

### Wirkung von Vanadium auf die Photosynthese

Von Otto Warburg, Günther Krippahl  
und Wolfgang Buchholz

Max-Planck-Institut für Zellphysiologie, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 10 b, 422 [1955]; eingeg. am 26. März 1955)

Vanadium wirkt bei der Photosynthese als Katalysator der Kohlensäure-Reduktion.

Wie Arnon<sup>1</sup> gefunden hat, ist Vanadium zum autotrophen Wachstum von *Chlorella* notwendig. Bei unsern Versuchen, die Bedingungen festzulegen, unter denen *Chlorella* das Licht maximal ausnutzt, haben wir unserm üblichen Salzmedium Arnons „Microelemente A“ zugesetzt — Eisen, Mangan, Zink, Kupfer, Molybdän und Bor — und außerdem Vanadium oder kein Vanadium. 30 cmm *Chlorella* wurden dabei in 250 ccm eingesät. Die Ernte nach 24 Stdn. betrug 250 cmm und nach 48 Stdn. etwa 500 cmm. Lichtquelle war eine 200-Watt-Metallfadenlampe. Die Züchtungstemperatur war 25°. Der Kohlensäuredruck bei der Züchtung betrug  $\frac{1}{20}$  Atmosphären.

Wir fanden bei der hohen Lichtstärke der Züchtung mit und ohne Vanadium in 48 Stdn. nahezu das gleiche Wachstum. Anders bei den niedrigeren Lichtstärken, bei denen der Quantenbedarf gemessen wurde. Wurden in das Meßgefäß 50 cmm Quanten der Wellenlänge 546  $\mu$  pro Minute eingestrahlt, unter Zusatz des notwendigen blaugrünen Lichts, so war die Ausbeute an Sauerstoff sehr schlecht, wenn die *Chlorella* ohne Vanadiumzusatz gezüchtet worden war; und das Verhältnis  $\gamma = \text{CO}_2/\text{O}_2$  war sehr niedrig, das heißt, es wurde viel weniger Kohlensäure absorbiert, als Sauerstoff entwickelt. Wurde dann so viel Vanadium zugesetzt, daß die Vanadiumkonzentration  $2 \times 10^{-6}$  molar war, so stieg sofort die Ausbeute an Sauerstoff, und es wurde sofort eine dem Sauerstoff etwa äquivalente Menge an Kohlensäure absorbiert, zum Beispiel:

Ohne Zusatz von Vanadium in 30':

$$x_{\text{O}_2} + 12 \text{ cmm}; x_{\text{CO}_2} - 2 \text{ cmm},$$

+  $2 \times 10^{-6}$  molar Vanadium in 30':

$$x_{\text{O}_2} + 55 \text{ cmm}; x_{\text{CO}_2} - 64 \text{ cmm}.$$

Das Vanadium wurde dabei als 5-wertiges Vanadium, als gelbes Na-Salz der Säure  $\text{HVO}_3$ , zugesetzt. Wurde statt dessen das blaue Vanadylsulfat zugesetzt, in dem das Vanadium 4-wertig ist, so wurden keine Wirkungen des Vanadiums beobachtet. Um diese Unterschiede festzustellen, müssen die Lösungen frisch bereit werden, da an der Luft in Lösungen von Vanadylsulfat auf die Dauer 5-wertiges Vanadium entsteht.

Aus der sofortigen Wirkung des zugesetzten Vanadiums auf das Verhältnis  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  folgt, daß es von den Teilvorgängen der Photosynthese die Reduktion der Kohlensäure ist, an der das Vanadium beteiligt ist.

<sup>1</sup> D. Arnon, Nature [London] 172, 1039 [1953].

### Umwandlung anorganischer Siloxane in Organosiloxane mittels Grignard-Verbindungen<sup>1</sup>

Von Hans Kautsky und Bodo Bartocha

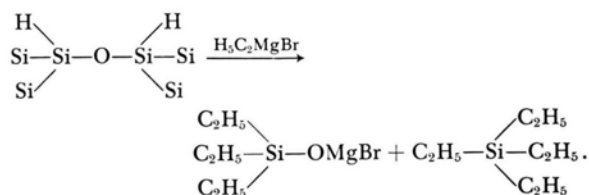
Institut für Siliciumchemie  
der Universität Marburg a. d. Lahn

(Z. Naturforsch. 10 b, 422—423 [1955]; eingeg. am 21. Juni 1955)

Grignard-Verbindungen, wie beispielsweise Äthylmagnesiumbromid, vermögen die SiH-, Si-Si- und Si-O-Si-Bindungen der Oberflächen-Verbindung Siloxen  $(\text{Si}_2\text{O}_{6,12})\text{H}_6$  aufzuspalten, wobei lösliche Magnesium-Organosilanolate  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si-OMgBr}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si-O-Mg-O-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  entstehen. Verdünnte Säuren hydrolysieren diese Magnesium-Verbindungen zu dem freien Silanol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ , welches weiter zu dem Siloxan  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si-O-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  kondensiert<sup>2</sup>.

