

Infrarotabsorption von Ni-Zentren im Korund

Von G. V. SCHULTZ und D. HABERLAND

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Physikalisch-Technisches Institut,
Bereich Lumineszenzforschung, Liebenwalde
(Z. Naturforsch. 16 b, 559 [1961]; eingeg. am 23. Mai 1961)

Am NiO fanden NEWMAN und CHRENKO¹ bei 0,24 eV eine Absorptionsbande. Diese ließ sich nicht wie für CoO², bei dem eine Absorptionsbande in dem gleichen Spektralgebiet liegt, als Übergang zwischen den Termen des Grundniveaus deuten, weil nach Low³ durch ein kubisches Kristallfeld der tiefste Term in ein Singulett verwandelt wird. Die Autoren deuteten die Bande als optische Absorption der Spinwellen, d. h. sie führten diese Absorption im NiO auf einen antiferromagnetischen Effekt zurück. Ihre Deutung scheint uns nach unseren Ergebnissen am Al₂O₃:Ni recht zweifelhaft.

Nach dem Verneuil-Verfahren wurden Korund-Einkristalle mit einer Einlagerung von weniger als einem Gewichtsprozent NiO gezogen. Aus der einen Hälfte der Korundbirne wurde ein Einkristall der Dicke von 17 mm herausgeschnitten und an den zu durchstrahlenden Flächen poliert. Das in der Abbildung angegebene Spektrum wurde mit einem UR 10-Spektrometer aufgenommen*. Es zeigte sich eine Absorptions-

I Korundabsorption

1	0,2492 eV
2	0,2801
3	0,2967
4	0,2976
5	0,3032
II	0,37

Tab. 1. Zusammenstellung der Energiewerte der Absorptionslinien und -banden.

¹ R. NEWMAN u. R. M. CHRENKO, Physic. Rev. **114**, 1507 [1959]; **115**, 882 [1959].

² R. NEWMAN u. R. M. CHRENKO, Physic. Rev. **115**, 1147 [1959].

³ W. LOW, Solid State Physics, Suppl. **2**, 33 [1960].

* Herr Prof. Dr. RITSCHL gestattete uns freundlicherweise die Benutzung des UR 10.

3-Hydroxytyramin, ein biologischer Oxydationskatalysator der Photosynthese

Von HANS-SIEGFRIED GEWITZ und WOLFGANG VÖLKER

Max-Planck-Institut für Zellphysiologie, Berlin-Dahlem
(Z. Naturforsch. 16 b, 559–560 [1961]; eingeg. am 5. Juni 1961)

Wie vor kurzem gezeigt worden ist¹, kann man den Oxydations-Katalysator der Photosynthese, der im Licht aus grünen Grana Sauerstoff entwickelt, nachweisen und

¹ O. WARBURG, G. KRIPPAHL, H.-S. GEWITZ u. W. VÖLKER, Z. Naturforsch. **14b**, 712 [1959].

bande, die der von JOHNSON und CRONEMEYER⁴ und auch der von l. c.¹ gemessenen ähnelt, jedoch energetisch um 0,13 eV verschoben ist. Außerdem tritt eine Anzahl von Absorptionslinien auf.

In der Tab. 1 sind die genauen Energiewerte der Absorptionslinien und -banden zusammengestellt. Dabei ist die Bezeichnung der Abbildung entnommen. Für die Linien ergibt sich ein Fehler von $\pm 0,0006$ eV.

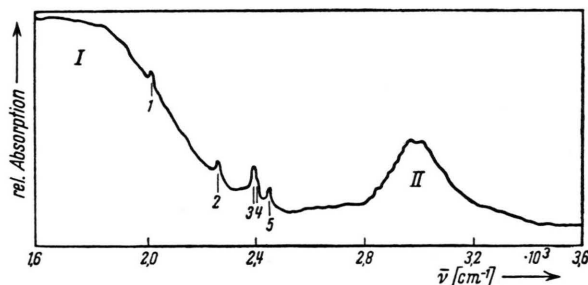


Abb. 1. IR-Spektrum eines Einkristalles von Korund mit weniger als 1 Gew.-% NiO.

Bevor die Untersuchungen über die Konfiguration des Nickels im Korund abgeschlossen sind, wollen wir keine Deutung der Absorptionslinien und der -bande aussprechen. Da jedoch nach den Ergebnissen von SELLWOOD und Mitarbb.⁵ an Al₂O₃ einerseits mit Cr₂O₃ und andererseits mit Fe₂O₃ bis zu 5% ** kein Antiferromagnetismus auftritt, möchten wir das gleiche für Zusätze von NiO vermuten. Daher können wir beim Korund mit einer Einlagerung von weniger als einem Gewichtsprozent NiO einen antiferromagnetischen Effekt als Erklärung für das Auftreten der Bande II ausschließen.

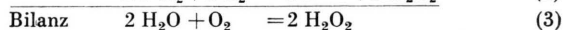
Herrn Dipl.-Chem. H. MORWINSKI danken wir für die Reinheitsprüfung der Ausgangssubstanzen.

⁴ R. W. JOHNSON u. D. C. CRONEMEYER, Physic. Rev. **93**, 634 [1954].

