

malen Bedingungen bildet sich aus den Gliedern der  $\delta$ -,  $\gamma$ - und  $\eta$ -Gruppe als stabilste Endform das  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ . Enthalten die Braunsteine störende Fremdionen (z. B.  $\text{K}^+$ ), dann findet beim Tempern eine Umwandlung in  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  statt, das bei höherer Temperatur Sauerstoff abdissoziiert, wobei  $\gamma$ - oder  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  entsteht. Ein Teil der Umwandlungen ist reversibel: aus  $\alpha$ - und  $\gamma$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  lassen sich nach mehreren Methoden Glieder der  $\eta$ -Gruppe aufbauen.

Die Umwandlungen der Braunsteine untereinander verlaufen kontinuierlich, d. h. es liegen „Strukturgebiete“ vor. Der strukturelle Umwandlungsmechanismus konnte durch Berechnung radialer Atomverteilungsfunktionen bestätigt werden.

Natürlich vorkommende Braunstein-Modifikationen sind der Ramsdellit und  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (Pyrolusit, Polianit). Naturbraunsteine enthalten  $\gamma$ - und  $\beta$ - neben wenig  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  und Manganknollen die  $\gamma$ -Modifikation der Braunsteine, während das Mineral „Wad“ vorwiegend aus  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  neben  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  besteht.

C. DROTSCHMANN, Eindhoven: *Unsere derzeitigen Auffassungen über die Vorgänge bei der elektrochemischen Reduktion von Braunsteinen unter den Bedingungen des Leclanché-Elements.*

Es gibt 3 Gruppen von Theorien über die Vorgänge bei der elektrochemischen Reduktion von  $\text{MnO}_2$ : 1. Vosburgh und Mitarbeiter, die wie früher Drotschmann (1940) die Bildung von Deckschichten aus  $\text{MnO}(\text{OH})$  auf der Oberfläche der  $\text{MnO}_2$ -Teilchen annehmen. Eine sek. Umsetzung mit dem Elektrolyten zerlegt das primär gebildete  $\text{MnO}(\text{OH})$  in  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{MnO}_2$ . 2. Brenet und Mitarbeiter prüften die Veränderung der Kristallstruktur während der Entladung von  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  und von  $\alpha$ - und  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ . Sie folgern, daß sich bei der Reduktion primär  $\text{Mn}^{2+}$  bildet. 3. Autoren, die  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  als Endprodukte der Reduktion ansehen.

Bei großem Elektrolytüberschuß und bei Ausschluß des Einflusses von Luftsauerstoff verhält sich auf Pt niedergeschlagenes  $\text{MnO}_2$  wie folgt: a) während der Entladung geht (ein Teil) des Mangans als  $\text{Mn}^{2+}$  im Elektrolyten in Lösung. Ein eventueller Rückstand auf dem Pt hat b) die Zusammensetzung  $\text{MnO}_{0.4}$ . Dieser Rückstand ist elektrochemisch inaktiv, wenn ihm bei  $\text{pH}$  ca. 6,5 von der Pt-Seite her Elektronen zugeführt werden und ist auch durch Behandlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht zu aktivieren. c) Der Rückstand ist wohl elektrochemisch aktiv, d. h. fähig Elektronen aufzunehmen, wenn sie von der Elektrolytseite her herangebracht werden. d) Unter definierten Umständen ist die Menge der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen, die während der Entladung in Lösung gehen, abhängig von der Zusammensetzung des ursprünglich auf dem Pt niedergeschlagenen Oxyds; dabei ist die Stromausbeute umso höher, je größer

die Menge der in Lösung gehenden  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen ist. e) Die Abhängigkeit des Elektroden-Potentials vom  $\text{pH}$ -Wert ist bei Anwesenheit von Luftsauerstoff im alkalischen Gebiet  $-58 \text{ mV/pH}$ , bei Abwesenheit von Luftsauerstoff schlecht reproduzierbar  $-75$  bis  $-85 \text{ mV/pH}$ .

Der Verlauf des Ruhepotentials der  $\text{MnO}_2$ -Elektrode während intermittierender Entladungen wurde diskutiert. Aus dem Verhalten solcher Elektroden scheint sich zu ergeben, daß von dem Entstehen einer definierten Reduktionsphase unter den Bedingungen der Leclanché-Zelle nicht gesprochen werden sollte.

