

Abb. 1. O_2 -Produktion, nichtcyclische Phosphorylierung, cyclische Phosphorylierung und Absorptionsänderungen von Plastochinon (PQ) (bei 254 m μ), Cytochrom-b(Cyt-b) (bei 405 m μ), Cytochrom-f (Cyt-f) (bei 405 m μ), Chlorophyll-a₁ (Chl-a₁) (bei 703 m μ) und Chlorophyll-b (Chl-b) (bei 515 m μ) an belichteten Spinatchloroplasten in Abhängigkeit von der Desaspidin-Konzentration.

Die 100%-Werte entsprechen 38 μ mol O_2 /(h·mg Chl) bei der O_2 -Produktion, 116 μ mol ATP/(h·mg Chl) bei der nichtcyclischen und 240 μ mol ATP/(h·mg Chl) bei der cyclischen Phosphorylierung. Alle Messungen erfolgten 10 min nach Zugabe von Desaspidin. Anregungszeit 5 min bei O_2 -Produktion und Phosphorylierung, 0,02 sec bei Absorptionsänderung. Bestrahlungsstärke 3 · 10¹⁵ erg/cm²·sec; Temp.: 20 °C.

Der Chlorophyllgehalt im Reaktionsvolumen von 3 ml betrug 0,1 mg; Zusätze (in μ M) für O_2 -Produktion: Tris-Puffer ($pH = 7,2$) 150, $K_3Fe(CN)_6$ 10; für nichtcyclische Phosphorylierung: Tris-Puffer ($pH = 8$) 80, $MgCl_2$ 10, K_2HPO_4 20, ADP 10; Benzylviologen 0,1; für cyclische Phosphorylierung (anaerob): Tris-Puffer ($pH = 8$) 80, $MgCl_2$ 10, K_2HPO_4 20, ADP 10, N-Methylphenazonium-methylestern 0,1, N-p-Chlorphenyl-N',N'-dimethylharnstoff 0,06, für Absorptionsänderungen: wie bei Sauerstoffproduktion oder nichtcyclischer Phosphorylierung. Bestimmung von O_2 manometrisch, von ATP durch ^{32}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 μ 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-a₁, Cyt-f, Cyt-b und Plastochinon (PQ) sowie die O_2 -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 ungestört 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 10⁻⁷ M sind die nichtcyclische und die cyclische Phosphorylierung (gemessen an Hand der ATP-Bildung) und der Elektronentransport (gemessen an Hand der O_2 -Bildung) unverändert. Bei 10⁻⁶ M Desaspidin findet die cyclische Phosphorylierung nicht statt, und bei 2 · 10⁻⁵ M verschwindet die nichtcyclische Phosphorylierung. Die O_2 -Produktion, d. h. der Elektronentransport, wird erst durch 2 · 10⁻⁴ M Desaspidin blockiert. Die Absorptionsänderungen der am Elektronentransport beteiligten Stoffe Chl-a₁, Cyt-f, Cyt-b und PQ zeigen dieselbe Abhängigkeit von der Desaspidin-Konzentration wie die O_2 -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⁺-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 (1969).

[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 Titrationen

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 Edelmetallektroden bedienen, die mit wenigen μ 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 Redoxtitrationen ebenso wie für ar-

gentometrische, komplexometrische und sogar für acidimetrische Titrationen.

Als Elektroden haben sich Pt-Bleche von 10 bis 100 mm² Größe bewährt, die mit Strömen zwischen etwa 0,3 und 3 μ 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 Voltammetrie, 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 Voltammetrie 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

einer zusätzlich in die Analysenlösung eingetauchten unpolarierten Bezugselektrode, z. B. einer Kalomelektrode.

Die Ausführungsform A) liefert für elektrochemisch reversible Titrationsreaktionen eine Indikationskurve (Potential/Volumen-Kurve), die durch eine scharfe Spitze gekennzeichnet ist, und für irreversible Systeme steil ansteigende Kurven, die im Aussehen etwa den potentiometrischen vergleichbar sind. Maximum bzw. Wendepunkt liegen am chemischen Äquivalenzpunkt.

