

## 6 Makromoleküle

Kleine Moleküle bestehen aus zwei oder zumindest weniger als zehn Atomen. Bekannte Vertreter der großen Moleküle sind die Chlorophylle, deren Molmasse noch unter 1000 liegt. Makromoleküle haben Molmassen größer als  $10^3$  (oder  $10^4$ , keine einheitliche Definition).

Natürlich vorkommende Makromoleküle sind Cellulose, Proteine bzw. Polypeptide (z. B. Enzyme) und Polynucleotide (z. B. DNS, engl. DNA, *deoxyribonucleic acid*). Künstlich hergestellt sind die Polymere wie Nylon, Polyethylen, Polystyrol oder Teflon, die durch Verknüpfung oder Vernetzung aus kleineren molekularen Gebilden, den Monomeren, zusammengesetzt werden. Weitere Makromoleküle entstehen als Übermoleküle, Cluster oder Einschlussverbindungen durch zwischenmolekulare Kräfte aus kleineren molekularen Gebilden. Als Molekulare Funktionseinheit bezeichnet man in biologischen Systemen spezielle Supermoleküle, die eine spezifische Funktion ausführen.

Methoden der Molekülphysik werden auf Makromoleküle ebenso angewendet wie auf kleinere Moleküle. Ein besonderes Kapitel „Makromoleküle“ kann man alternativ begründen

- durch besondere Methoden zur Untersuchung von Makromolekülen und besondere strukturelle Konformationen von Makromolekülen oder
- durch die zahlreichen aktuellen Problemstellungen aus der Welt der Makromoleküle als Herausforderung für den Molekülphysiker.

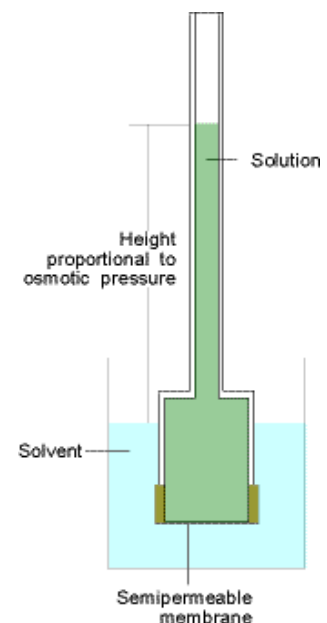
Eine Methoden-orientierte Behandlung der Makromoleküle findet man im Lehrbuch Physikalische Chemie von P.W. Atkins. Zum Beispiel sind synthetische Polymere polydispers, d.h. sie enthalten eine Mischung von Makromolekülen mit unterschiedlichen Kettenlängen bzw. Molmassen. Deshalb sind Definitionen einer mittleren Molmasse notwendig, die an die experimentellen Verfahren zur Bestimmung der mittleren Molmasse angepasst sind. Beispiele dafür gibt das nächste Unterkapitel 6.1. Im Gegensatz zu dieser Methoden-orientierten Darstellung wird dann in den folgenden Unterkapiteln 6.2-6.6 die moderne Welt der Makromoleküle in Anlehnung an die Themen-orientierte Darstellung von H. Haken and H.Ch. Wolf im Lehrbuch "Molekülphysik und Quantenchemie" dargestellt.

### 6.1 Mittlere Molmassen

Die zahlengewichtete mittlere Molmasse (auch Zahlenmittel, engl. *number-average*) wird durch Osmometrie bestimmt. Der Effekt der Osmose (Stoß, griech. *osmos*) besteht im Bestreben eines reinen Lösungsmittels, durch eine semipermeable (halbdurchlässige) Membran, die nur für die Lösungsmittelmoleküle durchlässig ist, in eine Lösung hineinzuwandern. Der osmotische Druck,  $\Pi$ , ist der auf die Lösung auszuübende Druck, der das Eindringen der Lösungsmittelmoleküle verhindert. Die rechte Abb. ist Fig. 23.1 aus Atkins, 6th Ed.