K. H. WEDEPOHL, Göttingen: *Natürliche Vorkommen und Geochemie von höherwertigen Manganosyden.*

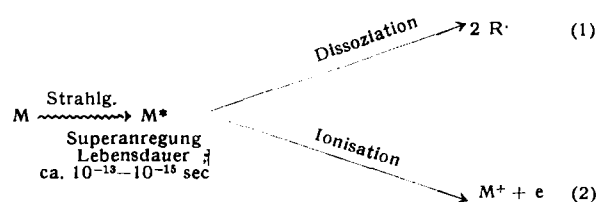
Die Mangangehalte der häufigsten Gesteinstypen liegen zwischen 0,04 (Granite) und 0,65 % Mn (Tiefseetone); der Mittelwert für die obere Erdkruste ist 0,07 % Mn. Der Weg des primär als  $\text{Mn}^{2+}$  besonders in den Magnesium-eisen-silicaten der Eruptivgesteine vorkommenden Mangans in die Sedimente und in die Lagerstätten wurde diskutiert. Zur Erklärung der meisten Lagerstätten benötigt man einen Transport des Mn in Lösung, Trennung vom  $\text{Fe}(\text{pH-Redoxpotential-Gradient})$  und relative Anreicherung gegenüber dem zersetzten Ausgangsgestein (Eruptivgestein, Tuff, Metamorphit) um mehr als den Faktor 100. Auch hydrothermale Lösungen haben einen Anteil an der Mn-Zufuhr zu Lagerstätten. Die bekannten, heute abbauwürdigen Mangan-Erzreserven der Welt liegen bei  $10^9 \text{ t}$  (Rußland, Indien, Afrika, Brasilien). Das Mn kommt in diesen örtlichen Anreicherungen hauptsächlich in Form von  $\alpha$ -,  $\text{MnO}_2$  („ $\text{MnO}_2$ “ bedeutet  $\text{MnO}_{\leq 2}$ ) (nicht ohne zusätzliche Bestandteile: Kryptomelan  $\text{K}_{\geq 2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ; Hollandit  $\text{Ba}_{\geq 2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ; Coronadit  $\text{Pb}_{\leq 2}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  und im weiteren Sinne: Psilomelan  $\text{BaMn}_8\text{O}_{16} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) und von  $\beta$ -,  $\text{MnO}_2$  (Pyrolusit, pseudomorph nach Manganit ( $\gamma$ - $\text{MnOOH}$ ), sonst Polianit) vor. Ramsdellit ist eine gesonderte, rhombische Modifikation. In den Manganknollen vom Tiefseeboden ist die  $\gamma$ -Modifikation wichtiger Bestandteil (Galloway). Diese Knollen sind schwarzbraune Mn-Fe-Oxyd-Konzentrate, die vor allem am Boden südpazifischer Tiefseebecken, auf untermeerischen Gebirgsrücken und im Tonsediment der Ozeane vorkommen (mittlere Gehalte von 25 % Mn; 15 % Fe; 0,6 % Ni, Cu; 0,4 % Co; < 0,1 % Ba, K, Pb, Sr).

Durch die Möglichkeit zu eindeutiger röntgenographischer Identifizierung und die Kenntnis der experimentellen Bildungsbedingungen bestimmter „ $\text{MnO}_2$ “-Modifikationen ist die Deutung solcher Mn-Mineralgenesen erleichtert. Zu genetischen Schlüssen können aber auch Nebenbestandteile dieser Oxyde dienen (z. B. hohe Co-Gehalte deszendenter gebildeter und hohe W-Gehalte ascendenter gebildeter Psilomelane). [VB 460]

## Miller-Konferenz über Strahlenchemie

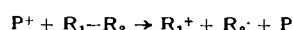
Port Meirion in der Nähe des Snowdon war vom 18.–21. April 1961 Tagungsort für hundert geladene Strahlenchemiker aus Europa und aus den Vereinigten Staaten. Die Miller-Konferenz – zu Ehren des Chemikers Nikolaus Miller, Edinburgh, so genannt – fand somit zum zweitenmal in Wales als europäische Nachahmung der amerikanischen Gordon-Konferenz statt.

Schwerpunkt der Konferenz waren ionische Prozesse bei Strahlenreaktionen. Den Energieverlust eines schnellen Teilchens in Materie kann man sich durch sukzessive Abgabe von „virtuellen“ Photonen an Molekeln des getroffenen Materials vorstellen, wobei das Spektrum dieser Photonen vom sichtbaren Licht bis zu Quanten von vielen tausend eV reicht. Der Extinktionskoeffizient der Materie ist für Quanten im Gebiet der weichen Röntgenstrahlen am größten, weshalb Anregungen von einigen 10 eV in Molekeln am häufigsten eintreten. Die Berechnungen von Platzmann zeigen, daß in Edelgasen 2 Ionen je angeregtes Atom gebildet werden, in  $\text{H}_2$  ist das Verhältnis 1:1, in atomarem Wasserstoff (hohe Extinktion für virtuelle Quanten sehr geringer Energie) 0,5:1. Unter „Superexcitation“ versteht man die Anregung eines Moleküls über das Ionisationspotential, ohne daß es zunächst zur Abtrennung des Elektrons kommt. Als Konkurrenz zur Ionisation tritt die Dissoziation der superangeregten Molekel in Radikale auf, die im allgemeinen selbst in angeregten Zuständen entstehen:



