Zeit [Min.]	Cd-Licht [0,15 mm³ Quanten pro Min. absorbiert]	Meßlicht λ 546 [mm³ Quanten pro Min. absorbiert]	O_2 entwickelt [mm³] X_{O_2}	CO_2 absorbiert [mm³] X_{CO_2}	CO_2/O_2	$1/\varphi$ $[h \cdot \nu/O_2]$
60	+	6,72	+ 91,5	— 108	— 1,18	4,4
30	—	7,67	+ **34,8**	— **36**	— 1,04	**6,6**
30	—	7,67	+ **26,3**	— **22**	— 0,84	**8,8**
30	—	7,67	+ **21,7**	— **14**	— 0,65	**10,6**
30	+	7,85	+ 42,3	— 47	— 1,11	5,6
60	+	8,33	+ 105	— 122	— 1,16	4,7
60	+	4,90	+ 73	— 90	— 1,23	4,0
30	+	18,5	+ 100	— 119	— 1,19	5,5
15	—	19,7	+ **28**	— **25**	— 0,89	**10,5**
15	—	19,7	+ **11,5**	— **2**	— 0,17	**26**

Teil der Atmung kompensiert wurde. Wurde nun das blaugrüne Cadmiumlicht abwechselnd zu dem starken Meßlicht zugesetzt und wieder fortgenommen, so wurden die folgenden Erscheinungen beobachtet, von denen wir glauben, daß sie auf dem Gebiet der Photosynthese, theoretisch und experimentell, vieles ändern werden:

Versuchsanordnung: 7 mm³ Zellen pro Manometriegefäß, dessen Grundfläche 8,3 cm² betrug. Absorption des grünen Meßlichts anfangs 7,2%, im Lauf des 6-stdg. Versuchs wegen Chlorophyllzunahme auf 11,5% steigend. Messung der Absorption mit der Ulbrichtschen Kugel gegen weiße Zellen. Im Gasraum 5% CO_2, 10% O_2. Argon. p_H 5,3. Temperatur des Thermostaten 20°. Zellmaterial 1-tägige Kultur. Saat 60 mm³, Ernte 280 mm³. Grünes Licht kontinuierlich 6 Stdn. lang. Nur die positiven Drucke wurden bei der Berechnung von x_{O_2}, x_{CO_2} und $1/\varphi$ berücksichtigt; die Atmung wurde also, nach unseren letzten Vorschriften [3], vernachlässigt.

Der Versuch zeigt:

1. daß bei Zusatz des Cadmiumlichts zu dem Meßlicht die Energieausbeute ansteigt und daß die Energieausbeute bei Fortnahme des Cadmiumlichts wieder absinkt;
2. daß dabei das Absinken der CO_2-Aufnahme dem Absinken der O_2-Entwicklung voraneilt;
3. daß offenbar das Cadmiumlicht eine zur Photosynthese notwendige Substanz erzeugt, die bei Fortnahme des Cadmiumlichts schnell wieder verbraucht wird; eine Substanz, die möglicherweise in „Sommer-Chlorella" im Überschuß vorkommt.

Nicht wegen der Cadmiumwirkung, sondern allgemein möchten wir empfehlen, den Chlorophyllgehalt der Chlorella nicht über 4% ihres Trockengewichts steigen zu lassen, wenn es auf gute Ausbeuten ankommt. Wir haben Grund zu der Annahme, daß bei wesentlich höheren Chlorophyllgehalten ein Teil des Chlorophylls photosynthetisch unwirksam ist, was man leicht verstehen kann, wenn man einen Chlorophyllgehalt der gesamten Chlorella von 6—8% auf ihre Grana umrechnet.

Wenn man nunmehr *immer*, im Winter wie im Sommer, bei Messungen der Photosynthese schwaches blaugrünes Licht hinzufügt, und wenn man ferner die Bedingung nicht zu hohen Chlorophyllgehalts beachtet, wird man kaum mehr imstande sein, schlechte Energieausbeuten bei der Photosynthese zu finden.

[3] Z. Naturforschg. **8b**, 675 [1953].