Von diesen Ergebnissen geht unsere Untersuchung aus. Sie richtet ihr Augenmerk auf die Umsetzung der Siloxanbindung mit Grignard-Verbindungen.

Die Umsetzung der Si-O-Si-Bindung des Siloxens mit Äthylmagnesiumbromid ergibt Magnesium-Triäthylsilanolat und Tetraäthylsilan als Reaktionsprodukte.



Diese Tatsache läßt bei Verwendung von oxydiertem Siloxen, in welchem von jedem Siliziumatom mehr als eine Si-O-Si-Brücke ausgeht, die Bildung von Magnesium-Organopolysilanolaten und nach deren Hydrolyse von Organopolysiloxanen (Siliconen) erwarten.

Zur Oxydation wurde Sauerstoff unter der katalytischen Wirkung von  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  in das Siloxennetz eingelagert. Als Reaktionsmedium für Oxydation und Grignardierung erwies sich *n*-Dibutyläther seiner geringen Angreifbarkeit und seines höheren Siedepunktes halber geeignet.

Die Oxydationsstufe des oxydierten Siloxens ist durch das Verhältnis Si : H (der mit Laugen entwickelte Wasserstoff) ausdrückbar; im Siloxen ist es 1 : 4, im  $\text{SiO}_2$  1 : 0. Mit zunehmender Oxydationsstufe verringert sich bei der Grignardierung und nachfolgenden Hydrolyse die Ausbeute an  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}_2\text{O}$  zugunsten höherer Siloxane, wie Octaäthyltrisiloxan und Decaäthylcyclotetrasiloxan. Von dem Verhältnis 1 : 0,7 ab fehlen auch die letztgenannten Siloxane und die mit zunehmender Oxydationsstufe immer mehr hervortretenden Cyclosiloxane, wie Hexaäthylcyclotrisiloxan, Octaäthylcyclotetrasiloxan, Decaäthylpentasiloxan und vaseline-artige hochpolymere Siloxane bleiben schließlich die einzigen Reaktionsprodukte. Die stofflichen Angaben sind durch Analysen, Siedepunkts- und Molekulargewichtsbestimmungen belegt.

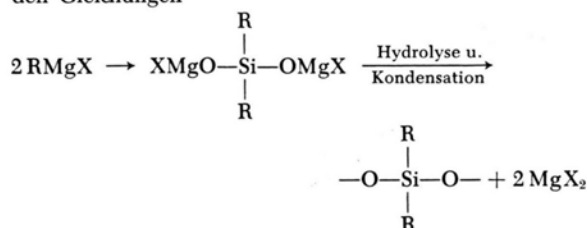
<sup>1</sup> B. Bartocha, Diplomarbeit, Marburg 1954.

<sup>2</sup> H. Kautsky, Z. Naturforsch. 7 b, 181 [1952]; D. Siebel, Diplomarbeit, Marburg 1951.



Endstufe der Oxydation des Siloxens ist  $\text{SiO}_2$ . Sie zu erreichen, muß die Oxydation mit verdünntem Ammoniak zu Ende geführt werden. Dieses  $\text{SiO}_2$  setzt sich mit Grignard-Verbindungen um, ebenso  $\text{SiO}_2$  aus geglühtem Kieselgel. Wenn auch nach dem Vorhergehenden zu erwarten, war es doch überraschend, die Lösung von gewöhnlichem Quarzpulver in Grignard-Reagentien, wie Äthylmagnesiumbromid und Methylmagnesiumbromid, unter Bildung von Organosiloxanen festzustellen.

Nach einfachen Überlegungen muß das Umsetzungsprodukt aus  $\text{SiO}_2$  und Grignard-Verbindung die mittlere Zusammensetzung  $\text{R}_2\text{SiO}$  haben. Bei einem statistisch unregelmäßigen Angriff der Grignard-Verbindung auf die Si—O—Si-Bindungen des aus Siloxen hergestellten  $\text{SiO}_2$  entstehen rein der Wahrscheinlichkeit nach vorwiegend Verbindungen mit 2 Siloxanbindungen auf 1 Silicium im Molekül, weniger mit 1 oder 3 Siloxanbindungen. Das fast ausschließliche Entstehen polymerer Siloxane nach den Gleichungen



ist ein bemerkenswertes Ergebnis, das eine ganz bevorzugte Bildung der Verbindungen  $(\text{R}_2\text{SiO})_n$  gegenüber anderen möglichen Verbindungen erkennen läßt.

