

que l'accroissement de la fréquence ne procure aucune amélioration bien marquée du rendement.

Comme d'autres de nos essais l'ont mis en évidence, le facteur plus spécialement favorable dans la production de l'acétylène, à partir des éléments, au moyen de l'arc est une intensité relativement élevée, ce qui atteste que la synthèse est de caractère surtout thermique, alors que, dans les synthèses favorisées par la haute fréquence et la faible intensité, les actions électroniques jouent un rôle beaucoup plus marqué.

Laboratoires de Chimie technique, théorique,
et d'Electrochimie de l'Université de Genève,
Août 1942.

132. Über Ionenkonzentrationsgradienten und ihre biochemische Bedeutung¹⁾

III. Mitteilung

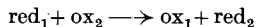
von F. Almasy.

(2. IX. 42.)

A.

In vorliegender Untersuchung wird das Diffusionsfeld oxydo-reduktiver Fermentreaktionen hauptsächlich von der thermodynamischen Seite betrachtet. Hierbei ergeben sich grundlegende Aufschlüsse über eine interessante Klasse physikalisch-chemischer Vorgänge, die eng mit dem (früher unerklärten) Phänomen der aktiven, d. h. gegen das Konzentrationsgefälle erfolgenden Diffusion zusammenhängen, und unter deren Teilnahme die freie Energie der biologischen Oxydoreduktionen zur Leistung verschiedener für lebende Organismen charakteristischer Arten von Nutzarbeit verwertet wird.

In den vorangehenden Mitteilungen [I. Mitt.²⁾, S. 1030—1033; II. Mitt.³⁾, Abschnitt B] wurde gezeigt, dass der fermentative Umsatz zweier Redoxsysteme im allgemeinen unter Bindung oder Freisetzung von H⁺-Ionen erfolgt, indem sich beim Ablauf der Fermentreaktion:



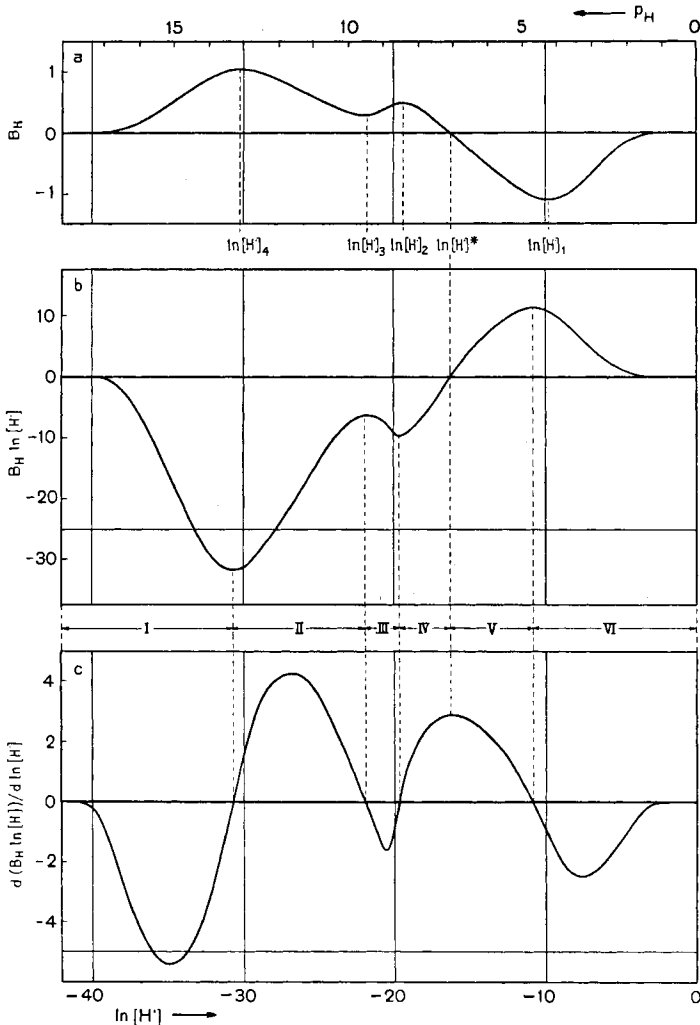
bei festgehaltenem p_{H} für je dn Mol Umsatz der vier Reaktionspartner entweder ein Defizit oder ein Überschuss von $dn(\bar{A}^{\text{F}} - \bar{A}^{\text{F}}) = -dn \cdot B_{\text{H}}$ Faraday negativer elektrischer Ladung ergeben würde, so dass zur Erhaltung der Elektroneutralität die zwei in die Reaktion eingehenden Partner, red_1 und ox_2 , $dn \cdot B_{\text{H}}$ Mol Wasserstoffionen abspalten ($B_{\text{H}} > 0$) oder binden ($B_{\text{H}} < 0$).

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

²⁾ Helv. **24**, 1025 (1941).

³⁾ Helv. **24**, 1480 (1941).

Der Untersuchung des unstationären Diffusionsfeldes soll eine Erweiterung dieser lediglich den Fermentvorgang erfassenden Definition zugrunde gelegt werden. Falls nämlich im Laufe der Annäherung an das oxydoreduktive Gleichgewicht, welche der Fermentprozess in seinem gesamten Diffusionsfeld unterhält (vgl. II. Mitt., S. 1493), in einem beliebigen Volumenelement des Feldes der Gehalt an red_1 und ox_2 um je dn Mol abnimmt und der Gehalt an ox_1 und red_2 um je dn Mol zunimmt, werden in Abhängigkeit vom p_{H} -Wert, der zur betreffenden Zeit im Volumenelement herrscht, $dn \cdot B_{\text{H}}$ Mol H^+ -Ionen freigesetzt oder gebunden. Jedes Volumenelement

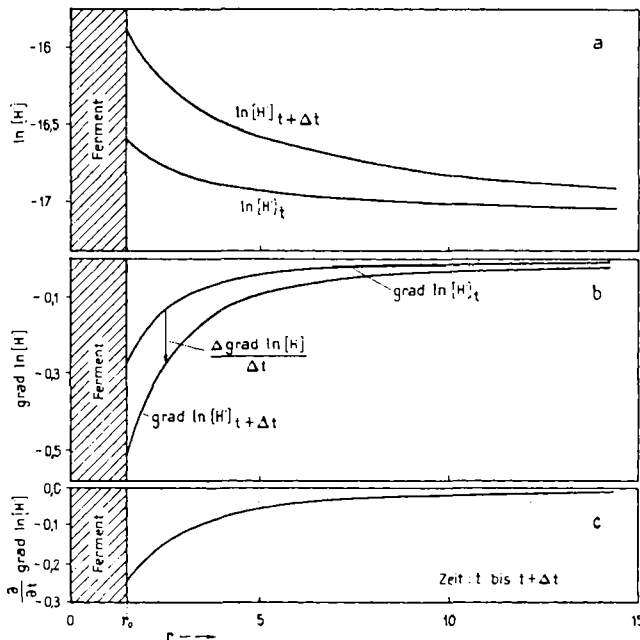


Diagr. 1.

des unstationären Diffusionsfeldes wirkt danach als positive oder negative Quelle (s. I. Mitt., S. 1028) von H^+ -Ionen, was die räumliche Verteilung der Wasserstoffionenkonzentration und ihres Gradienten in starkem Mass beeinflussen muss. In den folgenden Abschnitten wird aber noch eine andere Seite des Vorgangs beschrieben, der für die Verursachung der p_H -Gradienten verantwortlich ist.

Die bisher als Grundlage benutzte Darstellung (eines willkürlich gewählten Beispiels) der Funktion B_H im Diagr. 1 der II. Mitt. kann weiterhin beibehalten werden, doch führen wir aus später ersichtlichen Gründen $\ln [H^+]$ an Stelle des p_H als Variable ein, was das nebenstehende Diagr. 1a liefert.

Der Verlauf der Funktion: $B_H = f(\ln [H^+])$ gibt in Gemeinschaft mit den einleitenden Ausführungen zu erkennen, dass die an der Fermentmolekel stattfindende Oxydoreduktion ein unstationäres $[H^+]$ -Gradientenfeld unterhält, denn das Gefälle der Wasserstoffionenkonzentration könnte im Diffusionsfeld des Fermentprozesses einen stationären Zustand lediglich dann erreichen, wenn es von H^+ -Quellen von konstanter Ergiebigkeit gespeist würde, was nach dem Diagr. 1a jedoch nicht der Fall ist. Ohne das diffusionsdynamische Problem solcher unstationärer $[H^+]$ -Gradientenfelder näher zu berühren, als zur thermodynamischen Begründung desselben erforderlich ist, stellen wir den weiteren Ausführungen folgendes voran.



Diagr. 2.

Falls im Zentrum eines sphärisch symmetrischen Diffusionsfeldes eine fermentative Oxydoreduktion unter Bedingungen von statten geht, die im Diagr. 1a etwa durch den im Bereich: $\ln [H^+] < -35$ liegenden Ast der Funktion B_H dargestellt werden (wobei dem Absolutwert von $\ln [H^+]$ keine reale Bedeutung beizumessen ist), durchläuft im gesamten Feld die Wasserstoffionenkonzentration eine stetige Folge von Verteilungszuständen, von denen zwei willkürlich angenommene Beispiele im Diagr. 2a als Anschauungsgrundlage wiedergegeben sind. Als Mass der Wasserstoffionenkonzentration wird auch hier der Wert von $\ln [H^+]$ benutzt.

Die Abszisse des Diagrammes misst den Abstand vom Feldzentrum in willkürlichen Einheiten, etwa in $m\mu$. Die Fermentmolekel wird als Kugel vom Radius r_0 betrachtet. Die beiden dargestellten Verteilungen von $\ln [H^+]$ entsprechen zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten: t und $t + \Delta t$. Im Diagr. 2b sind die zu den gleichen zwei Zeitpunkten auftretenden räumlichen Verteilungen der gerichteten Grösse $\text{grad } \ln [H^+]$ dargestellt, wie sie sich aus den Verteilungen von $\ln [H^+]$ ergeben.

