, kristalline Kieselsäuren<sup>[40]</sup>, Vanadiumoxidhydrate<sup>[44]</sup>, Calciumphosphorsäureester<sup>[41]</sup>, Titan-disulfid<sup>[42]</sup>.

[\*] Prof. Dr. G. Lagaly  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40/60, 2300 Kiel



A129.2

Abb. 2. Bimolekulare Filme im anorganischen Schichtkristall durch Austausch der Kationen gegen Alkylammonium-Ionen und Einlagerung von Alkanol-Molekülen ( $R = C_nH_{2n+1}$ ).  $M^+$  = Metall-Ion.

Besonders eingehend wurden die bimolekularen Filme zwischen den Schichten der glimmerartigen Schichtsilicate untersucht.

Ausgangsmaterialien sind Schichtsilicate wie Vermiculit, Beidellit, Saponit, Nontronit, Hectorit und die besonders häufig vorkommenden Montmorillonite („Bentonite“) werden technisch als Tonminerale in großem Umfang eingesetzt. Diese Minerale sind wie Glimmer aufgebaut und bestehen aus übereinander liegenden Silicatschichten (Abb. 3)<sup>[45, 46]</sup>. Die Schichten sind negativ geladen, weil in der Tetraederschicht  $Si^{4+}$ -Ionen durch dreiwertige Ionen (vor allem  $Al^{3+}$ -Ionen) und in der Oktaederschicht  $Al^{3+}$  durch zweiwertige Ionen (vor allem  $Mg^{2+}$ , auch  $Fe^{2+}$ ) sowie  $Mg^{2+}$ -Ionen durch  $Li^{+}$ -Ionen (Hectorit) diadoch ersetzt sind. Kationenfehlstellen in der Oktaederschicht, gegebenenfalls auch  $H^+$ -Fehlstellen ( $V_{H^+}$ ) bei  $OH^-$ -Ionen ( $OH^-$  durch  $O^{2-} + V_{H^+}$  ersetzt) tragen ebenfalls zur negativen Ladung bei. Bei den Glimmern liegt die Ladungsdichte bei  $\xi = 1.0$  Ladungen/(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>-Einheit; Vermiculite haben  $\xi = 0.6-0.8$ ; Beidellit  $\xi = 0.4-0.5$  und Montmorillonite  $\xi = 0.2-0.4$ <sup>[31, 47]</sup>. Zur Kompensation der negativen Ladungen der Schicht sind zwischen den Schichten Kationen ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  oder Alkalimetall-Ionen) gebunden, die gegen andere Kationen ausgetauscht werden können.

Zum Aufbau der Filme zwischen den Schichten der glimmerartigen Schichtsilicate müssen langkettige Verbindungen eingeführt werden. Es hat sich gezeigt, daß besonders einheitliche Filme mit gut reproduzierbaren Eigenschaften entstehen, wenn man primäre langkettige  $n$ -Alkanole verwendet (Abb. 2). Damit die Zwischenschicht-Kationen nicht als Punktdefekte die Struktur des Films beeinflussen<sup>[43]</sup>, ist es zweckmäßig, die Kationen gegen primäre langkettige  $n$ -Alkylammonium-Ionen auszutauschen, die dann gemeinsam mit den Alkanol-Molekülen den bimolekularen Film aufbauen. Experimentell tauscht man dabei zunächst die anorganischen Zwischenschicht-Kationen gegen die Alkylammonium-Ionen in wässriger Lösung aus<sup>[30, 31, 47]</sup>. Die Alkylammonium-Derivate werden mit dem flüssigen Alkanol umgesetzt, der innerhalb weniger Minuten zwischen die Schichten aufgenommen wird<sup>[30, 31, 48]</sup>.

Bei Filmen aus gleich langen oder ungefähr gleich langen Alkylketten (Unterschied maximal 6 C-Atome) werden pro Formeleinheit (Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub> zwei polare langkettige Verbindungen, d.h. zwei Alkylketten gebunden<sup>[31]</sup>, deren polare Endgruppen in den aus Tetraederkanten gebildeten pseudohexagonalen Löchern fixiert werden (Abb. 3, rechts). Geringe Abweichungen können auftreten<sup>[48]</sup>.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung der Filme bei den am häufigsten verwendeten Schichtsilikaten.

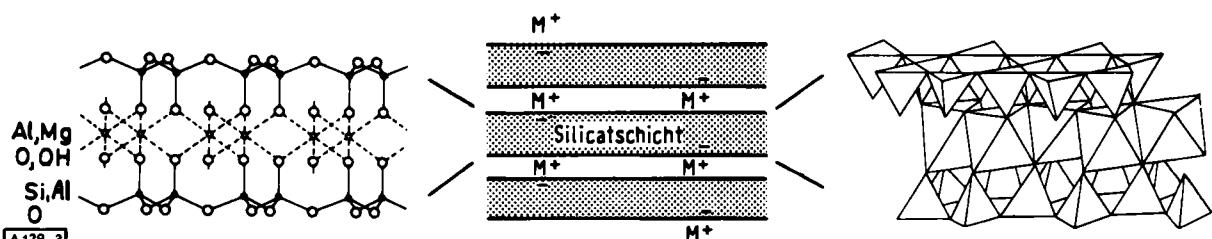


Abb. 3. Beispiel einer für die Bildung bimolekularen Filmes im Schichtkristall geeigneten anorganischen Schichtverbindung: glimmerartige Schichtsilicate  $M\xi\{(Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+})_{2-6} (OH^-, O^{2-}, F^-)_2 (Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+})_4 O_{10}\}^{\xi-}$ .

Tabelle 1. Beispiele für die mittlere Zusammensetzung bimolekularer Filme in glimmerartigen Schichtkristallen. (Alkylketten im Alkanol ROH und im Alkylammonium-Ion  $\text{RNH}_3^+$  gleich oder verschieden, aber keine zu großen Unterschiede).

Schichtkristall	ROH	$\text{RNH}_3^+$	pro $(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}$ -Einheit sind vorhanden: Verhältnis	Fläche/Kette [ $\text{\AA}$ ]
Muskovit	1.0	1.0	1.0	23.4
Vermiculit (Südafrika)	1.3 <sub>3</sub>	0.67	2.0	24.5
Beidellit (Nr. III, Rhön)	1.5 <sub>7</sub>	0.43	3.65	23.3
Montmorillonit (Cypern)	1.6 <sub>4</sub>	0.36	4.6	23.3
Montmorillonit (M 26, Wyoming)	1.7 <sub>2</sub>	0.28	6.1	23.3
Hectorit (H 1, Californien)	1.7 <sub>6</sub>	0.24	7.3	24.1

Da auf eine Formeleinheit (= halbe Elementarzelle) mit einer Fläche von  $a_0 b_0 / 2 \approx 49 \text{ \AA}^2$  bei den Vermiculiten und  $a_0 b_0 / 2 \approx 46.5 \text{ \AA}^2$  bei den Montmorilloniten und beim Beidellit zwei Alkylketten des bimolekularen Films entfallen, ist die Packungsdichte der Ketten  $24.5$  bzw.  $23.2 \text{ \AA}^2/\text{Kette}$  (Tabelle 1).

### 3. Phasenumwandlungen im bimolekularen Film

#### 3.1. Röntgenographische Befunde

Durch Einbau von Alkylammonium-Ionen und Alkanol-Molekülen zwischen die Silicatschichten entsteht die regelmäßige Folge: ... Film – Silicatschicht – Film – Silicatschicht – .... Da alle Filme die gleiche Dicke haben, beobachtet man im Röntgen-Diagramm eine integrale Folge von (00l)-Interferenzen bis zu hohen Ordnungen, aus deren  $d$ -Werten (door-Werte) der Schichtabstand  $d_L = l d_{001}$  entnommen wird. Aus dem Schichtabstand  $d_L$  lässt sich die Dicke  $D$  des Films abschätzen, wenn die Dicke der Silicatschicht ( $9.5 \text{ \AA}$ ) abgezogen wird. Da die Dimensionen der Silicatschichten konstant bleiben, macht sich jede Dickenänderung des Films im Schichtabstand bemerkbar.

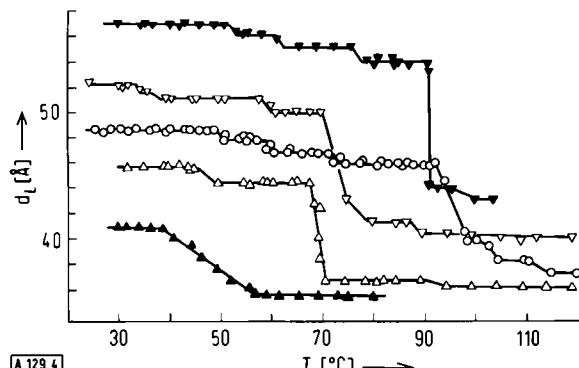


Abb. 4. Dickenänderungen bimolekularer Filme aus Alkylammonium-Ionen und Alkanol-Molekülen zwischen Silicatschichten (Beidellit) mit der Temperatur. Angegeben ist der Schichtabstand  $d_L$ ;  $n_C = \text{C-Atome im Alkylammonium-Ion}$ ,  $n_A = \text{C-Atome im Alkanol}$ ; Verhältnis Alkylammonium-Ionen/Alkanol  $\approx 0.43/1.57$ .  $\Delta$   $n_C = 10$ ,  $n_A = 14$ ;  $\blacktriangle$   $n_C = 14$ ,  $n_A = 10$ ;  $\circ$   $n_C = 14$ ,  $n_A = 14$ ;  $\blacktriangledown$   $n_C = 14$ ,  $n_A = 18$ ;  $\nabla$   $n_C = 18$ ,  $n_A = 14$ .

Charakteristische Änderungen treten mit steigender Temperatur auf (Abb. 4): Sowohl bei Filmen aus gleichlangen Alkylketten als auch bei solchen aus verschiedenen langen Alkylketten

(d.h. Alkanol-Moleküle länger oder kürzer als Alkylammonium-Ionen) nimmt die Filmdicke in Stufen von  $1-2 \text{ \AA}$  ab. Besonders häufig ist eine Abnahme von  $1.1 \text{ \AA}$ <sup>[49]</sup>. Die Zahl der Stufen nimmt mit der Kettenlänge zu. Bei unterschiedlich langen Ketten hängt sie auch davon ab, welche Kette länger ist.

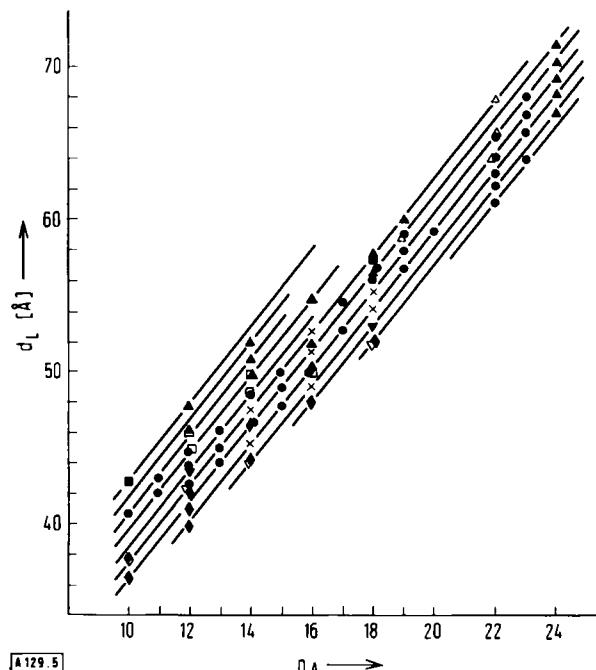


Abb. 5. Schichtabstände  $d_L$  bei bimolekularen Filmen in all-trans-Block- und Kinkblockstrukturen ( $\beta$ -Phasen) zwischen Silicatschichten: Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome im Alkanol ( $n_A$ ). System wie in Abb. 4 mit  $\blacklozenge$   $n_C = 10$ ,  $\nabla$ ,  $\nabla$   $n_C = 12$ ,  $\bullet$ ,  $\bullet$   $n_C = 14$ ,  $\blacksquare$ ,  $\blacksquare$   $n_C = 16$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangle$   $n_C = 18$ ;  $\times$ : mehrere zusammenfallende Werte. all-trans kennzeichnet die gestreckte, gesättigte Alkylkette. Zum Begriff „Kinkblockstruktur“ siehe Abschnitt 4.2.

