

Elektrochemie der Korrosion und des Korrosionsschutzes

Von Ewald Heitz^[*]

Die Metallkorrosion in flüssigen Medien ist ein elektrochemischer Prozeß, bei dem das korrodierende Metall die Anode darstellt und ein Oxidationsmittel an kathodischen Stellen reduziert wird. Mit den Methoden der elektrochemischen Kinetik lassen sich die einzelnen Schritte der Reaktion bestimmen, so daß beispielsweise der Reaktionsablauf bei den Systemen Eisen/nichtoxidierende Säuren, legierter Stahl/Seewasser und Kupfer/oxidierende Säuren weitgehend bekannt ist. Die Teilschritte bestehen wie bei jeder heterogenen chemischen Reaktion aus Transportvorgängen und Phasengrenzreaktionen. Als Phasengrenzreaktion kommen elektrochemische Durchtrittsreaktionen in Betracht. Daneben spielen aber auch Adsorptions- und Chemisorptionsvorgänge sowie vor- und nachgelagerte Homogen- und Heterogenreaktionen eine Rolle.

Aus dem elektrochemischen Mechanismus der Korrosion leiten sich eine Reihe von Prüfverfahren ab, die im Prinzip auf der Messung der Stromspannungskurve des betreffenden Metalls in der gegebenen Lösung basieren. Solche Messungen ergeben entweder die augenblickliche Korrosionsgeschwindigkeit oder die potentielle Anfälligkeit passiver Metalle gegen bestimmte Korrosionsarten.

Der elektrolytische Mechanismus liefert auch die Grundlage für eine Reihe von Korrosionsschutzverfahren. Hierzu gehören die Methoden des kathodischen Schutzes durch Anwendung von Fremdstrom, von Aktivanden und von kathodisch wirksamen Überzügen. Erwähnenswert ist auch die Verwendung von Inhibitoren, die an den anodischen und auch an den kathodischen Stellen der Oberfläche die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen.

[*] Dr. E. Heitz
Dechema-Institut
6 Frankfurt 97, Postfach 970146

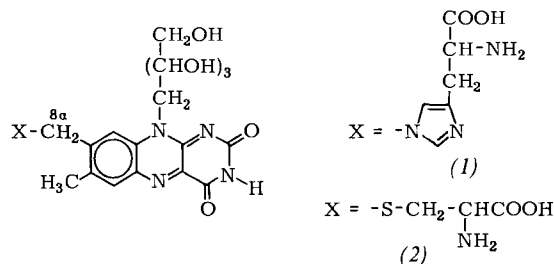
Neue Flavocoenzyme

Von Sandro Ghisla, Peter Hemmerich (Vortr.), E. B. Kearney, T. P. Singer und W. H. Walker^[*]

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, daß die Flavocoenzyme der Succinat-Dehydrogenase („SD-Flavin“)^[1] und der Monoamin-Oxidase („MAO-Flavin“)^[2] kovalent an das Protein gebundene Flavin-adenin-dinucleotid-Derivate darstellen. Diese Flavocoenzyme wurden durch Absorptions-, Fluoreszenz- und ESR-Spektren charakterisiert, welche sich von denjenigen der „normalen“, nicht substituierten Flavocoenzyme unterscheiden. Daraus ergibt sich, daß die Bindung vom Protein zum heteroaromatischen Flavinkern über Stellung 8 α verläuft^[3]. Dies wurde durch Synthese von 8 α -substituierten Lumiflavin-Modellen bewiesen^[4], welche das gleiche spektrale Verhalten zeigen. In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Professor T. P. Singer wurde die Struktur dieser Flavocoenzyme aufgeklärt und die Identität der Naturprodukte mit den synthetisierten Verbindungen bewiesen. Im Falle des „SD-Flavins“ (1) verläuft die Verknüpfung über Stellung 8 α zum Imidazolkern eines Histidins. Das „MAO-Flavin“ (2) ist

[*] Dr. S. Ghisla und Prof. Dr. P. Hemmerich
Fachbereich Biologie der Universität
775 Konstanz, Postfach 733
Dr. E. B. Kearney, Prof. Dr. T. P. Singer und Dr. W. H. Walker
University of California, Medical Center
San Francisco, California (USA)

in gleicher Weise an den Schwefel eines Cysteins kovalent gebunden.