Die Reaktionen verlaufen mit Alkyl- wie auch mit Arylgrignard-Verbindungen sehr sauber und mit guten Ausbeuten (bisher etwa 80% der eingesetzten Grignard-Verbindung festgestellt). Sie dürfen als neue Methode zur Gewinnung der als Silicone bezeichneten Organopolysiloxane angesehen werden.

### Über die Spaltung der Si—O—Si-Bindung mit $\text{LiAlH}_4$ unter Bildung von Siliciumwasserstoff-Verbindungen

Von G. Fritz

Institut der Siliciumchemie  
der Universität Marburg a. d. Lahn

(Z. Naturforschg. 10 b, 423—424 [1955]; eingeg. am 21. Juni 1955)

Bei dem Versuch, aus  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  mit Hilfe von  $\text{LiAlH}_4$  das Disiloxan  $\text{Si}_2\text{OH}_6$  herzustellen wurde festgestellt, daß dieses Produkt praktisch gar nicht gebildet wird, sondern daß in stürmisch verlaufender Reaktion als flüchtiges Reaktionsprodukt das  $\text{SiH}_4$  entsteht. Neben der bekannten Reaktion der Si—Cl-Bindung mit  $\text{LiAlH}_4$  zu Si—H hat sich in unserem Fall die Spaltung der im  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  vorhandenen Si—O—Si-Bindung unter Ausbildung einer Si—H-Bindung vollzogen.

Eine ausführliche Veröffentlichung erfolgt demnächst an anderer Stelle.

Um etwas über die allgemeine Gültigkeit dieser Spaltungsreaktion zu erfahren, setzten wir verschiedene Silicium-Verbindungen mit Si—O—Si-Bindungen mit  $\text{LiAlH}_4$  um. So untersuchten wir die Wirkung von  $\text{LiAlH}_4$  auf die Si—O—Si-Bindung in dem Ester  $(\text{H}_7\text{C}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{O}-$

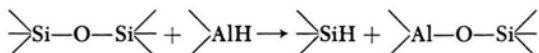
$\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ . Dazu war zunächst das nicht bekannte Verhalten der Si—OR-Gruppe gegen  $\text{LiAlH}_4$  zu ermitteln; denn nur so waren Anhaltspunkte über die aus  $(\text{H}_7\text{C}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  zu erwartenden Umsetzungsprodukte zu erhalten. Deshalb ließen wir  $\text{LiAlH}_4$  in Äthyläther auf  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  einwirken und stellten dabei fest, daß sehr leicht in guter Ausbeute  $\text{SiH}_4$  gebildet wird. Die sehr heftig bei Zimmertemperatur verlaufende Reaktion zwischen  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  und  $\text{LiAlH}_4$  führt neben  $\text{SiH}_4$  zu einem in Äther nicht löslichen, zunächst blaßroten, dann während der Reaktion völlig weiß werdenden Niederschlag, der kein Silicium enthält. Dieser ist in  $\text{CH}_3\text{OH}$  löslich. Aus dieser alkoholischen Lösung fällt mit  $\text{H}_2\text{O}$  sofort Aluminiumhydroxyd aus. Der bei der Umsetzung des  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  mit  $\text{LiAlH}_4$  erhaltene Niederschlag enthält Lithium und Aluminium und ist nicht schmelzbar. Demnach scheint das weiße Produkt eine Verbindung der Art  $\text{LiAl}(\text{OR})_4$  zu sein.

Aus den hier bei der Umsetzung von  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  und  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  mit  $\text{LiAlH}_4$  gemachten Erfahrungen ist zu erwarten, daß die Verbindung  $(\text{H}_7\text{C}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  mit  $\text{LiAlH}_4$  ebenfalls unter  $\text{SiH}_4$ -Bildung gespalten wird. Dies ist auch wirklich der Fall; denn bei Zugabe des  $(\text{H}_7\text{C}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  zu einer ätherischen  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung setzt sofort bei Zimmertemperatur unter Aufsieden des Äthers die  $\text{SiH}_4$ -Bildung ein. Dabei entsteht ebenfalls ein zunächst rötlich schimmernder, dann nach Ablauf der Reaktion weißer Niederschlag, der auch in Alkohol löslich ist, durch  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert wird und noch Silicium enthält. Da  $(\text{H}_7\text{C}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  in Äther gut löslich ist und der silicium-haltige Rückstand auch nach tagelangem Auswaschen mit Äther im Extraktionsapparat noch Silicium enthält, muß dieses im Rückstand gebunden vorliegen. Die salpetersaure Lösung dieses Rückstandes reduziert sofort  $\text{AgNO}_3$ , und mit Natronlauge erhält man aus dem Rückstand eine deutliche Gasentwicklung. Da  $\text{LiAlH}_4$  nicht im Überschuß vorlag, kann die reduzierende Wirkung nur durch im Niederschlag enthaltene Si—H-Bindung bedingt sein.