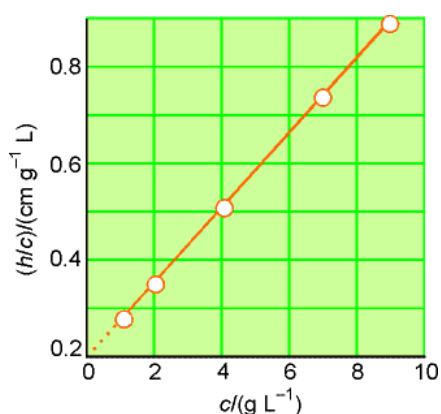
Ohne Herleitung führen wir hier die van't Hoff-Gleichung  $\Pi = c_i RT$  ein, in der  $c_i = n_i/V$  (Mol pro Volumen) die molare Konzentration der gelösten Substanz  $i$  bezeichnet. Die van't Hoff-Gleichung gilt für ideale Lösungen und kann durch eine Virial-Erweiterung mit  $B$  als osmotischen Virial-Koeffizienten auf reale Lösungen übertragen werden:

$$\Pi = c_i RT [1 + B c_i + \dots], \quad (6.01)$$



Misst man den osmotischen Druck  $\Pi$  als Funktion der Massen-Konzentrationen,  $\gamma_i / \text{g L}^{-1}$ , und trägt  $\Pi/\gamma_i$  über  $\gamma_i$  auf, kann man die molare Masse,  $M_i$ , der gelösten Substanz  $i$  bestimmen. Mit  $c_i = \gamma_i / M_i$  und dem hydrostatischen Druck  $\Pi = \rho g h$ , wobei  $g \approx 9,81 \text{ m s}^{-2}$  und  $\rho$  etwa der Dichte des Lösungsmittels entspricht, erhalten wir von G (6.01) für die Höhe  $h$  des Lösungs-Niveaus über dem Lösungsmittel-Niveau

$$\frac{h}{\gamma_i} = \frac{RT}{\rho g M_i} \left( 1 + \frac{B\gamma_i}{M_i} + \dots \right) = \frac{RT}{\rho g M_i} + \frac{RT B\gamma_i}{\rho g M_i^2} + \dots \quad (6.02)$$



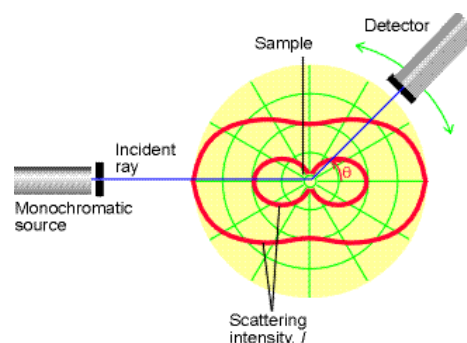
Die links stehende Kurve (Fig. 7.25 aus Atkins, 6<sup>th</sup> Ed.) beschreibt die Lösung von PVC in Cyclohexanon bei 298 K. Die Massen-Konzentration ist in der Abbildung jedoch als  $c$  an Stelle von  $\gamma$  im obigen Text bezeichnet. Letzteres entspricht der IUPAC-Konvention. Die Abbildung zeigt den Abzissen-Schnittpunkt bei  $0,21 \approx h/\gamma_i = RT / \rho g M_i$ , woraus sich eine Molmasse von PVC mit  $1,2 \times 10^2 \text{ kg mol}^{-1}$  ergibt.

PVC ist eine poly-disperse Substanz. Die erhaltene Molmasse ist deshalb ein Mittelwert. Gleichung (6.01) zeigt, dass der osmotische Druck proportional zur molaren Konzentration  $c_i$  der gelösten Substanz  $i$  ist. Die molare Konzentration  $c_i$  und die Zahl der Teilchen pro Volumen  $N_i$  gehorchen der Beziehung  $N_i = N_A c_i$  mit der Avogadro-Zahl  $N_A$ . Deshalb ist die mit Osmometrie bestimmte Masse die Zahlen-gewichtete molare Masse (*number-average molar mass*)

$$M_{\text{number}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (6.03)$$

Das Volumen eines Makromoleküls kann in einfacher Weise aus dem osmotischen Virial-Koeffizienten  $B$ , G (6.01), abgeschätzt werden. Ohne Beweis führen wir ein "ausgeschlossenes Volumen der Lösung" ein, in das ein weiteres gelöstes Molekül nicht eindringen kann:  $B = \frac{1}{2} N_A v_{\text{excluded}}$ . Das ausgeschlossene Volumen ist das Achtfache des Molekülvolumens:  $v_{\text{excluded}} = 8 v_{\text{molecule}}$ . Der Wert von  $B$  ergibt sich nach G (6.02), indem man den Anstieg der Kurve durch den Abzissen-Schnittpunkt teilt, vergleiche Abbildung oben.