Nach einer neueren, anscheinend auf *Schottky*¹⁾ zurückgehenden Anschauung wirkt der negative Gradient der (*Gibbs'schen*) freien Energie, $-\text{grad } G$ (im sphärisch symmetrischen Diffusionsfeld: $-\partial G/\partial r$), als die treibende Kraft der Diffusion. Dementsprechend erscheint die Diffusionskraft eines Nichtelektrolyten m in idealer Lösung durch den negativen Gradienten seines chemischen Potentials (s. z. B. ²⁾):

$$\mu_m = \mu_m^0 + RT \ln [m]$$

bei konstanter Temperatur und konstantem Aussendruck wie folgt gegeben:

$$\text{Diffusionskraft pro Mol} = -\text{grad } \mu_m = -RT \text{ grad } \ln [m]$$

Das *Fick'sche* Gesetz, Gl. (2) der I. Mitt., ergibt sich aus dieser Vorstellung ohne weiteres¹⁾ [nach einer zweiten Ansicht hingegen, mittels einer zusätzlichen Annahme, welche die umgekehrte Proportionalität des Diffusionswiderstandes zur Konzentration zum Inhalt hat³⁾].

Beim Hindurchdiffundieren von einem Mol des Nichtelektrolyten m unter stationären Konzentrationsverhältnissen durch die endliche Strecke: $r_1 - r_2$ dient der Energiebetrag:

$$\int_{r_1}^{r_2} \text{Diffusionskraft} \cdot \text{Wegelement} = - \int_{r_1}^{r_2} \text{grad } \mu_m \cdot dr = (\mu_m)_{r_1} - (\mu_m)_{r_2},$$

also der Abfall des chemischen Potentials des Mols m längs der fraglichen Strecke, dem Unterhalt der Diffusion (der Überwindung des Reibungswiderstandes), wobei er unmittelbar zu Wärme verwandelt wird.

Der physikalisch-chemische Sinn der Diffusionskraft der H^+ -Ionen, $-RT \text{ grad } \ln [H^+]$, erscheint durch diese, für Nichtelektrolyte hinreichende Festlegung noch nicht genügend erfasst, was aus dem Abschnitt B hervorgehen wird. — Wie der im Diagr. 2b für $r = 2,5$ eingetragene Pfeil veranschaulichen soll, misst der vertikale Abstand der unteren von der oberen $\text{grad } \ln [H^+]$ -Kurve die Änderung von

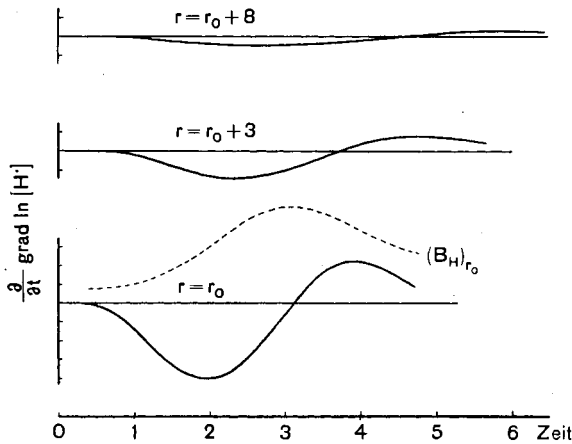
1) Vgl. z. B. *Wagner, C.*, Z. physikal. Ch. [B], **21**, 25 (1933).

2) *Mac Innes, D. A.*, The Principles of Electrochemistry, New-York, 1939.

3) *Randall, M., Longtin, B. und Weber, H.*, J. Phys. Chem. **45**, 343 (1941).

grad $\ln[\text{H}\cdot]$ im Zeitraum t bis $t + \Delta t$ (und damit auch die entsprechende Änderung der Diffusionskraft der $\text{H}\cdot$ -Ionen), woraus sich der Durchschnittswert der Änderungsgeschwindigkeit $\frac{\partial}{\partial t} \text{grad} \ln[\text{H}\cdot]$ ergibt. Die Abhängigkeit dieser letztern Grösse von der Ortskoordinate r ist im Diagr. 2c dargestellt. Darnach erscheint die Betragszunahme des unter den genannten Bedingungen im gesamten Feld negativen Vektors grad $\ln[\text{H}\cdot]$ pro Zeiteinheit um so grösser, je geringer der Abstand von der Fermentoberfläche ist. Für eine spätere wichtige Anwendung drücken wir dies auch noch folgendermassen aus: In einem gegebenen Volumelement des Diffusionsfeldes erfolgt unter den angenommenen Verhältnissen der zeitliche Anstieg von $\ln[\text{H}\cdot]$ um so schneller, je geringer die Entfernung des Volumelementes vom Ferment ist.

In Fällen, die weniger einfach als der soeben betrachtete sind — man denke z. B. (vgl. Diagr. 1a) an den spontanen Übergang aus dem Bereich: $\ln[\text{H}\cdot] < \ln[\text{H}\cdot]_4$ in den benachbarten Bereich: $\ln[\text{H}\cdot]_4 < \ln[\text{H}\cdot] < \ln[\text{H}\cdot]_3$ —, kommen im Diffusionsfeld komplizierte Verteilungen von $\ln[\text{H}\cdot]$, grad $\ln[\text{H}\cdot]$ und $\frac{\partial}{\partial t} \text{grad} \ln[\text{H}\cdot]$ in stetiger Aufeinanderfolge zustande, von deren Eigenart das Diagr. 3 ein ungefähres Bild vermitteln soll, unter ausschliesslicher Berücksichtigung der uns vor allem interessierenden Grösse $\frac{\partial}{\partial t} \text{grad} \ln[\text{H}\cdot]$. In das zu unterst stehende Teildiagramm, welches sich auf die Fermentoberfläche bezieht, ist auf Grund einer willkürlichen Annahme der zeitliche Verlauf der Funktion B_{H} in dieser Feldzone eingetragen.



Diagr. 3.

Um einen wichtigen Zusammenhang anschaulich darzustellen, nehmen wir — unter bewusster Vernachlässigung anderer wesentlicher

Momente — an, dass sich die zeitlichen Veränderungen von $\frac{\partial}{\partial t}$ grad $\ln [H^{\cdot}]$ allein aus denen der Grösse B_H ergeben, und stellen hierbei folgendes fest. Der anfänglich beschleunigte Anstieg von B_H (zwischen der 0,5-ten und 2-ten Zeiteinheit) bewirkt eine Zunahme des (absoluten) Betrages des negativen Vektors $\frac{\partial}{\partial t}$ grad $\ln [H^{\cdot}]$, während der folgende retardierte Anstieg von B_H (zwischen der 2-ten und ungefähr 3-ten Zeiteinheit) eine Abnahme dieses Betrages verursacht. Im Maximum von B_H wird $\frac{\partial}{\partial t}$ grad $\ln [H^{\cdot}]$ gleich Null, um weiterhin als positiver Vektor in analoger Abhängigkeit vom nunmehr sinkenden B_H -Wert betragsmässig zunächst anzusteigen und dann wieder abzunehmen. Die folgenden Abschnitte werden eine Erklärung dieser Zusammenhänge liefern und, wie oben angedeutet wurde, eine wesentliche Korrektur daran ergeben.

In den Abständen vom Feldzentrum: $r_0 + 3$ und $r_0 + 8$, die durch die zwei oberen Teildiagramme erfasst werden, durchläuft die Grösse $\frac{\partial}{\partial t}$ grad $\ln [H^{\cdot}]$ denselben zeitlichen Zyklus, wobei aber mit zunehmendem Abstand die Amplitude sinkt und eine zunehmende Phasenverschiebung gegenüber dem an der Fermentoberfläche (zum gleichen Zeitpunkt) herrschenden Zustand in Erscheinung tritt. Für diese r -Werte ist der zeitliche Verlauf von B_H nicht in das Diagramm eingetragen worden.

B.

Die thermodynamische Untersuchung des Diffusionsfeldes wird auf Grund der Gl. (13) bis (15) der II. Mitt. sowie der Gl. (27) bis (30) des Nachtrags zur II. Mitt.¹⁾ durchgeführt, welche im Fall rein wässriger Systeme innerhalb der Gültigkeitsgrenzen der klassischen Ionentheorie allgemein anwendbar sind. So zeigt beispielsweise jede Dissoziationsstufe einer Säure im Diffusionsfeld bei festgehaltener Zeit eine räumliche Verteilung, die diesen Gleichungen entspricht, ungeachtet der Beteiligung oder Nichtbeteiligung der Säure an fermentativen und anderen chemischen Reaktionen an irgendwelchen Stellen des Feldes. Denselben Gleichungen entsprechen die zeitlichen Konzentrationsänderungen an einem festgehaltenen Feldpunkt.

Für die Erfassung des zweifellos interessantesten thermodynamischen Merkmals der unstationären $[H^{\cdot}]$ -Gradientenfelder, dessen Beschreibung das Hauptziel dieser Arbeit bildet, erweist sich der Grenzfall der *Donnan*-Verteilungen als geeigneter Ausgangspunkt und soll deshalb an erster Stelle behandelt werden. Die einfache Beziehung (13), an welche wir anknüpfen, lautet nach Multiplikation mit RT :

$$RT \, d \ln [AH_n] = RT \, d \ln [AH_{n-v}^{\cdot}] + RT \, v \ln [H^{\cdot}] \quad v = 1, 2, \dots, n \quad (13, 1)$$

¹⁾ Helv. **25**, 508 (1942).