Die Ausführungsform B) führt unabhängig von der Reversibilität des chemischen Vorgangs zu einer steil ansteigenden Potential-Volumen-Kurve; ihr Wendepunkt liegt jedoch nicht genau am Äquivalenzpunkt. Die Abweichung, die positiv oder negativ sein kann, je nachdem, ob der Indikationsvorgang an der Anode oder der Kathode abläuft, nimmt mit steigender Verdünnung der Analysenlösung zu. Der Vorteil dieser Technik liegt somit mehr auf dem Gebiet des Studiums von Elektrodenreaktionen als auf dem der Indikation.

Unabhängig von der Ausführungsform besteht bei der voltammetrischen Indikation ein Zusammenhang zwischen der Polarisationsstromdichte an den Elektroden und der Konzentration der Analysenlösung. Optimale Verhältnisse sind gegeben, wenn für die Titration mit 0,1 N Maßlösungen eine Polarisationsstromdichte von etwa 0,05–0,1 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ vorliegt, für die Titration mit 0,01 N und 0,001 N Lösungen eine Polarisationsstromdichte von etwa 0,02–0,05 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ bzw. 0,005–0,02 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$.

Meist ist die voltammetrische Indikation (Ausführungsform A) der potentiometrischen überlegen und liefert, z. B. bei der Titration von Ce(IV) oder V(V) mit Fe(II), noch mit 0,0001 N Maßlösungen gut auswertbare Kurven. Komplexometrische Titrationen etwa von Cu, Pb, Zn oder Ca, die potentiometrisch nicht direkt indizierbar sind, lassen sich mit solcher Schärfe indizieren, daß eine höhere Analysegenauigkeit erreicht werden kann als mit den üblichen Farbindikatoren.

[VB 985]

Zur heterogenen Katalyse mit elementarem Bor und mit Nickelboriden

H.-J. Becher, Münster

GDCh-Ortsverband Marl, am 9. März 1966

In Fortführung früherer Versuche^[1] wurde die katalytische Dehydratisierung von Isopropanol-Dampf an elementarem Bor, hergestellt nach verschiedenen Methoden^[*] und an technischen Al_2O_3 -Kontakten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit vergleichend gemessen. Der wirksamste Katalysator war feinteiliges Bor der α -Modifikation mit einer Oberfläche von 15 bis 30 m^2/g , das den wirksamsten Al_2O_3 -Kontakt, bezogen auf die Kontaktmenge um das zweifache, bezogen auf die Oberflächeneinheit um das 50-fache übertraf.

Aus der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes und der mit D_2O austauschfähigen Protonen in feinverteiltem α -Bor folgt, daß pro Boratom in der Oberfläche im Durchschnitt eine OH-Gruppe vorhanden ist. Bei der Dehydratisierung von $\text{CD}_3\text{CH}(\text{OD})\text{CD}_3$ und $\text{CH}_3\text{CD}(\text{OH})\text{CH}_3$ an α -Bor wird das Wasserstoffatom des sekundären Kohlenstoffs praktisch überhaupt nicht abgespalten oder ausgetauscht, im Gegensatz zu den Wasserstoffatomen der CD_3 - und CH_3 -Gruppen. Austauschversuche zwischen $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ und D_2O bei 300 °C zeigten ebenfalls, daß in Gegenwart des α -Bor-Kontakts vorwiegend H-Atome der CH_2 - und CH_3 -Gruppe ausgetauscht werden; ohne α -Bor findet unter sonst gleichen Bedingungen

[1] H. J. Becher, L. Marosi u. H. Widmann, Vortrag auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung, Freiburg/Brsg. 1964; Angew. Chem. 76, 574 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 644 (1964).

[*] Untersucht wurde feinpulvriges α -Bor, hergestellt durch Reduktion von BBr_3 in der Gasphase mit H_2 , sowie amorphes Bor der Firmen Borax Consolidated Comp., London, und des Consortium für elektrochemische Industrie, München.

kein Austausch statt. Diese Beobachtungen stehen mit der Modellvorstellung von Eucken und Wicke^[2] zur katalytischen Dehydratisierung an Metalloxiden in Übereinstimmung. Feinverteiltes α -Bor ist demnach durch seine BOH-Gruppen in der Oberfläche ein schwach saurer, oxidischer Dehydratisierungskatalysator, wobei die hohe Wirksamkeit der BOH-Gruppen hervorzuheben ist, die offensichtlich durch die besondere Anordnung^[*] der Boratome im α -Bor-Gitter verstärkt wird, da Borsäure selbst unter diesen Bedingungen Isopropanol nicht dehydratisiert, sondern mit ihm einen Ester bildet.

