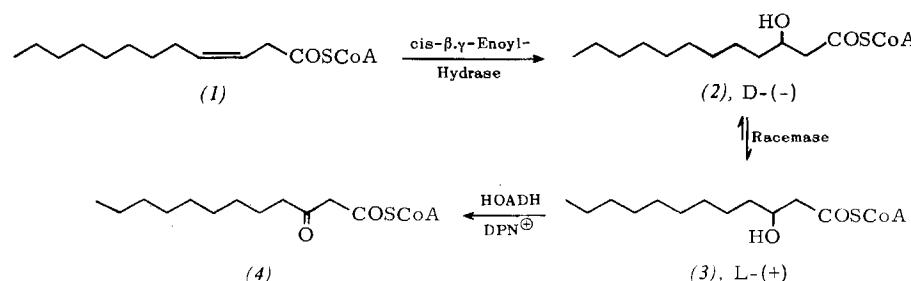


(HOADH) zu β -Ketolauroyl-CoA (4) dehydriert und so aus dem Gleichgewicht entfernt.

Folgende Beobachtungen bestätigen diesen Reaktionsverlauf:
1. Nur in Gegenwart von cis- β,γ -Enoyl-Hydrase, Racemase und HOADH entsteht reduziertes Pyridinnucleotid (DPNH).

$\pm 19,5^\circ$; $c = 1$ in CHCl_3) änderte sich in Blindversuchen unter den Bedingungen der Isolierung nicht.

Durch diese Reaktionen gewinnen die ungesättigten Fettsäuren Anschluß an den Stoffwechselzyklus der gesättigten Fettsäuren [4], so daß unsere Kenntnis von der β -Oxydation



D-(-)- β -Hydroxylauroyl-CoA (2) wird nur in Gegenwart von Racemase und HOADH zu (4) dehydriert.

2. Nach der Inkubation von 35 μMol [5-¹⁴C]-cis-3-Dodecenoyl-CoA (1) mit cis- β,γ -Enoyl-Hydrase und Racemase ließen sich durch Verseifung, Veresterung und gaschromatographische Trennung 3,0 mg rac. β -Hydroxylaurinsäuremethylester ($\text{Fp} = 27^\circ\text{C}$) isolieren. Die optische Drehung von D-(-)- oder L-(+)- β -Hydroxylaurinsäure-methylester ($[\alpha]_D^{20} =$

aller in der Tierwelt vorkommenden Fettsäuren damit vollständig ist.

Eingegangen am 25. März 1964 [Z 717]

- [1] J. R. Stern u. A. Del Cámilo, J. biol. Chemistry 218, 985 (1956).
- [2] S. J. Wakil u. H. R. Mahler, J. biol. Chemistry 207, 215 (1954).
- [3] D. E. Green in: Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids. Pergamon Press, London 1963, S. 102.
- [4] W. Seubert, G. Greull u. F. Lynen, Angew. Chem. 69, 359 (1957).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Bindung und Struktur bei Halbleitern

H. Krebs, Stuttgart

GDCh-Ortsverband Aachen, am 21. Februar 1964

Die Elektronendichtevertteilung im LiF- [1] und im Diamantgitter [2] läßt sich nach Art einer O-Näherung durch Moleküleigenfunktionen erklären, die aus Atomeigenfunktionen benachbarter Atome gebildet sind. Diese Moleküleigenfunktionen zeigen sehr schön die Konzentration der Elektronenwolke am Atom mit der höheren effektiven Kernladung (Nichtmetall-Atom). Häufig wird diese Konzentration aus traditionellen Gründen, aber unberechtigt, einem „ionogenen Bindungsanteil“ zugeordnet.

Bei Gittern mit der Koordinationszahl 3 oder 4 [z. B. diamantähnliche Gitter oder Flußpatgitter (Be_2C)] weisen die Atomeigenfunktionen in Hohlräume des Gitters, was zu einer Lokalisation der Bindungselektronen führt. Bei der Koordinationszahl 6 und höher (z. B. PbS-Gitter) führen p- und d-Elektronen zu durchlaufenden mesomeren Bindungssystemen mit einer gewissen Delokalisierung der Bindungselektronen. Unterschiede in der effektiven Kernladung benachbarter Atome [Sr, Pb, S im SrS (Isolator) und PbS (Halbleiter)] stören die Delokalisierung stärker als eine gewisse Hybridisierung (As, verzerrtes NaCl-Gitter, Metall).

Die numerischen Werte der Moleküleigenfunktion im As-Gitter im Bereich zwischen benachbarten Atomen einer Doppelschicht und zwischen benachbarten Atomen benachbarter Doppelschichten verhalten sich etwa wie 2:1.

Der leichte Übergang zwischen p-, d- und hybridisierten Zuständen gestattet es den Valenzelektronen, sich dem jeweiligen Bewegungszustand der Atome anzupassen, wodurch die geringen Viscositäten der Schmelzen echter Metalle und Halbmetalle wie Sb und Ge (auch InSb) bedingt sind.

[VB 804]

[1] J. Krug, H. Witte u. G. Wölfel, Z. physik. Chem. NF. 4, 36 (1955).

[2] S. Göttlicher u. E. Wölfel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 891 (1959).

Die Größe der Solvathüllen des Polyvinylalkohols in wäßrigen Lösungen

S. Peter, Hannover

GDCh-Ortsverband Hannover, am 20. Februar 1964

Das Fließverhalten wäßriger Lösungen von Polyvinylalkoholen mit den Molekulargewichten 20000, 85000 und 180000 wurde von 20 bis 50°C bei Konzentrationen bis zu ca. 10 Gew.-% mit einem Couette-Viscosimeter untersucht. Der Hydrolysegrad der aus Polyvinylacetat durch alkalische Verseifung gewonnenen Substanzen betrug 98 %.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Viscosität bei Abwesenheit von Wechselwirkungskräften zwischen den gelösten Teilchen wurden die Aktivierungsenergien für den Fließvorgang ermittelt. Bei geringen Konzentrationen entsprechen sie der Aktivierungsenergie für das Fließen reinen Wassers. Mit wachsender Konzentration steigt die Aktivierungsenergie und scheint einem Grenzwert von ca. 6,2 kcal/mol zuzustreben.

Nach einer Beziehung von Franck wurde der effektive, rheologisch immobile Volumenanteil in der Lösung ermittelt. Das effektive, rheologisch immobile Volumen, das auf die Gewichtseinheit der gelösten Substanz entfällt (als φ_{sp}^0 bezeichnet), strebt mit wachsender Verdünnung einem Grenzwert φ_{sp}^0 zu, der der Viscositätszahl $[\eta]$ proportional ist (Tabelle 1). Die Vorstellung, daß große Solvathüllen in den wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösungen vorliegen, wird dadurch bestätigt.

Tabelle 1. Grenzwerte φ_{sp}^0 für $c \rightarrow 0$ bei 20°C .

Molekulargewicht	φ_{sp}^0 [ml]	Immobiles Wasser [Mol/Mol Monomeres] [a]	$[\eta]$ [cm^3/g]
20 000	14,7	36	44,1
85 000	27,5	67	82,5
180 000	39,8	97	119,4

[a] Unter der Annahme ermittelt, daß die Dichte des Wassers in der Solvathülle gleich der des reinen Wassers ist.