Die Massen-gemittelte molare Masse (*mass-averaged molar mass*) ergibt sich aus Lichtstreuerverfahren. Rayleigh-Streuung wird von Teilchen verursacht, deren Durchmesser viel geringer als die Wellenlänge des einfallenden Lichts ist. Die Rayleigh-Streuung an einem punktförmigen Teilchens ist auf der rechten Abbildung (Fig. 23.8 von Atkins 6th Ed.) dargestellt. Die Streuintensität  $I$  hängt von der Intensität des einfallenden Strahls  $I_0$ , von der molaren Konzentration  $c$  der gelösten Substanz, von der Massen-gemittelten molaren Masse  $M_{\text{mass}}$ , von der vierten Potenz der Frequenz der Strahlung und vom Streuwinkel in der Form  $g(\theta) = 1 + \cos^2 \theta$  bei unpolarisiertem Licht (äußere Linie in obiger Abbildung) und  $g(\theta) = \cos^2 \theta$  bei linear polarisiertem Licht (innere Linie) ab:



$$I(\theta) \approx I_0 c M_{\text{mass}}^4 g(\theta) \quad (6.04)$$

Zur Begründung des hier nicht bewiesenen Rayleigh-Streugesetz, G (6.04), kann man folgende plausible Überlegung anstellen: Das elektrische Feld eines Dipols mit der Ladungsver-schiebung  $r = r_0 e^{i\omega t}$  ist proportional zu ihrer Beschleunigung  $d^2r/dt^2 = -\omega^2 r_0 e^{i\omega t}$ . Da die Strahlungsleistung proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke ist, erhalten wir eine Frequenzabhängigkeit in der vierten Potenz, vgl. G (4.99) in Kapitel 4. Diese Frequenzabhän-gigkeit verursacht das Himmelsblau und die Morgen- und Abendröte bei Sonnenauf- und -untergang.

Gleichung (6.04) enthält den Massen-Mittelwert des Streuatoms. Demzufolge ergeben Streuexperimente eine mittlere molare Masse (weight-average mass), die sich aus den mola-ren Massen  $M_i$  der einzelnen Komponenten des polydispersen Materials mit den entsprechen- den Massen  $m_i$  bzw. der Gesamtmasse  $m$  wie folgt zusammensetzt:

$$M_{\text{mass}} = \frac{\sum_i m_i M_i}{m} = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (6.05)$$

Für Makromoleküle kann jedoch die Abmessung in der Größenordnung der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes kommen. Die Streuung wird dann als Mie-Streuung bezeichnet, die von unterschiedlichen Orten des Makromoleküls ausgeht und eine Betrachtung der Interferenz unterschiedlicher ausgehender Strahlen erfordert. Die resultierende Strahlungsleistung ist proportional zu  $N^2$ , wenn man  $N$  kohärente Oszillatoren betrachtet. Diese Zahl  $N$  ist proporti- onal zu der Oberfläche eines Gebietes einheitlicher Phase bzw. optischer Weglänge, das sicher proportional zu  $\lambda^2$  ist. Daraus ergibt sich eine gestreute Strahlungsleistung proportional zu  $\lambda^4$ . Der Faktor hebt sich mit der  $\nu^4$ - oder  $1/\lambda^4$ -Abhängigkeit eines isolierten (punktförmigen) Rayleigh-Oszillators auf. Insgesamt ist damit die Streustrahlung von Teilchen größerer Abmessung Frequenz-unabhängig. Nebel, Wolken und auch Papier erscheinen im gestreuten Licht deshalb weiß.

Die Differenz zwischen der beobachteten Streu-Intensität größerer Moleküle und der Intensi- tät einer reinen Rayleigh-Streuung an punktförmigen Teilchen kann durch einen Faktor  $P$  beschrieben werden:  $I_{\text{observed}} = P I_{\text{Rayleigh}}$ . Für nicht punktförmige Teilchen, die aber noch kleiner sind als die Lichtwellenlänge, gilt  $P - 1 \propto R_g^2$  mit  $R_g$  als Gyration-Radius. Das ist der Radius eines dünnwandigen Hohlzylinders mit gleicher Masse und gleichem Trägheitsmo- ment verglichen mit dem realen (allerdings als rund angenommenem) Molekül. Damit haben wir eine weitere Methode, um die Größe eines Makromoleküls zu bestimmen.