Gemäss der Anwendung der chemischen Gleichgewichtslehre auf die Diffusion in idealen Elektrolytlösungen setzt die Gl. (13, 1) die infinitesimale Änderung:

$$d\mu_{\text{AH}_n} = RT d \ln [\text{AH}_n]$$

des chemischen Potentials:

$$\mu_{\text{AH}_n} = \mu_{\text{AH}_n}^0 + RT \ln [\text{AH}_n]$$

eines Mols der undissoziierten Säuremolekeln AH_n (bei der absoluten Temperatur T und konstant gegebenem Aussendruck) gleich der chemischen Potentialänderung:

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

von einem Mol der v -ten Dissoziationsstufe der Säure sowie von v Mol H' -Ionen, welche sich mit AH_n bis auf unendlich kleine Abweichungen fortgesetzt im elektrolytischen Dissoziationsgleichgewicht befinden (s. S. 1032 der I. Mitt.).

Im Sinne der einleitend erwähnten Anschauung (s. S. 1258) bringt die für ein beliebiges Volumelement des Feldes und festgehaltene Zeit aufgestellte Gradientenform der Gl. (13, 1) (vgl. auch die Gl. (15) der II. Mitt.):

$$RT \text{grad} \ln [\text{AH}_n] = RT \text{grad} \ln [\text{AH}_{n-v}'] + RT v \text{grad} \ln [\text{H}'] \quad (15, 1)$$

zum Ausdruck, dass die treibende Kraft der Diffusion von dn Mol im fraglichen Volumelement enthaltener undissoziierter Säuremolekeln gleich der Summe der Diffusionskräfte ist, welche am gleichen Ort auf dn Mol der v -wertigen Säureanionen sowie auf $v \cdot dn$ Mol H' -Ionen wirken. Unter der Bedingung:

$$\text{grad} \ln [\text{AH}_n] = 0,$$

die bereits in der I. und II. Mitt. als Kennzeichen dafür benutzt wurde, dass die Säure AH_n samt ihren Ionen an keiner Stelle des Diffusionsfeldes verbraucht oder produziert wird — oder, wie wir uns im folgenden stets ausdrücken werden, dass das Feld für die betreffende Säure quellenfrei ist —, lautet die Gl. (15, 1):

$$RT \text{grad} \ln [\text{AH}_{n-v}'] + RT v \text{grad} \ln [\text{H}'] = 0 \quad (15, 2)$$

Diese Beziehung drückt das Gesetz von *Donnan* (s. Gl. (1) der I. Mitt.) in differentieller Form aus. Sie gibt nach dem voranstehenden zu erkennen, dass in jedem Volumelement eines Diffusionsfeldes im Fall der Verteilung einer Säure, die der Forderung: $\text{grad} \ln [\text{AH}_n] = 0$ streng genügt, auf elektroneutrale aus dn Mol AH_{n-v}' und $v \cdot dn$ Mol H' bestehende Einheiten (vgl. auch I. Mitt., S. 1030) die Diffusionskraft Null wirkt.

Für Basen gilt nach Gl. (15) der II. Mitt. analogerweise:

$$RT \text{grad} \ln [\text{B}(\text{OH})_p] = RT \text{grad} \ln [\text{B}(\text{OH})_{p-k}^k] + RT k \text{grad} \ln [\text{OH}'] \quad (15a, 1)$$

($k = 1, 2, \dots p$), und unter der Bedingung: $\text{grad ln} [B(OH)_p] = 0$ ergibt sich das *Donnan*-Gesetz in der Form:

$$RT \text{ grad ln} [B(OH)_{p-k}^k] + RT k \text{ grad ln} [OH'] = 0, \quad (15a, 2)$$

was betreffs der elektroneutralen Einheiten aus dn Mol $B(OH)_{p-k}^k$ und $k \cdot dn$ Mol OH' gleichfalls auf die Diffusionskraft Null schliessen lässt. Mit Rücksicht auf:

$$RT \text{ grad ln} [H'] = -RT \text{ grad ln} [OH']$$

folgt aus den Gl. (15, 2) und (15a, 2):

$$RT k \text{ grad ln} [AH_{n-v}^v] + RT v \text{ grad ln} [B(OH)_{p-k}^k] = 0, \quad (15a, 3)$$

woraus sich die Übertragung der obigen Aussage auf elektroneutrale Einheiten ergibt, die aus $k \cdot dn$ Mol AH_{n-v}^v und $v \cdot dn$ Mol $B(OH)_{p-k}^k$ bestehen. Insgesamt werden somit alle im Feld vorhandenen Ionen der Säure AH_n und der Base $B(OH)_p$ erfasst — in Übereinstimmung mit dem annahmegemässen Verschwinden der Diffusionskraft der undissoziierten Molekeln AH_n und $B(OH)_p$.

Infolge des entgegengesetzten Sinnes ihrer Konzentrationsgradienten suchen die Anionen und Kationen der elektroneutralen Einheiten in entgegengesetzten Richtungen zu diffundieren. Angesichts der starken *Coulomb*'schen Anziehungskraft kann ihre räumliche Trennung indessen nur sehr geringe Beträge erreichen und ist deshalb analytisch-chemisch nicht nachweisbar, was man als Ausdruck einer Koppelung der entgegengesetzten Diffusionskräfte auffassen kann (vgl. hierzu den *Nernst*'schen Ansatz für die Berechnung der Diffusionspotentiale vollständig dissoziierter Elektrolyte¹⁾). Insbesondere sind im Falle der *Donnan*-Verteilungen die gekoppelten Diffusionskräfte entgegengesetzt gleich und kompensieren sich wechselseitig.

Für einen festgehaltenen Feldpunkt und variable Zeit lautet die Gl. (13, 1) (vgl. Gl. (14) der II. Mitt.):

$$RT \partial \text{ ln} [AH_n] / \partial t = RT \partial \text{ ln} [AH_{n-v}^v] / \partial t + RT v \partial \text{ ln} [H'] / \partial t \quad (14, 1)$$

Man sieht unmittelbar ein, dass zugleich mit der Forderung: $\text{grad ln} [AH_n] = 0$ auch die Bedingung: $\partial \text{ ln} [AH_n] / \partial t = 0$, welche den stationären Charakter der (homogenen) Verteilung von AH_n zum Ausdruck bringt, als Kennzeichen der *Donnan*-Verteilungen gelten muss. Unter dieser Bedingung lautet die Gl. (14, 1):

$$RT \partial \text{ ln} [AH_{n-v}^v] / \partial t + RT v \partial \text{ ln} [H'] / \partial t = 0 \quad (14, 2)$$

Für Basen erhält man unter der entsprechenden Bedingung: $\partial \text{ ln} [B(OH)_p] / \partial t = 0$ die Beziehung:

$$RT \partial \text{ ln} [B(OH)_{p-k}^k] / \partial t + RT k \partial \text{ ln} [OH'] / \partial t = 0, \quad (14a, 1)$$

und schliesslich folgt aus (14, 2) und (14a, 1) wie oben:

$$RT k \partial \text{ ln} [AH_{n-v}^v] / \partial t + RT v \partial \text{ ln} [B(OH)_{p-k}^k] / \partial t = 0 \quad (14a, 2)$$

Die Gl. (14, 2) besagt, dass eine aus dn Mol AH_{n-v}^v und $v \cdot dn$ Mol H' bestehende elektroneutrale Einheit (bei festgehaltenem Ort

¹⁾ *Nernst, W., Z. physikal. Ch. 2, 613 (1888).*

innerhalb des Zeitelements dt) als Ganzes keine Änderung des chemischen Potentials erfährt, falls $[AH_{n-v}^{\nu}]$ oder $[H^{\cdot}]$ unter der Bedingung der *Donnan*-Verteilungen: $\partial \ln [AH_n^k] / \partial t = 0$ infinitesimal variiert wird. Für die übrigen elektroneutralen Einheiten: $B(OH)_{p-k}^k + k OH'$ und $k AH_{n-v}^{\nu} + \nu B(OH)_{p-k}^k$ folgt das Entsprechende aus den Gl. (14a, 1) und (14a, 2). In Ergänzung des voranstehenden Ergebnisses über das Verschwinden der Diffusionskraft der elektroneutralen Einheiten, geben diese Aussagen einen Minimumwert der freien Energie zu erkennen und liefern damit den Beweis, dass *Donnan*-Verteilungen streng betrachtet lediglich als Gleichgewichtszustände existieren können.

Da nun die undissoziierten Molekeln von Säuren und Basen, welche in einem für sie quellenfreien Diffusionsfeld enthalten sind, sich in diesem auch bei Gegenwart eines zeitlich veränderlichen $[H^{\cdot}]$ -Gefälles nur in solcher Art zu verteilen vermögen, dass die Abweichungen von der stationär-homogenen Verteilung (der Bedingung des *Donnan*-Gleichgewichts) infinitesimal bleiben, ergibt sich folgendes. In einem unstationären $[H^{\cdot}]$ -Gradientenfelde durchläuft während der Betragszunahme sowie der Betragsabnahme der Diffusionskraft der H^{\cdot} -Ionen, $-RT \text{ grad } \ln [H^{\cdot}]$, die Konzentrationsverteilung der Ionen dieser Säuren und Basen gemeinsam mit jener der H^{\cdot} - und OH' -Ionen eine stetige Folge inhomogener Verteilungszustände, von denen jeder zwar nicht streng, aber bis auf infinitesimale Abweichungen ein (*Donnan*-) Gleichgewicht darstellt. Der fragliche Vorgang muss deshalb die Eigenschaft der Reversibilität aufweisen.

Verteilungen dieser Art spielen in den folgenden Ausführungen eine massgebende Rolle, sie sollen kurz als quasi-*Donnan*-Verteilungen bezeichnet werden. Die Prozesse, welche mit dem zeitlichen Anstieg und der Abnahme von $\text{grad } \ln [H^{\cdot}]$ verknüpft sind, erscheinen lediglich dann als reversibel, wenn man sie gesondert vom spontanen (bei endlicher Geschwindigkeit daher notwendigerweise irreversiblen) Vorgang betrachtet, welcher das $[H^{\cdot}]$ -Gradientenfeld unterhält. Im vorliegenden Fall besteht dieser Vorgang aus der vom Ferment katalysierten Einstellung des oxydoreduktiven Gleichgewichts. Wie die weiteren Ausführungen zeigen werden, erweist sich die so vorgenommene Separierung reversibel funktionierender Teile des Gesamtsystems als nützliche Darstellungsart. Dabei muss man allerdings im Auge behalten, dass Vorgänge, welche ein unstationäres $[H^{\cdot}]$ -Gradientenfeld erzeugen, spezielle Eigenschaften erwarten lassen, die im Falle der fermentativen Oxydoreduktionen durch die Funktion B_H erfasst werden, worauf wir später zurückkommen.