Auch Polyäthylsilicat wird unter  $\text{SiH}_4$ -Bildung von  $\text{LiAlH}_4$  gespalten.

Die Spaltung der Si—O—Si-Bindung mit  $\text{LiAlH}_4$  ist auch in Siliconen möglich. So erhält man aus einem Methylsilicon mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äthyläther in guter Ausbeute das  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ . Dabei entsteht gleichzeitig ein weißer, in Äther unlöslicher Niederschlag, der sich in  $\text{CH}_3\text{OH}$  löst und nach längerem Auswaschen mit Äther noch Silicium enthält. Dieser auch in Säuren lösliche Niederschlag ist in der Lage,  $\text{AgNO}_3$  zu reduzieren, was auf vorliegende  $\text{SiH}$ -Bindungen zurückzuführen ist. Mit  $\text{HNO}_3$  entstehen aus dem Niederschlag niedrigere siliciumorganische Verbindungen, die dann die Glaswände völlig wasser-abstoßend machen.

Diese hier beobachtete Spaltung der Si—O—Si-Bindung ist dadurch bedingt, daß die Si—O-Bindung zugunsten der stabileren Al—O-Bindung aufgegeben wird.



Bemerkenswert dabei ist, daß in den sich bildenden Rückständen immer weitaus mehr Aluminium als Silicium zu finden ist und daß nach der Reaktion kein  $\text{LiAlH}_4$

<sup>1</sup> A. E. Finholt, A. I. Bond jr. u. H. J. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 69, 1190 [1947].

mehr vorliegt. Dies läßt darauf schließen, daß bei der Reaktion zunächst entstehende Verbindungen des Types  $\text{Al-O-SiX}_3$  ( $\text{X=OR, H}$  oder  $\text{R}$ ) durch  $\text{LiAlH}_4$  an der  $\text{Si-O}$ -Bindung weiter gespalten werden und das Silicium als flüchtige Verbindung aus dem Rückstand verschwindet.

Die Umsetzung von  $\text{LiAlH}_4$  mit  $\text{Si-O}$ -Bindungen ist nicht auf die im Vorhergehenden genannten Fälle beschränkt. Beim Zusammenbringen von  $\text{LiAlH}_4$  mit fein gemahlenem Quarzsand war eine langsame  $\text{SiH}_4$ -Bildung zu beobachten, und auch aus Wasserglas gefällte Kiesel-

säure vermag sich mit  $\text{LiAlH}_4$  unter  $\text{H}_2$ - und  $\text{SiH}_4$ -Bildung umzusetzen.

Das Siloxen<sup>2</sup>, das pro  $\text{Si}$ -Atom eine  $\text{Si-O}$ -Bindung (neben  $\text{Si-Si}$  und  $\text{Si-H}$ ) enthält, setzt sich mit  $\text{LiAlH}_4$  zunächst unter Bildung geringer Mengen  $\text{SiH}_4$  um. Daran schließen sich Reaktionen an, die zu farbigen Derivaten führen und ohne Bildung flüchtiger Produkte ablaufen. Die nähere Untersuchung dieser Stoffe soll bei späterer Gelegenheit erfolgen.

<sup>2</sup> H. Kautsky, Z. anorg. allg. Chem. **117**, 209 [1921].

## BESPRECHUNGEN

**Biochemie der Spurenelemente.** 3., neubearbeitete Auflage. Von Karl Scharrer. Verlag Paul Parey, Berlin 1955. VII, 404 S. mit 8 farbigen Abb.; Preis geb. DM 39.60.