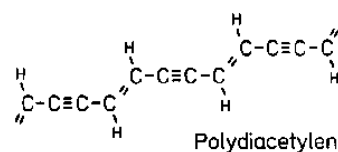
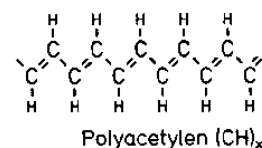
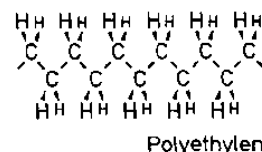
## 6.2 Polymere

Die rechte Abbildung (Abb. 20.1 von Haken, Wolf: Mole- külphysik) zeigt die Molekülstruktur dreier wichtiger Polymere. Man beachte: Äthylen, Ethylen, *ethylene* ist Ethen, *ethene* ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ), Acetylen, *acetylen* ist Ethin, *ethin* ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) und Diacetylen, *diacetylen* ist Butadiin, *butadiin* ( $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ ). Polyethylen (PE), Polyvinylchlorid (PVC) and Polystyren (PS) sind die Spitzenpolymere bezüglich der produzierten Tonnage.

polyethylen:  $(-\text{CH}_2-)_n$  with  $1\,000 < n < 100\,000$

polyacetylen:  $(=\text{CH}-)_n$

polydiacetylen:  $(\equiv\text{C}-\text{HC}=\text{C}-)_n$





### 6.3 Molekulare Erkennung, Moleküle in eingeschränkter Geometrie

Die biologisch bedeutsame molekulare Erkennung wird an Kronenether-Molekülen demonstriert. Die industriell im großen Umfang angewendete heterogene Katalyse in Zeolithen ist ein Beispiel dafür, wie mikroporöse Adsorbentien die formselektive katalytische Umwandlung von Molekülen bewirken.

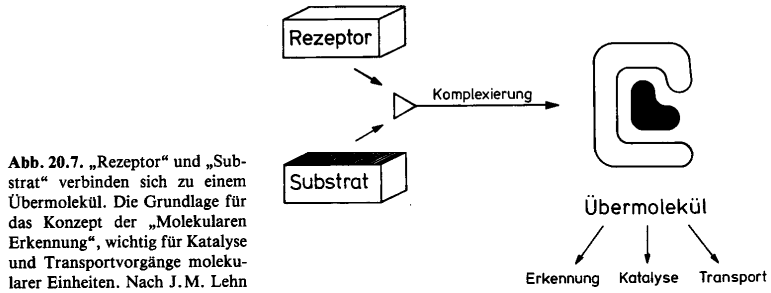


Abb. 20.8. Zwei Kronenether-Moleküle. C-Atome sind nicht bezeichnet, H-Atome nicht eingetragen. Zur Bezeichnung: Die Ringgröße, das heißt die Zahl der Bindungen im Ring, wird in eckigen Klammern angegeben, dann folgt „Krone“ oder C für die Molekülklasse, zum Schluß die Anzahl der Donorstellen. Das sind hier jeweils 6 Sauerstoff-Atome

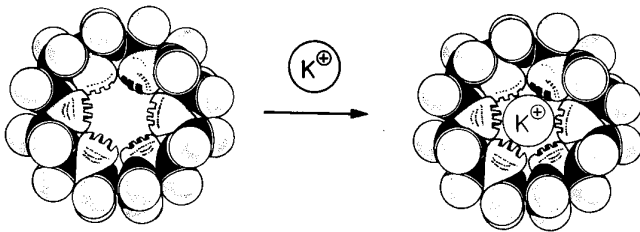
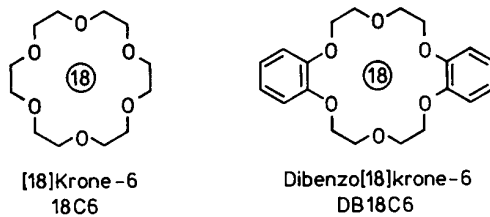


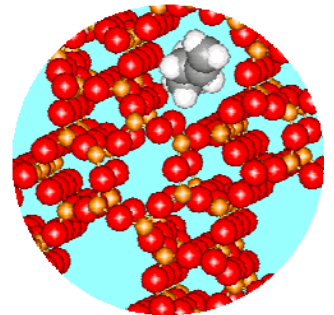
Abb. 20.9. Im Kalottenmod wird deutlich, daß in die Öffnung des Kronenethers [18]Krone 6 gerade ein  $K^+$ -Ion paßt und dies dort komplexiert wird. Na Vögtle

Table 20.1. Vergleich des Durchmessers verschiedener Alkalimetall-Kationen und Kronenverbindungen\*

Kation	Durchmesser [pm]	Krone	Durchmesser [pm]
$Li^+$	136	12C4 (9)	120 - 150
$Na^+$	190	15C5 (10)	170 - 220
$K^+$	266	18C6 (7)	260 - 320
$Cs^+$	338	21C7 (11)	340 - 430

\* nach Vögtle

Zeolithe sind mikrokristalline poröse Alumosilikate mit inneren Oberflächen bis zu  $1000 \text{ m}^2 \text{ per cm}^3$  des Materials. Sie werden als Molekularsiebe bezeichnet, weil nur die Moleküle adsorbiert werden können, die kleiner sind als der Fensterdurchmesser eines Hohlraums (3 - 10 Å). Die Abbildung rechts zeigt den Zeolith Ferrierit mit einem darin adsorbierten Buten-Molekül.