Die zeitliche Zunahme und Abnahme der Diffusionskraft der H^{\cdot} -Ionen schliesst Transporte aller im Feld vorhandenen Elektrolyte in sich. Wie man z. B. aus der Gl. (7) der I. Mitt. leicht erkennt, ist die Gesamtkonzentration der Säureanionen und undissoziierten Säuremolekeln, $[Säure \text{ total}]_{AH_n}$, während einer jeden *Donnan*-Verteilung, und daher auch quasi-*Donnan*-Verteilung der Säure AH_n am Ort der niedrigsten Wasserstoffionenkonzentration am grössten und am Ort

der höchsten Wasserstoffionenkonzentration am geringsten, wogegen die Säure vor und nach dem Auftreten des $[H^+]$ -Gefälles — da das Feld für sie quellenfrei ist — eine homogene Verteilung aufweist. Während der Betragszunahme von $\text{grad } \ln [H^+]$ muss danach gemeinsam mit der Fortbewegung der H^+ -Ionen in der Richtung ihres Konzentrationsgefälles ein Transport von Säureanionen AH_{n-v}^{ν} (aller Wertigkeitsstufen) von Orten niedrigerer zu Orten höherer Werte ihre Konzentration stattfinden. Während der Betragsabnahme von $\text{grad } \ln [H^+]$ wandern dagegen die Säureanionen in der Richtung ihres Konzentrationsgefälles, und mit ihnen vereint wandern H^+ -Ionen von Orten niedrigerer zu Orten höherer Werte von $\ln [H^+]$. Als Teile eines reversiblen Vorgangs gehen diese Transportprozesse ebenfalls reversibel vor sich. Man hat daher zu erwarten, dass sie unter dem Einfluss infinitesimaler Konzentrationsgradienten (der undissoziierten Säuremolekeln) erfolgen. Zur näheren Prüfung dieser fundamentalen Frage greifen wir auf die (für den Fall $\nu = 0$ formulierten) Gl. (27) bis (29) des Nachtrags zur II. Mitt. zurück, welche unter der durch das totale Differential ausgedrückten allgemeinen Bedingung der *Donnan*-Verteilungen: $d \ln [AH_n] = 0$, nach Umstellung und Multiplikation mit RT folgendermassen lauten:

$$-RT d \ln [\text{Säure total}]_{AH_n} = RT d \ln \alpha_{0, AH_n} = \quad (28, 1)$$

$$= RT d \left(\ln [H^+] \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, AH_n} \right) = \quad (27, 1)$$

$$= RT \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, AH_n} d \ln [H^+] + RT \ln [H^+] d \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, AH_n} \quad (27a, 1)$$

Ehe wir diese aufschlussreichen Beziehungen erörtern, seien noch einige kurze Hinweise gebracht. Die Anwesenheit unvollständig dissoziierter Säuren und Basen kompliziert die Fortbewegung der Wasserstoffionen im unstationären $[H^+]$ -Gradientenfeld insofern, als sich die beförderte H^+ -Ionenmenge angesichts der von einem Feldpunkt zum anderen mit $\ln [H^+]$ stetig veränderlichen Bindung oder Abspaltung von Wasserstoffionen, sowie der über die Beziehung: $[H^+][OH^-] = K_w$ mitspielenden Bindung oder Abspaltung von OH^- -Ionen durch die Basen und deren Ionen, andauernd ändert. Bei der vorläufigen Berücksichtigung lediglich jener Säuren und Basen, für die das Feld quellenfrei ist, liefert die Gl. (27a, 1) folgende thermodynamische Deutung des Vorganges, welcher der Fortbewegung von H^+ -Ionen im unstationären $[H^+]$ -Gradientenfeld zugrunde liegt. Das hierbei gewonnene Bild ist als Verständnisgrundlage aufzufassen und wird erst durch Einbezug der fermentativen Oxydoreduktion, die das $[H^+]$ -Gradientenfeld unterhält, vollständig, worauf im Abschnitt C anhand der Gl. (27) bis (30) eingegangen wird.

Wir betrachten die Wechselwirkung eines unstationären $[H^+]$ -Gradientenfeldes, das dem einfachen, auf S. 1258–59 erörterten Beispiel entspricht (vgl. das Diagr. 2), mit der unvollständig dissoziierten Säure AH_n , für die das Feld quellenfrei sei, und welche darin teils in freier Form und teils als Alkalisalz enthalten sein mag. Die Eigen-

schaften des $[H^{\cdot}]$ -Gradientenfeldes werden hier nochmals gekennzeichnet durch die Bedingungen:

$$\text{grad } \ln [H^{\cdot}] < 0, \quad \frac{\partial}{\partial t} \text{grad } \ln [H^{\cdot}] < 0, \quad \text{grad} \left(\frac{\partial}{\partial t} \text{grad } \ln [H^{\cdot}] \right) > 0,$$

die im gesamten Feld gelten mögen.

Unter dem Einfluss der mit abnehmendem Zentrumabstand r mit zunehmender Geschwindigkeit anwachsenden Wasserstoffionenkonzentration (s. S. 1259) sollen im Volumelement 1, $r = r_1$, dn Mol aller vorhandenen Dissoziationsstufen der Säure in die nullte Stufe AH_n überführt werden, was eine unendlich kleine Zunahme von $\ln[AH_n]$ hervorruft, die sich durch einen in der Richtung der Diffusionskraft $-RT \text{ grad } \ln [AH_n]$ fließenden Diffusionsstrom auszugleichen sucht. Im zentrumwärts benachbarten Volumelement 2, $r = r_1 - dr$, spielt sich zur gleichen Zeit der analoge Vorgang ab, doch nimmt hier, wie bereits auf S. 1259 betont wurde, $\ln [H^{\cdot}]$ und daher auch $\ln [AH_n]$ gegenüber dem Volumelement 1 mit infinitesimal erhöhter Geschwindigkeit zu. Entsprechenderweise erfolgt die Zunahme von $\ln [AH_n]$ im Volumelement 3, $r = r_1 + dr$, um eine Spur langsamer als im Volumelement 1. Die Richtung der Diffusionskraft von AH_n erscheint danach übereinstimmend mit jener der Wasserstoffionen im Sinne vom Feldzentrum nach aussen festgelegt. Die Grösse dieser Diffusionskraft bleibt überall infinitesimal, da sich mangels einer Quelle, welche die Säure produzieren oder verbrauchen würde, kein endlicher Gradient von $\ln [AH_n]$ ausbilden kann. Infolge der spontanen Tendenz zum Ausgleich dieser unendlich kleinen, durch den Fermentvorgang aber stets erneuten Diffusionskraft, werden aus jedem Volumelement fortgesetzt (jedoch unstationär!) infinitesimale Mengen von AH_n in das nach aussen benachbarte Volumelement befördert, woraus in Anbetracht der unendlich grossen Zahl beteiligter Volumelemente der Transport einer endlichen Menge von AH_n resultiert. Zur weiteren Analyse dieses Transportvorganges, welcher die Mitbeförderung einer vorderhand noch undefinierten Menge von Wasserstoffionen in sich schliesst, führen wir nachstehende, thermodynamisch gestattete Zerlegung durch.

Die Umwandlung von dn Mol der Säure in ihre nullte Dissoziationsstufe AH_n erfolge im Volumelement 1 bei festgehaltenem $\ln [H^{\cdot}]_1$, also im elektrolytischen Dissoziationsgleichgewicht, so dass sie keine Arbeit erfordert oder leistet. Hierbei kommen

$$dn \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, AH_n}$$

Mol Wasserstoffionen zur Bindung, indem die Anionenladung der dn Mol Säure vor der Umwandlung

$$dn \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, AH_n}$$

Faraday und nach der Umwandlung 0 Faraday beträgt, und der Unterschied die Bindung einer äquivalenten Menge von Wasserstoffionen anzeigt (vgl. den Abschnitt B der II. Mitt.). Die so entstandenen dn Mol AH_n diffundieren, wie erörtert, in das randwärts benachbarte Volumelement 2, wo sie beim festgehaltenen Wert $\ln [H^+]_2 = \ln [H^+]_1 - d \ln [H^+]$ (d. h. wiederum im elektrolytischen Dissoziationsgleichgewicht) in die verschiedenen Dissoziationsstufen zurückverwandelt werden sollen. Sofern angenommen wird, dass im Laufe der Rückverwandlung dieselbe H^+ -Ionenmenge zur Abspaltung kommt, als während der Überführung in die nullte Dissoziationsstufe gebunden wurde — bei praktisch vollständig dissoziierten Säuren trifft diese Annahme auch weitgehend zu¹⁾ —, kann der geschilderte Vorgang als Transport von

$$dn \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, AH_n}$$

Mol H^+ -Ionen von $\ln [H^+]_1$ (Volumelement 1) auf $\ln [H^+]_1 - d \ln [H^+]$ (Volumelement 2) angesehen werden, was der durch den ersten Term rechts der Gl. (27a, 1) gegebenen Änderung, im vorliegenden Fall: Abnahme, des chemischen Potentials dieser H^+ -Ionenmenge entspricht.

