

## 52. Über Ionenkonzentrationsgradienten und ihre biochemische Bedeutung<sup>1)</sup>.

Nachtrag zur II. Mitteilung

von F. Almasy.

(21. III. 42.)

Die Ausführungen des Abschnitts B der II. Mitt.<sup>2)</sup> erweisen sich als unzureichend für die thermodynamische Behandlung des Diffusionsfeldes fermentativer Oxydoreduktionen und werden im folgenden durch eine allgemeinere Grundlage ersetzt, welche in Form einiger Beziehungen (Gl. (27)—(30)) gewonnen wird, die innerhalb des Zulässigkeitsbereichs der klassischen Ionentheorie streng gültig sind.

Im gleichen Vorgehen wie in der II. Mitt. (S. 1488) schreiben wir zunächst:

$$\begin{aligned} d \ln [\text{Säure total}] &= \frac{d[\text{Säure total}]}{[\text{Säure total}]} = \\ &= \frac{d[\text{AH}_n]}{[\text{Säure total}]} + \frac{d[\text{AH}'_{n-1}]}{[\text{Säure total}]} + \dots + \frac{d[\text{A}^n]}{[\text{Säure total}]} = \\ &= \frac{\varrho d[\text{AH}_n]}{[\text{AH}_n]} + \frac{\alpha_1 d[\text{AH}'_{n-1}]}{[\text{AH}'_{n-1}]} + \dots + \frac{\alpha_n d[\text{A}^n]}{[\text{A}^n]} \end{aligned}$$

In der II. Mitt. wurden die Dissoziationsgrade:  $\varrho, \alpha_1, \alpha_2, \dots$  bei der nun folgenden Bildung der logarithmischen Differentiale vor diese gesetzt, was zu der lediglich in erster Näherung gültigen Gl. (24) führte. Diese diente zur orientierenden Berechnung des Diagrammes der II. Mitt., von dessen Zahlenwerten kein Gebrauch gemacht worden ist. Wir setzen nunmehr, die Ausdrücke:

$$\frac{\varrho}{[\text{AH}_n]} = \frac{\alpha_1}{[\text{AH}'_{n-1}]} = \dots = \frac{1}{[\text{Säure total}]}$$

als Ganzes unter das Differentialzeichen einbeziehend, die Ableitung folgendermassen fort:

$$d \ln [\text{Säure total}] = d \left( \varrho \ln [\text{AH}_n] \right) + d \left( \alpha_1 \ln [\text{AH}'_{n-1}] \right) + \dots + d \left( \alpha_n \ln [\text{A}^n] \right) \quad (26)$$

Gemäss Gl. (13) der II. Mitt. gilt ( $v$  und  $w$  bedeuten beliebige Wertigkeitszahlen — auch die nullte):

$$d \ln [\text{AH}'_{n-v}] = d \ln [\text{AH}_n] - v d \ln [\text{H}^+]$$

$$d \ln [\text{AH}^w_{n-w}] = d \ln [\text{AH}_n] - w d \ln [\text{H}^+]$$

<sup>1)</sup> Die Mitteilungen dieser Folge werden mit Unterstützung der *Jubiläumsspende für die Universität Zürich* veröffentlicht, wofür ich dem Stiftungsrat verbindlichst danke.

<sup>2)</sup> Helv. **24**, 1480 (1941).



In Anbetracht der Beziehungen:

$$\begin{aligned} [\text{AH}_{n-v}'] &= [\text{Säure total}] \alpha_v \\ \ln [\text{AH}_{n-v}'] &= \ln [\text{Säure total}] + \ln \alpha_v \\ d \ln [\text{AH}_{n-v}'] &= d \ln [\text{Säure total}] + d \ln \alpha_v \end{aligned} \quad (28)$$

ergibt sich aus Gl. (27) und (27a):

$$\begin{aligned} d \ln \alpha_v &= d \left( \ln [\text{H}'] \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i \right) - v d \ln [\text{H}'] = \\ &= \left( \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i - v \right) d \ln [\text{H}'] + \ln [\text{H}'] d \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i \end{aligned} \quad (29)$$

Für die einzelnen Dissoziationsstufen:  $v = 0, 1, 2, \dots$  folgt:

$$d \ln \alpha_0 = \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i d \ln [\text{H}'] + \ln [\text{H}'] d \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i \quad (29a)$$

$$d \ln \alpha_1 = \left( \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i - 1 \right) d \ln [\text{H}'] + \ln [\text{H}'] d \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i$$

$$d \ln \alpha_2 = \left( \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i - 2 \right) d \ln [\text{H}'] + \ln [\text{H}'] d \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i$$

usw., woraus hervorgeht:

$$d \ln \alpha_v = d \ln \alpha_0 - v d \ln [\text{H}'] \quad (30)$$

Wie nebstbei bemerkt sei, stellen die Ausdrücke für:

$$\frac{\alpha_1}{\varrho}, \frac{\alpha_2}{\varrho}, \dots$$

auf S. 1035 der I. Mitt.<sup>1)</sup> die integrierte Gl. (30) dar.