Untenstehende Abbildungen sind entnommen aus Weitkamp and Puppe "Catalysis and Zeolites".

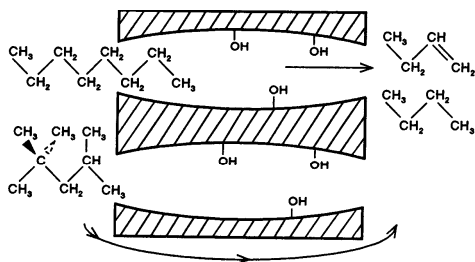


Fig. 5.7. Selective cracking of n-octane in the presence of 2,2,4-trimethylpentane as an example for reactant shape selectivity (adapted from [70])

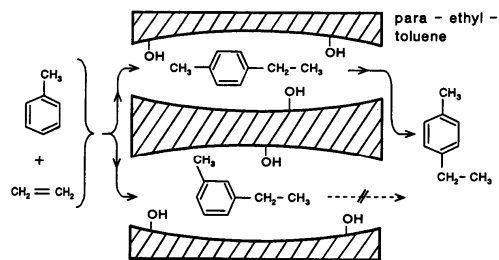
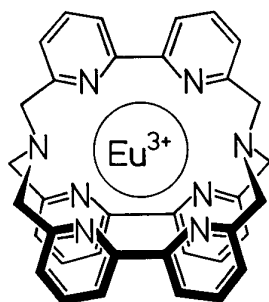


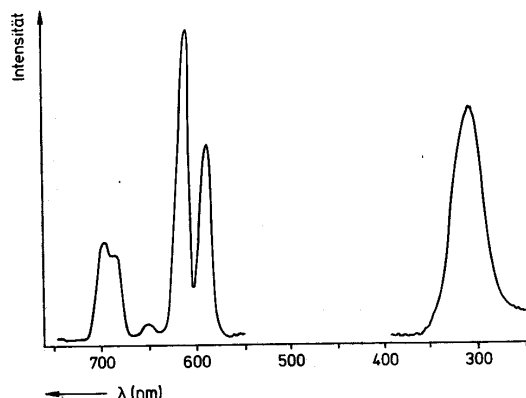
Fig. 5.8. Selective formation of *para*-ethyltoluene in the alkylation of toluene with ethylene as an example for product shape selectivity (adapted from [70])

## 6.4 Energieübertragung



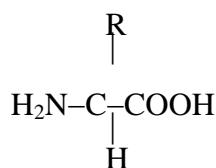
**Abb. 20.12.** Molekülstruktur eines Europium(III)-Cryptats mit einem makrobicyklischen Polypyridinliganden, der das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion einschließt. (Nach J.M. Lehn, Angew. Chem. 100, 92 (1988))

Europium(III)-Cryptat im makrobicyklischen Polypyridinliganden ermöglicht die Absorption von Licht durch ein Subsystem, den Transfer der Energie zu einem zweiten Subsystem und die Emission von Licht bei unterschiedlicher Wellenlänge durch das zweite Subsystem.



