





Abb. 1. O<sub>2</sub>-Produktion, nichtcyclische Phosphorylierung, cyclische Phosphorylierung und Absorptionsänderungen von Plastoquinon (PQ) (bei 254 m $\mu$ ), Cytochrom-b (Cyt-b) (bei 405 m $\mu$ ), Cytochrom-f (Cyt-f) (bei 405 m $\mu$ ), Chlorophyll-a<sub>1</sub> (Chl-a<sub>1</sub>) (bei 703 m $\mu$ ) und Chlorophyll-b (Chl-b) (bei 515 m $\mu$ ) an belichteten Spinatchloroplasten in Abhängigkeit von der Desaspidin-Konzentration.

Die 100%-Werte entsprechen 38  $\mu$ Mol O<sub>2</sub>/(h·mg Chl) bei der O<sub>2</sub>-Produktion, 116  $\mu$ Mol ATP/(h·mg Chl) bei der nichtcyclischen und 240  $\mu$ Mol ATP/(h·mg Chl) bei der cyclischen Phosphorylierung. Alle Messungen erfolgten 10 min nach Zugabe von Desaspidin. Anregungszeit 5 min bei O<sub>2</sub>-Produktion und Phosphorylierung, 0,02 sec bei Absorptionsänderung. Bestrahlungsstärke 3·10<sup>5</sup> erg/cm<sup>2</sup>·sec; Temp.: 20 °C.

Der Chlorophyllgehalt im Reaktionsvolumen von 3 ml betrug 0,1 mg; Zusätze (in  $\mu$ M) für O<sub>2</sub>-Produktion: Tris-Puffer (pH = 7,2) 150, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 10; für nichtcyclische Phosphorylierung: Tris-Puffer (pH = 8) 80, MgCl<sub>2</sub> 10, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 20, ADP 10; Benzylviologen 0,1; für cyclische Phosphorylierung (anaerob): Tris-Puffer (pH = 8) 80, MgCl<sub>2</sub> 10, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 20, ADP 10, N-Methylphenazonium-methylsulfat 0,1, N-p-Chlorphenyl-N',N'-dimethylharnstoff 0,06, für Absorptionsänderungen: wie bei Sauerstoffproduktion oder nichtcyclischer Phosphorylierung. Bestimmung von O<sub>2</sub> manometrisch, von ATP durch <sup>32</sup>P nach [6], Separation der Absorptionsänderungen der Cytochrome nach [7].

rakterisieren, die Zwischenprodukte ergeben sich aus der Wellenlänge der Absorptionsänderungen bei der Einstrahlung von Lichtblitzen. Der Mechanismus des Elektronentransportes folgt u. a. aus der kinetischen Analyse der Absorptionsänderungen [1]. Mit dem Elektronentransport kann eine cyclische und eine nichtcyclische Phosphorylierung gekoppelt sein [2].

Die Absorptionsänderungen bei 478, 515 und 648 m $\mu$  werden durch eine Reaktion von Chlorophyll-b verursacht. Diese Reaktion ist aber offenbar nicht direkt am Elektronentrans-

port beteiligt [3]. Bei Zusatz von Äthylalkohol zu Spinatchloroplasten verschwinden nämlich die Absorptionsänderungen von Chl-b, während die von Chl-a<sub>1</sub>, Cyt-f, Cyt-b und Plastoquinon (PQ) sowie die O<sub>2</sub>-Bildung voll erhalten bleiben. Wir fanden jetzt, daß die Chl-b-Reaktion im Zusammenhang mit der an den Elektronentransport gekoppelten Phosphorylierung steht: Der Elektronentransport findet ungehindert auch dann statt, wenn die damit gekoppelte Phosphorylierung mit einem spezifischen Gift, z. B. Desaspidin, blockiert wird [2,4]. Wir bestätigen diese Ergebnisse in Abb. 1.