Je komplizierter ein Molekül ist, desto größer ist der Anteil der Superanregung bei Energiezufuhr durch ionisierende Strahlung. (1) wird besonders in flüssigen und festen Stoffen häufig eintreten, da der superangeregte Zustand hier leicht durch Energieabgabe (als Folge innerer Umwandlung) rasch unter den Energieinhalt von  $\text{M}^+$  abgebaut werden kann. Dieser Vorgang trägt wahrscheinlich wesentlich zu der bekanntlich sehr geringen Ionisation in Flüssigkeiten unter Einwirkung hoch-energiereicher Strahlung bei. Die Ionisation in einer Flüssigkeit ist im Vergleich zum Gas umso geringer, je komplizierter die Molekel ist, was in Übereinstimmung mit der Theorie der Superanregung steht. Als Beweis wird ferner das Ausschleichen der zu erwartenden starken Phosphoreszenz von Flüssigkeiten bei Bestrahlung angeführt; denn wenn viele Ionen entstünden, würde die Rekombination  $\text{M}^+ + e \rightarrow {}^3\text{M}^*$  viele phosphoreszenzfähige Triplettzustände erzeugen.

Cermak (Tschechoslowakei) berichtete über dissoziative Ladungsübertragungen im Massenspektrometer. Prozesse der Art



( $\text{P}^+$  = primäres Ion,  $\text{R}_1 - \text{R}_2$  = neutrale Molekel) treten am häufigsten ein, wenn die Rekombinationsenergie des primären Ions mit dem Auftrittspotential des Fragment-Ions  $\text{R}_1^+$  übereinstimmt. Solche Reaktionen werden im Massenspektrometer bei kinetischen Energien des primären Ions beobachtet, bei denen kein aktivierter Zwischenkomplex ( $\text{P} \dots \text{R}_1 - \text{R}_2$ ) $^+$  auftreten kann, im Gegensatz zu den sonst zu beobachtenden Ion-Molekül-Reaktionen.

J. Weiss und Mitarbeiter (England) untersuchten Reaktionen des „Polarons“ in wässrigen Lösungen. Das Polaron ist ein hydratisiertes Elektron thermischer Energie; dabei besteht kein stöchiometrischer Zusammenhang entsprechend der Formel  $\text{H}_2\text{O}^-$ , vielmehr ist die de Brogliesche Wellenlänge des Elektrons groß genug, um es über mehrere Wassermolekeln „verschmiert“ erschei-

nen zu lassen. Ein solches Gebilde soll im flüssigen Wasser erhebliche Stabilität besitzen, während  $\text{H}_2\text{O}^-$  in der Gasphase sofort dissoziiert. Die Strahlenchemie des flüssigen Wassers läßt sich dann folgendermaßen schreiben:

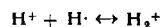
Dissoziation durch Anregung:  $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\gamma} \text{H}_2\text{O}^* \longrightarrow \text{H} \cdot + \cdot\text{OH}$

Ionisation:  $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\gamma} \text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^-$

Als intermediäre Teilchen treten somit die Radikale  $\text{H}$  und  $\text{OH}$ , sowie die positiven und negativen „Löcher“  $\text{H}_2\text{O}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}^-$  auf. In saurer Lösung führt die Neutralisation

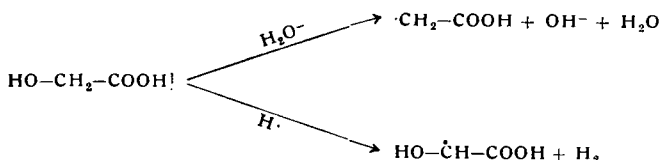


zur Umwandlung des Polarons in ein H-Atom. In stark saurer Lösung ist das Gleichgewicht

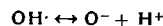


soweit nach rechts verschoben, daß oft statt der reduzierenden Wirkung der H-Atome Oxydationen durch  $\text{H}_2^+$ -Ionen zu beobachten sind. Dieses Reaktionsschema erklärt die oft gefundene  $\text{pH}$ -Abhängigkeit von Strahlenreaktionen in wäßrigen Lösungen. Ein

typisches Beispiel für verschiedene Reaktionen des Polarons und H-Atoms an demselben Substrat ist das Verhalten der Glykolsäure in wäßriger Lösung:



In stark alkalischen Lösungen ist nach Dainton und Mitarbeitern (England) das Gleichgewicht



soweit nach rechts verschoben, daß das  $\text{O}^-$ -Teilchen sich als intermediäres Produkt der Wasser-Radiolyse bemerkbar macht.