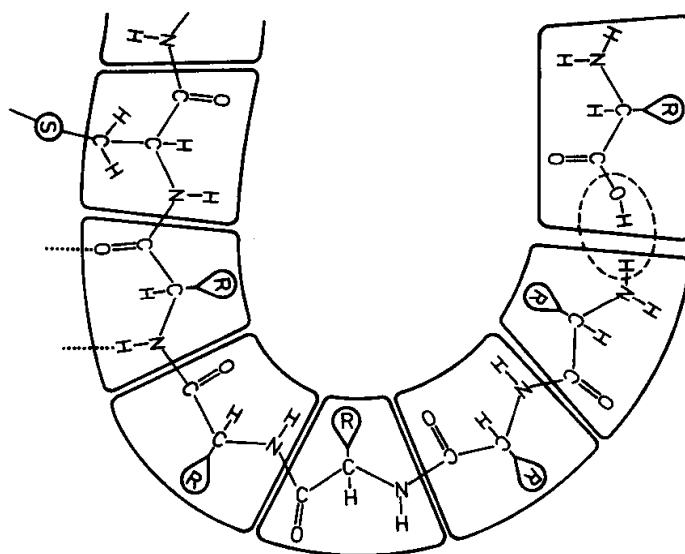
**Abb. 20.13.** Rechts: Anregungsspektrum, das heißt Spektrum desjenigen Lichtes, durch die eine Emission bei 700 nm angeregt wird, also der Eu-Fluoreszenz im Molekül von Abb. 20.12. Links: Emissionsspektrum. Dieses gehört zu  $\text{Eu}^{3+}$ , während die Absorption durch den organischen Liganden erfolgt. Dies folgt aus der Übereinstimmung des gezeigten Anregungsspektrums mit einer Absorptionsbande des organischen Makrozyklus. Beispiel für intramolekulare Energieübertragung von angeregten Zuständen des Liganden in angeregte Zustände des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions. Dieses emittiert wegen seiner Abschirmung durch den organischen Partner mit hoher Ausbeute. Messung in  $10^{-6}$  molarer Lösung bei Raumtemperatur

## 6.5 Moleküle als Bausteine des Lebens



Proteine und Nukleinsäuren sind als wichtigste Bausteine des Lebens bekannt. Proteine sind Polymerketten von Aminosäuren, die eine Aminogruppe,  $-\text{NH}_2$ , an einem Ende und eine Carboxylgruppe,  $-\text{COOH}$ , am anderen Ende haben. Wenn der Rest R ein H-Atom ist, nennt man die Aminosäure Glycin. Aminosäuren polymerisieren zu Polypeptiden an ihren reaktiven Enden unter Abspaltung von Wasser.

**Abb. 20.20.** Schema einer Polypeptidkette. Durch Abspaltung eines Wassermoleküls verbinden sich Aminosäuren in der sogenannten Peptidbindung. Das Rückgrat besteht aus identischen Einheiten. Die variablen Seitenketten R geben jeder Proteinkette ihre charakteristischen Eigenschaften. Mit S ist die Quervernetzung zu einem anderen Teil der Kette als Disulfidbrücke angedeutet. Eine andere Form der Quervernetzung erfolgt über Wasserstoffbrücken (gepunktet). Nach Dickerson und Geis



60 bis 600 der 20 unterschiedlichen Aminosäure-Bausteine bilden gemeinsam ein Protein durch Spiralbildung und Faltung.

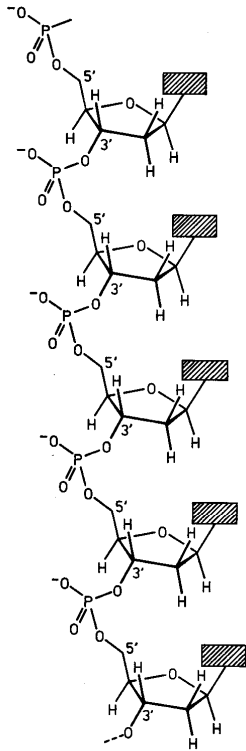
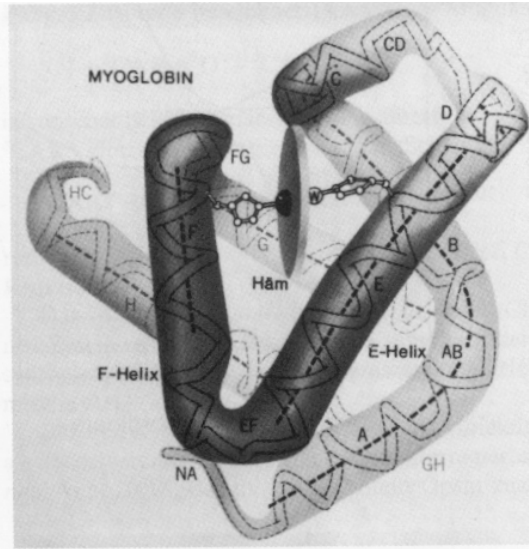


Abb. 20.22. Das Rückgrat der Desoxyribonukleinsäure, kurz DNS, ist ein langes Polymeres, das abwechselnd aus Phosphat- und Desoxyribose-Molekülen aufgebaut ist. Diese sind in den mit 3' und 5' bezeichneten Positionen des Zuckers miteinander verknüpft. Die schraffierten Kästchen bedeuten jeweils eine der vier möglichen Basen. Nach Dickerson und Geis