Die vorliegende 3. Auflage ist neu gegliedert. In alphabetischer Reihenfolge werden zunächst 34 Spurenelemente in ihrer Bedeutung für Boden und Pflanze (S. 17—335) abgehandelt. Dann folgen, wiederum alphabetisch geordnet, 24 Spurenelemente in ihrer Bedeutung für die Ernährung der Tiere und des Menschen (S. 336—404). Ganz neu ist die Beigabe von 8 farbigen Tafeln, welche Mangelerscheinungen bei Zuckerrüben, Sonnenblumen, Tomaten, Gurken u. a. eindrucksvoll darstellen. Scharrer hat sein Werk auf den neuesten Stand gebracht und sich damit erneut um die Agrikulturchemie sehr verdient gemacht. Die Zahl der zitierten Arbeiten beträgt über 2600. Diese Fundgrube ist nicht nur für die an Ackerbau und Gartenbau Interessierten lockend. Sie wird auch viele anziehen, die sich mit Problemen der Geochemie, der Physiologie, der Tierzucht und der menschlichen Ernährung befassen.

Die wachsende Bedeutung der Spurenelemente für alle diese Gebiete führt zu der Frage, ob in Zukunft der Autor für einzelne Teilgebiete nicht noch wird Spezialisten herbeiziehen wollen; etwa für die chemisch-analytischen Grundlagen und für die Bedeutung der Spurenelemente für die Mikroorganismen. Damit ist keineswegs die Ausgestaltung zu einem Handbuch gemeint, das früher oder später einmal erscheinen wird. Die von Scharrer durchgeführte Beschränkung ist vielmehr als wesentlicher Vorzug des Buches zu erachten. Es wäre nach Ansicht des Referenten schön, wenn bei der nächsten Auflage das Alphabet (Aluminium . . . Zirkonium) so wie früher nur noch einmal in Erscheinung treten würde und wenn bei jedem einzelnen Spurenelement der Reihe nach a) Geochemie und Analytik, b) Bedeutung für Mikroorganismen, c) Bedeutung für Boden und Pflanze, d) Bedeutung für die Ernährung der Tiere und des Menschen abgehandelt würden.

R. Kuhn, Heidelberg.

**Alpenflora.** 12. Auflage. Gustav Hegi. Herausgegeben von H. Merxmüller. Carl Hanser Verlag, München 1955. 96 S. mit 250 farbigen und 34 schwarzen Abb. auf 40 Tafeln; Preis geb. DM 14.—.

Unter den Taschenatlanten für Alpenpflanzen nimmt Hegi's Buch, das vor 50 Jahren (1905) zum ersten Male erschien und jetzt die 12. Auflage erleben darf, zweifellos die erste Stelle ein. Der Schwerpunkt des Buches, dem es auch seinen Erfolg verdankt, liegt in den 32 bunten Tafeln mit 250 Vertretern der alpinen Flora, zu denen noch 8 Tafeln mit photographischen Aufnahmen kommen. 1950 erfuhr es eine gründliche Überarbeitung. Einmal wurden von C. Caspari die bunten Tafeln neu gezeichnet, die auch in der vorliegenden Auflage in vorzüglicher Naturtreue hinsichtlich Form und Farbe wiedergegeben sind (nur auf der Orchideentafel sind einige Bilder etwas unscharf geworden). Ferner wurde der Text in Hinblick auf die „fachlich Interessierten“ ergänzt, wobei vor allem die Standortsangaben durch Einfügung der Pflanzenvereine und -gesellschaften erweitert wurden. Hierbei sind mehrfach als Leitformen noch Arten namhaft gemacht, die im Buche selbst nicht behandelt werden, so z. B. bei der Goldhaferwiese, beim Tamariskenverein und Violett-schwingelrasen, mit denen der „blumenliebende Laie“, die zweite Gruppe, für die das Buch gedacht ist, nicht viel anfangen kann, wenn er daneben nicht eine Flora als Ergänzung benützt. Vielleicht könnten diese Arten in der folgenden Auflage kurz Erwähnung finden.

Da der neue Herausgeber sich erfreulicherweise bemüht, das Buch zu vervollkommen, sei die Anregung erlaubt, noch ein weiteres für den Pflanzenfreund zu tun und dem Text künstliche Schlüssel für die Bestimmung der Familien und Gattungen nach leicht auffindbaren Merkmalen voranzustellen, wie sie viele Floren enthalten. Dann wäre der Laie für diese nicht mehr allein auf ein Probieren nach den Abbildungen angewiesen, und das Buch käme schon wesentlich mehr dem nahe, was der Titel verspricht, nämlich eine „Alpenflora“ zu sein.

E. Irmscher, Hohenheim.

Nachdruck — auch auszugsweise — nur mit schriftlicher Genehmigung des Verlages gestattet.

Verantwortlich für den Inhalt: H. Friedrich-Freksa  
Satz und Druck Hoffmannsche Buchdruckerei Felix Kraus Stuttgart