Weitere Themen der Vorträge waren Elektronenanlagerungsreaktionen in Flüssigkeiten, die Radiolyse von Olefinen nach ionischen Mechanismen, ionische Polymerisationen von Vinyl-Verbindungen bei tiefen Temperaturen sowie mehrere Beiträge zur Strahlenchemie wäßriger Lösungen. [VB 463]

## Biochemie des aktiven Transports

12. Mosbacher Colloquium, 13. bis 15. April 1961

H. H. USSING, Kopenhagen: *Experimental Evidence and Biological Significance of Active Transport*.

An der Froshhaut, die  $\text{NaCl}$  aufnehmen kann, wurde festgestellt, daß das elektrische Potential der Zellen mit dieser aktiven Anreicherung zusammenhängt, denn die Spannung verschwand, wenn das Außenmedium weder Natrium- noch Lithium-Ionen enthielt. Hob man bei vorhandenem  $\text{Na}^+$  das Potential durch Anlegen einer Gegenspannung auf, so sonderte die Membran nur Natrium-Ionen ab. Also wird nur  $\text{Na}^+$  aktiv transportiert,  $\text{Cl}^-$  wandert passiv (elektrostatische Anziehung) durch die Membran. Zur Berechnung des passiven Stoffstromes durch hydrophile Membranporen wurde eine Formel entwickelt, die es ermöglichte, den mit Isotopen gemessenen  $\text{Na}$ -Fluß für passive Diffusion und Wasserstrom zu korrigieren. Danach entspricht die durch Anlegen einer Gegenspannung gemessene elektrische Potentialdifferenz allein dem Natriumtransport. Gleichzeitig mit diesem steigt der Sauerstoffverbrauch der Zellen, wobei für 1 Mol  $\text{O}_2$  18 Mol  $\text{Na}^+$  transportiert werden. Unter Vergiftung mit Kupfer oder bei Ersatz des äußeren Chlorids durch Sulfat wird von der Froshhaut kein Natrium abgesondert, es diffundiert aber  $\text{Na}^+$  von außen her in die Zellen hinein. Demnach wird  $\text{Na}^+$  an der Innenseite der Zellschicht aktiv herausgepumpt.

H. NETTER, Kiel: *Mögliche Mechanismen und Modelle für Transportvorgänge*.

Die Stoffaufnahme in die Zellen ist ein Transport durch Membranen. Neben der freien Diffusion gibt es den spezifischen Transport (selektive Permeabilität), wobei ein Lösungs- oder Durchtrittsvermittler (Carrier) bestimmten Stoffen das Passieren der Lipidschicht ermöglicht a) als erleichterte Diffusion, wenn die Konzentration innen nicht höher als im Medium ist, b) als endergonische Konzentrierung (aktiver, uphill- oder Bergauf-Transport). Die für den Bergauf-Transport benötigte Energie wird wahrscheinlich der energiereichen Anhydridbindung des Adenosintriphosphats entnommen. An einem Modellsystem konnte mit der aus ATP stammenden Energie ein aktiver Transport erreicht werden<sup>1)</sup>. Die Carrier-Kapazität einer Zellmembran wurde an roten Blutkörperchen ermittelt. Danach stehen pro Zelle für den Transport 1000 bis 2000 Orte zur Verfügung, das sind nur etwa 0,01 % der Zelloberfläche. Versuche zur chemischen Isolierung des Trägerstoffes scheinen daher vorläufig wenig aussichtsreich. Jedoch wurden an Membran- und Mikrosomenfraktionen von Erythrocyten und Nerven ATPase und Transphosphorylase-Aktivitäten gefunden, deren Eigenschaften es wahrscheinlich machen, daß diese Enzyme am Transport beteiligt sind.