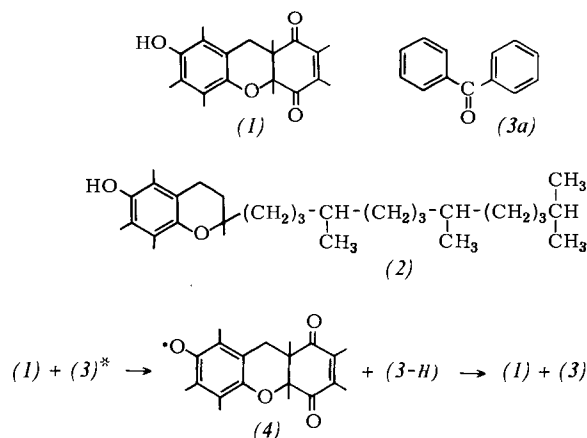
Der Verlauf der Synthese über 8 α -Brom-flavine und der Einfluß der 8 α -Substituenten auf ESR-, Fluoreszenz- und Absorptions-Spektren werden diskutiert. Weitere neue Flavocoenzyme noch unbekannter Struktur werden derzeit in den Arbeitsgruppen von Professor Decker (Universität Freiburg) und Professor Massey (University of Michigan) untersucht.

- [1] T. P. Singer, J. Hauber u. E. B. Kearney, Biochem. Biophys. Res. Commun. 9, 146 (1962); E. B. Kearney, J. Biol. Chem. 253, 865 (1960).
[2] E. B. Kearney, J. I. Salach, W. H. Walker, R. Seng u. T. P. Singer, Biochem. Biophys. Res. Commun. 42, 490 (1971).
[3] P. Hemmerich, A. Ehrenberg, W. H. Walker, L. E. G. Eriksson, J. Salach, P. Bader u. T. P. Singer, FEBS-Lett. 3, 37 (1969).
[4] T. P. Singer, J. Salach, P. Bader, A. Ehrenberg, W. H. Walker, P. Hemmerich, S. Ghisla u. U. Hartmann, Europ. J. Biochem., im Druck.

Reversible Photodehydrierung von Didurochinon zum Aroxyl-Radikal mit optisch angeregten Carbonylverbindungen wie Chinonen, Ketonen und Xanthenfarbstoffen

Von G. O. Schenck und H. Hermann (Vortr.)^[*]

Das Photodimere des Durochinons, das phenolische Chroman (1), dient als Modell des strukturverwandten α -Tocopherols [Vitamin E, (2)]. Beide zeigen charakteristische Inhibitorwirkungen. Durch Photodehydrierung mit den Carbonylverbindungen Durochinon, 2,3-Dimethylnaphthochinon, 2-Phenyl-naphthochinon und Chloranil bildet (1) jeweils das kurzlebige Aroxyl-Radikal (4) und zugleich die Monohydrocarbonylverbindung (3-H). Beide Radikale liefern auf verschiedenen Wegen die Ausgangsmaterialien unter Beendigung chemischer Löschzyklen



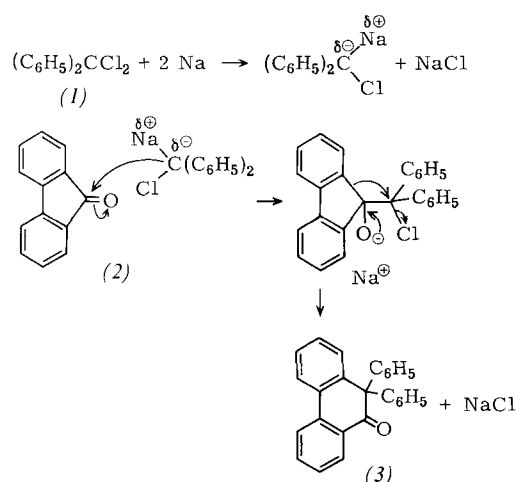
[*] Prof. Dr. G. O. Schenck und Dr. H. Hermann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abt. Strahlenchemie
433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34-36

zurück. Bei der Photoreaktion von (1) mit Benzophenon (3a) werden die Radikale teilweise synchron aus dem H-Brückenkomplex regeneriert, nach dessen Dissoziation weitere Rückreaktionen einsetzen. Die Ergebnisse der blitz-photolytischen Untersuchungen von Durochinon, 2,3-Dimethyl-naphthochinon, 2-Phenyl-naphthochinon und Chloranil in Benzol, Äthanol und Cyclohexan werden beschrieben. Die Rückreaktionen von (4) hängen jeweils von den photodehydrierenden Carbonylverbindungen ab.

Durch nucleophile Addition einer α -Halogen-organometall-Verbindung ausgelöste Umlagerung

Von B. J. Herold (Vortr.) und J. J. R. P. Queiroga^[*]

Wenn man eine Lösung äquimolarer Mengen Dichlordiphenylmethan (1) und Fluoren (2) in Äthyläther mit zwei Äquivalenten Natrium reagieren läßt, entsteht 10,10-Diphenyl-9-phenanthron (3)^[1]. Um das Reaktionsgeschehen aufzuklären, muß zunächst festgestellt werden, ob das Metall zuerst mit Fluoren reagiert – wobei das Dianion entstünde – oder ob es sich im Gegenteil zuerst mit (1)



zur α -Halogen-organometall-Verbindung umsetzt. Von diesen beiden Möglichkeiten konnte die erste ausgeschlossen werden. Es wird ein Reaktionsverlauf vorgeschlagen, nach dem α -Chlorbenzhydrid-natrium sich nucleophil an Fluoren addiert und das Additionsprodukt eine Umlagerung erleidet, die als ein sonst nicht bekanntes, basenkatalysiertes Analogon der Tiffeneau-Umlagerung angesehen werden kann.