Abb. 20.21. Stark schematische Abbildung des Myoglobins. Es besitzt 153 Aminosäuren in einer Kette und eine Molekülmasse von 17000, ist also ein verhältnismäßig kleines Protein. Die Kette ist in 8 Segmente A bis H zur zylindrischen  $\alpha$ -Helix gefaltet. Die Knickpunkte zwischen je zwei Segmenten werden mit beiden entsprechenden Buchstaben bezeichnet, z. B. AB. – In der aus E und F gebildeten Tasche liegt die Häm-Gruppe, das ist ein Fe-Atom im Zentrum eines Porphyrin-Rings. An dieses zentrale Fe kann ein  $O_2$ -Molekül gebunden werden, wenn Myoglobin Sauerstoff speichert (Bindungsstelle W). Nach Dickerson und Geis



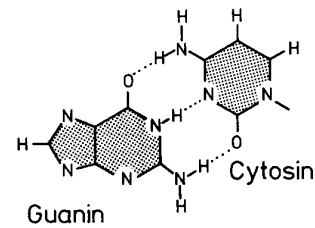
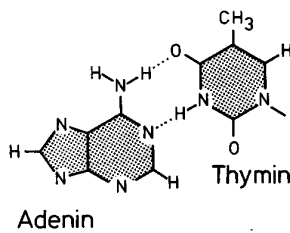
Die wichtigsten Informationsträger sind die Nucleinsäuren. DNA (*desoxyribo nucleic acids*) wirken als zentrale Informationsspeicher. Von den DNA wird die Information mit Hilfe der RNA (*ribo nucleic acid*) weiter geleitet und in der Biosynthese der Proteine benutzt.



Abb. 20.24. Schematische Darstellung der DNS. Links: Modell der Struktur des Desoxyribonukleinsäure-Moleküls (DNS). Rechts: Einige Glieder des DNS-Moleküls, in einer Ebene ausbreitet dargestellt. Durch die verschiedenen Begrenzungsformen in der Mitte ist angedeutet, daß sich nur bestimmte Nucleotide miteinander verbinden können

Phosphat			Phosphat
Zucker	Guanin	Cytosin	Zucker
Phosphat			Phosphat
Zucker	Thymin	Adenin	Zucker
Phosphat			Phosphat
Zucker	Adenin	Thymin	Zucker
Phosphat			Phosphat
Zucker	Cytosin	Guanin	Zucker

Abb. 20.23. Die vier Basen der DNS, jeweils paarweise verbunden



Der folgende Text steht auf den Seiten 439-441 des Lehrbuchs Haken, Wolf: Molekülphysik:

DNS, Desoxyribonukleinsäure, Abb. 20.22 und 20.23, ist die wichtigste Nukleinsäure, weil sie in der Regel die genetische Information enthält und weitergibt. Sie ist ein langkettiges Polymer aus dem Zuckermolekül Desoxyribose (allgemeine Summenformel von Zucker-Molekülen  $C_xH_{2y}O_y$ ), mit  $x$  und  $y$  5 bzw. 6) und Phosphat-Gruppen, die abwechselnd miteinander zu einer Kette verbunden sind, siehe Abb. 20.22. Jedes der Einzelmoleküle ist kovalent mit einer von 4 Purin- oder Pyrimidin-Basen verbunden, die mit A (Adenin), C (Cytosin), G (Guanin) bzw. T (Thymin) bezeichnet werden, und in Abb. 20.23 einzeln gezeigt sind. Längs der Polymerkette sind also in regelmäßigem Abstand diese Seitengruppen angeordnet. Die genetische Information wird durch die Reihenfolge der Basen im DNS-Strang codiert. Drei aufeinanderfolgende Basen - ein Codon - charakterisieren eine Aminosäure, geben also für die Anordnung der Aminosäuren in den Proteinen die Bauvorschrift. Es gibt für die Codierung der 20 verschiedenen Aminosäuren, aus denen Proteine bestehen,  $4^3 = 64$  verschiedene Codons, weil in jeder Position vier verschiedene Basen angeordnet sein können. Ein zweiter Strang, der mit dem ersten Strang zu einer Doppelhelix vereinigt ist (über Wasserstoffbrücken zwischen den Basen) enthält ebenfalls die gleiche Information, vergleiche Abb. 20.24. Sie kann durch die ähnlich aufgebaute sogenannte Boten-RNS (Ribonukleinsäure) abgefragt und als Bauvorschrift für zu synthetisierende Proteine weitergegeben werden. Dabei bedeutet, wie erwähnt, immer eine Dreiergruppe von Basen, ein Codon, die Vorschrift, eine bestimmte Aminosäure im Proteinstrang anzubringen. Die Boten-Ribonukleinsäure ist ähnlich wie die DNS aufgebaut. Die in der Basensequenz der DNS, den Codons, gespeicherte Information kann also auf die Boten-RNS übertragen und zum Ort der Proteinsynthese transportiert werden. - In Abb. 20.24 ist die Struktur der DNS noch einmal sehr schematisch dargestellt. Der Beitrag der Physiker zur Erforschung dieser Gesetzmäßigkeiten war bedeutend. Am wichtigsten war dabei die Strukturauflärung der Doppelhelix von DNS mit Hilfe der Röntgeninterferenz-Technik durch Crick und Watson im Jahre 1960. Wichtige Beiträge der Physiker sind weiter Messungen und Rechnungen über innere Bewegungen der Biomoleküle, über Faltungen, Schwingungen, ferner über die Dynamik beim Einbau und Umbau in lebenden Systemen. Hier gibt es auch wichtige Beiträge von Seiten der Infrarot- und der Kernspin-Resonanz-Spektroskopie.