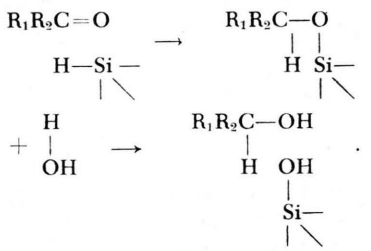
Die Reduktion von Aldehyden und Ketonen durch Siloxen

Von Hans Kautsky, Hermann Keck und Horst Kunze

Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. **9b**, 165—166 [1954]; eingeg. am 5. Jan. 1954)

Siloxen ($Si_6O_3H_6$) reduziert Aldehyde zu primären und Ketone zu sekundären Alkoholen. Die Carbonylgruppe lagert sich an die SiH-Bindung des Siloxens an und es entstehen zunächst farbige Alkoxy- oder Aroxysiloxene, aus denen durch Hydrolyse der betreffende Alkohol abgespalten und nachfolgend isoliert werden kann:

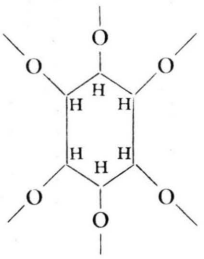


R_1 und R_2 können Alkyl, Aryl oder Wasserstoff bedeuten. Von den $R_1R_2C{=}O$-Verbindungen reduzierten wir in der angegebenen Weise, durch einfaches Zusammenbringen der Komponenten, bisher: Acetaldehyd, Trichloracetaldehyd, Butyraldehyd, Benzaldehyd, Aceton, Methyläthylketon und Acetophenon. Aus Trichloracetaldehyd entsteht neben Trichloräthylalkohol auch Dichloräthylalkohol.

Siloxen ist eine feste hochpolymere Siliciumverbindung, in der Einheiten (siehe Formelbild) untereinander zu ebenen Netzen verknüpft sind. Sie enthält 2 Arten sehr reaktionsfähiger reduzierender Bindungen: SiH und Si-Si. Es ist eine in ihrer zweidimensionalen Kristallstruktur be-

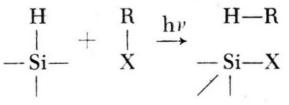
Unauthenticated
Download Date | 11/18/19 1:10 AM

gründete Eigentümlichkeit, daß bei chemischen Umsetzungen die Gesamtzahl der vorhandenen SiH- oder Si-Si-Bindungen sich bereits bei Reaktionsbeginn als wirksame Konzentration bzw. Menge den Molekülen des Reaktionspartners darbietet. Bei Umsetzungen der SiH-Bindungen bleibt die feste Netzstruktur unverändert erhalten.



Charakteristisch für die Umsetzungen der Aldehyde und Ketone mit Siloxen ist die Farbe der entstehenden Reaktionsprodukte, die je nach Art des Substituenten und des Substitutionsgrades grünlich, gelb, orange, rot bis braunrot aussehen. Daraus ist mit Sicherheit auf eine alleinige Beteiligung der SiH-Bindungen des Siloxens zu schließen. Denn für die Bildung farbiger Siloxen-Derivate ist die Unversehrtheit des Silicium-Sechsringes und die Substitution des Wasserstoffs der SiH-Bildung durch auxochrome Gruppen Voraussetzung.

Die Reaktion bedarf für ihren Ablauf aktivierender thermischer Stöße oder auch der Absorption von Lichtquanten. Die freiwerdende Reaktionsenergie bewirkt Selbstaktivierung benachbarter SiH-Bindungen in der Grenzfläche, so daß meist nur geringe Temperaturerhöhungen oder kurze Belichtungen genügen, um deutlich sichtbare Farbänderungen und meßbaren Umsatz des Siloxens in Gegenwart von Carbonylgruppen zu beobachten. Die lichtkatalysierte Reaktion ist außerdem eine autosensibilisierte Lichtreaktion, analog der Umsetzung des Siloxens mit organischen Halogenverbindungen *.



In ihrem Verlauf nimmt nämlich die Zahl der Absorptionszentren für das sichtbare Licht und damit auch die Geschwindigkeit der Alkoxysiloxenbildung zu. Die ersichtlich hohe Quantenausbeute der photochemischen Reaktion könnte möglicherweise präparative Bedeutung für die Reduktion sehr empfindlicher Stoffe mit Carbonylgruppen bei extrem milden Reaktionsbedingungen erlangen.

