

zoïque même à une molarité de 10^{-4} , c'est-à-dire à une concentration moléculaire presque quarante fois plus élevée.

In vivo, l'effet curatif du sel interne est bon vis-à-vis du staphylocoque par application directe sur les plaies, mais nul par injection ou ingestion après infection intrapéritonéale (cobaye).

La toxicité des produits actifs in vitro est remarquablement faible (par exemple sel interne: souris, dose tolérée 140 mgr. Hg par kg per os et 10 mgr. Hg par kg en injection intramusculaire). Un produit sans action bactéricide spécifique, tel que le dérivé dimereurié, par contre, se montre beaucoup plus toxique pour le rongeur.

Nous remercions le *Laboratoire Médical S.A.*, à Genève, pour les facilités qu'il a bien voulu nous accorder pour l'étude biologique de nos produits, faite sous la direction de Mlle *Dalphin*.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique de
l'Université de Genève.

3. Die Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffdiffusion in verdünnten wässrigen Salzlösungen

von H. Wanner.

(22. XI. 44.)

Im Verlaufe von Untersuchungen über die begrenzenden Faktoren der Atmung von Pflanzenwurzeln stellte es sich heraus, dass unter bestimmten Umständen die Geschwindigkeit der Sauerstoffdiffusion durch die Flüssigkeitsschicht, welche die Wurzeln umgibt, als „limiting factor“ bedeutsam werden kann. Für die Berechnung der Sauerstoffkonzentration in verschiedenem Abstände von der Wurzeloberfläche, aus Messungen in einer bestimmten Entfernung, war die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen in der betreffenden Lösung notwendig. In der Literatur existieren darüber nur wenige Angaben. Der Diffusionskoeffizient D in Wasser bei 16°C (Sauerstoffkonzentration „sehr niedrig“) wurde von *Carlson*¹⁾ zu $1,607 \text{ cm}^2/\text{Tag}$ ($= 1,86 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$) gefunden, bei 18° zu $1,98 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (nach *Moelwyn-Hughes*²⁾, Untersucher nicht zitiert). Wird der Temperaturkoeffizient β des Diffusionskoeffizienten durch

$$D_x = D_a(1 + \beta \Delta t) \quad (1)$$

(D_x, D_a = Diffusionskoeffizient bei der Temperatur x bzw. a , $\Delta t = x - a$)

¹⁾ *Carlson, T.*, Am. Chem. Soc. **33**, 1027 (1911).

²⁾ *Moelwyn-Hughes, E. A.*, in Hdb. d. Enzym. **1**, 222 (1940).

definiert, so würde sich aus diesen beiden Messungen ein Temperaturkoeffizient $\beta_{18} = 0,032$ ergeben. Dieser Wert scheint aber nicht sehr zuverlässig zu sein, denn nach Angaben von *Bruins* (Int. Crit. Tables¹⁾) für die Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Wasser bei 10°, 16° und 21° lässt sich für dieses Gas ein β_{16} von 0,0155 berechnen. Es ist nicht zu erwarten, dass die Temperaturkoeffizienten für Sauerstoff und Wasserstoff so verschieden sind, weil die Temperaturabhängigkeit der Diffusion in erster Linie auf die abnehmende Viskosität des Wassers mit zunehmender Temperatur zurückzuführen ist.

Setzt man im *Stokes-Einstein*'schen Gesetz

$$D = \frac{k T}{6 \pi \eta r} \quad (2)$$

k = Boltzmann-Konstante

η = Viskosität des Wassers

r = Radius der diffundierenden Partikel

die bekannten Grössen ein, so erhält man für Sauerstoff und Wasserstoff recht nahe beieinander liegende Werte für β_{18} : 0,0269 und 0,0274. Grössenordnungsmässig stimmen alle bisher erwähnten Angaben überein. Ihre Genauigkeit ist jedoch schwer zu beurteilen. Die Verwendung des *Stokes-Einstein*'schen Gesetzes setzt voraus, dass die gelösten Molekeln gross sind gegenüber den Molekeln des Lösungsmittels, was für O_2 und H_2 nicht zutrifft.