In Abbildung 5 sind die Schichtabstände bei den einzelnen Stufen (siehe Abb. 4) für viele Kettenlängenkombinationen dargestellt. Sie ordnen sich alle zu parallelen Geraden, die im Ab-

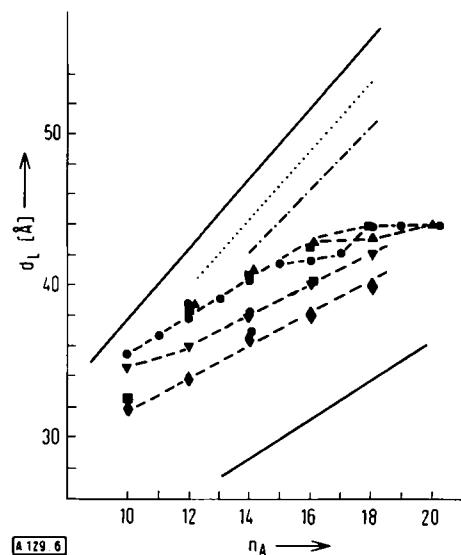


Abb. 6. Schichtabstände  $d_L$  bei bimolekularen Filmen in Gaucheblockstrukturen zwischen Silicatschichten: Abhängigkeit von der Kettenlänge im Alkanol ( $n_A$ ). System wie in Abb. 4 mit  $\bullet$   $n_C = 10$ ,  $\blacktriangledown$   $n_C = 12$ ,  $\bullet$   $n_C = 14$ ,  $\blacksquare$   $n_C = 16$ ,  $\blacktriangle$   $n_C = 18$ ; berechnete Werte: — mono- (unten) und bimolekulare Filme (oben) senkrecht stehender Alkylketten; - - - bimolekular, Ketten  $34^\circ$  zur Schichtnormalen geneigt; .... bimolekular, Helixstrukturen. Zum Begriff „Gaucheblockstruktur“ siehe Abschnitt 5.1.

Tabelle 2. Temperaturen von Umwandlungen innerhalb der Reihe der Kinkblockphasen [a] und von Umwandlungen der Kinkblockphasen in die Gaucheblockphase [a] (unterstrichene Werte); Schichtsilicat: V: Vermiculit (Südafrika), B: Beidellit, M: Montmorillonit (Wyoming).  $n_C$ ,  $n_A$  = C-Atome im Alkylammonium-Ion bzw. im Alkanol. Angegeben sind die Temperaturen, bei denen die Umwandlung beginnt (Abnahme der Filmdicke).

$n_C$	$n_A = 10$	$n_A = 12$	$n_A = 14$	$n_A = 16$	$n_A = 18$
10 B:	40; <u>70</u>	30, 40; <u>70</u>	30, 46; <u>68</u>	30, 48; <u>68</u>	—; <u>65</u>
12 V:			46, 65; <u>73</u>	50, 60; <u>70</u>	30, 57; <u>70</u>
B:	30; <u>45</u>	41, 58; <u>79</u>	45, 65; <u>76</u>	50, 65; <u>72</u>	35, 55; <u>70</u>
M:		30, 45; <u>55</u>	45; <u>60</u>	35, 47; <u>60</u>	30, 50; <u>60</u>
14 B:	35; 40	35, 47; <u>68</u>	47, 57, 70; <u>90</u>	49, 58, 70; <u>90</u>	35, 52, 62, 71; <u>89</u>
M:		40	45; <u>60</u>	47, 55; <u>65</u>	40, 55; <u>65</u>
16 B:	30; <u>45</u>	47; <u>60</u>	40, ?; <u>71</u>	57, 68; <u>94</u>	60, 72; <u>90</u>
M:	30	45	45; <u>65</u>	55, 65; <u>80</u>	55, 75; <u>80</u>
18 B:		25, 47; <u>67</u>	37, 57; <u>70</u>	35, 55, 73; <u>85</u>	60, 73; <u>95</u>
M:		40	40, 50; <u>60</u>	30, 50; <u>75</u>	75

[a] Diese Begriffe werden in Abschnitt 4.2 und 5.1 erläutert.

stand von  $1\text{--}1.2\text{\AA}$  liegen, d.h. alle beobachteten Schichtabstände unterscheiden sich um  $1\text{--}1.2\text{\AA}$  oder um ganzzahlige Vielfache davon.

Die Temperatur, bei der die Filmdicke abnimmt, hängt von der Kettenlänge und den Kettenlängenunterschieden ab (Tabelle 2). Im allgemeinen steigen die Umwandlungstemperaturen mit der Länge des Alkanol-Moleküls ( $n_A$ ) etwas an. In den senkrechten Reihen (zunehmende Länge des Alkylammonium-Ions ( $n_C$ ) bei konstanter Kettenlänge des Alkanols) treten einige Unregelmäßigkeiten auf; in den meisten Fällen nehmen die Umwandlungstemperaturen ebenfalls zu.

Nach den kleinen Stufen von  $1\text{--}1.2\text{\AA}$  nimmt der Schichtabstand bei höherer Temperatur sprunghaft um mehrere  $\text{\AA}$  ab. Bei weiter steigender Temperatur treten nochmals kleinere Stufen von  $0.5\text{--}1\text{\AA}$  auf. Die maximalen Schichtabstände dieser Hochtemperaturformen ändern sich etwas weniger regelmäßig mit den Kettenlängen. Abbildung 6 zeigt immerhin, daß sie bis  $n_A = 16$  nahezu linear mit  $n_A$  zunehmen. Die Umwandlungstemperatur hängt von der Kettenlänge ab (Abb. 14). Sie steigt steil mit der Kettenlänge des Alkanols ( $n_A$ ) an, fällt aber für  $n_A > n_C$  wieder leicht ab.

### 3.2. Kalorimetrische Messungen

Einblick in die Art der Umwandlungen gibt die Messung der spezifischen Wärme. Dies wird in Abbildung 7 am Beispiel von Dodecylammonium-Beidellit-Dodecanol demonstriert. Genau bei den Umwandlungstemperaturen innerhalb der Reihe der  $\beta$ -Formen<sup>[\*]</sup> hat die spezifische Wärme ausgeprägte Maxima. Die Umwandlung in die  $\alpha_1$ -Form erfolgt innerhalb des relativ großen Temperaturbereichs von fast  $10^\circ\text{C}$  und verläuft offenbar über mehrere Stufen, da deutlich vier Maxima auftreten. (Die stufenförmige Umwandlung wird die Ursache für das von Stohrer und Noack<sup>[51]</sup> im Kernresonanzspektrum beobachtete „Quasiaufschmelzen“ sein.) Auffallend ist, daß vor den drei scharfen Maxima ein Maximum auftritt, das den bei  $42$  und  $60^\circ\text{C}$  beobachteten Maxima gleicht. Offenbar tritt zunächst eine analoge Umwandlung wie bei  $42$  und  $60^\circ\text{C}$  ein (es sollte sich  $\beta_4$  bilden!), auf die aber sofort die Umwandlung in die  $\alpha_1$ -Form folgt. Da die  $\alpha_1$ -Form weniger Alkanol enthält als die  $\beta_3$ -Form und bei der Umwandlung Alkanol aus dem Schichtzwischenraum gepreßt wird, sollte eines der

[\*] Zur einfacheren Beschreibung werden die einzelnen Formen hier als  $\beta$ - und  $\alpha$ -Formen bezeichnet (Abb. 10); eine einheitliche Nomenklatur auch anderer Formen mono- und bimolekularer Filme ist noch nicht eingeführt[50].

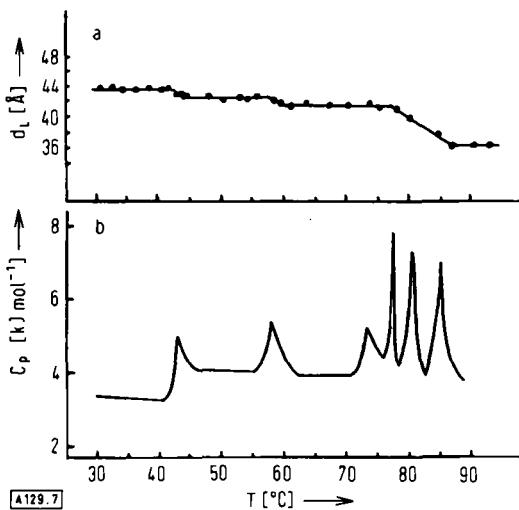


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit a) des Schichtabstandes  $d_L$  und b) der spezifischen Wärme  $C_p$  (bezogen auf Beidellit) eines bimolekularen Films zwischen Silicatschichten. System wie Abb. 4 mit  $n_C = n_A = 12$ .

Maxima, wohl das erste der drei scharfen Maxima, direkt der Desorption des Alkanols zugeordnet werden. Die Änderung der spezifischen Wärme bei den Umwandlungstemperaturen zeigt deutlich, daß die einzelnen Formen diskrete Phasen sind, die sich ineinander umwandeln. Die Form der Maxima läßt erkennen, daß es sich weder um Phasenumwandlungen erster Ordnung noch um  $\lambda$ -Umwandlungen handelt<sup>[49]</sup>.

## 4. Konformationen von Alkylketten im Lamellenverband

### 4.1. Deutungsmöglichkeiten der beobachteten Phasenänderungen

Man könnte vermuten, daß die Filmdicke durch eine zunehmende Schrägstellung der Alkylketten verringert wird. In der  $\beta_1$ -Phase sind die Schichtabstände so hoch, daß sie nur durch Alkylketten, die vollständig gestreckt sind (all-trans-Konformation) und senkrecht auf den Silicatschichten stehen, hervorgerufen werden können. Gegen eine Schrägstellung der Alkylketten spricht, daß die Schichtabstände der  $\beta$ -Phasen unabhängig von der Kettenlänge immer um  $1\text{--}1.2\text{\AA}$  abnehmen. Für den Übergang der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Phasen kann eine Schrägstellung der Alkylketten nicht von vornherein ausgeschlossen werden.

Eine andere Deutungsmöglichkeit geht davon aus, daß die Ketten durch spezielle Konformationsumwandlungen verkürzt werden.