H. PASSOW, Hamburg: *Beziehungen zwischen Zellstoffwechsel und Ionenpermeabilität bei roten Blutkörperchen*.

Für Anionen ist die Erythrocytenmembran etwa 100000-mal durchlässiger als für Kationen. Da die Anionen nur mit dem Konzentrationsgefälle und unbeeinflusst von Stoffwechselgiften permeieren, nimmt man für sie passive Diffusion durch Membranporen an, die mit positiven Ladungen, „Fest-Ionen“, ausgekleidet sind, welche die Kationen abstoßen. Die in die Zelle eintretende Sulfatmenge ist allerdings der Außenkonzentration nicht proportional, und sie

wird durch gleichzeitige Anwesenheit von Chlorid vermindert. Das läßt sich dadurch erklären, daß für die Diffusion die Sulfatkonzentration in der Pore maßgebend ist, die durch das Donnan-Gleichgewicht bestimmt wird, und daß Chlorid und Sulfat um die Fest-Ionen in der Pore konkurrieren. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse und bei Annahme eines  $\text{pK}$ -Wertes von 9 für die Fest-Ionen, die wahrscheinlich Aminogruppen sind, sowie einer Fest-Ionen-Konzentration von 3 Mol/l Porenvolumen läßt sich der zwischen  $\text{pH} = 6,6$  und 8 gefundene Abfall des Sulfateintritts in die Zelle sowie der Einfluß wechselnder Chloridzusätze befriedigend berechnen.

Kationen, insbesondere Natrium und Kalium, werden aktiv transportiert. Nach Gardos und Straub ist eine Anreicherung von Kalium durch die Erythrocytenmembran noch möglich, wenn alle Stoffwechselprodukte durch reversible Hämolyse aus der Zelle entfernt und nur Adenosintriphosphat hineingebracht wurde. Dieselbe Magnesiumkonzentration, die den Transport aktiviert, und dieselbe Strophantinkonzentration – etwa  $10^{-8}$  M –, die ihn hemmt (Schatzmann), aktiviert und hemmt auch eine aus Membransubstanz gewonnene ATPase (Post, Dunham und Glynn). Da diese ATPase hinsichtlich der Natrium- und Kaliumkonzentration zwei Optima besitzt, eines bei der ionalen Zusammensetzung des Außenmediums, das andere bei derjenigen der Zellflüssigkeit, handelt es sich wahrscheinlich um zwei Transphosphorylasen, die an der Außen- bzw. Innenseite der Membran in den Transportmechanismus eingreifen (Hokin et al.). Möglicherweise ist auch die einem Netzmittel ähnlich gebaute Phosphatidsäure am Transport beteiligt, etwa als prosthetische Gruppe des Carriers. Zusatz großer Mengen Phosphatidsäure fördert den passiven Austausch von Kalium gegen Natrium. Jedoch müssen nicht unbedingt äquivalente Mengen permeieren: Mehrere Stoffwechselgifte bewirken einen  $\text{K}^+$ -Verlust ohne entsprechende  $\text{Na}^+$ -Aufnahme, und das Verhältnis von  $\text{Na}^+$ -Einfluß zu  $\text{K}^+$ -Ausfluß steigt mit zunehmendem  $\text{pH}$  an.

Diskussion: A. Kleinzeller (Prag): An Nierenrindenschnitten ließ sich zeigen, daß auch die aktiv abgegebene Natrium- und aufgenommene Kaliummenge nicht äquivalent sein müssen. Nach Verarmung der Schnitte an Kalium durch Auslaugen in  $\text{NaCl}$  bei  $0^\circ\text{C}$  wurde während der anschließenden Inkubation in einem physiologisch zusammengesetzten Ionenmilieu bei  $25^\circ\text{C}$  mehr Natrium – zusammen mit Chlorid-Ionen und Wasser – abgegeben als Kalium aufgenommen. Wurden die Schnitte bei  $25^\circ\text{C}$  in einem kalium-freien Medium suspendiert, so fand eine – allerdings geringere – Nettoausscheidung von Natrium statt, obwohl in diesem Falle eine Kaliumaufnahme nicht möglich war, ja sogar eine geringe Abnahme des Kaliumgehalts festgestellt wurde. Die Natriumpumpe muß also nicht unbedingt mit einer Kaliumpumpe gekoppelt sein. – Wurden die Schnitte in Gegenwart von Stoffwechselinhibitoren ausgelaut, so wurden 11 % des Kaliums im Gewebe festgehalten, während 15 % innerhalb von 2 Stunden nicht gegen  $^{42}\text{K}$  austauschbar waren. Danach wird vermutet, daß in der Nierenrinde nur das Natrium aktiv transportiert wird, während das Kalium frei durch die Poren der Membran diffundiert und aus Gründen der Elektroneutralität sowie wegen seiner größeren Affinität zu den Gewebsstrukturen festgehalten wird. Die aktive Natriumabgabe der Schnitte, die etwa mit der Rückresorptionsleistung der Niere in vivo übereinstimmt, konnte an Material von

<sup>1)</sup> H. Keller u. H. Blennemann, Angew. Chem. 72, 778 [1960].