Bei unvollständig dissoziierten Säuren bleibt indessen die Funktion

$$\sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, AH_n},$$

abgesehen von ihren zwei asymptotisch erreichten Extremwerten, beim Übergang von $\ln [H^+]_1$ auf $\ln [H^+]_1 - d \ln [H^+]$ nicht unverändert, sondern wächst infinitesimal an, wie man etwa aus den Diagr. 1a und 1b der II. Mitt. ersehen kann. Die H^+ -Ionenmenge, welche im Volumelement 2 bei $\ln [H^+]_1 - d \ln [H^+]$ zur Abspaltung kommt, ist daher um

$$dn \cdot d \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, AH_n}$$

Mol grösser als die Menge, die im Volumelement 1 bei $\ln [H^+]_1$ gebunden wurde. Der zweite Term rechts der Gl. (27a, 1) trägt diesem Umstand Rechnung.

Der in solcher Weise zerlegte Infinitesimalschritt der zeitlichen Zunahme der Diffusionskraft der H^+ -Ionen umfasst somit den Transport aus dem Volumelement 1 in das Volumelement 2 von:

¹⁾ Selbstverständlich kann $-RT \operatorname{grad} \ln [AH_n] = -RT \operatorname{grad} [AH_n]/[AH_n]$ auch bei weitgehender, z. B. 99-proz. Dissoziation der (verdünnten) Säure AH_n beliebige Werte erreichen.

a) dn Mol Ionen der Säure AH_n

b) $dn \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, AH_n}$ Mol H^+ -Ionen und

c) $dn \cdot d \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, AH_n}$ Mol unterwegs freigesetzten H^+ -Ionen.

Nach dem Voranstehenden können die Ionen der Säure AH_n als Vehikel der Wasserstoffionen aufgefasst werden, welche diese in der Richtung vom Feldzentrum nach aussen befördern. Hierbei muss $[Säure\ total]_{AH_n}$ — trotz dem Fehlen einer Quelle — im zentralen Teil des Feldes abnehmen und in den peripheren Teilen (des endlichen Feldes, vgl. II. Mitt., S. 1493) zunehmen, woraus hervorgeht, dass die Fortbewegung der Säure gegen deren Konzentrationsgefälle erfolgt. Dadurch, dass an jeder Feldstelle dem letzten Endes vom Fermentprozess herbeigeführten Betragsanstieg von $\text{grad} \ln [H^+]$ die Neueinstellung der quasi-*Donnan*-Verteilung mittels des diskutierten Ionentransportes in unmessbar kurzer Zeit nachfolgt, erscheint zu jedem Zeitpunkt die zunehmende Diffusionskraft der H^+ -Ionen durch die jeweils nur unendlich wenig schwächere, entgegengesetzte Diffusionskraft von $(Säure\ total)_{AH_n}$ bis auf einen infinitesimalen Rest kompensiert. Andererseits bedarf es zum Transport der Säure gegen deren durch diese Wechselwirkung kompensierte Diffusionskraft lediglich eines unendlich kleinen Kraftüberschusses, welcher vom zunehmenden $[H^+]$ -Gefälle geliefert wird.

Es liegt hier also ein realer elektrochemischer Vorgang vor, der nach *Brönsted's*¹⁾ treffender Ausdrucksweise im „balanced equilibrium“ von statten geht und demnach die Eigenschaft der Reversibilität aufweist. Die Gl. (27a, 1) bringt den reversiblen Charakter der geschilderten Wechselwirkung exakt zum Ausdruck, indem sie den Zuwachs des chemischen Potentials der beförderten Menge von $(Säure\ total)_{AH_n}$ der Abnahme des chemischen Potentials der mitbeförderten H^+ -Ionenmenge gleichsetzt. Die Gleichung erfasst selbstverständlich auch den entgegengesetzten (reversiblen) Vorgang, welcher sich während der Abnahme der Diffusionskraft der H^+ -Ionen abspielt, und unter simultaner Abnahme der Diffusionskraft von $(Säure\ total)_{AH_n}$ zur Nivellierung der fraglichen Konzentrationsgefälle führt.

Wir möchten an dieser Stelle erinnern, dass der Ableitung der Gl. (27a) des Nachtrags zur II. Mitt., aus welcher die Gl. (27a, 1) als Spezialfall hervorging, ebenso wie der Ableitung der Gl. (13, 1), die auf S. 1261–63 diskutiert worden ist, keine anderen Voraussetzungen zugrunde liegen, als die Annahme eines lediglich unendlich wenig gestörten elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichts in jedem Volumelement des unstationären Diffusionsfeldes (s. S. 1032 der I. Mitt.).

¹⁾ *Brönsted, J. N.*, Physical Chemistry, Brooklyn, N. Y., 1937.

Multipliziert man die Gl. (27a, 1) mit dn , dann haben ihre drei Terme folgenden thermodynamischen Sinn. Der linksstehende Term bedeutet die isotherme Kompressions- bzw. Expansionsarbeit, welche an bzw. von dn Mol (Säure total) $_{\text{AH}_n}$ geleistet wird, indem den als „Wärmereservoir“ betrachteten Volumenelementen 1 und 2 eine äquivalente Wärmemenge zugeführt oder entzogen wird. Der erste Term rechts bedeutet in analoger Weise die zugehörige isotherme Expansions- bzw. Kompressionsarbeit von

$$dn \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n}$$

Mol H^+ -Ionen. Der zweite Term rechts hat insofern eine andere thermodynamische Bedeutung, als er eine an bzw. von den H^+ -Ionen geleistete Nutzarbeit darstellt, welche unter Senkung bzw. Erhöhung der inneren Energie der fraglichen dn Mol (Säure total) $_{\text{AH}_n}$ erfolgt. In einer der folgenden Mitteilungen werden wir auf die Frage der Temperaturabhängigkeit des geschilderten reversiblen Infinitesimalprozesses eingehen, wobei zu erörtern sein wird, welcherart die Verhältnisse sind, die unter realen Bedingungen an Stelle des hier (in zulässiger Vereinfachung) als isotherm angenommenen Prozessverlaufes treten.

Vom Standpunkt der statistischen Betrachtungsweise stellt sich der reversible Ionentransport im Diffusionsfeld folgendermassen dar. Jedes Konzentrationsgefälle repräsentiert einen Zustand, welcher im Vergleich zur homogenen Verteilung eine gewisse räumliche Ordnung der fraglichen Molekeln beinhaltet und daher die Tendenz aufweisen muss, spontan in den wahrscheinlicheren Zustand grösstmöglicher Regellosigkeit — eben die homogene Verteilung — zurückzukehren. Diese Tendenz bildet das statistische Mass der im Gefälle gespeicherten freien Energie.

Im Fall von Nichtelektrolyten spielt sich unter natürlichen Bedingungen die spontane Rückkehr zur homogenen Verteilung offenbar stets mittels eines Vorganges ab, welcher keinen neuen Ordnungszustand an Stelle des verschwindenden hervorbringt, so dass die ursprünglich im Gefälle gespeicherte freie Energie am Ende in Form (statistisch) gleichmässig verteilter kinetischer und potentieller Energie aller vorhandenen Molekeln, d. h. in Form einer Erhöhung des Wärmeinhaltes vorliegt. Nur mit Hilfe künstlicher Anordnungen, wie etwa dem isotherm und reversibel funktionierenden Expansionszylinder, dessen Kolben für alle Molekelarten bis auf diejenige des expandierenden Nichtelektrolyten durchlässig ist und durch das Eingreifen des Experimentators nach jedem infinitesimalen Expansionsschritt unendlich wenig entlastet wird, so dass der Expansionsdruck den äusseren Gegendruck immer wieder infinitesimal übertrifft, nur mittels einer solchen Idealanord-

nung könnte die Expansion eines Nichtelektrolyten unter Hervorbringung eines neuen und äquivalenten Ordnungszustandes (d. h. der gehobenen Kolbenlast) durchgeführt werden. Da zur Erzielung eines endlichen Kolbenhubes eine unendlich grosse Zahl der infinitesimalen Einzelschritte erforderlich erscheint, von denen bei endlicher Dimensionierung der Apparatur — vor allem der trägen Masse des Kolbens¹⁾ — jeder eine endliche Zeitdauer beansprucht, kann die reversible Expansion nur unendlich langsam fortschreiten.

Wie aus der bisherigen Erörterung des reversiblen Ionentransports im Diffusionsfeld hervorgeht, liegen bei diesem Verhältnisse vor, die der natürlichen Realisation einer Anordnung der geschilderten Art entsprechen. Im Laufe der Betragsabnahme des $\ln[H^-]$ -Gefälles verursacht nämlich jeder infinitesimale Schritt einerseits eine äquivalente Betragsabnahme des Gradienten des Konzentrationslogarithmus jeder vorhandenen Kationenart und andererseits eine äquivalente Betragszunahme des Gradienten des Konzentrationslogarithmus jeder vorhandenen Anionenart. Resultierend entspricht danach einer jeden infinitesimalen Abnahme des Ordnungszustandes der Kationen eine gleich grosse Zunahme des Ordnungszustandes der Anionen (und umgekehrt), so dass die Regellosigkeit der thermischen Bewegung der Gesamtheit der beteiligten Korpuskeln keinen Zuwachs erfährt.

Es ist nun von grösster Bedeutung, dass die Einstellgeschwindigkeit des elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichts in jedem Volumenelement des Diffusionsfeldes praktisch unendlich gross ist gegenüber der Geschwindigkeit der Diffusionsprozesse (vgl. S. 1032 der I. Mitt.). Da der spontanen Einstellung dieses Gleichgewichts nämlich die Rolle des Experimentators zufällt, der im voranstehenden Beispiel die Kolbenbelastung immer wieder in richtig bemessener Weise vermindert und hierfür im Falle eines endlichen Fortschrittes der Expansion eine unendlich lange Zeit benötigt, zeigt es sich, dass die fortgesetzte Wiedereinstellung des elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichts beim reversiblen Ionentransport im Diffusionsfeld nicht den langsamsten Teilprozess darstellt, der die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges begrenzt, sondern dass diese Begrenzung durch die um mehrere Grössenordnungen langsameren Diffusionsprozesse bestimmt wird, d. h. durch die von der Feldquelle ausgehenden Diffusionsströme, welche nach Massgabe ihrer Geschwindigkeit die elektrolytische Gleichgewichtsstörung im Feld zur Ausbreitung bringen. Zwischen den beiden Teilvorgängen besteht allerdings eine bedeutsame Wechselwirkung, auf die wir aber erst im Abschnitt C eingehen können.

