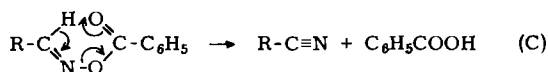


Da die Geschwindigkeit des Zerfalls (C) mit der kinetischen Methin-Acidität zusammenhängt, kann die Halbwertszeit $t_{1/2}$ als Maß für diese dienen (Tabelle 2).



Rasche Enzymaktivierung tritt also nur dann ein, wenn Nucleophilie des Oximat-Anions und Acidität des Methinprotons eine Mindestgröße haben.

Eingegangen am 31. Januar 1972 [Z 595]

- [1] J. B. Wilson u. S. Ginsburg, *Biochim. Biophys. Acta* **18**, 168 (1955).
 [2] A. Lüttringhaus u. I. Hagedorn, *Arzneimittel-Forsch.* **14**, 1 (1964);
 W. D. Erdmann u. H. Engelhard, *ibid.* **14**, 5 (1964).

- [3] C. Fest u. K.-J. Schmidt in R. Wegler: *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*. Springer-Verlag, Heidelberg 1970. S. 363 u. 411.
 [4] I. Hagedorn, W. H. Gündel u. K. Schoene, *Arzneimittel-Forsch.* **19**, 603 (1969).
 [5] H. P. Lorenz, Diplom-Arbeit, Universität Freiburg 1970.
 [6] Die Werte ermittelte Prof. W. D. Erdmann, Toxikologisches Institut der Universität Göttingen, als maximal erzielbare Enzymaktivität (%) nach Zusatz des Reaktivators zu einer durch Diisopropyl-fluorophosphat (DFP, 1×10^{-6} mol/Liter) vollständig blockierten AChE.
 [7] Die Methode von A. Albert u. E. P. Serjeant (*Ionization Constants of Acids and Bases*, Methuen, London 1962) wurde modifiziert [8].
 [8] I. Stark, Dissertation, Universität Freiburg 1971.
 [9] W. Hohler, Diplom-Arbeit, Universität Freiburg 1969.
 [10] I. Stark, Diplom-Arbeit, Universität Freiburg 1968.
 [11] Der pK_a -Wert ergibt sich aus $\text{pK}_{a1} = 7.54$ und $\text{pK}_{a2} = 8.12$. Beide Oximgruppen der symmetrisch gebauten Verbindung sind im chemischen Charakter gleich, die Nucleophilie ihrer Anionen entspricht der eines Monoxims mit $\text{pK}_a = 7.80$.
 [12] K. Schoene, Dissertation, Universität Freiburg 1967.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Makromolekulares Kolloquium

Das Makromolekulare Kolloquium – veranstaltet vom Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg – fand vom 2. bis 4. März 1972 in Freiburg statt.

Aus den Vorträgen:

Fehler bei der Ermittlung von engen und breiten Molekulargewichtsverteilungen mit der Gelpermeationschromatographie und ihre mögliche Elimination

Von K. C. Berger^[*]

Exakt bestimmte Molekulargewichtsverteilungen sind außerordentlich informativ über den Bildungsprozeß eines Polymeren und daher ein wichtiges Hilfsmittel für kinetische Untersuchungen. Um zu sicheren Aussagen zu kommen, ist es jedoch notwendig, mögliche Fehler der Methode zu erkennen und zu eliminieren. Diesem Ziel dienen die im folgenden beschriebenen Versuche.

Die gelchromatographische Elutionskurve entsteht durch eine Überlagerung von Strömungsdispersion und Auftrennung nach Polymolekularität. Fängt man deshalb bei der Elution Fraktionen auf und gibt sie erneut in den Gelchromatographen, lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden: Alle Fraktionen haben jetzt das gleiche Elutionsvolumen; dann war die ursprüngliche Elutionskurve nur durch Strömungsdispersion bedingt. Oder aber alle Fraktionen haben das Elutionsvolumen, bei dem sie aufgefangen wurden; dann war die ursprüngliche Elutionskurve nur durch die Auftrennung nach Polymolekularität gegeben. Die praktisch vorkommenden Ergebnisse liegen zwischen diesen Grenzfällen. Besonders anschaulich wird der Sachverhalt bei trimodalen Verteilungen, wie sie bei der anionischen Polymerisation von Styrol entstehen können.

[*] Dr. K. C. Berger
 Institut für physikalische Chemie der Universität
 65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15

Wichtig ist der Fall der reinen Strömungsdispersion: Sie betrifft bei oben geschilderter Versuchsdurchführung das System Lösungsmittel-Polymerlösung-Lösungsmittel. Hingegen läßt sich die Strömungsdispersion im System Polymerlösung-Polymerlösung-Polymerlösung – die bei breiten Molekulargewichtsverteilungen den mittleren Teil der Elutionskurve beeinflusst – bequem mit radioaktiv markierten Polymeren messen, wie die Versuche zeigten.

Legt man diese Messungen zugrunde, ist das mathematische Konzept zur Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen aus gelchromatographischen Elutionskurven klar umrissen.

Phasenumwandlungen in Polymeren

Von S. Blasenbrey †, A. Baumgärtner (Vortr.), W. Dollhopf und W. Pechhold^[*]

Ausgehend von einem defektfreien Bündel aus Makromolekülen (Idealkristall) erhält man den Realkristall durch Einführen stabiler Defekte (Kinken, Torsionsfehler, Jogs und Falten), die mit den intra- und intermolekularen Potentialen verträglich sind. Die kooperativ-statistische Behandlung dieses Bündels zeigt unter gewissen Voraussetzungen eine Phasenumwandlung 1. Ordnung, die sich durch eine sprunghafte Änderung der Defektkonzentrationen auszeichnet. Am Beispiel Polyäthylen können die Umwandlungsdaten (T_m , ΔH_m , ΔV_m), der Ausdehnungskoeffizient und die Kompressibilität der Schmelze samt deren Druckabhängigkeiten quantitativ erklärt werden. Die berechnete Nahordnung im Bündelmodell steht im Einklang

[*] Dr. S. Blasenbrey †, A. Baumgärtner, W. Dollhopf und Prof. Dr. W. Pechhold
 Universität Ulm, Abteilung für Experimentelle Physik II
 7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 35