[*] Prof. Dr. B. J. Herold und cand. Chem.-Ing. J. J. R. P. Queiroga
Instituto Superior Técnico
Lissabon (Portugal)

[1] W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 209 (1928).

Isotopieeffekte des Calciums bei heterogenen Austauschgleichgewichten

Von K. G. Heumann (Vortr.) und K. H. Lieser^[*]

Es wurden mehrere heterogene Austauschreaktionen hinsichtlich Isotopenfraktionierungen untersucht.

[*] Dr.-Ing. K. G. Heumann und Prof. Dr. K. H. Lieser
Lehrstuhl für Kernchemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

Die Isotopenverhältnisse des Calciums wurden mit einem Massenspektrometer unter Verwendung einer Thermionenquelle bestimmt.

In den Systemen $CaCO_{3(fest)}/Ca^{2+}_{(gelöst)}$ und $GBHA-Ca_{(fest)}/Ca^{2+}_{(gelöst)}$ (GBHA = Glyoxal-bis(2-hydroxyanil)) konnte u. a. durch mehrstufige Versuche gezeigt werden, daß der Elementareffekt kleiner 0,5‰ pro Masseneinheit ist. Daraus ergibt sich, daß bei Fällungs- oder Kristallisationsvorgängen von Calciumsalzen keine Isotopenfraktionierungen zu erwarten sind.

Im Falle des Austauschgleichgewichtes zwischen Calcium an einem Kationenaustauscher und Ca^{2+} -Ionen in der Lösung konnte der Elementareffekt nur bei Verwendung von Dowex A1 direkt bestimmt werden. Hierbei ergab sich eine Anreicherung des ^{48}Ca von 20,5‰ in der Lösung. Auch mit Dowex 50 wurde durch Vervielfachung des Elementareffektes eine Anreicherung des ^{48}Ca in der Lösung gefunden. Dabei ergab sich eine Abhängigkeit des Isotopieeffektes von der Konzentration der als Elutionsmittel verwendeten Salzsäure.

Spallogenes ^{53}Mn ($T \sim 2 \cdot 10^6 a$) und die Messung eines Tiefeneffektes in einem der kosmischen Strahlung exponierten Material

Von Wilfrid Herr (Vortr.), Ulrich Herpers und Robert Wölflé^[*]

Zur Ermittlung von „Bestrahlungsaltern“ und der Erfassung möglicher Schwankungen des kosmischen Flusses sind genaue Bestimmungen langlebiger Spallationsnuklide, z. B. des ^{53}Mn , von aktuellem Interesse. Für die Untersuchung von Meteoriten und Mondproben wurde hier eine höchst ökonomische analytische Methode ausgearbeitet. Spallogen entstandenes ^{53}Mn , ein K-Strahler, ist nur schwierig direkt zu zählen; der Kern verfügt jedoch über einen hohen n-Einfangquerschnitt. Durch eine langzeitige Reaktorbestrahlung von 42 Tagen ($\Phi_{therm} = 8.10^{12} n/cm^2 \cdot s$) gelingt es, das Nuklid in das ^{54}Mn ($T = 300 d$) zu überführen, welches sich leicht aufgrund seiner charakteristischen 0,84-MeV- γ -Strahlung nachweisen läßt. Der Einfluß der störenden $^{54}Fe(n,p)^{54}Mn$ - und $^{55}Mn(n,n)^{54}Mn$ -Reaktionen wurde eingehend studiert. Zur Kontrolle der chemischen Ausbeute des Mangans wurde ein praktisch „trägerfreier“ ^{52}Mn -Träger, über die $^{52}Cr(p,n)^{52}Mn$ -Reaktion hergestellt, verwendet. An einem Stein (vom Mare Tranquillitatis) konnte ein ^{53}Mn -Tiefenprofil gemessen werden, das die Deutung einer Überlagerung von primärer galaktischer Strahlung und „Sonnenwind“-Strahlung zuläßt.

[*] Prof. Dr. W. Herr und Dr. U. Herpers
Institut für Kernchemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

Dr. R. Wölflé
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich

Der elastische Zustand von Hochpolymeren

Von Martin Hoffmann^[*]

Im Rahmen eines Übersichtsvortrages über die hochelastische Verformung von Polymeren werden experimentelle

[*] Dr. M. Hoffmann
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen