

Dry weight and UA concentration of epidermis (blister skin) before and after exposure to sunlight

Subject	Control upper arm			Irradiated upper arm			
	Dry weight (mg/cm ²)	trans-UA (μg/mg dry weight)	cis-UA	Days after exposure	Dry weight (mg/cm ²)	trans-UA (μg/mg dry weight)	cis-UA
H	3.16	0.43	n.d. ^a	1	1.75	0.95	0.62
	2.00	0.74	n.d.	3	2.78	0.95	0.50
	2.19	1.88	0.16	9	2.46	2.33	1.03
P	2.81	0.64	0.05	20	4.50	2.43	0.26
S	4.18	0.98	0.07	10	3.40	0.98	0.26
C	4.55	0.55	0.18	11	4.11	3.93	0.57
	4.00	0.29	n.d.	2	3.59	0.70	0.38
	5.00	0.68	n.d.	10	3.27	3.20	0.25
				17	4.55	1.40	n.d.

^a n.d., not detected.

The results are summarized in the Table. Control values were allotted from exactly contralateral, though not necessarily simultaneously obtained blisters. It is evident that irradiation caused an increase in the concentration of both forms of UA (in terms of μg/mg dry weight) as compared with the respective contralateral positions. In subject H, this increase occurred as early as the first day following insulation and was still present 20 days after the exposure. UA concentration thus shares the tendency to adaptive increase with sun-tan and thickening of the horny layer. An increase in epidermal UA levels after UV irradiation has recently been described in guinea-pigs⁴; an increase after ionizing radiation was reported by TABACHNICK and WEISS⁵. In view of the possible mechanism of this increase, it might be of interest to report the observation that another important water-soluble component of the epidermis, namely the free amino acid fraction, also seems to increase after irradiation.

Zusammenfassung. Oberhautproben wurden am Oberarm von 4 Männern in verschiedenen Zeitabständen (1–20 Tage) nach milder bis intensiver Sonnenbestrahlung entnommen. In allen Fällen war die Urocaninsäure-Konzentration (*trans* wie auch *cis*) an der bestrahlten Seite höher als an genau kontralateralen Stellen des bedeckten Oberarmes (Kontrolle).

I. M. HAIS and A. ŠTRYCH

Department of Chemistry and Biochemistry,
Faculty of Medicine, Charles University,
Hradec Králové (Czechoslovakia), 29 September 1967.

⁴ H. P. BADEN and M. A. PATHAK, J. invest. Derm. 48, 11 (1967).
⁵ J. TABACHNICK and C. WEISS, Radiat. Res. 11, 684 (1959).

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einiger Tocopherole

Viele organische Stoffe (Phthalocyanine, Carotinoide) haben Leitfähigkeits-eigenschaften, die der bekannten Theorie anorganischer Halbleiter entsprechen (ROSENBERG¹, MEIER² u.a.).

In diesem Zusammenhang sind Messungen an den zähflüssigen Tocopherolen interessant. Die Temperaturabhängigkeit ihrer elektrischen Leitfähigkeit lässt sich im Bereich von etwa 293 bis 343 K (nach unten begrenzt durch die Empfindlichkeit des Elektrometers, nach oben durch die Unbeständigkeit der Tocopherole) durch die Gleichung (1) beschreiben.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-\Delta E/2kT) \quad (1)$$

Die thermische Aktivierungsenergie ΔE ist der Abstand zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsenergieband. Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit ist zu vernachlässigen.

Messanordnung. Das Meßschema zeigt Figur 1. Als Ampermeter dient das KEITHLEY-Elektrometer 610-A, dessen Innenwiderstand in Bereichen bis 10^{-13} A mindestens 1–2 Zehnerpotenzen unter dem der Probe gehalten

werden kann. Probengefäß ist ein kleiner Plexiglasblock mit einer Vertiefung $2 \times 7 \times 2,5$ mm³ und vernachlässigbarer Eigenleitung. Ebenso vernachlässigbar ($J < 10^{-14}$ A) ist die Leitfähigkeit des gesamten abgeschirmten Messkreises (ohne Probe) über den ganzen Temperaturbereich.