Die Nickelboride Ni_3B , Ni_2B wirken auf Alkohole dehydratisierend. Ihre Wirksamkeit ist bei der heterogenen Gaskatalyse geringer als die feinpulvriegen Nickels (Carbonyl-Nickel). Dagegen zeigen Elektroden aus Nickelboriden in einer Brennstoffzelle bei der anodischen Oxidation von Wasserstoff und Methanol günstigere Eigenschaften als Nickelelektroden^[3]. Durch Umsetzung der Nickelboride mit Aluminium bei 675 °C werden diese in binäre Nickel-Aluminium-Phasen und sehr borreiche Nickelboride übergeführt, von denen ein NiB_{12} charakterisiert wurde. Diese Legierungen können mit Natronlauge in ein Gemisch aus Raney-Nickel und NiB_{12} übergeführt werden, aus dem Elektroden für Brennstoffzellen hergestellt wurden, die bei der anodischen Methanol-Oxidation einer Elektrode aus NiB_{12} -freiem Raney-Nickel überlegen waren.^[3]

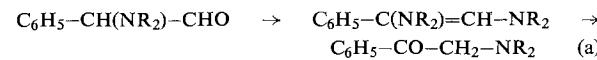
[VB 989]

Umlagerungen bei α -substituierten Aldehyden

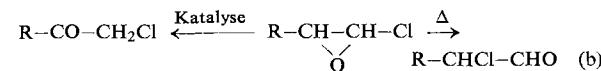
A. Kirrmann, Paris (Frankreich)

GDCh-Ortsverband München, am 19. Februar 1966

Der Angriff nucleophiler Reagentien auf α -halogenierte Aldehyde findet primär an der Carbonylgruppe statt. Dies kann mit den nucleophilen Partnern OH^\ominus , OR^\ominus , NH_2^\ominus und CN^\ominus zu Favorski-Umlagerungsprodukten führen, oder zu stabilen Epoxiden, z. B. bei Alkoholaten und besonders bei Cyaniden. Zunächst entstandene substituierte Aldehyde (SH , SR , SAr , NR_2) sind oft wenig stabil und lagern sich in Ketone um, manchmal spontan, z. B. $\text{RCH}(\text{NR}_2)\text{CHO} \rightarrow \text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$, oder unter saurer (Substituent: OH , OR , SR) oder basischer Katalyse (Substituent: OH , OAc), oder durch Amine über Endiamine gemäß Gl. (a).

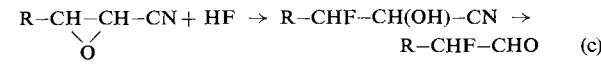


Entsprechend substituierte Epoxide sind oft sehr instabil und lagern sich thermisch in Aldehyde (Substituent: OAc , Cl), katalytisch^[**] in Ketone um (Substituent: OR , Cl) [siehe Gl. (b)]. Die katalytische Umlagerung verläuft über Enole.



Die Reaktion mit Alkalien und Aminen ist nur bei verzweigten α -Chloraldehyden bimolekular. Bei unverzweigten α -Halogenaldehyden muß man ein Zwischenprodukt mit zwei Aldehydmolekülen annehmen.

Epoxynitrile erlauben die Synthese sonst schwer zugänglicher, z. B. α -fluorierter Aldehyde, gemäß Gl. (c).



[VB 990]

[*] Vgl. B. F. Decker u. J. S. Kasper, Acta crystallogr. 12, 503 (1959).

[2] E. Wicke, Angew. Chem. 59, 34 (1947).

[3] Nach Messungen in den physikalisch-chemischen Laboratorien der Robert Bosch GmbH, Stuttgart-Feuerbach. — Vortrag L. Jahnke, Stuttgart-Feuerbach, bei den „Journées Internationales d'Etude des Piles à Combustible“, Brüssel 1965.

[**] Katalysatoren: Brönsted- oder Lewis-Säuren.