Das Siloxen besitzt als Reduktionsmittel eine Eigentümlichkeit, die in präparativer Hinsicht Beachtung verdient. Die zur Reduktion gelangten Aldehydmoleküle werden an die Oberflächen des festen Stoffes in Form von Alkoxy- oder Aroxysiloxenen gebunden. Die Reduktionsprodukte lassen sich daher nach Filtrieren und Waschen aus dem Reaktionsgemisch als Rückstand isolieren. Um nachher aus den Alkoxy- oder Aroxysiloxenen die Alkohole in Freiheit zu setzen, bedarf es nur der Hydrolyse und nachfolgendem Abtrennen der gelösten Alkohole durch Abfiltrieren von der in der Hydrolyse entstehenden Siliciumverbindung, die im Fall alkalischer Hydrolyse Kieselsäure ist.

Die hier kurz zusammengefaßten Ergebnisse sind der Beginn von Untersuchungen, die sich in zweierlei Richtungen auswirken sollen: Allgemeinere Anwendung des Siloxens als Reduktionsmittel und Auffindung neuer Methoden für die Siliciumchemie. Die Reduktion von Aldehyden und Ketonen durch Siloxen bedeutet ein Ergebnis in beiden Richtungen.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sehr dankbar.

* H. Kautsky u. H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **144**, 197 [1925].

Hohlfasern aus amorpher Kieselsäure

Von Th. Nemetschek und U. Hofmann

Eduard-Zintl-Institut der Techn. Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **9b**, 166—167 [1954]; eingeg. am 4. Jan. 1954)

Wie wir vor kurzem zeigen konnten [1], finden sich in den hellbraunen bis dunkelbraunen, weichen sowie auch harten Nebenfraktionen der Siliciummonoxyd-Darstellung 150—400 Å dicke Fasern aus amorpher Kieselsäure.

Diese Erscheinung steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit der vor langer Zeit von v. Wartenberg [2] mitgeteilten Beobachtung der Bildung wolleartiger amorpher Kieselsäure bei der Reduktion von SiO_2 mit H_2 sowie auch mit dem Auftreten von feinen Kieselsäurenadeln in den oberen Partien des Hochofens [3].

Zu unserer Überraschung zeigte eine unseren Kondensaten in der äußeren Erscheinung ähnliche Nebenfraktion, die wir von der Firma Heraeus erhielten, im elektronenoptischen Bild Bestandteile, die wir als *Kapillaren* oder *Hohlfasern* ansprechen.

Diese Nebenfraktion entstand bei der technischen Darstellung von Siliciummonoxyd nach: $SiO_2 + Si = 2\ SiO$ bei etwa 1200° C und 10^{-3}—10^{-4} Torr in einer Zeit von ungefähr 48 Stunden. Sie kondensierte zwischen dem Reaktionsgemisch und dem SiO-Sublimat. Im Verlauf der relativ langen Reaktionsdauer nahm das Kondensat an Umfang so stark zu, daß es schließlich das Reaktionsrohr aus Quarz verstopfte.

Zur Aufnahme im Elektronenmikroskop dienten freitragende Objekte, wie auch aus einer wässerigen Aufschlämmung auf eine Kollodiumfolie aufgetragene Präparate. Die Elektronenstrahl-Intensität wurde dabei sehr niedrig gehalten, um das Entstehen von Kohlehüllen sowie das etwaige anschließende „Verdampfen" von Materie, soweit wie nur möglich, auszuschalten.

Die Abb. 1 a und 1 b ** zeigen einige solcher Hohlfasern.

[1] Th. Nemetschek u. U. Hofmann, Z. Naturforschg. **8b**, 410 [1953].

[2] H. von Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. **79**, 71 [1913].

[3] Vgl. E. Cramer, Z. angew. Chem. **1892**, 484.

** Abb. 1 a und 1 b, s. Tafel S. 108 b.

Unauthenticated
Download Date | 11/18/19 1:10 AM