

Über das Verhalten des Wasserstoffs in Hydriden von Übergangsmetallen und die Kinetik der Hydridbildung

E. Wicke, Münster

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 13. Dezember 1962

Hydridbildner sind vor allem jene Metalle, bei denen die Auffüllung der d-Elektronenbänder beginnt. Die Metalle der IV. und V. Nebengruppe tendieren dazu, mit den Elektronen des Hydridwasserstoffs das d-Band zur Hälfte aufzufüllen. Eine Ausnahme bildet das Pd, bei dem das 4d-Band restlos aufgefüllt wird. Dementsprechend weisen die Hydride der III. bis VIII. Nebengruppe steigenden Metall-(Legierungs-)Charakter auf. In den Hydridgittern sitzt der Wasserstoff in verhältnismäßig flachen Potentialmulden mit niedrigen Aktivierungsschwellen für Platzwechsel.

Eine Ausnahme stellt das Uranhydrid dar: Eigene Gitterstruktur, starker Volumenzuwachs gegenüber dem Metall, scharf stöchiometrisch UH_3 und trotzdem metallischer Charakter. Die Kinetik der UH_3 -Bildung aus den Elementen konnte im Bereich

$$1 \leq p_{\text{H}_2}, p_{\text{D}_2} \leq 760 \text{ Torr, } -80^\circ\text{C bis } +100^\circ\text{C}$$

aufgeklärt werden. Die Wasserstoffatome dringen aus einem vorgelagerten Adsorptionsgleichgewicht (an der Oberfläche bereits gebildeten Hydrids) in die frische Metalloberfläche ein und bilden weiteres Hydrid (Aktivierungsenergie 9,7 kcal/g-Atom H; Autokatalyse).

Zur Wasserstoff-Übertragungskatalyse, die zuerst am System UH_3/Pd gefunden wurde, ist eine ganze Reihe von Metallen verwendbar, die Wasserstoff atomar adsorbieren können. Der Effekt ist, wie experimentell nachgewiesen wurde, auf die Wirkung von Spalten molekularer Größenordnung an der Oberfläche des Wasserstoff-aufnehmenden Metalls zurückzuführen. Sie gestatten es den H-Atomen, die mit der Ionisierung beim Eintritt in das Metallgitter normalerweise verbundene Hemmung (Aktivierungsschwelle) zu umgehen. Die Wasserstoff-Übertragungskatalyse ist z. B. brauchbar zur Messung der Zustandsdiagramme von Pd und Pd-Legierungen mit Wasserstoff und Wasserstoffisotopen (insbes. bei tieferen Temperaturen (-80°C)) und zur Ermittlung von Trennfaktoren. Pd-Legierungs-Folien lassen sich als Diffusionskathoden zur elektrolytischen Erzeugung hochreinen Wasserstoffs und Deuteriums unter Druck sowie als Diffusionsanoden in Brennstoffelementen verwenden. [VB 674]

Komplexbildung als färberisches Prinzip bei Blüten

Ernst Bayer, Tübingen

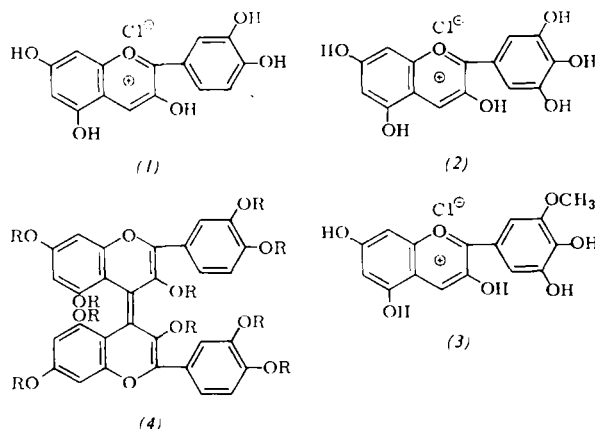
GDCh-Ortsverband Heidelberg, am 7. November 1962

Die Konstitutionsaufklärung des Protocyanin genannten blauen Kornblumenfarbstoffes hat ergeben, daß es sich um ein Eisen-Aluminiumchelate der Anhydrobase des Cyanins handelt, bei dem Polygalakturonsäure koordinativ über un-veresterte Carboxyl-Gruppen an das Metallion gebunden ist. Es handelt sich somit um einen bisher unbekannten Typ natürlicher Farbstoffe, dem Vortr. analog zu den Chromoproteiden den Namen Chromosaccharid gab.