Die Gl. (29a) ergibt an Stelle der Gl. (24) der II. Mitt.:

$$\sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i = \frac{d \ln \alpha_0}{d \ln [\text{H}']} - \ln [\text{H}'] \frac{d \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i}{d \ln [\text{H}']}$$

was durch wiederholtes Differenzieren zu folgendem Reihenausdruck führt:

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i &= \frac{1}{1!} \frac{d \ln \alpha_0}{d \ln [\text{H}']} - \frac{\ln [\text{H}']}{2!} \frac{d^2 \ln \alpha_0}{d (\ln [\text{H}'])^2} + \frac{(\ln [\text{H}'])^2}{3!} \frac{d^3 \ln \alpha_0}{d (\ln [\text{H}'])^3} - \dots = \\ &= \sum_{k=1}^{k=\infty} (-1)^{k+1} \frac{(\ln [\text{H}'])^{k-1}}{k!} \frac{d^k \ln \alpha_0}{d (\ln [\text{H}'])^k} \end{aligned} \quad (24a)$$

Diese Reihe lässt erkennen, dass sich die Berechnung von  $\sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i$ , und damit auch von  $B_H$ , auf Grund des Dissoziationsrestes:

$$\alpha_0 = \varrho = f(\ln [\text{H}'])$$

<sup>1)</sup> Helv. **24**, 1025 (1941).

sehr umständlich und äusserst ungenau gestaltet, da die Reihe erst bei ziemlich hohen  $k$ -Werten (infolge des schliesslich überwiegenden Einflusses von  $1/k!$ ) zu konvergieren beginnt. Angesichts der Unmöglichkeit, die Dissoziationskonstanten mit der erforderlichen Genauigkeit zu bestimmen, ist diese Berechnungsweise daher praktisch auszuschliessen. Die unmittelbare Berechnung von  $\sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_i$  aus der Titrationskurve gemäss Gl. (25) der II. Mitteilung liefert somit den einzigen brauchbaren Ausgangspunkt für die Untersuchung realer Oxydoreduktionssysteme. Die Diagramme 1a und 1b der letztern Mitteilung stellen laut Gl. (24a) erste Näherungen dar und orientieren lediglich über die ungefähre Lage des Minimum- bzw. Maximumwerts von  $\sum_{i=0}^{i=n_1} i \alpha_{i, \text{red}_1}$  usw. Der Verlauf von  $B_H$ , wie wir ihn im Diagramm 1d darstellten, steht demnach im Gegensatz zu der auf S. 1489 und 1494 der II. Mitteilung geäusserten Ansicht in keinem weitgehenden Zusammenhang mit den Dissoziationskonstantenwerten, welche in den Diagrammen 1a und 1b angeführt worden sind, sondern muss letztthin auf die Titrationskurven der Reaktionspartner:  $\text{red}_1$ ,  $\text{ox}_2$ ,  $\text{ox}_1$  und  $\text{red}_2$  bezogen werden. Die Kurvenzüge der beiden Diagramme sind als unmittelbar (und willkürlich) gewählte Beispiele solcher Titrationskurven zu betrachten, wobei die Korrekturen, welche sich betreffs  $[\text{H}']$  und  $[\text{OH}']$  aus der Gl. (25) ergeben, als einbezogen gelten.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich.

### 53. Über vergleichende Flotationsversuche mit 8-Oxy-chinolin und 4-Oxy-benzthiazol als Sammler

von H. Erlenmeyer, J. von Steiger und W. Theilheimer.

(24. III. 42.)

In einer vorangegangenen Mitteilung<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, dass 8-Oxy-chinolin im Wasser verteilten Mineralien wie z. B. Zinkspat oder Cerussit ein Schwimmvermögen zu erteilen vermag, so dass es mit Hilfe eines in einer solchen Trübe erzeugten Schaumes gelingt, die Mineralien „auszubringen“.

Für einen Einblick in die Wirkungsweise dieses Sammlers, soweit sie chemisch bedingt ist, war es von Interesse, vergleichende Untersuchungen mit 8-Oxy-chinolin und dem isosteren 4-Oxy-benzthiazol

<sup>1)</sup> Helv. **25**, 241 (1942).