## 6.6 Molekulare Funktionseinheiten

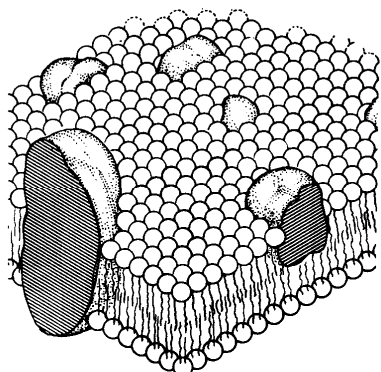


Abb. 20.25. Modelle einer Membran, Lipid-Doppelschicht, mit eingelagerten Protein-Komplexen. Diese können teilweise zwischen Bereichen der Membran diffundieren und sich auch durch die Membran hindurch erstrecken. (Nach S.J. Singer und G.L. Nicolson, Science 175, 723 (1972))

Viele biologische Prozesse basieren auf molekularen Membranen, die aus langkettigen Fettsäurederivaten (Lipiden) mit hydrophilen oder hydrophoben Endgruppen bestehen (z. B.  $-OH$  oder  $-CH_3$ ).

Langmuir-Blodgett-Schichten sind Modellsubstanzen für molekulare Membranen. Sie können leicht präpariert und mit vielen physikalischen Methoden untersucht werden.

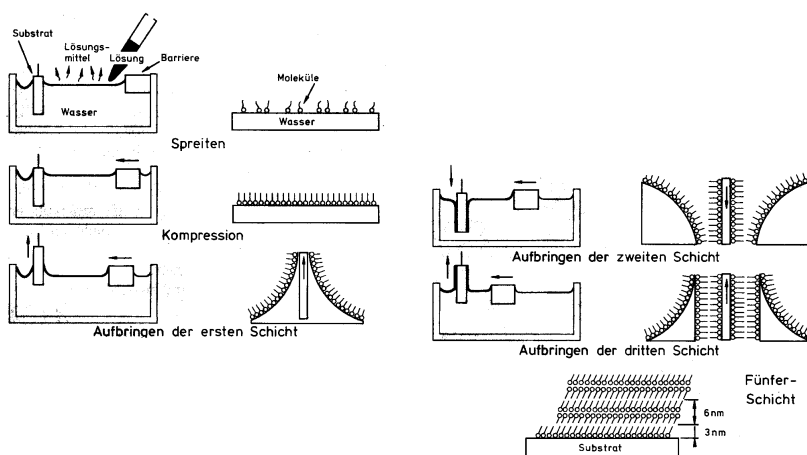


Abb. 20.26. Zur Herstellung von Langmuir-Blodgett-Schichten. Amphiphile Moleküle, das heißt Moleküle mit einem wasserlöslichen und einem unlöslichen Ende, lösen sich auf einer Wasseroberfläche zweidimensional (sogenanntes Spreiten). Sie lassen sich zu einer zweidimensionalen Monoschicht komprimieren und durch Eintauchen und Herausziehen auf einen Träger aufbringen. Dieser Vorgang lässt sich vielfach wiederholen. So kann man geordnete dünne Schichten in vorgegebener Dicke erzeugen. (Siehe auch Nachr. Chem. Techn. 36, Nr. 10 (1988))