

Zur Mitteilung von G. Rienäcker und N. Hansen: „Widerstandsmessungen an aufgedampften Nickel-Filmen während katalytischer Reaktionen“

Von Prof. Dr. R. SUHRMANN und Dr. G. WEDLER

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Hannover

Der Vergleich der von den genannten Autoren in Bild 2 ihrer Zusehrift¹⁾ mitgeteilten Kurve (Widerstandsänderung eines (Ni-H)-Films bei 200 °C und Einwirkung von Ameisensäure) mit der von uns in Bild 1 unserer Zusehrift²⁾ veröffentlichten Kurve (Widerstandsänderung eines nicht vorbelegten Nickel-Films durch Adsorption von Ameisensäure bei Zimmertemperatur) könnte den Eindruck erwecken, daß die Ergebnisse von Rienäcker und Hansen mit den unsrigen in Widerspruch stünden. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie aus folgendem hervorgehen dürfte.

Wie bereits in einer früheren Veröffentlichung³⁾ gezeigt wurde, wird die elektronische Wechselwirkung zwischen aufgedampften

¹⁾ Diese Ztschr. 68, 42 [1956].

²⁾ Ebenda 67, 655 [1955].

³⁾ R. Suhrmann u. K. Schulz, Z. Physik. Chem. N. F. 1, 69 [1954].

Ni-Filmen und adsorbierten Fremdmolekeln durch eine Vorbelegung des Films beträchtlich beeinflusst. Dies ergeben auch die Versuche von Rienäcker und Hansen, die an mit Wasserstoff vorbelegten Ni-Filmen bei Adsorption von CO₂ und H₂O nur unwesentliche Widerstandsänderungen beobachteten¹⁾. An nicht vorbelegten Ni-Filmen hingegen erhielten wir⁴⁾ sowohl bei 90 ° als auch bei 293 °K Widerstandsabnahmen in der Größe von 10 Promille, d. h. einen Elektronenübergang von der adsorbierten Molekel zur Filmoberfläche.

Auch Ameisensäure-Molekeln bewirken bei der Adsorption an reinen Ni-Oberflächen bei 90 °K eine Widerstandsabnahme⁴⁾, wie wir in Ergänzung zu unserer vorangegangenen Zusehrift erwähnen möchten. Bei dieser Temperatur tritt noch kein Zerfall ein. Dies erkennt man daran, daß sich an die Widerstandsabnahme keine Widerstandszunahme anschließt wie bei unseren bei Zimmertemperatur ausgeführten Versuchen (Bild 1 unserer vorangegangenen Zusehrift). Die anfängliche Widerstandsabnahme bei Zimmertemperatur ist schwächer als die Widerstandsabnahme bei 90 °K. Es ist daher nicht verwunderlich, daß Rienäcker und Hansen bei 473 °K von vornherein einen Widerstandsanstieg beobachteten.

Eingegangen am 5. März 1956 [Z 308]

⁴⁾ G. Wedler, Dissertation Braunschweig [1955].

Versamlungsberichte

Münchener Chemische Gesellschaft

am 13. Dezember 1955

H. J. STAUDINGER, Mannheim: Über die Wirkung der Ascorbinsäure im Zellstoffwechsel.

Über die Wirkung der Ascorbinsäure im intermediären Stoffwechsel des Warmblüters ist wenig bekannt. Nach Reddi und Friberg sowie Mitarbeitern ist bei scorbutischen Meerschweinchen die Veresterung von Polysacchariden mit Schwefelsäure zu Chondroitin-Schwefelsäure gehemmt. Dieser Ausfall kann durch Ascorbinsäure behoben werden. Eine Hypothese von Szent-Györgyi, wonach der reversible Übergang zwischen Ascorbinsäure und Dehydro-ascorbinsäure ein Teilfaktor der Zellatmung sei, konnte bislang nicht bewiesen werden. Gelegentlich wird die Ansicht geäußert, Ascorbinsäure wirke lediglich als leicht verfügbares Reduktionsmittel. Ein Beispiel hierfür ist der Übergang der Folsäure zum Citrovorum-Faktor. Diese Reduktion ist aber unspezifisch, sie gelingt auch mit Glutathion und anderen H-Donatoren.

Die vermehrte Ausscheidung von p-Oxyphenyl-brenztraubensäure nach Tyrosin-Belastung beim Scorbut weist auf einen gestörten oxydativen Abbau der aromatischen Aminosäure hin. Sealock u. a. konnten *in vitro* nachweisen, daß in Ascorbinsäure-freien Leberhomogenaten Tyrosin nur zur p-Oxyphenyl-brenztraubensäure desaminiert wird. Ascorbinsäure bewirkt den vollständigen Abbau des Tyrosins über die Homogentisinsäure. Durch Ascorbinsäure wird also eine weitere Hydroxyl-Gruppe in die p-Oxyphenyl-brenztraubensäure eingeführt. Die Dehydrierung der nach Umlagerung und Decarboxylierung entstehenden Homogentisinsäure zum entspr. Chinon wird ebenfalls durch Ascorbinsäure katalysiert.