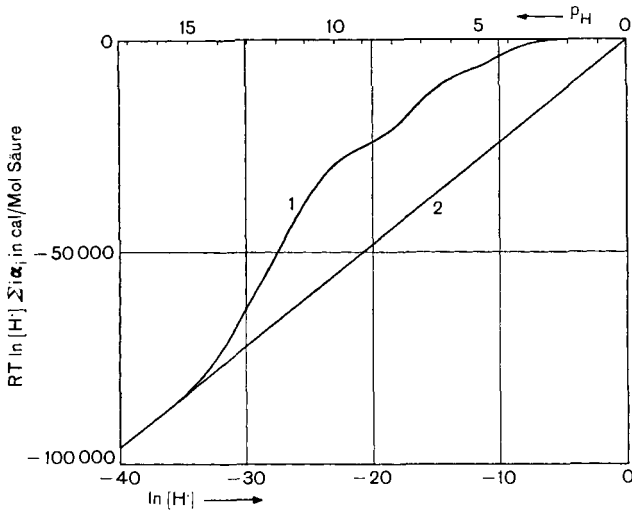
¹⁾ Diesen Hinweis verdanke ich einer Diskussion mit Herrn Prof. Dr. H. v. Halban.

Der reversible Ionentransport im Diffusionsfeld kann in mathematischer Hinsicht sehr einfach behandelt werden, falls man ihn anstatt mit Hilfe der Gl. (27a, 1) — mittels welcher seine vorangehende Analyse durchgeführt worden ist — auf Grund der Gl. (27, 1) unter Anwendung der Potentialfunktion:

$$F_{\text{AH}_n}(\ln [\text{H}^{\cdot}]) = RT \left(\ln [\text{H}^{\cdot}] \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} \right) + f(T, p)$$

beschreibt, die bei gegebener Temperatur und Atmosphärendruck bis auf den konstanten Term $f(T, p)$ durch $\ln [\text{H}^{\cdot}]$ eindeutig definiert erscheint. Eine jede unvollständig dissoziierte Säure (im übertragenen Sinn auch Base) weist einen spezifischen Verlauf dieser Funktion auf.

Im Diagr. 4 stellt die Kurve 1 die Funktion $F(\ln [\text{H}^{\cdot}])$ einer 4-wertigen unvollständig dissoziierten Säure dar (der Säure ox_1 des Diagr. 1b der II. Mitt.). Die Gerade 2 entspräche einer jeden vollständig dissoziierten 4-wertigen Säure und ist zum Vergleich eingetragen. $T = 300^{\circ} \text{K}$.



Diagr. 4.

Durch die Gl. (27, 1) und (28, 1) wird die Potentialfunktion $F(\ln [\text{H}^{\cdot}])$, deren eigenartigen physikalisch-chemischen Sinn wir erörtern, auf den Logarithmus des bekannten Dissoziationsrestes α_0 zurückgeführt, was für die Behandlung statischer Fragen (nicht aber dynamischer Probleme) eine wertvolle Anschauungsstütze bietet. Die Definition von $F(\ln [\text{H}^{\cdot}])$ knüpft jedenfalls am besten unmittelbar an die zugrunde liegende Messung, die Titrationskurve, an (vgl. II. Mitt., S. 1494). Es sei in diesem Zusammenhang bemerkt, dass die Gl. (28, 1) für ein zweiphasiges Membrangleichgewichtssystem in Form der Gl. (7) der I. Mitt. bereits abgeleitet worden ist.

Die Einzelheiten jener Prozesse, welche sich im Diffusionsfeld im Falle komplizierterer Verteilungen von $\frac{\partial}{\partial t} \text{grad} \ln [\text{H}^{\cdot}]$ abspielen (vgl. das Diagr. 3), brauchen hier nicht gesondert diskutiert zu werden, da sie in thermodynamischer Hinsicht im Vergleich zum vorangehend untersuchten, möglichst einfachen Fall nichts prinzipiell Neues ergeben. Auch scheint es uns nicht erforderlich, das durchaus analoge Verhalten der Basen ausführlich zu besprechen.

C.

Die Ausführungen des Abschnitts B galten der Wechselwirkung eines unstationären $[\text{H}^{\cdot}]$ -Gradientenfeldes mit jenen Säuren (und Basen), für welche das Feld quellenfrei ist. Zur Vervollständigung des Bildes soll nunmehr das Verhalten von Säuren zur Besprechung kommen, welche an einer Feldquelle verbraucht oder produziert werden. (Das entsprechende Verhalten von Basen wird nicht mehr speziell erwähnt.)

Unter dem Einfluss zeitlicher Zunahmen oder Abnahmen der Diffusionskraft der H^{\cdot} -Ionen findet ein Transport der Anionen auch dieser Säuren in der im Abschnitt B erörterten reversiblen Art statt, welcher sich dem von der Quelle unterhaltenen Diffusionsstrom der betreffenden Säure überlagert.

Fernerhin führen die im letzteren Abschnitt angestellten Überlegungen (s. namentlich S. 1265) zum wichtigen Analogieschluss, dass ein gleichartiger reversibler Ionentransport auch durch zeitliche Änderungen: $-\frac{\partial}{\partial t} RT \text{grad} \ln [\text{Säure total}]_{\text{AH}_n}$ der Diffusionskraft von $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$ hervorgerufen werden muss, wie sie stets zu erwarten sind, wenn die Säure AH_n an ihrer Quelle mit ungleichmässiger Geschwindigkeit produziert oder verbraucht wird. Dieser Vorgang ist als die erste Ursache des Auftretens von $\ln [\text{H}^{\cdot}]$ -Gradienten im Diffusionsfeld zu betrachten. Dadurch, dass die unvollständig dissoziierten Säuren (und Basen) bei ihrem reversiblen Transport im unstationären $[\text{H}^{\cdot}]$ -Gradientenfeld Wasserstoffionen (bzw. Hydroxylionen) freisetzen oder binden (vgl. S. 1256, 1266), wird $\text{grad} \ln [\text{H}^{\cdot}]$ ebenfalls (und unter Umständen sehr stark) beeinflusst.

Eine ausführliche Behandlung der Diffusionsdynamik unstationärer $[\text{H}^{\cdot}]$ -Gradientenfelder, wie sie für die quantitative Lösung der hier erörterten Probleme unerlässlich ist, kann nicht an diesem Ort erfolgen. Indessen geben bereits die bisherigen Ausführungen, obgleich sie im wesentlichen thermodynamisch sind, die bedeutsamsten Eigenschaften dieser Felder zu erkennen und lassen hierbei eine äusserst interessante Analogie mit dem elektrodynamischen Feld (s. z. B. ¹⁾) zu-

¹⁾ Abraham, M., und Föppl, A., Theorie der Elektrizität, Leipzig 1923.

tage treten. Entsprechend der Feldstärke im stationären elektrischen Feld, lässt sich die treibende Kraft der stationären Diffusion von Säuren und Basen als negativer Gradient des chemischen Potentials der undissoziierten Säure- bzw. Basenmolekeln darstellen. Demgegenüber weist der reversible Ionentransport eine unverkennbare Ähnlichkeit mit den elektromagnetischen Induktionserscheinungen auf, und es liegt nahe, die grundlegende Betrachtung auf S. 1265 dadurch nach der quantitativen Seite zu vervollständigen, dass im einfachsten Fall einer einwertigen vollkommen dissoziierten Säure, für die das Feld quellenfrei ist, die treibende Kraft des reversiblen Transports mit der Änderungsgeschwindigkeit der Diffusionskraft der H^+ -Ionen, $-\frac{\partial}{\partial t} RT \text{ grad } \ln [H^+]$, nach Richtung und Grösse in der Weise verknüpft wird, dass man in Analogie zum *Faraday'schen* Induktionsgesetz, eine Proportionalitätsbeziehung zwischen den beiden Vektoren annimmt. Auf Grund einer einfachen Überlegung folgt daraus, dass die treibende Kraft (pro Mol) im Fall unvollständig dissoziierter Säuren von beliebiger Wertigkeit der negativen Änderungsgeschwindigkeit der auf S. 1270 eingeführten Potentialfunktion $F(\ln [H^+])$ proportional zu setzen ist. Falls andererseits der reversible Transport durch zeitliche Änderungen der Diffusionskraft von $(\text{Säure total})_{AH_n}$ verursacht wird, wie wir das am Anfang dieses Abschnittes ins Auge fassten, muss die auf 1 Mol der H^+ -Ionen wirkende Kraft dem durch $F(\ln [H^+])$ dividierten Vektor $-\frac{\partial}{\partial t} RT \text{ grad } \ln [\text{Säure total}]_{AH_n}$ proportional gesetzt werden.

Entsprechend dieser Übereinstimmung mit dem Grundphänomen der Elektrodynamik scheint das Wesen des reversiblen Ionentransports durch die Bezeichnung „induzierte Diffusion“ gut erfasst zu werden, die wir im folgenden benutzen wollen. Es ist allerdings auf den Unterschied zu verweisen, der zwischen der charakteristischen Orientierung der Feldstärken \mathcal{E} und \mathcal{H} im elektromagnetischen Wirbelfeld und der entsprechenden „longitudinalen“ Orientierung im Diffusionsfeld besteht. — Dem Begriff des Verschiebungsstromes (dessen Anschaulichkeit in der Elektrizitätslehre gering ist, vgl.¹⁾) dürfte bei seiner Übertragung auf die induzierte Diffusion ein hoher Anschauungswert zukommen, welcher denjenigen des bisher benutzten gleichbedeutenden Begriffes einer stetigen Folge von quasi-*Donnan*-Verteilungen weit übertrifft. In der Tat erfährt die Säure AH_n beim Hervorbringen eines $\ln [H^+]$ -Gradienten in dem für sie quellenfreien Feld nichts anderes als eine entgegengesetzte Verschiebung der beiden Komponenten $\mu_{\text{Säure total}, AH_n}$ und $F_{AH_n}(\ln [H^+])$ ihres chemischen Potentials μ_{AH_n} , welches hierbei an keiner Stelle des Feldes eine endliche Veränderung erleidet.