Bei Desaspidin-Konzentrationen von 10<sup>-7</sup> M sind die nicht-cyclische und die cyclische Phosphorylierung (gemessen an Hand der ATP-Bildung) und der Elektronentransport (gemessen an Hand der O<sub>2</sub>-Bildung) unverändert. Bei 10<sup>-6</sup> M Desaspidin findet die cyclische Phosphorylierung nicht mehr statt, und bei 2·10<sup>-5</sup> M verschwindet die nichtcyclische Phosphorylierung. Die O<sub>2</sub>-Produktion, d. h. der Elektronentransport, wird erst durch 2·10<sup>-4</sup> M Desaspidin blockiert. Die Absorptionsänderungen der am Elektronentransport beteiligten Stoffe Chl-a<sub>1</sub>, Cyt-f, Cyt-b und PQ zeigen dieselbe Abhängigkeit von der Desaspidin-Konzentration wie die O<sub>2</sub>-Produktion. Dagegen zeigt die Chl-b-Reaktion dieselbe Abhängigkeit wie die nichtcyclische Phosphorylierung (Abb. 1). Auch durch Alkoholzusatz (siehe oben) wird die Phosphorylierung blockiert, ohne daß eine Unterbrechung des Elektronentransportes eintritt [5].

Aus der Lage der Absorptionsänderungen von Chl-b kann auf eine Abspaltung von H<sup>+</sup>-Ionen [8] geschlossen werden. Demnach stehen Phosphorylierung und diese Dissoziation (pH-Änderung) miteinander im Zusammenhang.

Eingegangen am 12. April 1966 [Z 202]

[1] H. T. Witt, B. Rumberg, P. Schmidt-Mende, U. Siggel, B. Skerra, J. Vater u. J. Weikard, *Angew. Chem.* 77, 821 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 799 (1965).

[2] Z. Gromet-Elhanan u. D. I. Arnon, *Plant Physiol.* 40, 1060 (1965).

[3] B. Rumberg, P. Schmidt-Mende, B. Skerra, J. Vater, J. Weikard u. H. T. Witt, *Z. Naturforsch.* 20b, 1085 (1965).

[4] H. Baltscheffsky u. D. Y. de Kiewiet, *Acta chem. scand.* 18, 2406 (1964).

[5] H. Baltscheffsky, *Acta chem. scand.* 17, 308 (1963).

[6] M. Avron, *Biochim. biophysica Acta* 40, 257 (1960)

[7] B. Rumberg, *Biochim. biophysica Acta* 102, 354 (1965).

[8] A. Weller, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 5819 (1954).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Moderne Verfahren für die elektrische Indikation von Titrations

G. Kraft, Frankfurt/Main

GDCh-Ortsverband Harz, Clausthal-Zellerfeld, am 4. Februar 1966

Von den modernen elektrischen Indikationsverfahren werden speziell solche besprochen, die sich polarisierter Edelmetallelektroden bedienen, die mit wenigen  $\mu$ A Gleichstrom polarisiert sind. Es handelt sich also um Elektroden, die nicht mehr wie die stromlos messenden potentiometrischen spezifisch auf den chemischen Vorgang der Titrationsreaktion ansprechen (Nernstsche Gleichung), sondern deren Potential lediglich vom Polarisationszustand bestimmt wird, der seinerseits allerdings eine Funktion des chemischen Geschehens der Titration ist. Diesem Verlust an Spezifität steht der Vorteil gegenüber, daß die polarisierten Indikatorelektroden universell anwendbar sind, für Redox-titrations ebenso wie für ar-

gentometrische, komplexometrische und sogar für acidimetrische Titrations.

Als Elektroden haben sich Pt-Bleche von 10 bis 100 mm<sup>2</sup> Größe bewährt, die mit Strömen zwischen etwa 0,3 und 3  $\mu$ A oder Potentialen bis zu einigen hundert mV polarisiert werden. Auch Au, Ag oder Au-Amalgam-Elektroden konnten mit Erfolg eingesetzt werden. Wird mit einem konstanten Strom polarisiert, nennt man die Arbeitsweise Polarisationsspannungs-Indikation oder Voltametrie, arbeitet man mit konstanten Polarisationspotentialen, so spricht man von Polarisationsstrom-Indikation oder Amperometrie (oder dead stop-Indikation, sofern nur mit geringen Polarisationspotentialen gearbeitet wird).

Für die noch weniger bekannte Voltametrie werden nähere Einzelheiten diskutiert. Man unterscheidet folgende Ausführungsformen dieser Indikationstechnik: A) Beide Elektroden sind polarisiert und fungieren gleichzeitig als Potentialmeßelektroden. B) Von den beiden polarisierten Elektroden ist nur eine Meßelektrode; sie arbeitet in Verbindung mit