⁵ P. W. SELLWOOD, L. LYON u. M. ELLIS, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2310 [1951].

** Wahrscheinlich bis ca. 8 Mol.-%, weil darüber von den 13 das Fremdion umgebenden Al-Ionen eins und mehr durch weitere Fremdionen ersetzt werden.

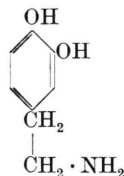
quantitativ bestimmen, indem man in belichteten Grana die Katalase durch *n*/100-Blausäure hemmt. Dann hat man im Licht die Reaktionen, wenn man den Oxydations-Katalysator mit F bezeichnet:



d. h. im Licht wird O₂ verbraucht und H₂O₂ gebildet, und zwar erscheinen 2 Moleküle H₂O₂, wenn 1 Molekül Sauerstoff verschwindet; während bei ungehemmter Katalase das gebildete H₂O₂ wieder zersetzt wird und deshalb die Sauerstoffbilanz Null wird. Die Kohlensäure kommt in diesen Gleichungen nicht vor, weil immer eben-

soviel Kohlenstoff durch das Chinon reoxydiert wird, als Kohlensäure durch O_2 -Entwicklung reduziert wird.

Die Bilanzgleichung (3) haben wir als Testreaktion zur Isolierung des Oxydations-Katalysators F benutzt. Das Ergebnis ist, daß das biologische Oxydans in Spinatblättern 3-Hydroxytyramin ist,



eine Substanz, die in erhitztem Spinatsaft in Mengen von $0,1 \text{ mg/cm}^3$ vorkommt und die wir als Tribenzoylverbindung kristallisiert und analysiert haben. Schmelzpunkt gef. 140° , nach der Literatur 141° . Mischschmelzpunkt mit Tribenzoat aus käuflichem 3-Hydroxytyramin ergab keine Depression.

Analysen:

4,28 mg Subst.: 1,870 mg $H_2O = 4,89\% \text{ H}$;
11,749 mg $CO_2 = 74,91\% \text{ C}$.

4,779 mg Subst.: $0,1176 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (24°C , 768 mm Hg)
 $= 2,86\% \text{ N}$.

berechnet für $C_{29}H_{23}O_5N$:

C 74,9%, H 4,99%, N 3,05 Prozent.

Die Analysen wurden im organisch-Chemischen Institut der Universität von Frau Dr. FAHS ausgeführt.

3-Hydroxytyramin ist zuerst von SCHMALFUSS und HEIDER² aus Ginster und von VON EULER³ aus Säugetierharn isoliert worden.

In unserem Test fanden wir die in Tab. 1 verzeichneten Werte an O_2 -Verbrauch und H_2O_2 -Bildung im Licht, wenn 3-Hydroxytyramin oder Spinat-Hitzesaft zu gewaschenen Spinatgrana zugesetzt wurde. Die Arbeitsbedingungen waren wie folgt:

20° . Gasraum Luft. Versuchszeit 20 Minuten.

3 cm^3 mit Wasser gewaschene Chloroplasten-Suspensionen aus Neuseeländer Spinat, die $1,3 \text{ mg}$ Chlorophyll enthielten, wurden mit $J = 36 \mu\text{Molen}$ Quanten (weißes Licht) pro Min. belichtet. Die Suspensionsflüssigkeit enthielt außerdem $100 \mu\text{Mole}$ Phosphat pH 6,8 und $50 \mu\text{Mole}$ KCl.

Im Dunkeln wurden weder O_2 -Verbrauch noch H_2O_2 -Bildung gefunden.

Berücksichtigt man die Wirkungsstärken und die Mengen anderer Oxydantien, die neben dem 3-Hydroxytyramin in dem Hitzeextrakt der Spinatblätter gefunden wurden, so kommen als Oxydations-Katalysatoren der Photosynthese gegenüber Hydroxytyramin in Spinatblättern *nicht* in Betracht: Pyridinnucleotide, Flavinnucleotide, Benzochinone, Naphthochinone, Chlorogensäure, Ascorbinsäure, Hydroxytyrosin (Dopa), Vitamin K-Körper (K_1 , K_3 , Phticol), Folsäure, Ubichinon, K o f l e r - Chinon.

Herrn OTTO WARBURG danken wir für die Hilfe bei dieser Arbeit.
geniatx

	n/100-HCN		ohne HCN	
	—mm ³ O_2 -Aufnahme	+mm ³ H_2O_2 -Bildung	—mm ³ O_2 -Aufnahme	+mm ³ H_2O_2 -Bildung
1,0 γ 3-Hydroxytyramin	—19,7	+37,3	—2	0
2,0 γ 3-Hydroxytyramin	—37,3	+71,8	(Photo-Oxydation der Carotinoide)	0
0,01 cm ³ Hitzesaft	—18,8	+35,4		0
0,02 cm ³ Hitzesaft	—37,8	+71,8		0

Tab. 1. Werte für O_2 -Verbrauch und H_2O_2 -Bildung im Licht.

² H. SCHMALFUSS u. A. HEIDER, Biochem. Z. **236**, 226 [1931].

³ U. S. VON EULER, U. HAMBERG u. S. HELLNER, Biochem. J. **49**, 655 [1951].