¹⁾ Pohl, R. W., Elektrizitätslehre, Berlin 1941.

Der stationäre Diffusionsstrom einer Säure, die an der Feldquelle verbraucht oder produziert wird, entspricht (gleich beliebigen Diffusionsströmen von Nichtelektrolyten, s. S. 1258) dem stationären elektrischen Leitungsstrom, indem beide Arten von spontanen Vorgängen die unmittelbare und vollständige Verwandlung der betreffenden freien Energieabnahme zu Wärme herbeiführen. Eine zeitliche Änderung des elektrischen Leitungsstromes induziert im Dielektrikum einen Verschiebungsstrom, wodurch eine definierte Menge freier Energie vorübergehend vor der Degradation zu Wärme bewahrt wird. Analogerweise ruft eine zeitliche Änderung des Diffusionsstromes der Säure einen induzierten Diffusionsstrom (Verschiebungsstrom) aller im Feld vorhandenen Elektrolyten — auch der Anionen der betreffenden Säure, d. h. Selbstinduktion — hervor, wobei ein definierter Teil der freien Energieabnahme der Säure vorübergehend im Feld gespeichert wird. Das unstationäre $[H\cdot]$ -Gradientenfeld weist danach weitgehende Ähnlichkeit mit dem in der theoretischen Elektrizitätslehre erörterten Fall eines Körpers auf, welcher zugleich Leiter und Dielektrikum ist. Im Sinne der Ausführungen auf S. 1032 der I. Mitt. sei endlich darauf hingewiesen, dass Diffusionsströme (Leitungsströme) in praktisch beliebigen unstationären $[H\cdot]$ -Gradientenfeldern als quasi-stationär betrachtet werden können.

In thermodynamischer Hinsicht werden die dargelegten Verhältnisse durch die Gl. (27) bis (30) des Nachtrags zur II. Mitt. erfasst, falls man diese für den Fall $v = 0$ aufstellt und mit RT multipliziert. So gibt z. B. die Gleichung:

$$RT \, d \ln [AH_n] = RT \, d \ln [Säure \, total]_{AH_n} + RT \, d \left(\ln [H\cdot] \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, AH_n} \right), \quad (27, 2)$$

oder kürzer:

$$d \mu_{AH_n} = d \mu_{Säure \, total, AH_n} + d F_{AH_n} (\ln [H\cdot]), \quad (27, 3)$$

zu erkennen, dass bei unstationärer Diffusion der Säure AH_n eine gegebene Abnahme $dn \cdot d \mu_{AH_n}$ des chemischen Potentials von dn Mol Säure mit der Abnahme $dn \cdot d \mu_{Säure \, total, AH_n}$ des chemischen Potentials der zugehörigen dn Mol (Säure total) $_{AH_n}$ in der Art verknüpft erscheint, dass die letztere Abnahme grösser oder kleiner als $dn \cdot d \mu_{AH_n}$ wird, je nachdem, ob die gleichzeitige Änderung von $dn \cdot F_{AH_n} (\ln [H\cdot])$ negativ oder positiv ist (es muss beachtet werden, dass $d \ln [H\cdot]$ und daher auch $dn \cdot d F_{AH_n} (\ln [H\cdot])$ durch alle im Feld vorhandenen Elektrolyte beeinflusst wird). Im erstern Fall werden seitens der fraglichen dn Mol der Säure AH_n im $[H\cdot]$ -Gradientenfeld $dn \cdot d F_{AH_n} (\ln [H\cdot])$ cal freier Energie zur Speicherung gebracht. Im letztern Fall dagegen, werden $dn \cdot d F_{AH_n} (\ln [H\cdot])$ cal freier Energie entspeichert und der Degradation zu Diffusionswärme zugeführt.

Die für einen festgehaltenen Zeitpunkt aufgestellte und mit -1 multiplizierte Gradientenform der Gl. (27, 3):

$$-\text{grad } \mu_{\text{AH}_n} = -\text{grad } \mu_{\text{Säure total, AH}_n} - \text{grad } F_{\text{AH}_n}(\ln [\text{H}\cdot])$$

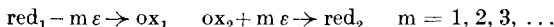
gibt ergänzend zu erkennen, dass bei entgegengesetztem Vorzeichen der zwei rechtsstehenden Terme die Diffusionskraft $-\text{grad } \mu_{\text{AH}_n}$ der Säure AH_n um den Betrag von $\text{grad } F_{\text{AH}_n}(\ln [\text{H}\cdot])$ kleiner ist als die resultierende Diffusionskraft $-\text{grad } \mu_{\text{Säure total, AH}_n}$ der Anionen und undissoziierten Säuremolekeln ($= (\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$), so dass die Säure langsamer diffundiert, als sie unter sonst gleichen Umständen bei Abwesenheit eines Gradienten ihrer Potentialfunktion $F(\ln [\text{H}\cdot])$ diffundieren würde. Bei gleichem Vorzeichen der zwei rechtsstehenden Terme erscheint hingegen die Diffusionskraft der Säure in entsprechender Weise um den Betrag von $\text{grad } F_{\text{AH}_n}(\ln [\text{H}\cdot])$ erhöht. Die Vektorgrösse $\text{grad } F_{\text{AH}_n}(\ln [\text{H}\cdot])$, welcher in diesem Zusammenhang somit die massgebende Rolle zukommt, erscheint laut der Rechenregel:

$$-\text{grad } F_{\text{AH}_n}(\ln [\text{H}\cdot]) = d F_{\text{AH}_n}(\ln [\text{H}\cdot]) / d \ln [\text{H}\cdot] \cdot \text{grad } \ln [\text{H}\cdot]$$

durch den Verlauf der Funktion $F_{\text{AH}_n}(\ln [\text{H}\cdot])$, vgl. z. B. das Diagr. 4, und die jeweilige Grösse und Richtung des Vektors $\text{grad } \ln [\text{H}\cdot]$ bestimmt. Das zweite diffusionsdynamisch wichtige Bestimmungsstück $\partial F_{\text{AH}_n}(\ln [\text{H}\cdot]) / \partial t$ wird in analoger Weise durch $F_{\text{AH}_n}(\ln [\text{H}\cdot])$ und $\partial \ln [\text{H}\cdot] / \partial t$ festgelegt, doch soll darauf nicht weiter eingegangen werden.

Wir wenden nun die Gl. (27) bis (30) in der am Beispiel der Gl. (27, 2) erläuterten Art auf das Diffusionsfeld an, welches der fermentative Umsatz der zwei Redoxsysteme: ox_1/red_1 und ox_2/red_2 unterhält. Diese Anwendung der Gleichungen läuft rechnerisch darauf hinaus, dass man sie (nach Multiplikation mit RT) für jeden der vier Reaktionspartner: red_1 , ox_2 , ox_1 und red_2 aufstellt, und dann je nach dem Reaktionssinn, die Summe der für ox_1 und red_2 erhaltenen Gleichungen von der Summe der Gleichungen für red_1 und ox_2 subtrahiert, bzw. umgekehrt verfährt. Bevor wir uns damit beschäftigen, seien folgende Bemerkungen betreffs der freien Energie der in Frage stehenden Oxydoreduktionssysteme vorangeschickt.

Die Abnahme der freien Energie, $-\Delta G$, welche mit dem spontanen Umsatz von je einem Mol der vier Partner der m -stufigen Oxydoreduktion:



verknüpft ist und bei reversibler Führung des Umsatzes als maximale Nutzarbeit gewonnen werden kann, erscheint durch folgende Beziehung festgelegt (vgl. z. B.¹⁾):

¹⁾ *Michaelis, L.*, Oxydations-Reduktionspotentiale, Berlin 1933.

$$-\Delta G = RT \ln \frac{[\text{AH}'_{n_1-v}]_{\text{red}_1} [\text{AH}'_{n_2-w}]_{\text{ox}_2}}{[\text{AH}^{(v-m)'}]_{\text{ox}_1} [\text{AH}^{(w+m)'}]_{\text{red}_2}} - RT \ln \frac{[\text{AH}'_{n_1-v}]_{\text{red}_1}^{\text{eq}} [\text{AH}'_{n_2-w}]_{\text{ox}_2}^{\text{eq}}}{[\text{AH}^{(v-m)'}]_{\text{ox}_1}^{\text{eq}} [\text{AH}^{(w+m)'}]_{\text{red}_2}^{\text{eq}}}, \quad (31)$$

wobei es frei steht, entweder $(\text{AH}'_{n_1-v})_{\text{red}_1}$ und $(\text{AH}'_{n_2-w})_{\text{ox}_2}$ oder $(\text{AH}^{(v-m)'}_{n_1-v})_{\text{ox}_1}$ und $(\text{AH}^{(w+m)'}_{n_2-w})_{\text{red}_2}$ in Form beliebiger Dissoziationsstufen der Säuren red_1 und ox_2 bzw. ox_1 und red_2 zu wählen, sofern nur die Bedingung: $v > m$ erfüllt ist.