Da in der Literatur keine weiteren Zahlenangaben über die besonders biologisch wichtige Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffdiffusion in wässrigen Medien aufgefunden wurden, ist es vielleicht angebracht, hier einige Messungen zu erwähnen, die zu plausiblen Werten geführt haben.

Der gelöste Sauerstoff wird an der tropfenden Quecksilberelektrode des Polarographen in zwei Stufen reduziert. Die Höhe des Grenz- oder Sättigungsstromes (in der Polarographie im allgemeinen Diffusionsstrom genannt) ist direkt proportional der in der Lösung vorhandenen Sauerstoffkonzentration. Aus der *Ilkovič*'schen Gleichung (s. *Heyrovský*)²⁾ für den Grenzstrom

$$i_D = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot C \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

(nF = elektrochemisches Äquivalent eines depolarisierend wirkenden Grammons oder einer Grammolekel, D = Diffusionskoeffizient des Depolarisators, C = Konzentration des Depolarisators in Mol, m = Ausströmungsgeschwindigkeit des Hg, t = Tropfzeit) lässt sich eine einfache Beziehung für die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten $\alpha = 1/i \cdot di/d\theta$ des Grenzstromes vom Temperaturkoeffizienten $\beta = 1/D \cdot dD/d\theta$ der Diffusion des Depolarisators (in diesem Falle Sauerstoff) ableiten:

$$\alpha = \frac{1}{2} (\beta + 0,0048) \quad (4)$$

oder

$$\beta = 2 \alpha - 0,0048.$$

α lässt sich direkt polarographisch ermitteln, indem man die Grösse des Grenzstromes in einer Lösung konstanten Sauerstoffgehaltes bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Mittels einer für Atmungsmessungen aus Institutsmitteln zusammengestellten polaro-

¹⁾ Int. Crit. Tables 5, 63 (1929).

²⁾ *Heyrovský, J., Polarographie (1941).*

graphischen Apparatur wurden solche Messungen ausgeführt. Die verwendete Lösung ist eine Nährsalzlösung für Pflanzen nach *Tottingham* von folgender Zusammensetzung: H_2O : 1000 cm^3 , KNO_3 : 0,06 g, $Ca(NO_3)_2$: 0,24 g, KH_2PO_4 : 0,18 g, $MgSO_4$: 0,12 g (es müssen eisenfreie Lösungen benützt werden, da Eisen III) im Bereiche der Sauerstoffreduktionsstufen reduziert wird). Die Stromstärke wird von einem Multiflex-Galvanometer (Empfindlichkeit 2×10^{-8} A/Tlstr.) abgelesen. Das vollständige Polarogramm für diese Lösung im angegebenen Spannungsbereich zeigt Fig. 1. Das Sauerstoffmaximum stört für unsere Zwecke nicht, weil für die eigentliche Bestimmung nur die Höhe der eingezeichneten Stufe gemessen wird, d. h. es wird nur die Differenz der Stromstärken bei 0,1 V bzw. 1,1 V Polarisationsspannung ermittelt.

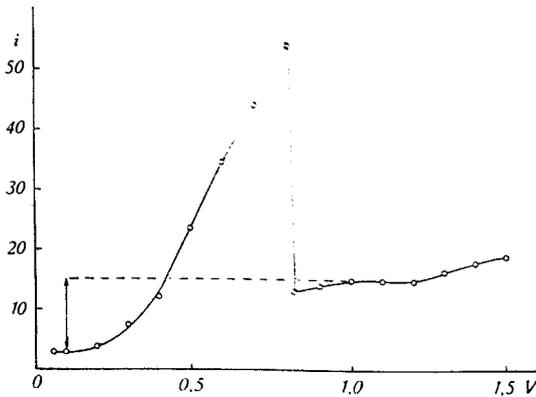


Fig. 1.

Stromspannungskurve der *Tottingham*-Nährlösung. Stromstärke i in Galvanometer-Teilstrichen. Galvanometer-Empfindlichkeit ca. 2×10^{-7} A/Tlstr.