Die Existenz solcher Chromosaccharide ist in vielen Blüten durch Elektrophorese, Dialyse und Fällungen nachgewiesen worden.

Aus den Untersuchungen über die Stabilität von Chelaten verschiedener Anthocyane geht hervor, daß von den in der Natur vorkommenden Anthocyanidinglykosiden nur Cyanidin- (1), Delphinidin- (2) und Petunidinyglykoside (3) blaue Chelate bilden können. Die glykosidisch, vorwiegend in 3- und 5-Stellung gebundenen Zucker sind für die Farbgebung ohne Bedeutung. Pelargonidin-, Päonidin-, Malvidin-, Hir-

sutidin- und Gesneridinglykoside bilden keine blauen Chelate und können deshalb auch keine Blüten blau färben, wie am Beispiel vieler Pflanzen gezeigt werden konnte. Durch Mischungen blauer Chromosaccharide und roter Anthocyan-oxoniumsalze können die Blütenfarben variiert werden.



Die Chelatbildung kann unterbleiben, wenn gleichzeitig in den Blütenblättern Komplexbildner vorkommen, welche die vorhandenen Metallionen fester binden und dadurch maskieren. Solche Komplexbildner können z. B. Flavone sein. Ein typisches Beispiel hierfür sind die Rosen, bei denen die Chelatbildung des Cyanins durch die anwesenden Glykoside des Quercetins und Kämpferols unterbunden wird.

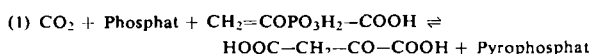
Natürliches Vorkommen von Diflavyl-Derivaten (4) konnte nicht bestätigt werden. Die Eigenschaften dieser auf über-sichtlichem Weg synthetisierten Verbindungen sind eingehender untersucht worden. [VB 670]

Der Verlauf der Propionsäure-Gärung

Harland G. Wood, Cleveland, Ohio

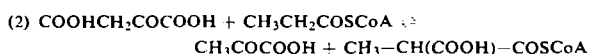
GDCh-Ortsverband München, am 11. Dezember 1962

Nach einer historischen Einleitung behandelte der Vortr. zwei neue Enzymreaktionen. Die erste Reaktion (1) wird durch Phosphoenolpyruvat - Carboxytransphosphorylase katalysiert.



Es handelt sich dabei um diejenige Reaktion, welche die CO_2 -Fixierung im Gärungsprozeß bewirkt. Gleichung 1 von rechts nach links betrachtet, läßt erkennen, daß das Enzym, das sich als biotin-frei erwies, eine einzigartige Reaktion katalysieren kann, indem es anorganisches Pyrophosphat in energiereiches Phosphoenolpyruvat umwandelt und damit der ATP-Erzeugung zuführt.

Die zweite Reaktion (2) wird von Oxalacetat-Transcarboxylase



katalysiert, die an Stelle von Propionyl-CoA auch Acetyl-CoA oder Butyryl-CoA verwerten kann, wobei Malonyl-CoA oder Äthylmalonyl-CoA entstehen. Das besondere an diesem Enzym sind Carboxylierungen auf Kosten von Oxalacetat und ohne Beteiligung von ATP oder CO_2 . Das in diesem Enzym enthaltene Biotin besitzt die gleiche chemische Funktion (Reaktion 3), wie in der von Lynen, Knappe und Mitarbeitern studierten β -Methylcrotonyl-CoA-Carboxylase.