#### 4.2. Kinkisomere Kettenkonformationen

Eine isolierte Alkylkette kann aufgrund der freien Drehbarkeit eine große Zahl von Rotationsisomeren haben. Abbildung 8 unterrichtet über die Beziehungen zwischen der *trans*-Lage (Rotationswinkel  $0^\circ$  im Energieminimum) einer C—C-Bindung und zwei um etwa  $0.6 \text{ kcal/mol}$  ( $2.51 \text{ kJ/mol}^{-1}$ ) höheren *gauche*-Lagen [Rotationswinkel ca.  $112^\circ$  ( $=g$ ) und ca.  $-112^\circ$  ( $=\bar{g}$ )<sup>[52, 53]</sup>]. In einem Lamellenverband von Alkylketten, wie er in Paraffin, Polyethylen sowie mono- und oligomolekularen Filmen vorliegt, können aber nur die Konformationen auftreten, bei denen der gestreckte Charakter der Kette im wesentlichen erhalten bleibt. Die wichtigste Gruppe von Konformationen tritt bei bestimmten regelmäßigen Folgen von *trans*- und *gauche*-Bindungen auf (Abb. 9). Sie heißen Kinken: 2g1-Kinken (Konformation  $\dots \text{tttg} \bar{t} \text{gttt} \dots$ ), 2g2-Kinken ( $\dots \text{tttg} \bar{t} \text{ttt} \text{gttt} \dots$ ), 3g2-Kinken ( $\dots \text{tttg} \bar{t} \text{gtgt} \text{gttt} \dots$ ). Durch Bildung ei-

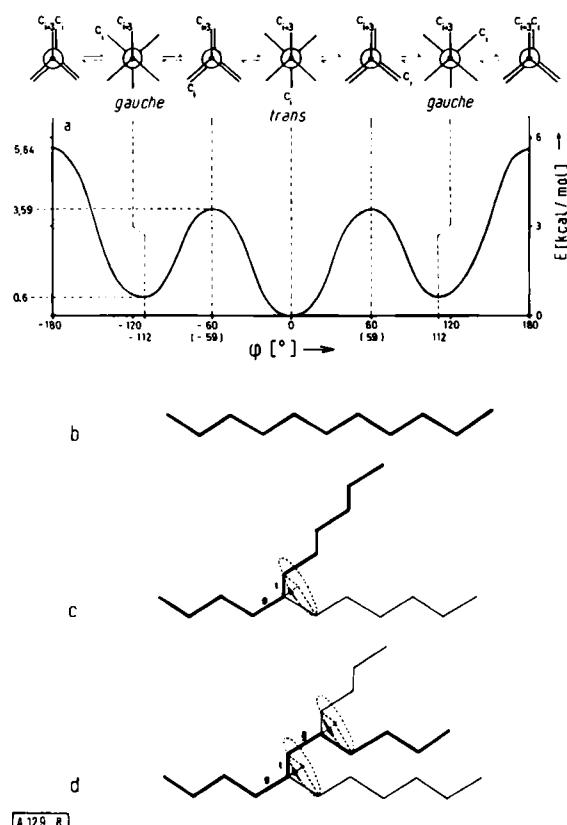


Abb. 8. a) Rotationspotential (nach [54, 61]) und Bildung von Kinken in Alkylketten. b) all-*trans*-Kette; c) Kette mit isolierter *gauche*-Bindung; d) Kette mit einer Kinke.

ner Kinke in einer Alkylkette wird diese um  $1.27 \text{ \AA}^{[*]}$  oder Vielfache davon verkürzt. (Die Bezeichnung 3g2 bedeutet: die Kinke umfaßt drei *gauche*-Bindungen und verkürzt die Kette um  $2 \times 1.27 \text{ \AA}$ .) Neben den Kinken können auch durch die ganze Kette hindurchlaufend bestimmte g-t-Folgen auftreten; dabei entstehen Helixstrukturen:  $3_1$ -Helix:  $\text{gtgtgt} \dots$  oder

[\*] Dieser Wert gilt für die isolierte Alkylkette. In Alkylkettenlamellen kann er je nach Packungsdichte kleiner sein [54].

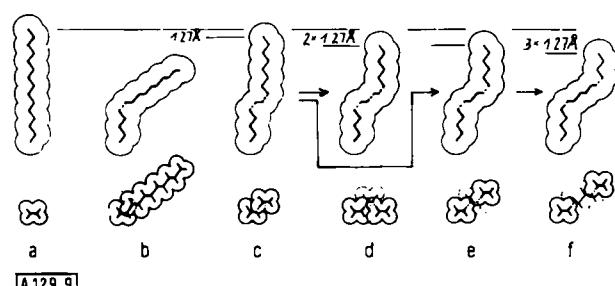


Abb. 9. Verschiedene Typen von Kinken (nach Pechhold) und Alkylketten mit isolierten *gauche*-Bindungen. a) tttttttttt (all-*trans*); b) ttgttttttt (isolierte *gauche*-Bindung); c) ttgtgttttt (2g1-Kinke); d) ttgtgtgtttt (3g2-Kinke); e) ttgtttgttt (2g2-Kinke); f) ttgtttttgtt (2g3-Kinke).

gtgtgtgt...;  $2_1$ -Helix: etwa ...gggg...<sup>[55]</sup>. In Helixkonformationen können kinkenähnliche Defekte vorkommen, z. B. bei gtgtgt Defekte wie gtgtgt oder gtttgt, die sogar negative Defektenergien haben können<sup>[55]</sup> (Tabelle 3).

Tabelle 3. Defektenergien von Kinken in isolierten Alkylketten und in Alkylketten im Lamellenverband (nach [52, 54, 55, 61]). 2g1-Kinken siehe Abb. 9c.

	Defektenergie [kJ/mol <sup>-1</sup> ]
<b>2g1-Kinke in trans-Alkylketten</b>	
Kinke in der isolierten Alkylkette	5.0
Kinke als Einzeldefekt im Lamellenverband (wie im Polyethylen)	31.4 [a]
Kinke im Kinkblock [b] aus sieben Alkylketten	18.9 [a]
Kinke im linearen Kinkblock [b]	21.0 [a]
<b>Defekte in Helixketten</b>	
g-Defekt in der Helix gtgtgt	4.9
t-Defekt in der Helix gtgtgt	- 3.7

[a] Energetisch günstigste Werte [52].

[b] Siehe Abb. 10.

Das Konzept der Kinken geht auf Pechhold<sup>[56]</sup> zurück. In vielen Arbeiten hat er gezeigt, daß Kinken als Defekte und als Strukturelemente in Paraffinen, Polymeren und Polymerenschmelzen auftreten. Auf ähnliche Defekte haben McMahon et al.<sup>[57]</sup> hingewiesen. Hosemann hat gezeigt, daß die strahlungsinduzierte Vernetzung von Alkylketten im Polyethylen auf das Vorhandensein von Kinken zurückgehen kann und daß die Parakristallinität des Polyethylen mit der Bildung von Kinken zusammenhängt<sup>[58-60]</sup>.

#### 5. Kinkblock- und Gaucheblockstrukturen

Die Abnahme des Schichtabstandes in den  $\beta$ -Phasen um  $1.0-1.2 \text{ \AA}$  (Abb. 10a) entspricht genau der Verkürzung von Alkylketten durch Kinken. Es wird nahezu der Wert der isolierten Alkylkette erreicht, weil die Packungsdichte mit etwa  $24 \text{ \AA}^2/\text{Kette}$  deutlich kleiner ist als in Paraffinen und Polyethylen (ca.  $19 \text{ \AA}^2/\text{Kette}$ ) und sich der Einfluß der benachbarten Alkylketten nicht so stark auswirkt.

Im Stabilitätsbereich der  $\beta$ -Phasen sind die (001)-Interferenzen bis zu hohen Ordnungen vorhanden und integral. Das bedeutet, daß innerhalb eines Kristalls alle Schichten den gleichen Abstand haben und die Filme von Schicht zu Schicht gleichmäßig dick sind. Die Kinken können nicht als Einzelde-

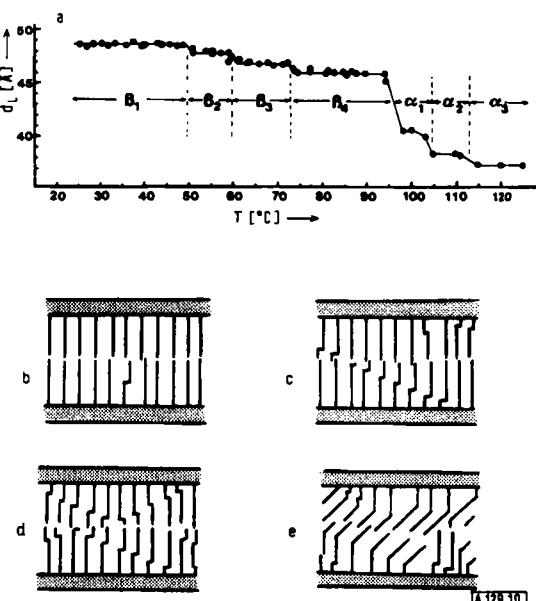


Abb. 10. Konformation von Alkylketten im bimolekularen Film. a) Folge der Phasen bimolekularer Filme zwischen Silicatschichten (Beispiel  $n_c = n_A = 14$  wie Abb. 4); b) all-trans-Block mit Kinke als Einzeldefekt; c) Kinkblock  $\beta_2$ ; d) Kinkblock  $\beta_3$ ; e) Gaucheblock.

fekte auftreten (Abb. 10b), sondern müssen regelmäßig zu Kinkblöcken aggregiert sein (Abb. 10c und 10d). In derartigen Kinkblöcken läuft die durch die Kinken bewirkte Versetzung schräg durch den Film. Diese Kinken sind Strukturelemente. Daneben können noch isolierte Kinken als Einzeldefekte auftreten. Man unterscheidet folgende Phasen (Abb. 10a):

- $\beta_1$ : Alle Ketten liegen in all-trans-Konformation vor; Kinken treten höchstens als Einzeldefekte auf und beeinflussen den Schichtabstand nicht (Abb. 10b).
- $\beta_2$ : Durch den gesamten bimolekularen Film läuft eine Versetzung aufgrund geordneter Kinken. Pro Kettenpaar (gemeint sind zwei übereinanderstehende Ketten im bimolekularen Film) tritt eine Kinke auf. All-trans-Ketten können als isolierte Defekte auftreten (Abb. 10c). Innerhalb des Stabilitätsbereichs der  $\beta_2$ -Phasen können zudem bei höheren Temperaturen auch Kettenpaare mit zwei Kinken als Defekte vorkommen.
- $\beta_3$ : Pro Kettenpaar treten zwei Kinken auf, wobei entweder jede Kette eines Paares eine Kinke oder eine Kette zwei Kinken enthält. Als Einzeldefekte werden Kettenpaare mit einer Kinke und drei Kinken und in sehr kleiner Konzentration all-trans-Ketten auftreten (Abb. 10d).
- $\beta_\omega$ : Enthält Kettenpaare mit  $\omega - 1$  Kinken und als Einzeldefekte Paare mit  $\omega - 2, \omega - 3 \dots$  und  $\omega$  Kinken.

Nach Rechnungen von Pechhold<sup>[61]</sup> dürften die Konzentrationen der Defekte durch fehlende oder zu viele Kinken in der Größenordnung von 0.07 Defekten/Kette liegen. Neben diesen Defekten können am Umwandlungspunkt auch Defekte durch falsch sitzende Kinken auftreten. Da die Kinken in Kettenrichtung sehr beweglich sind<sup>[29, 62]</sup>, sollten diese Defekte leicht durch Verschiebung der Kinken in Kettenrichtung verschwinden.

### 5.1. Gaucheblockstrukturen

Die Filmdicke der Hochtemperaturphasen  $\alpha_1, \alpha_2, \dots$  lässt sich nicht so konsequent interpretieren wie die der Tieftemperaturphasen  $\beta_1, \beta_2, \dots$  Zunächst möchte man vermuten, daß

an den Umwandlungspunkten so viel Alkohol austritt, daß der bimolekulare in einen monomolekularen Film übergeht. Das ist nicht der Fall. Die Filmdicken liegen deutlich zwischen den berechneten Werten für bi- und monomolekulare Anordnungen (Abb. 6).