Eine solche Messung lässt sich in wenigen Sekunden ausführen, wenn folgendes einfache Hilfsmittel angewandt wird. Der Schleifkontakt am Brückendraht des Potentiometers wird durch zwei feste Kontakte an 0,1 V und 1,1 V entsprechenden Stellen ersetzt. Beide Kontakte sowie der Zuleitungsdraht zum Schleifkontakt werden mit einem 3-poligen Schalter verbunden, so dass mit einem Handgriff von der einen auf die andere Spannung umgeschaltet werden kann.

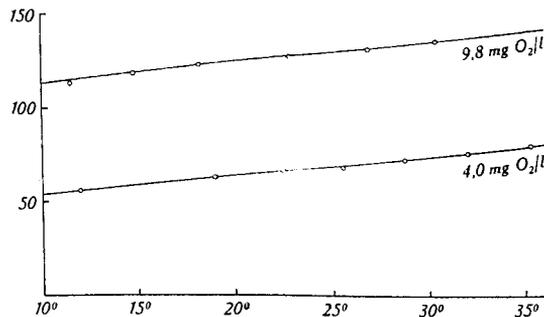


Fig. 2.

Abhängigkeit des Grenz-(Diffusions-)stromes von der Temperatur. Galvanometer-Empfindlichkeit ca. 2×10^{-8} A/Tlstr.

Zur Bestimmung der absoluten Sauerstoffkonzentration wird eine Eichkurve aufgenommen, indem die Stufenhöhe in Lösungen verschiedener Sauerstoffkonzentration gemessen wird¹⁾. Die Abhängigkeit ist streng linear.

Die Beziehung zwischen der Höhe des Grenzstromes und der Temperatur zeigt Fig. 2 für zwei Lösungen verschiedener Sauerstoffkonzentration. Bei einem Gehalt von 9,8 mg O₂/Liter (Lösung im Gleichgewicht mit Luft) beträgt das Gefälle $di/d\vartheta = 1,13$ Galv.-Tlstr./Grad, bei 4,0 mg O₂/Liter 1,02 Tlstr./Grad. Der Unterschied dürfte innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Mit diesen Werten lässt sich für jede Temperatur der Temperaturkoeffizient des Grenzstromes $\alpha = 1/i \cdot di/d\vartheta$ berechnen. Durch Einsetzen in Gleichung (4) erhält man daraus den Temperaturkoeffizienten β der Diffusion. Für die Lösung mit der Sauerstoffkonzentration 9,8 mg/l erhält man z. B. bei 16°

$$\beta_{16} = 0,014$$

Dieser Wert stimmt gut überein mit dem aus direkt experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten berechneten $\beta_{16} = 0,015$ von in Wasser gelöstem Wasserstoff. Für CO₂ erhält man ebenfalls aus experimentellen Werten für die Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen (Int. Crit. Tables²⁾) ein $\beta_{16} = 0,019$.

Es wäre für den auf dem Gebiete der Zellatmung arbeitenden Biologen wünschenswert, wenn ähnliche Messungen in verschiedenen Lösungen mit grösserer Genauigkeit als sie uns möglich war, durchgeführt werden könnten.

Universität Zürich, Institut für allgemeine Botanik.

4. Die fluorometrische Methode zur Bestimmung von Tocopherol

3. Mitteilung

von M. Kofler.

(24. XI. 44.)

Die Bestimmung in Pflanzen und in tierischen Organen.

In der vorangegangenen Mitteilung³⁾ wurde eine Methode beschrieben zur fluorometrischen Bestimmung von Tocopherol in Serum, Milch, tierischen und pflanzlichen Fetten. Bei der Bestimmung des Tocopherolgehaltes von Pflanzen und tierischen Organen wird prinzipiell gleich verfahren. Die Extraktion erfolgt durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge im Stickstoffstrom und anschliessendes Ausschütteln der mit Wasser verdünnten Extraktions-

¹⁾ Für die Durchführung der Sauerstoffanalysen (*Winkler*) bin ich Herrn Kantonschemiker Dr. M. Staub zu grossem Dank verpflichtet.

²⁾ loc. cit. ³⁾ 2. Mitt. *Helv.* **26**, 2166 (1943).