Die Tocopherole wurden ständig unter trockenem Stickstoff aufbewahrt und gemessen, um den Einfluss von Sauerstoff, Luftfeuchtigkeit und Lösungsmittelresten zu vermindern. Temperaturen wurden in 5-Grad-Intervallen am Thermostaten eingestellt und Ströme erst nach Einstellung des thermischen und elektrischen Gleichgewichtes (5–15 min) mit einem Linienschreiber abgelesen. Aufheizen und Abkühlen führte zu gleichen Ergebnissen. Alle Proben folgten dem Ohmschen Gesetz für Feldstärken zwischen 50 und 1000 V/cm. Die Absolutwerte der Ströme änderten sich nicht beim Umpolen der Probe und bei Benutzung verschiedener Multiplier-

¹ B. ROSENBERG, J. chem. Phys. 31, 238 (1959).

² H. MEIER, Z. phys. Chem. 208, 325 (1958).

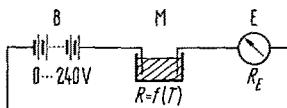


Fig. 1. Schema der Messanordnung. B, zwei Varta-Anodenbatterien. M, Messgefäß aus Plexiglas, Ag- bzw. Al-Elektroden; Temperierbares Messinggehäuse als Abschirmung. E, Elektrometer Keithley 610-A.

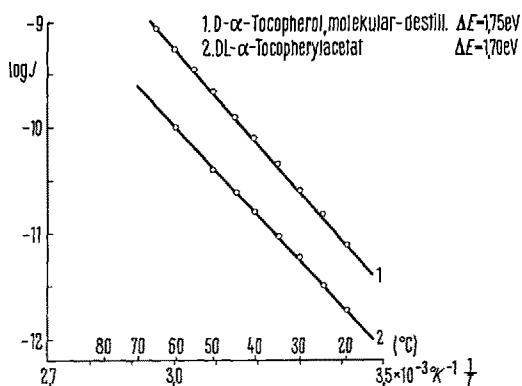


Fig. 2. Bestimmung der thermischen Aktivierungsenergien. 180 V; 0,2 cm Elektrodenabstand.

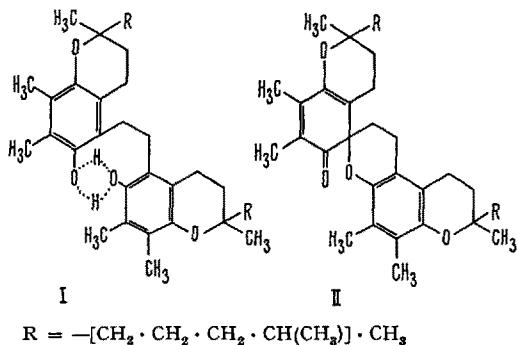


Fig. 3. Siehe Tabelle.

	ΔE (eV)
D- α -Tocopherol	1,75
DL- α -Tocopherol	1,70
6-Deshydroxy- α -tocopherol	1,45
DL- γ -Tocopherol	1,75
DL- δ -Tocopherol	1,25
DL- α -Tocopherylacetat	1,70
DL-Tocamin	1,5
DL- α -Tocopheramin	1,5
DL-N-Methyl- β -Tocopheramin	1,6
DL-N-Methyl- γ -Tocopheramin	1,45
DL-N-Äthyl- γ -Tocopheramin	1,65
DL-N-N-Dimethyl- α -Tocopheramin	1,45
«Dimeres» DL- α -Tocopherol (I)	2,6
K ₃ Fe(CN) ₆ -Oxydationsprodukt von DL- α -Tocopherol (II)	2,1

Bereichs-Kombinationen am Elektrometer. Thermo-, Kontakt- und Polarisations-EMK können vernachlässigt werden. Schliesst man an der Stelle der Batterie den Kreis kurz, fließt kein Strom ($< 10^{-14}$ A).