Man könnte annehmen, daß bei der Umwandlungstemperatur  $T_{\beta/\alpha}$  der Zustand mit relativ geringer Kinkenkonzentration in einen Zustand mit hoher Kinkenkonzentration übergeht, ähnlich wie es für die Rotationsumwandlung der Paraffine und für Schmelzen von Polyethylen<sup>[56, 63]</sup> postuliert wurde. Dieser Vorstellung kommt das Modell für die flüssigkristalline Phase von Lipiden von *McCammon* und *Deutsch*<sup>[13]</sup> recht nahe. Die Abnahme der Filmdicke ließe sich aber nur durch Kinkdichten erklären, die die maximal mögliche Zahl von Kinken pro Kette überschreiten. Für einfache Helixformen ( $3_1$ -,  $2_1$ -Helix) sind die beobachteten Werte ebenfalls deutlich zu niedrig. Dagegen könnten Kinken höherer Ordnung ...gt,gt... auftreten. Die notwendige Verkürzung der Kette ergibt sich, wenn  $x$  relativ hoch wird; z. B. müßte bei  $n_A = 14$  jedes Kettenpaar zwei Kinken mit  $x = 3$  oder eine Kinke mit  $x = 2$  und eine mit  $x = 4$  usw. enthalten. Dadurch werden größere Kettenanteile schräg zur Schichtnormalen ausgerichtet. Dieses Modell ist dann nur als Sonderfall des als „Gaucheblock“ bezeichneten Modells zu werten. Beim Gaucheblock-Modell wird angenommen, daß größere Kettenteile durch Auseinanderrücken von *gauche*-Bindungen schräg zur Schichtnormalen stehen (Abb. 10e und 11f). Wahrscheinlich spielen gtg-Konformationen für die Schrägstellung der Kettenteile eine wichtige Rolle. Diese Konformationen sind nach *Pechhold* wesentlich am Aufbau der mäanderähnlichen Strukturen in Polymerschmelzen beteiligt<sup>[61, 63, 64]</sup>. Wegen der nicht streng an kinkenartige Konformationen gebundenen *gauche*-Bindungen benutzen wir den Ausdruck „Gaucheblockstrukturen“.

Als Folge der lockeren Packung steigt der Einfluß der Endgruppenwechselwirkung, und es können auch Ketten eingebaut sein, die am polaren Ende  $34^\circ$  zur Schichtnormalen geneigt sind. Diese in bezug auf die  $\text{NH}_3$ -Gruppe sterisch besonders günstige Anordnung wurde mehrfach nachgewiesen<sup>[30, 98]</sup>.

Die Packungsdichte ließ sich durch gravimetrische Messungen zu etwa 1.3 Alkylketten pro Formeleinheit des Schichtminerals abschätzen; sie ist also nur wenig höher als der Packung monomolekularer Filme (1.0 Alkylketten pro Formeleinheit) entspricht. Der Platzbedarf pro Kette liegt bei etwa  $2 \times 23.2/1.3 = 36 \text{ \AA}^2$ . Auch bei Verbindungen wie den Niobaten  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ <sup>[33]</sup> und den Alkylammoniumpolyphosphaten<sup>[46, 65]</sup> mit ähnlicher Packungsdichte der Alkylketten wurden Filmdicken gemessen, die Gaucheblockstrukturen entsprechen.

Das vorgeschlagene Modell hat Ähnlichkeit mit den von *Whittington* und *Chapman* verwendeten Modellen<sup>[66]</sup> und einem Modell von *McFarland* und *McConnell*<sup>[67]</sup>. Im statistischen Lipidmodell von *Scott* haben gaucheblockartige Konformationen sehr hohe Gewichte<sup>[12]</sup>.

### 5.2. Abhängigkeit der Kinkblockbildung von den Kettenlängen

In den vorhergehenden Abschnitten wurden Systeme mit gleich langen Alkylketten ( $n_c = n_A$ ) und solche mit unterschiedlich langen Ketten in Alkylammonium-Ionen und Alkanol-Molekülen ( $n_c \neq n_A$ ) kaum unterschieden. Die stufenförmige Abnahme der Filmdicke um 1–1.2 Å und der Übergang in

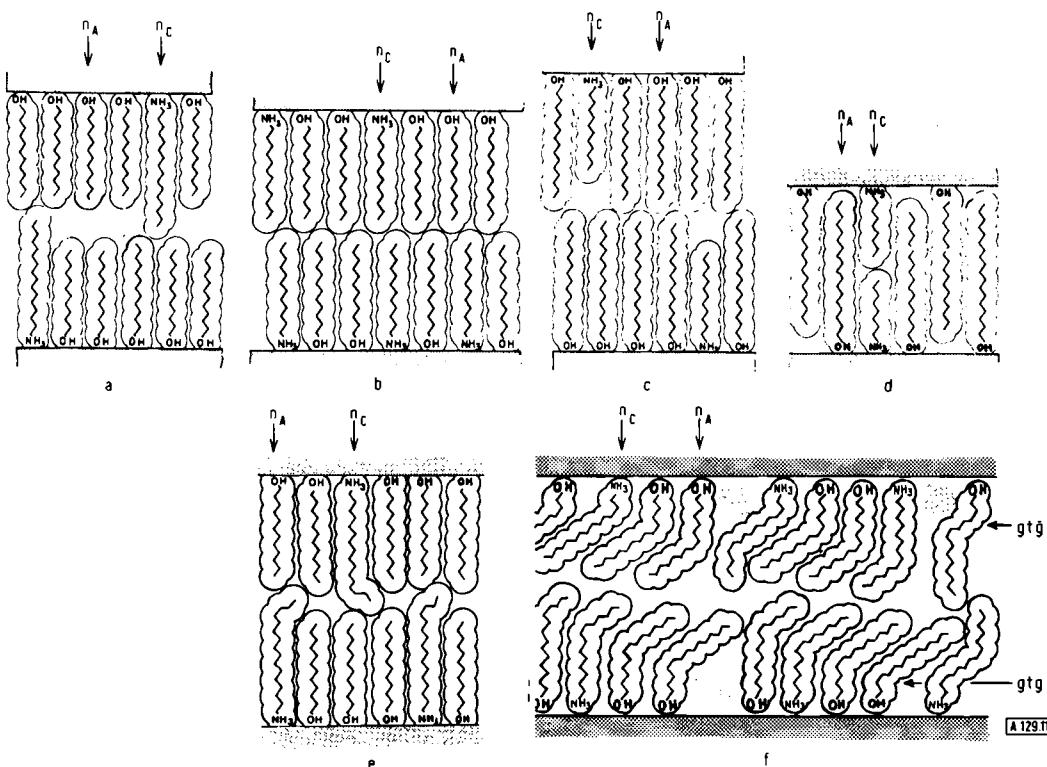


Abb. 11. Mögliche Kettenanordnungen in bimolekularen Filmen. a)  $n_A < n_C$ , strukturbestimmende Paare:  $\{n_C + n_A\}$ ; b)  $n_A = n_C$ ; c)  $n_A > n_C$ , strukturbestimmende Paare:  $\{n_A + n_A\}$ ; d)  $n_A \approx 2n_C$ , strukturbestimmende Paare:  $\{n_C + n_C\}$ ; e) Verringerung des Leerstellenvolumens durch Kinkenbildung am Ende der Ketten; f) Gauche-blockstruktur mit zum Teil aufgefüllten Hohlräumen.

Hochtemperaturphasen treten in Systemen mit ungleich langen Alkylketten genau so auf wie in Systemen mit gleich langen Ketten. Vielfach scheinen sogar in Systemen mit  $n_A \neq n_C$

Tabelle 4. Schichtabstände bimolekularer Filme aus unterschiedlich langen Alkylammonium-Ionen ( $n_C$ ) und Alkanol-Molekülen ( $n_A$ ) zwischen Silicatschichten (Beidellit).

$n_C$	$n_A$	$d_L [\text{\AA}]$ beob.	$n_C = n_A$	$d_L [\text{\AA}]$ beob.	Modell
10	12	41.7	12	43.4	$\{n_A + n_A\}?$
10	14	46.7	14	48.7	$\{n_A + n_A\}?$
10	16	50.8	16	52.5	$\{n_A + n_A\}?$
12	10	39.5	11	40.6	$\{n_C + n_A\}(\beta_2)$
12	12	43.4			$\{n_A + n_A\}(\beta_1)$
12	13	45.3	13	45.8	$\{n_A + n_A\}(\beta_1)$
12	14	48.3	14	48.7	$\{n_A + n_A\}(\beta_1)$
12	15	50.4	15	50.6	$\{n_A + n_A\}(\beta_1)$
12	16	52.0	16	52.5	$\{n_A + n_A\}(\beta_1)$
12	18	56.1	18	58.0	$\{n_A + n_A\}(\beta_3)$
14	10	40.9	12	43.4	$\{n_C + n_A\}(\beta_3)$
14	12	44.8	13	45.9	$\{n_C + n_A\}(\beta_2)$
14	14	48.7			$\{n_A + n_A\}(\beta_1)$
14	15	50.4	15	50.6	$\{n_A + n_A\}(\beta_1)$
14	16	52.4	16	52.5	$\{n_A + n_A\}(\beta_1)$
14	17	54.6	17	54.4	$\{n_A + n_A\}(\beta_1)$
14	18	57.0	18	58.0	$\{n_A + n_A\}(\beta_2)$
16	10	43.0	13	45.9	$\{n_C + n_A\}?$
16	12	48.4	14	48.7	$\{n_C + n_A\}(\beta_1)$
16	14	50.8	15	50.6	$\{n_C + n_A\}(\beta_1)$
16	16	52.5			$\{n_A + n_A\}(\beta_1)$
16	17	54.2	17	54.4	$\{n_A + n_A\}(\beta_1)$
16	18	58.0	18	58.0	$\{n_A + n_A\}(\beta_1)$
18	12	47.5	15	50.6	$\{n_C + n_A\}?$
18	14	52.3	16	52.5	$\{n_C + n_A\}(\beta_1)$
18	16	54.6	17	54.4	$\{n_C + n_A\}(\beta_1)$
18	18	58.0			$\{n_A + n_A\}(\beta_1)$

die Umwandlungen schärfer zu sein, d. h. innerhalb eines engen Temperaturbereiches abzulaufen.

Die in Abbildung 5 zusammengestellten Schichtabstände lassen wichtige Folgerungen über die Struktur der Filme zu. Auch bei ungleich langen Alkylketten treten bimolekulare Anordnungen mit senkrecht stehenden Alkylketten auf. Im Gegensatz zu monomolekularen Filmen gibt es aber mehrere Strukturtypen, je nachdem, ob kurze und kurze oder lange und lange oder kurze und lange Alkylketten übereinanderstehen (Abb. 11). Im bimolekularen Film können zwei Alkanol-Moleküle (Symbol  $\{n_A + n_A\}$ ), zwei Alkylammonium-Ionen ( $\{n_C + n_C\}$ ) sowie ein Alkylammonium-Ion und ein Alkanol-Molekül ( $\{n_A + n_C\}$ ) übereinanderstehen. Wie in Tabelle 4 gezeigt, wird die Dicke des bimolekularen Films durch die längsten Paare bestimmt, die mit einer größeren Häufigkeit auftreten: für  $n_A < n_C$  durch die Paare  $\{n_A + n_C\}$ , für  $n_A > n_C$  durch die Paare  $\{n_A + n_A\}$  (vgl. I<sup>48, 49</sup>). Zwischen den kürzeren Ketten verbleiben im Zentralbereich Leerstellen (Abb. 11). Bei zu großen Unterschieden in der Kettenlänge verkürzen sich die längeren Ketten wahrscheinlich durch Kinken oder durch *gauche*-Bindungen in der vorletzten Position, wobei sich die Methylengruppen in die Leerstellen einschieben können. In beiden Fällen nimmt die Filmdicke um 1–1.2 Å ab (Abb. 11 e). Tatsächlich werden sehr häufig Differenzen von 1.1 Å oder Vielfache davon beobachtet. Abweichungen können durch eine andere Packung der Methylengruppen im locker gepackten Zentralbereich hervorgerufen werden.