Der hohe Ascorbinsäure-Gehalt der Nebennieren hat oft vermuten lassen, daß Ascorbinsäure die Biosynthese der Corticosteroide beeinflusst. Wellstein und Mitarbeiter und wir konnten eindeutig zeigen, daß die Biosynthese der Corticosteroide in einem überlebenden Nebennierenrinden-Homogenat durch Ascorbinsäure aktiviert wird. Ebenso steigert Ascorbinsäure die Umwandlung von 11-Desoxycorticosteron zu Corticosteron mit Nebennieren-Mitochondrien. Diese Wirkung der Ascorbinsäure auf die Biosynthese der Corticosteroide ist optimal bei p_H 6,6–6,8. Wir konnten experimentell zeigen, daß für Nebennierenrinde der gleiche p_H-Bereich vermutlich auch *in vivo* optimal ist. Die Biosynthese der Corticosteroide, vom Cholesterin ausgehend, besteht in einer Reihe von oxydativen Schritten. Wir versuchten zu zeigen, daß die aktivierende Wirkung der Ascorbinsäure auf die Corticoid-Biosynthese durch eine Steigerung des oxydativen Stoffwechsels der Nebennierenrinde zustande kommt und haben folgende Ergebnisse gewonnen: Die DPNH-Dehydrierung durch isolierte Nebennierenrinden-Mitochondrien wird von der Ascorbinsäure deutlich beschleunigt. Die Beschleunigung wird in Gegenwart von Cytochrom C noch gesteigert; sie ist konzentrationsabhängig. Die DPNH-Oxydation läßt sich sowohl mit dem optischen Test als auch durch Messung des O₂-Verbrauches zeigen. Dehydroascorbinsäure ist hier unwirksam; sie kann also nicht der Wasserstoff-Acceptor bei der DPNH-Dehydrierung sein. Wir vermuten vielmehr, daß ein radikalartiges Zwischenprodukt, etwa eine

„Monodehydro-ascorbinsäure“, in dem System der eigentliche Wasserstoff-Acceptor ist. Dies steht im Einklang mit Mitteilungen, die etwa gleichzeitig die Wirkung der Ascorbinsäure auf die DPNH-Dehydrierung in Gegenwart von pflanzlichen Fermenten beobachtet haben. Wir versuchten, die Hypothese einer radikalartigen Wirkform der Ascorbinsäure indirekt zu stützen. Beim Bestrahlen mit UV-Licht müßte die Radikal-Konzentration erhöht werden: Die Ascorbinsäure-Wirkung auf die 11 β -Oxylierung von Desoxycorticosteron und auf die DPNH-Dehydrierung wird durch UV-Licht weiter gesteigert. Ascorbinsäure-freie Systeme hingegen lassen sich durch UV-Licht nicht aktivieren. Eine indirekte Wirkung des UV-Lichtes durch entstehendes H₂O₂ oder Ozon ist auf Grund verschiedener Experimente und Überlegungen unwahrscheinlich. Diese Beobachtungen lassen u. E. den Schluß zu, daß die Ascorbinsäure eine Funktion in der Zellatmung hat und ihre Wirkform eine radikalartige „Monodehydro-ascorbinsäure“ sein kann. Danach ist aber zu erwarten, daß sie in den für die Zelloxydation verantwortlichen Strukturen, den Mitochondrien, vorkommt. Wir fanden Ascorbinsäure papierchromatographisch auch nach mehrfacher Waschen der Mitochondrien in einer Konzentration von etwa 30 mg/100 g Mitochondrien (Trockengewicht) sie ist also relativ fest gebunden. Diese Konzentration entspricht etwa der anderer Co-Faktoren der Zellatmung. Wenn die Ascorbinsäure eine Funktion im Wasserstoff-Transport hat, müßte der Wasserstoff vom DPNH auf die Ascorbinsäure übertragen werden. Dies ließ sich experimentell zeigen: Ascorbinsäure, mit Mitochondrien allein inkubiert, wird in bekannter Weise durch das Cytochrom-System oxydiert. Unter den gleichen Bedingungen aber in Gegenwart von DPNH bleibt die Ascorbinsäure vollständig in reduzierter Form erhalten. Die Übertragung des Wasserstoffs auf das Ascorbinsäure-System ist hiermit im Zusammenhang mit der beschleunigten DPNH-Dehydrierung erwiesen. Die Ascorbinsäure kann zwischen den Flavin-Enzymen und dem Cytochrom C oder auch in einem „Nebenschluß“ der Atmungskette liegen. Wir untersuchen zur Zeit, ob bei der Wasserstoff-Übertragung auf Sauerstoff über Ascorbinsäure energiereiches Phosphat entsteht.

Die Arbeiten wurden mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Zusammenarbeit mit Frau Dr. E. Kraushaar, Frau Dr. H. Kersten, Herrn Dr. W. Kersten ausgeführt. Für die Unterstützung möchten wir sehr danken. [VB 765]

GDCh-Ortsgruppe Berlin

am 9. Januar 1956

W. HERR, Mainz: Radiometrische Analysenmethoden und deren Anwendung auf spezielle Probleme der geologischen Altersbestimmung.

Die Uran-Methode, die die radiogenen Zerfallsprodukte He, ²³⁰Th, Ra, ²¹⁰Pb, Blei usw. erfaßt, ist am besten gesichert. Auf die speziellen chemisch-analytischen und systematischen Schwierigkeiten wurde hingewiesen. Vielseitig anwendbar und sehr genau arbeitet das massenspektrometrische Verfahren von Nier; hier muß nicht mehr U und Pb, sondern lediglich das jeweilige Verhältnis der radiogen aus ²³⁵U und ²³⁸U entstandenen Blei-Isotope