Ergebnisse. Die Messanordnung wurde mit einigen Carotinoiden geprüft, deren Aktivierungsenergien mit bekannten Literaturwerten übereinstimmen (ROSENBERG¹).

Zwei typische Messreihen für D- α -Tocopherol und DL- α -Tocopheryl-acetat zeigt Figur 2. Die spezifischen Leitfähigkeiten betragen bei 25 °C 1,1 und $0,3 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Beim molekulardestillierten D- α -Tocopherol ist ΔE nur unwesentlich, die Leitfähigkeit um den Faktor 3 grösser als beim synthetischen DL- α -Tocopherol.

Die in der Tabelle zusammengefassten Aktivierungsenergien sind, wie in Figur 2, zwischen 20 und 60 °C berechnet. Ihr mittlerer Fehler beträgt $\pm 0,1$ eV. In diesen Grenzen sind auch Messungen an gleichen Stoffen verschiedener Herstellung reproduzierbar.

Bei einigen Messungen nahm der Strom oberhalb 50 bis 60 °C plötzlich langsamer zu; die viskosen Substanzen kriechen gern aus dem Messgefäß. Aber auch ohne diesen Fehler scheint die Steigung im $\log J/(1/T)$ -Diagramm mit zunehmender Temperatur etwas abzunehmen (siehe FINKELNBURG³; MEIER² in den Figuren 1 und 2; STETTER⁴ in Figur 1).

Für Carotinoide und andere organische Farbstoffe konnten wir in unserer Messanordnung die bekannten Photoleitfähigkeiten bei Bestrahlung mit Licht, vom sichtbaren bis zum nahen UV, bestätigen; Tocopherole zeigten bei Zimmertemperatur und unter Normal-N₂ keinen Photostrom.

Dunkelleitfähigkeit und «Aktivierungsenergie» liegen jedoch in der von MEIER⁵ für feste organische Halbleiter angegebenen Größenordnung. Veränderungen und selbst Fehlen polarer Gruppen haben nur verhältnismässig geringen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Merklich grösser sind nur die Aktivierungsenergien der «Dimeren» (I) und (II), die auch eine höhere Viskosität besitzen.

π -Elektronensysteme sind leicht anregbar; je mehr konjugierte Doppelbindungen ein Molekül hat, desto niedriger ist seine Anregungsenergie. Zwischen den Chromanringen der «Dimeren» besteht jedoch keine Konjugation; im «Dimeren» DL- α -Tocopherol sind sie sogar drehbar. Es zeigt die grösste Aktivierungsenergie. Man kann die Tocopherole zwar wegen ihrer sehr geringen Leitfähigkeit zu den Isolatoren zählen, das unterscheidet sie jedoch prinzipiell nicht von Halbleitern (MADELUNG⁶).

Summary. The electrical dark conductivity of several tocopherols has been measured and found to be analogous to that of organic semiconductors. Conductivity at 25 °C varies between 10^{-14} and $10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. The temperature dependence of the tocopherols yields a thermal activation energy of 1.6 ± 0.15 eV for most of the substances.

W. BOGUTH, G. HERRMANN
und H. NIEMANN

Institut für Biochemie und Endokrinologie der
Universität Giessen (Deutschland),
30. Oktober 1967.

¹ W. FINKELNBURG, *Einführung in die Atomphysik*, 9./10. Aufl. (Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1964), p. 516.

² G. STETTER, Kolloidzeitschrift 215, 112 (1967).

³ H. MEIER, Angew. Chem. 77, 633 (1965).

⁴ O. MADELUNG, in *Handbuch der Physik* (Ed. S. FLÜGGE; Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1957), vol. 20, p. 4 und 9.