Die Filme sind nur dann ausreichend stabil, wenn der Bereich der dichten, ungestörten Packung der Alkylketten genügend breit ist. Er muß auf jeder Seite des locker gepackten Zentralbereichs mindestens einer Alkylkette mit 12 Kohlenstoffatomen entsprechen.

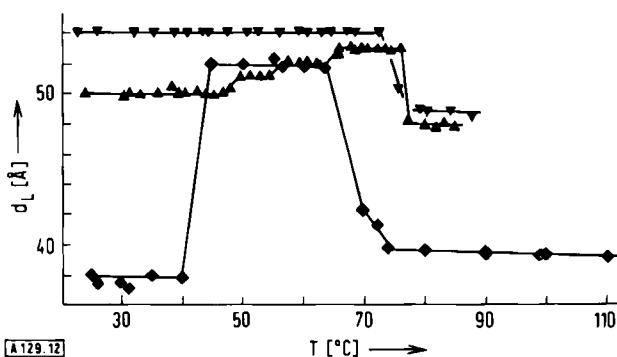


Abb. 12. Beispiel für die Aufeinanderfolge der Phasen bimolekularer Filme zwischen Silicatschichten bei großen Unterschieden in der Kettenlänge. System wie Abb. 4 mit  $\diamond$   $n_C = 10$ ,  $n_A = 18$ ;  $\blacktriangle$   $n_C = 10$ ,  $n_A = 24$ ;  $\blacktriangledown$   $n_C = 10$ ,  $n_A = 26$  [69].

Bei extremen Kettenlängenunterschieden (z. B.  $n_C = 10$ ,  $n_A > 17$ ;  $n_C = 14$ ,  $n_A > 23$ ) treten weitere Strukturtypen auf (vorläufig als  $\gamma$ -Phasen bezeichnet). In vielen Fällen werden bei  $n_A \approx 2n_C$  zwischen die Paare  $\{n_C + n_A\}$  die etwa gleich langen Alkanol-Moleküle eingelagert: Die Struktur wird bimolekular in bezug auf die Alkylammonium-Ionen und monomolekular in bezug auf die Alkanol-Moleküle (Abb. 11d). Mit steigender Temperatur werden in diesem Fall weitere Alkanol-Moleküle aufgenommen und  $\beta$ -Strukturen gebildet (Abb. 12). Wenn das senkrecht stehende Alkanol-Molekül deutlich länger als zwei übereinander stehende Alkylammonium-Ionen ist, treten möglicherweise Strukturen mit gefalteten Alkanolketten auf. Die stufenförmige Vergrößerung des Schichtabstands mit steigender Temperatur könnte auf eine Verschiebung der Faltung zum Kettenende hindeuten; diese Annahme ist mit theoretischen Erwägungen im Einklang<sup>[68]</sup>.

## 6. Zur Theorie der Kinkblock- und Gaucheblockbildung

### 6.1. Energetische Daten zur Kinkblockbildung

Aus den Cp-Messungen wurde abgeleitet<sup>[49, 69]</sup>, daß die Energie bei der Kinkblockbildung pro Kinke 0.7–0.8 kcal/mol ( $2.9\text{--}3.4\text{ kJ mol}^{-1}$ ) beträgt (Tabelle 5). Diese Werte sind nicht sehr genau, weil sie graphisch aus den Cp-Werten ermittelt wurden und die für die Umrechnung notwendige Zahl der Kinken pro Formeleinheit nicht exakt bekannt ist. Dennoch lassen diese Werte die Größenordnung erkennen; sie ist auffallend niedrig. Im dicht gepackten Polyethylen liegt die Defektenergie einer geknickten Alkylkette im Gitterverband bei 7–11 kcal/mol ( $29\text{--}46\text{ kJ mol}^{-1}$ ); bei Aggregation der Defekte kann sie auf die Hälfte sinken (Tabelle 3)<sup>[54]</sup>. Für eine freie Alkylkette beträgt sie mit 1.3 kcal/mol ( $5.45\text{ kJ mol}^{-1}$ ) etwa das Doppelte des Energieunterschieds zwischen den *trans*- und den *gauche*-Lagen<sup>[52, 53]</sup>.

Die beobachtete Defektenergie unterschreitet noch diesen Wert. Da sich der Schichtabstand bei der Kinkblockbildung erniedrigt, nimmt für unendlich große Schichten das Volumen ab und die Packungsdichte zu. Durch den daraus resultierenden Gewinn an van-der-Waals-Energie wird die Energie zur Kinkenbildung ein wenig gesenkt. Der Effekt sollte mit abnehmender Teilchengröße verschwinden. Über die Teilchengrößeabhängigkeit ist noch nichts bekannt. Die erniedrigte Defektenergie macht sich auch in einer weniger als halb so großen Aktivierungsenergie der Kinkenrelaxation

(4.7 kcal/mol gegenüber 11–12 kcal/mol bei Paraffinen) bemerkbar<sup>[51]</sup>.

Die hohe Defektenergie in dicht gepackten Systemen verhindert in den Alkylammonium-Uvanit-Alkanol-Komplexen mit dichter Packung der Alkylketten die Bildung echter Kinkblöcke. Die Defektenergie für die Bildung einer Kinke im Keimbildungsschritt (über 7 kcal/mol) ist in diesem System offenbar so hoch, daß erst bei wesentlich höheren Temperaturen als bei den Schichtsilikaten Keime entstehen, die zu Kinkblöcken auswachsen. Diese Temperaturen scheinen über der Umwandlungstemperatur in die  $\alpha$ -Phase zu liegen<sup>[99]</sup>.

Tabelle 5. Enthalpien  $\Delta H$  und Entropien  $\Delta S$  der Kinkblock- und Gaucheblockbildung (aus Cp-Messungen an Beidellit [49, 69]; die Werte sind auf 1 mol Beidellit bezogen).

T [°C]	Umwandlung	$\Delta H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
<i>System: n<sub>C</sub> = 12, n<sub>A</sub> = 12</i>			
42	$\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$	2.5	8.0
57.5	$\beta_2 \rightleftharpoons \beta_3$	3.4	10.0
74		3.4	9.6
78		2.9	8.4
81	$\beta_3 \rightleftharpoons \alpha_1$	5.8	16.3
85		5.8	15.9
<i>System: n<sub>C</sub> = 14, n<sub>A</sub> = 14</i>			
50 (48 [a])	$\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$	3.0 (3.1 [b])	9.6 (10.85 [a]; 9.47 [c])
60 (60 [a])	$\beta_2 \rightleftharpoons \beta_3$	3.0 (3.2 [b])	9.6 (10.48 [a]; 9.06 [c])
72 (69 [a])	$\beta_3 \rightleftharpoons \beta_4$	2.8 (3.3 [b])	9.6 (10.22 [a]; 8.26 [c])
<i>System: n<sub>C</sub> = 14, n<sub>A</sub> = 12</i>			
39	$\beta_2 \rightleftharpoons \beta_3$	5.0	15.9
50.5	$\beta_3 \rightleftharpoons \beta_4$	4.2	13.0
64–81	$\beta_4 \rightleftharpoons \alpha_1$	kompliziertes Verhalten	

[a] Berechnet [61]. [b] Berechnet aus  $\Delta S$  [74]. [c] Berechnet aus  $\Delta H$  [74].

Die Entropieänderung beträgt im System Tetradecylammonium-Beidellit-Tetradecanol bei allen drei Phasenumwandlungen  $2.3\text{ cal Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ( $9.6\text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) (Tabelle 5). *Pechhold*<sup>[61]</sup> berechnete in sehr guter Übereinstimmung einen Wert von  $2.5\text{ cal Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ( $10.5\text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). Die berechneten Werte nehmen für die drei Phasenumwandlungen leicht ab; die experimentellen Werte sind nicht genau genug, um eine derartige Änderung zu erkennen. In Systemen mit ungleich langen Alkylketten sind die Umwandlungsentropien deutlich höher.

### 6.2. Die Kooperativität der Kinkblockbildung

Phasenumwandlungen in monomolekularen Filmen verlaufen in den meisten Fällen kooperativ<sup>[62, 70–72]</sup>. Auch die Kinkblockbildung ist ein kooperativer Prozeß<sup>[56, 61, 63, 64, 73, 74]</sup>. In einer Lamelle von Alkylketten hängt die Wahrscheinlichkeit der Kinkenbildung in einer Alkylkette vom Zustand der Nachbarketten ab. Die Wahrscheinlichkeit ist größer, wenn die Nachbarkette bereits eine Kinke enthält. Die Wachstumsschritte werden aber nur dann deutlich schneller als die Keimbildungsschritte, wenn sich die Kinke in einer zur Nachbarkette günstigen Position bildet. Sterische Effekte sollten dabei eine wesentliche Rolle spielen. Bei der Bildung einer Kinke in einer Kette (Keimbildungsschritt) stößt das versetzte Kettenteil auf die Nachbarkette (Abb. 13), die durch Bildung einer Kinke ausweichen wird. Die Reaktion setzt sich zur nächsten Kette fort (Wachstumsschritt), wobei eine

Kinke in einer Kette gegenüber der Nachbarkette immer um zwei C-Atome versetzt ist. Es entsteht ein geordneter Kinkblock.

Die Schärfe der Umwandlung sollte mit zunehmender Kettenlänge zunehmen, weil die kooperative Länge<sup>[71]</sup> und die Dimension der Kinkblöcke größer werden. Bei den Umwandlungen innerhalb der Kinkblockphasen ist dies an den Stufen im Schichtabstand nicht besonders deutlich zu erkennen, dagegen aber sehr ausgeprägt bei der Umwandlung in Gaucheblöcke.

Die geometrischen Voraussetzungen scheinen bei den Schichtsilicaten optimal zu sein: Die Packungsdichte beträgt etwa  $24 \text{ \AA}^2$ , und die Alkylketten sind lateral pseudohexagonal angeordnet. Bei den Uranglimmern ist zwar die Packungsdichte ebenso groß, doch bilden sich aufgrund der quadratischen Anordnung der Alkylketten keine regelmäßigen Kinkblöcke. Bei der quadratischen Anordnung bleibt die kooperative Kopplung eindimensional, die Wachstumsschritte erfolgen nur innerhalb einzelner Reihen von Alkylketten, und jede Reihe erfordert einen eigenen Keimbildungsschritt<sup>[100]</sup>.

Mit anderen Ansätzen behandelt Baur<sup>[73-75]</sup> die kooperativen Phasenumwandlungen in Alkylkettenverbänden. Die Rechnungen zeigen, daß die Bildung einer Folge von Kinkblöcken in kooperativen Schritten an eine genügend hohe Aggregationstendenz, d. h. an bestimmte Werte der Wechselwirkungsenergien zwischen den defektfreien Alkylketten und den Alkylketten mit Kinken als Defekte gebunden ist.

Wegen der Kooperativität entspricht die Phasenumwandlung in der Reihe der Kinkblockstrukturen keinen Umwandlungen erster Art, auch keinen  $\lambda$ -Umwandlungen, wie deutlich aus den Cp-Messungen (Abb. 7) hervorgeht. Bereits Harkins<sup>[76, 77]</sup> und Derivichian<sup>[78]</sup> haben ausgeführt, daß Phasenumwandlungen in monomolekularen Filmen von höherer Ordnung sein können<sup>[79]</sup>. Baur berechnete die Vielfalt der Cp-Änderungen bei Phasenumwandlungen in Alkylkettenlamellen<sup>[73-75]</sup>.

In den bisherigen Betrachtungen wurde der bimolekulare Film als einheitliche Alkylkettenlamelle angesehen, obwohl er aus zwei chemischen Individuen – den Alkanol-Molekülen und den Alkylammonium-Ionen – zusammengesetzt ist. Da

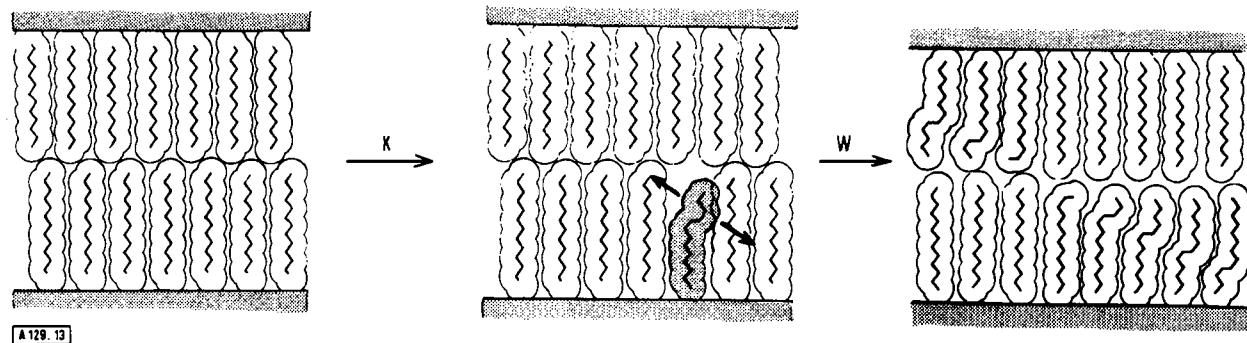


Abb. 13. Keimbildungs- (K) und Wachstumsschritt (W) bei der Kinkblockbildung.

Zur theoretischen Behandlung der Kinkblockbildung in bimolekularen Filmen gibt es bisher nur wenige Ansätze. Nach Pechhold<sup>[61]</sup> trägt zur Kooperativität die „Gap-Komplianz“ zwischen den beiden Monoschichten bei. Sie entsteht dadurch, daß bereits unterhalb der eigentlichen Bildungstemperatur des Kinkblocks (bei der  $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2$ -Umwandlung) einige Ketten Kinken enthalten und die Energie wegen der starren Silicatschicht durch Deformation nicht passender Ketten angehoben wird. Mit  $\Delta H = 0.83 \text{ kcal/mol}$  ( $3.48 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und  $\Delta S = 1.29 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ( $5.40 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) für die Bildung einer Kinken stimmen berechnete und beobachtete Umwandlungstemperaturen gut überein.

sich deren Verhältnis in der Gruppe der untersuchten Schichtsilicate von  $1.8/0.2 = 9$  bis etwa  $1.0/1.0$  variieren läßt (Beidellit:  $1.57/0.43 = 3.7$ ), kann diese Annahme überprüft werden. Man beobachtet bei den Alkanol-Komplexen anderer Schichtsilicate (Vermiculite, Montmorillonite) die gleiche Temperaturabhängigkeit: es tritt eine Folge von  $\beta$ -Phasen auf, die sich bei höherer Temperatur in  $\alpha$ -Phasen umwandeln. Innerhalb des Stabilitätsbereiches der  $\beta$ -Phasen liegen die Umwandlungstemperaturen der einzelnen Schichtsilicate nahe beieinander (Tabelle 2). Das Verhältnis von Alkylammonium-Ionen zu Alkanol-Molekülen wirkt sich aber deutlich auf die Umwandlungstemperaturen ( $T_{\beta/\alpha}$ ) in die  $\alpha$ -Phase aus (Abb. 14), weil in

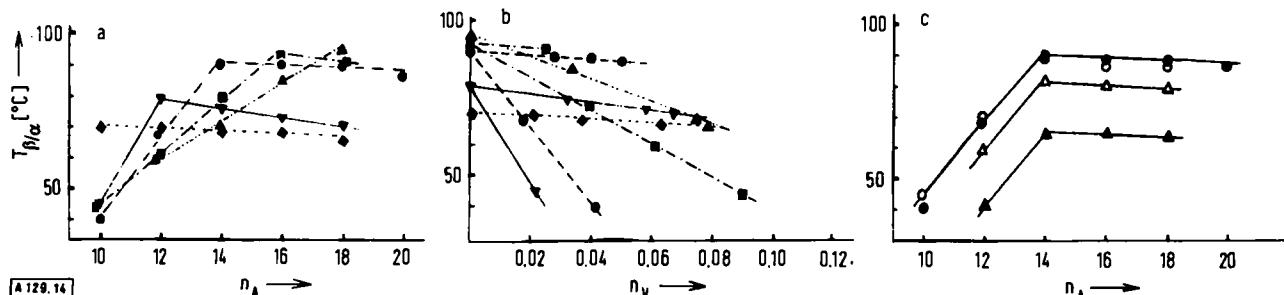


Abb. 14. Umwandlungsstemperaturen  $T_{\beta/\alpha}$  der Kinkblock- in Gaucheblockstrukturen a) in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Alkanols  $n_A$ , System wie in Abb. 4 mit  $\blacklozenge n_C = 10$ ,  $\blacktriangledown n_C = 12$ ,  $\bullet n_C = 14$ ,  $\blacksquare n_C = 16$ ,  $\blacktriangle n_C = 18$ ; b) in Abhängigkeit von der Leerstellenkonzentration  $n_V$  (Leerstellen/-CH<sub>2</sub>), System wie in a); c) bei verschiedenen Verhältnissen  $x$  von Alkanol-Molekülen und Alkylammonium-Ionen in Abhängigkeit von  $n_A$  für  $n_C = 14$ ;  $\times x \approx 2.0$  (Vermiculit);  $\bullet x \approx 3.7$  (Beidellit);  $\Delta x \approx 4.6$  (Montmorillonit von Cypern);  $\blacktriangle x \approx 6.1$  (Montmorillonit von Wyoming).

diesem Fall Alkanol aus dem Schichtzwischenraum ausgestoßen wird. Bei höherem Verhältnis Alkanol/Alkylammonium-Ionen als bei Beidellit liegt  $T_{\beta/\alpha}$  tiefer und meist nahe bei einer der Umwandlungstemperaturen in der Reihe der Kinkblockphasen, d. h. es bildet sich statt eines Kinkblocks bereits der Gaucheblock. (Diese Vorstellung wird durch die Cp-Messungen (Abb. 7) gestützt, nach denen offenbar bei  $T_{\beta/\alpha}$  ein Kinkblock  $\beta_{\omega+1}$  gebildet wird, der sich aber sofort in einen Gaucheblock umwandelt.) Man kann daher den bimolekularen Film aus Alkylammonium-Ionen und Alkanol-Molekülen zumindest in erster Näherung als geschlossenen Alkylkettenverband betrachten.

### 6.3. Die Umwandlung in Gaucheblockstrukturen

Die Zahl der möglichen Kinkblockphasen, die sich mit steigender Temperatur bilden, ist begrenzt. Sie wird durch einen oberen Grenzwert in der Anzahl der Kinken in den strukturbestimmenden Alkylkettenpaaren festgelegt. (Die  $\beta_{\omega}$ -Phase hat  $\omega-1$  Kinken pro Alkylkettenpaar.) Dieser Grenzwert ist kleiner als die maximal mögliche Zahl von Kinken in den Alkylketten. Er kann durch das Verhältnis  $C_K$  aus der Zahl der Kinken zur Zahl  $n$  der C-Atome im strukturbestimmenden Alkylkettenpaar erfaßt werden und liegt zwischen 0.10 und 0.18<sup>[49]</sup>:

$$C_{K,\max} = 0.07 + 0.002 n$$

$C_{K,\max}$  gibt die höchste Kinkenkonzentration in den  $\beta$ -Phasen an.

Die Umwandlungstemperatur  $T_{\beta/\alpha}$  der Kinkblockphase  $\beta_{\omega}$  in die Gaucheblockphase  $\alpha_1$  hat ein Maximum bei  $n_A = n_C$  (Abb. 14a). Bei  $n_A \neq n_C$  enthält der Film Leerstellen (Fehlstellen von  $\text{CH}_2$ -Gruppen) und hat niedrigere Umwandlungspunkte. Die Umwandlungstemperaturen lassen sich daher auch als Funktion der Leerstellenkonzentration darstellen (Abb. 14b). Sie ordnen sich wiederum zu zwei Geraden für  $n_A < n_C$  und  $n_A > n_C$ ; für  $n_A < n_C$  nimmt  $T_{\beta/\alpha}$  stark mit zunehmender Leerstellenkonzentration ab, und zwar um so stärker, je kürzer das Alkylammonium-Ion ist. Für  $n_A > n_C$  verringern sich die Umwandlungstemperaturen wenig mit der Leerstellenkonzentration und sind für  $n_C = 14$  bis 18 nahezu gleich hoch.  $T_{\beta/\alpha}$  ist über den ganzen Bereich keine stetige Funktion, weil die Leerstellen nicht gleichmäßig über den Film verteilt, sondern im Zentralbereich angereichert sind.

### 6.4. Struktur bimolekularer Filme mit anderer chemischer Zusammensetzung

Struktur und thermisches Verhalten der bimolekularen Filme hängen von der Art der eingelagerten polaren Moleküle ab. Die Variabilität der Struktur der Filme konnte bisher noch nicht vollständig erfaßt werden. Wird z. B. 1-Alkanol durch 2-Alkanol ersetzt, treten keine typischen Kinkblöcke auf. In den Tieftemperaturformen bilden die Alkylketten wahrscheinlich einfache Helixkonformationen<sup>[55, 83]</sup>. Alkandiole ergeben bei tiefer Temperatur zunächst monomolekulare Filme, die bei erhöhter Temperatur in  $\beta$ -Formen und schließlich in  $\alpha$ -Phasen übergehen.

Im Zusammenhang mit Modellen für Biomembranen wurde der Einfluß von Doppelbindungen in der Alkylkette<sup>[7]</sup> eingehend untersucht<sup>[80]</sup>. Auch bei *cis*-Konfiguration treten bei

niedrigen Temperaturen Kinkblockphasen auf. Die *cis*-Ketten werden in Form kinkenähnlicher Konformationen (*cis-t-g*) in die Kinkblöcke eingebaut (Abb. 15). Sie reduzieren die

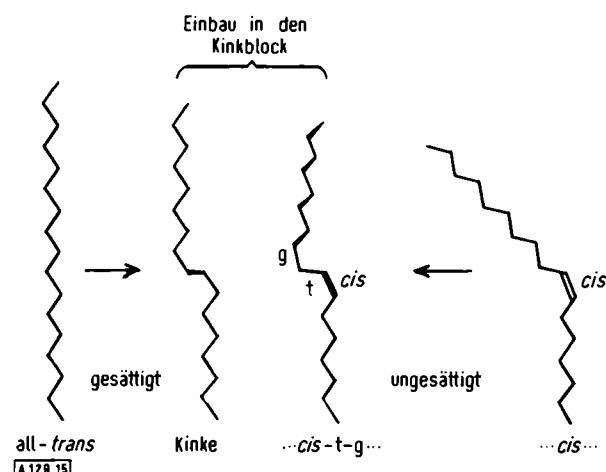


Abb. 15. Einbau von *cis*-ungesättigten Alkylketten als *cis-t-g*-Konformere in Kinkblöcke. Zum Vergleich: Übergang einer *all-trans*-Kette in eine Kette mit einer Kinke.

Größe der Kinkblöcke und erniedrigen die Umwandlungstemperaturen in Gaucheblockstrukturen. Wenn zusätzlich unterschiedlich lange Alkylketten vorhanden sind, kann die Umwandlungstemperatur bei höheren Gehalten an Doppelbindungen unter 40°C sinken, so daß Gaucheblockstrukturen im physiologischen Temperaturbereich stabil werden.

Mono-, Di- und Triglyceride<sup>[81]</sup> sowie Glycerinether werden ebenfalls eingelagert. Bei niedrigen Temperaturen treten hohe Schichtabstände auf, die kinkblockähnlichen Strukturen entsprechen. Bei hoher Temperatur wandeln sie sich in  $\alpha$ -Formen um.

Im Hinblick auf Biomembranen interessiert, ob und wie Makromoleküle in Filme aus Alkylkettenlamellen eingebaut werden können. Diese Untersuchungen stehen noch am Anfang; bei einfachen linearen Makromolekülen zeichnen sich bereits charakteristische Ergebnisse ab. Alkylpolyglykolether z. B. bilden je nach Kondensationsgrad mit den Alkylammonium-Ionen bimolekulare  $\beta$ - oder  $\alpha$ -Phasen<sup>[82]</sup>; Polyvinylalkohol dagegen wird unter Bildung monomolekularer Filme mit charakteristischen Alkylkettenkonformationen aufgenommen<sup>[83]</sup>. Die bimolekulare Struktur wird hierbei zugunsten von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den OH-Gruppen des Polyvinylalkohols und den Silicatschichten unterdrückt. Bei Proteinen sind die Ergebnisse über den Einbau noch wenig übersichtlich<sup>[84]</sup>.

### 7. Folgerungen

Erst in den letzten Jahren wurde die bei Lipidfilmen durch zahlreiche Untersuchungsmethoden<sup>[\*]</sup> nachgewiesene und pauschal als „Kettenschmelzen“ bezeichnete Phasenänderung durch Modellvorstellungen präzisiert. Nagle<sup>[79]</sup>, Seelig und Niederberger<sup>[29]</sup>, Scott<sup>[12]</sup> sowie McCammon und Deutsch<sup>[13]</sup> haben das „Kettenschmelzen“ mit der Bildung von *gauche*-Bindungen verknüpft.

[\*] Beispielsweise ESR [24–26, 28], DNMR [18, 25], Fluoreszenzmessungen und Dilatometrie [27, 97], DTA [9–11, 97], röntgenographische Untersuchungen [9, 11, 97].

dungen und Kinken in den Alkylketten verknüpft. Das Konzept der Kinkblock- und Gaucheblockstrukturen<sup>[48, 80]</sup> geht über diese Vorstellungen hinaus, da es eine größere Variabilität von Phasen und Phasenumwandlungen gestattet. Es lassen sich wichtige Folgerungen über die Struktur bimolekularer Filme gewinnen. So zeigen die Untersuchungen, daß die Alkylketten in bimolekularen Filmen auch dann noch all-trans-Konformationen haben können und senkrecht zur Schicht gestellt sind, wenn die Packungsdichte kleiner als in den kristallisierten Verbindungen ist (*n*-Alkanole, Fettsäuren, Polyethylen mit 19 Å<sup>2</sup>/Kette). Die untere Grenze liegt bei etwa 26 Å<sup>2</sup>/Kette. Die Stabilität der lockeren Struktur beruht wahrscheinlich auf einer weniger regelmäßigen Ausrichtung der Ebenen des Kohlenstoffgerüstes der all-trans-Ketten.

Die Filme bilden in kooperativen Reaktionsschritten Kinkblockstrukturen als Folge von Rotationsisomerisierungen der Alkylketten. Die Strukturumwandlungen können durch Temperaturerhöhung ausgelöst werden. Die Bildung von Kinkblockstrukturen ist an eine Packungsdichte von ca. 22–25 Å<sup>2</sup>/Kette gebunden. Beim Überschreiten eines oberen Grenzwertes in der Konzentration der Kinken wandeln sich die Kinkblöcke in Gaucheblocke um, und die Packungsdichte der Ketten sinkt auf 33–40 Å<sup>2</sup>/Kette.

Als eine andere wichtige Folgerung ist der Befund zu werten, daß bimolekulare Filme bis zu hohen Konzentrationen Leerstellen (Fehlstellen von CH<sub>2</sub>-Gruppen) enthalten können. Die maximale Leerstellenkonzentration liegt in der Größenordnung von 0.05 Leerstellen/—CH<sub>2</sub>, d. h. eine Leerstelle auf etwa 20 CH<sub>2</sub>-Kettenglieder. Im Modellsystem sind die Leerstellen nicht statistisch verteilt, sondern im Zentralbereich des bimolekularen Films angereichert. Es ist auch nicht wahrscheinlich, daß es zu einer statistischen Verteilung kommt. Selbst in Polymerschmelzen (mit deutlich höherer Leerstellenkonzentration) kann sich offenbar keine statistische Verteilung der Leerstellen einstellen<sup>[85]</sup>. Filme mit Leerstellen wandeln sich ebenso in Kinkblock- und Gaucheblockstrukturen um; die Umwandlungstemperaturen hängen von der Leerstellenkonzentration ab.

Das „Kettenschmelzen“ der Lipide entspricht dem Übergang in Gaucheblockstrukturen. Die Filmdicke erniedrigt sich ähnlich wie im Modellsystem (z. B. um 10 Å bei Dioctadecyllecithin<sup>[11]</sup>, um 10.6 Å bei Octadecylammonium-Beidellit-Octadecanol). Die Umwandlungswärmen sind von gleicher Größenordnung: Dihexadecyllecithin: 8.7 kcal/mol (36.5 kJmol<sup>-1</sup>), Dioctadecyllecithin: 10.7 kcal/mol (44.8 kJmol<sup>-1</sup>)<sup>[91]</sup>; im Modellsystem (auf zwei Alkylketten pro mol bezogen): 8–10 kcal/mol (33.5–42 kJmol<sup>-1</sup>).

In Biomembranen werden ähnliche Strukturtypen auftreten. Sicher sind Ordnung und Struktur in den Kinkblockphasen der Lipidschichten nicht so hoch wie im Modellsystem, da eine größere Zahl unterschiedlicher Moleküle vorkommt. Andererseits ist z. B. die Störung durch ungesättigte Alkylketten mit *cis*-Doppelbindungen nicht so hoch, wie man zunächst annehmen möchte. Die *cis*-Ketten zerstören die Kinkblockstruktur nicht, sondern passen sich durch geeignete Konformationen dem Kinkblock an<sup>[80]</sup> (Abb. 15). Sie verkleinern aber die Kinkblöcke und erniedrigen damit die Umwandlungstemperaturen in die Gaucheblocke.

Auch Gaucheblockstrukturen sollten von hoher Bedeutung sein. Mäanderähnliche Gaucheblockstrukturen könnten das Spannungs-Dehnungs-Verhalten des Muskels bedingen<sup>[87]</sup>. In den Gaucheblockstrukturen erleichtert die

weniger regelmäßige Kettenkonformation und lockere Packung mit größeren Hohlräumen den Einbau anderer Moleküle. Das Modell in Abbildung 11f gleicht dem Konzept von *Shah*: intermolekulare Hohlräume in gemischten monomolekularen Filmen werden durch eingelagerte Moleküle aufgefüllt (Abb. 8, 9 in<sup>[14]</sup>). Nach den Strukturuntersuchungen von *Hitchcock* et al.<sup>[88]</sup> verformen sich die langen Alkylketten am Glycerin durch *gauche*-Bindungen so weit, daß sie dichte monomolekulare Filme bilden. In diese Filme können andere Moleküle nur eingebaut werden, wenn Hohlräume durch Konformationsänderungen der Alkylketten geschaffen werden. Eine solche Änderung wäre der Übergang von Kinkblock- in Gaucheblockstrukturen.

In Biomembranen werden Kinkblock-Gaucheblock-Umwandlungen möglicherweise durch Änderungen im Elektrolyt-System eingeleitet. Auch durch Wechselwirkung mit den Membranproteinen kann sich die Struktur des Lipidbereiches ändern<sup>[21–23]</sup>.

Das Wechselspiel zwischen Kinkblock- und Gaucheblockstrukturen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung wird Eigenschaften und Reaktionen der Membran wie Permeabilität, Transportvorgänge<sup>[62]</sup>, Energieumwandlung<sup>[89]</sup>, Informationsspeicherung, Reizleitung in Nerven, enzymatische Reaktionen, Kontaktinhibition, Immunreaktionen beeinflussen. Die bei den Kinkblock-Gaucheblock-Umwandlungen auftretenden Hystereseerscheinungen<sup>[48]</sup> sollten dabei von besonderer Bedeutung sein. Möglicherweise besteht zwischen Kinkblöcken und Gaucheblocken ein ähnliches dynamisches Gleichgewicht, wie es im „Fluid Mosaic Modell“<sup>[22, 25, 90]</sup> zwischen „kristallinen“ und „flüssig-kristallinen“ Bereichen vorgeschlagen wurde.

*Mein besonderer Dank gilt meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. Armin Weiss, Universität München, für sein anspornendes Interesse und seine großzügige Unterstützung und Beteiligung an den Untersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln.*

Eingegangen am 15. März 1976 [A 129]

- [1] W. Groß, Angew. Chem. 83, 419 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 388 (1971).
- [2] W. Kreutz, Adv. Bot. Res. 3, 54 (1970); Angew. Chem. 84, 597 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 551 (1972).
- [3] J. D. Robertson, Biochem. Soc. Symp. 16, 3 (1959).
- [4] T. Gulik-Krzywicki, Biochim. Biophys. Acta 415, 1 (1975).
- [5] D. S. Parson: Biological Membranes. Clarendon Press, Oxford 1975.
- [6] L. L. M. van Deenen in J. Järnefelt: Regulatory Functions of Biological Membranes. Elsevier, Amsterdam 1968, S. 72.
- [7] W.-H. Kunau, Angew. Chem. 88, 97 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 61 (1976).
- [8] P. Overath, H. U. Schairer u. W. Stoffel, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 67, 606 (1970); P. Overath, F. F. Hill u. I. Lamnek-Hirsch, Nature New Biol. 234, 264 (1971); P. Overath, M. Brenner, T. Gulik-Krzywicki, E. Shechter u. L. Letellier, Biochim. Biophys. Acta, im Druck.
- [9] D. Chapman, R. M. Williams u. B. D. Ladbrooke, Chem. Phys. Lipids 1, 445 (1967); B. D. Ladbrooke, R. M. Williams u. D. Chapman, Biochim. Biophys. Acta 150, 333 (1968).
- [10] M. C. Phillips, R. M. Williams u. D. Chapman, Chem. Phys. Lipids 3, 234 (1969).
- [11] R. P. Rand, D. Chapman u. K. L. Larsson, Biophys. J. 15, 1117 (1975).
- [12] H. O. Scott, Biochim. Biophys. Acta 406, 329 (1975).
- [13] J. A. McCammon u. J. M. Deutsch, J. Am. Chem. Soc. 97, 6675 (1975).
- [14] D. O. Shah, Prog. Surf. Sci. 3/3 (1972).
- [15] M. N. Jones: Biological Interfaces. Elsevier, Amsterdam 1975.
- [16] S. Ställberg-Stenhammar u. E. Stenhammar, Nature 156, 239 (1945); K. Larsson, M. Lundquist, S. Ställberg-Stenhammar u. E. Stenhammar, J. Colloid Interface Sci. 29, 268 (1969).

- [17] T. W. Healy u. J. Ralston, *Nature* 220, 1026 (1968).
- [18] L. W. Reeves u. A. S. Tracy, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 5729 (1975).
- [19] R. D. Neumann, *J. Colloid Interface Sci.* 53, 161 (1975).
- [20] Y. Inoko, T. Yamaguchi, K. Furuya u. T. Mitsui, *Biochim. Biophys. Acta* 413, 24 (1975).
- [21] J. F. Danielli u. H. Davson, *J. Cell. Comp. Physiol.* 5, 495 (1935); J. F. Danielli, *Proc. Symp. Colston Res. Soc.* 7, 1 (1954).
- [22] S. J. Singer u. G. L. Nicolson, *Science* 175, 720 (1972).
- [23] D. Papahadjopoulos, M. Moscarello, E. H. Eylar u. T. Isac, *Biochim. Biophys. Acta* 401, 317 (1975).
- [24] W. L. Hubell u. H. M. McConnell, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 314 (1971).
- [25] J. Seelig, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5017 (1971); J. Seelig, H. Limacher u. P. Bader, *ibid.* 94, 6364 (1972); H. Limacher u. J. Seelig, *Angew. Chem.* 84, 950 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 920 (1972).
- [26] E. Sackman u. H. Träuble, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4492 (1972); E. Sackman, H. Träuble, H.-J. Galla u. P. Overath, *Biochemistry* 12, 5360 (1973).
- [27] P. Overath u. H. Träuble, *Biochemistry* 12, 2625 (1973).
- [28] S. I. Chan, C. H. A. Seiter u. G. W. Teigenson, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 46, 1488 (1972).
- [29] J. Seelig u. W. Niederberger, *Biochemistry* 13, 1585 (1974).
- [30] Armin Weiss, E. Michel u. Arlich Weiss in D. Hadzy u. H. W. Thompson: *Hydrogen Bonding*. Pergamon Press, London 1957, S. 495.
- [31] Armin Weiss, *Chem. Ber.* 91, 487 (1958); *Angew. Chem.* 75, 113 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 134 (1963); *Clays Clay Miner.* 10, 191 (1963); Armin Weiss, A. Mehler u. U. Hofmann, *Z. Naturforsch.* 11b, 431, 435 (1956).
- [32] G. Lagaly, K. Beneke u. Armin Weiss, *Proc. Int. Clay Conf. Madrid* 1972; *Division de Ciencias C.S.I.C.*, Madrid 1973, S. 663; *Am. Mineral.* 60, 642 (1975).
- [33] G. Lagaly u. K. Beneke, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 1513 (1976).
- [34] Armin Weiss u. K. J. Hilke, *Angew. Chem.* 77, 347 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 353 (1965); K. Beneke, U. Große-Brauckmann, G. Lagaly u. Armin Weiss, *Z. Naturforsch.* 28b, 408 (1973).
- [35] Armin Weiss u. U. Hofmann, *Z. Naturforsch.* 7b, 362 (1952); Armin Weiss, K. Hartl u. U. Hofmann, *ibid.* 12b, 351, 669 (1957).
- [36] Alarich Weiss, E. Michel u. Armin Weiss, *Angew. Chem.* 73, 707 (1961); Armin Weiss, K. Hartl u. E. Michel, *Z. Naturforsch.* 16b, 842 (1961); U. Große-Brauckmann, *Dissertation*, Universität München 1974.
- [37] Alarich Weiss u. Armin Weiss, *Angew. Chem.* 72, 413 (1960).
- [38] E. Michel u. Armin Weiss, *Z. Naturforsch.* 20b, 1307 (1965); 22b, 1100 (1967); D. Behrendt, K. Beneke u. G. Lagaly, *Angew. Chem.* 88, 608 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 544 (1976).
- [39] U. Hofmann u. A. Frenzel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 63, 1248 (1930); *Kolloid-Z.* 58, 8 (1932); W. Scholz u. H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 369, 327 (1969); R. Krüger, *Diplomarbeit*, Universität München 1975.
- [40] G. Lagaly, K. Beneke u. Armin Weiss, *Z. Naturforsch.* 28b, 234 (1973); *Am. Mineral.* 60, 642, 650 (1975).
- [41] K. Hartl u. Armin Weiss, *Z. Naturforsch.* 16b, 844 (1961); 17b, 11 (1962).
- [42] Armin Weiss u. R. Ruthart, *Z. Naturforsch.* 28b, 249, 522 (1973); R. Schöllhorn, E. Sick u. Armin Weiss, *ibid.* 28b, 168 (1973).
- [43] G. W. Brindley u. S. Ray, *Am. Mineral.* 49, 106 (1964); G. Pfirrmann, G. Lagaly u. Armin Weiss, *Clays Clay Miner.* 21, 239 (1973).
- [44] K. Beneke u. G. Lagaly, noch unveröffentlicht.
- [45] U. Hofmann, K. Endell u. D. Wilm, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys. Kristallchem.* 86, 340 (1933); E. Maegdefrau u. U. Hofmann, *ibid.* 98, 299 (1937).
- [46] U. Hofmann, *Kolloid-Z.* 169, 58 (1960).
- [47] G. Lagaly u. Armin Weiss, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 237, 266, 364 (1970); 238, 485 (1970); 243, 48 (1971); *Proc. Int. Clay Conf. Mexico* 1975, *Appl. Publ. Ltd.*, Wilmette, Ill. 1976.
- [48] G. Lagaly u. Armin Weiss, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 248, 968, 979 (1971); *Angew. Chem.* 83, 580 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 558 (1971).
- [49] G. Lagaly, S. Fitz u. Armin Weiss, *Angew. Chem.* 85, 915 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 850 (1973); *Clays Clay Miner.* 23, 45 (1975); *Prog. Colloid Polym. Sci.* 57, 54 (1975).
- [50] Armin Weiss, G. Lagaly, S. Fitz u. P. Brunner, noch unveröffentlicht.
- [51] M. Stohrer u. F. Noack, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 57, 61 (1975).
- [52] G. Wobser u. P. Hägele, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 896 (1970).
- [53] G. Wobser u. S. Blasenbrey, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 241, 985 (1970).
- [54] H. Scherr, P. C. Hägele u. H. P. Großmann, *Colloid Polym. Sci.* 252, 871 (1974).
- [55] L. Beck u. P. C. Hägele, *Colloid Polym. Sci.* 254, 228 (1976).
- [56] W. Pechhold u. S. Blasenbrey, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 216/17, 235 (1967); 241, 955 (1970).
- [57] P. E. McMahon, R. L. McCullough u. A. A. Schlegel, *J. Appl. Phys.* 38, 4123 (1967).
- [58] R. Hosemann, W. Wilke u. F. J. Balta Calleja, *Acta Crystallogr.* 21, 118 (1966).
- [59] R. Hosemann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 755 (1970).
- [60] R. Hosemann, J. Loboda-Cacković u. H. Cacković, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77, 1044 (1973).
- [61] W. Pechhold, E. Liska, H. P. Großmann u. P. C. Hägele, *Pure Appl. Chem.*, im Druck.
- [62] H. Träuble, *Neurosci. Res. Program Bull.* 9, 361 (1971); *Naturwissenschaften* 48, 277 (1971).
- [63] S. Blasenbrey u. W. Pechhold, *Theor. Chim. Acta* 6, 174 (1967); *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 784 (1970).
- [64] W. Pechhold, E. Liska u. A. Baumgärtner, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 250, 1017 (1972).
- [65] Armin Weiss u. E. Michel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 296, 313 (1958); *Z. Naturforsch.* 15b, 807 (1960).
- [66] S. G. Whittington u. D. Chapman, *Trans. Faraday Soc.* 62, 3319 (1966).
- [67] B. G. McFarland u. H. M. McConnell, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 68, 1274 (1971).
- [68] A. Peterlin u. E. W. Fischer, *Z. Naturforsch.* 14a, 584 (1959); *J. Appl. Phys.* 31, 1934 (1960); E. P. Price, *J. Chem. Phys.* 35, 1884 (1961); J. I. Lauritzen u. J. D. Hofmann, *ibid.* 31, 1680 (1959).
- [69] St. Fitz, *Dissertation*, Universität München 1976.
- [70] H. J. Hinz u. J. M. Sturtevant, *J. Biol. Chem.* 247, 6071 (1972).
- [71] G. Schwarz u. J. Engel, *Angew. Chem.* 84, 615 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 568 (1972).
- [72] F. M. Pohl, *Angew. Chem.* 84, 931 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 894 (1972).
- [73] H. Baur, *Colloid Polym. Sci.* 252, 641, 899 (1974).
- [74] H. Baur, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 58, 1 (1975).
- [75] H. Baur, *Colloid Polym. Sci.* 254, 217 (1976).
- [76] H. D. Harkins u. L. E. Copeland, *J. Chem. Phys.* 10, 272 (1942).
- [77] W. D. Harkins u. E. Boyd, *J. Chem. Phys.* 8, 129 (1940).
- [78] D. G. Derivichian, *J. Chem. Phys.* 7, 931 (1939).
- [79] J. F. Nagle, *J. Chem. Phys.* 58, 252 (1973); 63, 1255 (1975).
- [80] G. Lagaly, A. Weiss, J. Spieß u. E. Stuke, *Z. Naturforsch.* 27b, 317 (1972); G. Lagaly, E. Stuke u. Armin Weiss, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, im Druck.
- [81] Armin Weiss u. G. Roloff, *Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem* 1966, Israel Univ. Press, Jerusalem 1969.
- [82] D. Platikanov, G. Lagaly u. Armin Weiss, *Colloid Polym. Sci.* (1976), im Druck.
- [83] H. H. Holler, *Diplomarbeit*, Universität Kiel 1976; M. Mesrogli, *Diplomarbeit*, Universität Kiel 1976.
- [84] G. Lagaly, Armin Weiss u. J. L. Perez Rodriguez, *Clays Clay Miner.*, im Druck.
- [85] H. G. Kilian, *Colloid Polym. Sci.* 252, 353 (1974).
- [86] A. Tardieu, V. Luzzati u. F. C. Reman, *J. Mol. Biol.* 75, 711 (1973).
- [87] W. Pechhold, W. v. Soden u. R. Kimmich, *Kolloid-Z. Z. Polym.* 251, 829 (1973); W. Pechhold in H. H. Kausch, J. A. Hassel u. R. J. Jaffee: *Deformation and Fracture of High Polymers*. Plenum Press, London 1974, S. 301.
- [88] P. Hitchcock, R. Mason, K. M. Thomas u. G. Shipley, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 71, 3036 (1974).
- [89] F. Oesterhelt, *Angew. Chem.* 88, 16 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 17 (1976).
- [90] Ch. Tanford: *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*. Wiley-Interscience, New York 1973.
- [91] G. L. Gaines, Jr.: *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. Interscience, New York 1966.
- [92] F. Kopp, U. P. Fringeli, K. Mühlenthaler u. Hs. H. Günthard, *Biophys. Struct. Mechanism* 1, 75 (1975); *Z. Naturforsch.* 30c, 711 (1975).
- [93] H. Kuhn, *Angew. Chem.* 83, 672 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 620 (1971).
- [94] H. T. Tien: *Bilayer Lipid Membranes, Theory and Practice*. Dekker, New York 1973; H. T. Tien u. R. E. Howard in R. J. Good, R. R. Stromberg u. R. L. Patrick: *Techniques of Surface and Colloid Chemistry and Physics*. Dekker, New York 1972, Bd. 1.
- [95] F. Reiss-Hussein u. V. Luzzati, *J. Phys. Chem.* 68, 3504 (1964).
- [96] H. Träuble u. D. H. Haynes, *Chem. Phys. Lipids* 7, 324 (1971).
- [97] D. Chapman, P. Byrne u. G. G. Shipley, *Proc. Roy. Soc. A* 290, 115 (1966); M. C. Phillips u. D. Chapman, *Biochim. Biophys. Acta* 163, 301 (1968); D. Chapman, J. Urbina u. K. M. Keough, *J. Biol. Chem.* 249, 2512 (1974).
- [98] J. M. Serratos, W. D. Johns u. A. Shimoyama, *Clays Clay Miner.* 18, 107 (1970); J. A. Martin-Rubi, J. A. Rausell-Colom u. J. M. Serratos, *ibid.* 22, 87 (1974).
- [99] G. Ertem, Armin Weiss u. G. Lagaly, noch unveröffentlicht.
- [100] G. Lagaly, M. Fernandez-Gonzales u. Armin Weiss, *Z. Naturforsch.*, im Druck.