

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/nichttoxisierende 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 Aktivanoden 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
Dchema-Institut
6 Frankfurt 97, Postfach 970146

Neue Flavocoenzyme

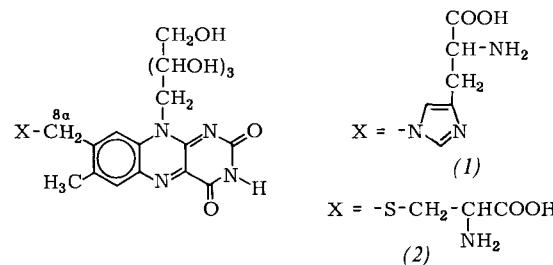
Von Sandro Ghisla, Peter Hemmerich (Vortr.), E. B. Kearney, T. P. Singer und W. H. Walker^[†]

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 8α verläuft^[3]. Dies wurde durch Synthese von 8α-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 8α 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 8α-Brom-flavine und der Einfluß der 8α-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).

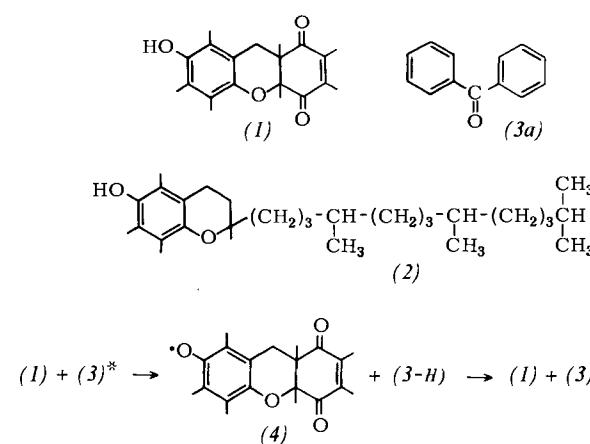
[3] P. Hemmerich, A. Ehrenberg, W. H. Walker, L. E. G. Eriksson, J. Salach, P. Bader u. T. P. Singer, FEBS-Lett. 3, 37 (1969).

[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-Dimethyl-naphthochinon, 2-Phenyl-naphthochinon und Chloranil bildet (1) jeweils das kurzelbige 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