Der zweite Term rechts der Gl. (31) wird bei gegebener Temperatur durch das Verhältnis der (mit eq bezeichneten) Gleichgewichtskonzentrationen festgelegt; er beträgt somit $-RT \ln K$, entsprechend der maximalen Nutzarbeit der Oxydoreduktion bei der absoluten Temperatur T unter der Bedingung, dass alle vier Partner in der Konzentration von 1 Mol/Ltr vorliegen, und der erste Term rechts daher verschwindet ($= -\Delta G^0 =$ Abnahme der freien Energie unter Standardbedingungen; die Wahl von $\ln [\text{H}]^0$ steht dabei noch frei). $-RT \ln K$ gleicht im kalorischen Mass der mit $m \cdot 23060$ cal/Joule multiplizierten Differenz der Volt-Normalpotentiale der zwei m-stufigen Redoxsysteme: ox_2/red_2 und ox_1/red_1 beim gegebenen Wert von $\ln [\text{H}]^0$ und der absoluten Temperatur T.

Wir stellen nun unter Multiplikation mit RT die Gl. (27), (27a) und die mit der Gl. (30) kombinierte Gl. (28) (s. Nachtrag zur II. Mitt.) jeweils für die undissoziierten Säuremolekeln sowie für die folgenden elektroneutralen Einheiten (vgl. S. 1261 u. f.) der vier Reaktionspartner auf:

- a die v-te elektroneutrale Einheit $(\text{AH}'_{n_1-v, \text{red}_1} + v \text{H}')$ der n_1 -wertigen Säure red_1 ,
- b die w-te elektroneutrale Einheit $(\text{AH}'_{n_2-w, \text{ox}_2} + w \text{H}')$ der n_2 -wertigen Säure ox_2 ,
- c die $(v-m)$ -te elektroneutrale Einheit $(\text{AH}^{(v-m)'}_{n_1-v, \text{ox}_1} + (v-m) \text{H}')$ der (n_1-m) -wertigen Säure ox_1 sowie
- d die $(w+m)$ -te elektroneutrale Einheit $(\text{AH}^{(w+m)'}_{n_2-w, \text{red}_2} + (w+m) \text{H}')$ der (n_2+m) -wertigen Säure red_2 ,

und subtrahieren in jedem Fall die Summe der unter c und d stehenden von der Summe der unter a und b stehenden Gleichungen. Mit Rücksicht auf die Gl. (13, 1), S. 1260, ergeben sich dann folgende Beziehungen, deren ausführliche Ableitung sehr einfach ist und der Kürze halber weggelassen wird.

$$dG_1 = RT d \ln \frac{[\text{AH}_{n_1}]_{\text{red}_1} [\text{AH}_{n_2}]_{\text{ox}_2}}{[\text{AH}_{n_1-m}]_{\text{ox}_1} [\text{AH}_{n_2+m}]_{\text{red}_2}} = \sum_1 d\mu_{\text{AH}_n} = \quad (32, 0)$$

$$= RT d \ln \frac{[\text{AH}'_{n_1-v}]_{\text{red}_1} [\text{AH}'_{n_2-w}]_{\text{ox}_2}}{[\text{AH}^{(v-m)'}]_{\text{ox}_1} [\text{AH}^{(w+m)'}]_{\text{red}_2}} = \sum_1 d\mu_{\text{AH}'_{n-v}} = \quad (32, 1)$$

$$= RT d \ln \frac{[\text{Säure total}]_{\text{red}_1} [\text{Säure total}]_{\text{ox}_2}}{[\text{Säure total}]_{\text{ox}_1} [\text{Säure total}]_{\text{red}_2}} + RT d \ln \frac{\alpha_{0, \text{red}_1} \alpha_{0, \text{ox}_2}}{\alpha_{0, \text{ox}_1} \alpha_{0, \text{red}_2}} =$$

$$= \sum_1 d\mu_{\text{Säure total}} + RT \sum_1 d \ln \alpha_0 = \quad (32, 2)$$

$$= RT d \ln \frac{[\text{Säure total}]_{\text{red}} [\text{Säure total}]_{\text{ox}_2}}{[\text{Säure total}]_{\text{ox}_1} [\text{Säure total}]_{\text{red}_2}} +$$

$$\begin{aligned}
 & + RT \left[\left[d \left(\sum_{i=0}^{i=n_1} i \alpha_{i, \text{red}_1} \ln [\text{H}^\cdot] \right) + d \left(\sum_{i=0}^{i=n_2} i \alpha_{i, \text{ox}_2} \ln [\text{H}^\cdot] \right) \right] - \right. \\
 & \left. - \left[d \left(\sum_{i=0}^{i=n_1-m} i \alpha_{i, \text{ox}_1} \ln [\text{H}^\cdot] \right) + d \left(\sum_{i=0}^{i=n_2+m} i \alpha_{i, \text{red}_2} \ln [\text{H}^\cdot] \right) \right] \right] = \\
 & = \sum_1 d \mu_{\text{Säure total}} + \sum_1 d F (\ln [\text{H}^\cdot]) = \tag{32, 3}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & = RT d \ln \frac{[\text{Säure total}]_{\text{red}_1} [\text{Säure total}]_{\text{ox}_2}}{[\text{Säure total}]_{\text{ox}_1} [\text{Säure total}]_{\text{red}_2}} + \\
 & + RT \left[\left(\sum_{i=0}^{i=n_1} i \alpha_{i, \text{red}_1} + \sum_{i=0}^{i=n_2} i \alpha_{i, \text{ox}_2} \right) - \left(\sum_{i=0}^{i=n_1-m} i \alpha_{i, \text{ox}_1} + \sum_{i=0}^{i=n_2+m} i \alpha_{i, \text{red}_2} \right) \right] d \ln [\text{H}^\cdot] + \\
 & + RT \ln [\text{H}^\cdot] d \left[\left(\sum_{i=0}^{i=n_1} i \alpha_{i, \text{red}_1} + \sum_{i=0}^{i=n_2} i \alpha_{i, \text{ox}_2} \right) - \left(\sum_{i=0}^{i=n_1-m} i \alpha_{i, \text{ox}_1} + \sum_{i=0}^{i=n_2+m} i \alpha_{i, \text{red}_2} \right) \right] = \\
 & = \sum_1 d \mu_{\text{Säure total}} + RT (\tilde{\text{A}}^F - \tilde{\text{A}}^F) d \ln [\text{H}^\cdot] + \ln [\text{H}^\cdot] d (\tilde{\text{A}}^F - \tilde{\text{A}}^F) = \\
 & = \sum_1 d \mu_{\text{Säure total}} + RT d [(\tilde{\text{A}}^F - \tilde{\text{A}}^F) \ln [\text{H}^\cdot]] = \\
 & = \sum_1 d \mu_{\text{Säure total}} - RT d (B_H \ln [\text{H}^\cdot]) \tag{32, 4}
 \end{aligned}$$

Zur Vereinfachung ihres Gebrauchs sind die fünf Gleichungen (32) auch in einer handlichen, ohne weiteres verständlichen Abkürzung formuliert worden. Wir weisen darauf hin, dass diese Gleichungen dem Spontanablauf der Fermentreaktion im Sinne: $\text{red}_1 + \text{ox}_2 \rightarrow \text{ox}_1 + \text{red}_2$ entsprechen, was durch den Index 1 angezeigt werden soll. Ein negativer Wert von dG_1 bedeutet danach den spontanen Ablauf der Reaktion im genannten Sinne. Dem Spontanablauf im entgegengesetzten Sinn (Index 2) entspricht ein analoger Satz von Gleichungen, die gemäss:

$$dG_2 = -dG_1$$

aus den Gleichungen (32) hervorgehen.

$dn \cdot dG_1$ stellt die unendlich kleine freie Energieänderung dar, welche im Zeitelement dt innerhalb zweier infinitesimal benachbarter Volumelemente 1 und 2 des vom Fermentprozess unterhaltenen Diffusionsfeldes stattfindet, falls je dn Mol red_1 und ox_2 aus dem Volumelement 1, $r = r_1$, in das Volumelement 2, $r = r_1 - dr$, sowie je dn Mol ox_1 und red_2 aus dem Volumelement 2 in das Volumelement 1 gelangen.

Die zwei einfachsten Gleichungen: (32, 0) und (32, 1) (man vergleiche die letztere mit der Gl. (31)) legen $dn \cdot dG_1$ einerseits durch die Summe der chemischen Potentialänderungen der undissoziierten Säuremolekeln und andererseits durch diejenige der passend gewählten Anionenwertigkeitsstufen der vier Reaktionspartner fest, und bringen dadurch die Äquivalenz der Dehydrierungstheorie mit der Elektronentheorie der Redoxerscheinungen in unmittelbarer Art zum Ausdruck. Für die thermodynamische Behandlung des Diffusionsfeldes sind die beiden Gleichungen ohne besonderen Wert, und es kommen zu diesem Zweck lediglich die Gl. (32, 2), (32, 3) und (32, 4) in Frage, darunter hauptsächlich die letzte.

Der physikalisch-chemische Sinn des totalen Differentials der Funktion:

$$RT(B_H \ln [H\cdot]) = f(\ln [H\cdot]),$$

das in der Gl. (32, 4) figuriert, ist am besten aus dem Vergleich mit der Gl. (32, 3) zu erkennen, aus welchem sogleich hervorgeht, dass:

$$- RT d(B_H \ln [H\cdot]) = \sum_1 d F(\ln [H\cdot]).$$

Eine der vier in diese Beziehung eingehenden Potentialfunktionen $F(\ln [H\cdot])$, nämlich $F_{ox_1}(\ln [H\cdot])$, ist im Diagr. 4 beispielemässig dargestellt worden. Die Gesamtfunktion $B_H \ln [H\cdot]$ ist im Diagr. 1b wiedergegeben.

Die auf S. 1273 angestellte Betrachtung über die unstationäre Diffusion einer Säure liess die Frage nach der Ursache dieser Diffusion noch offen. Erst durch die Gl. (32, 4) wird der Zusammenhang mit dem chemischen Prozess erfasst, welcher — an der Fermentmolekel spontan von statten gehend — die Diffusion der vier Säuren: red_1 , ox_2 , ox_1 und red_2 unterhält. Die Gleichung lässt in diesem Sinne erkennen, dass eine gegebene Abnahme $dn \cdot dG_1$ der freien Energie von (in erwähnter Weise zusammengehörenden) je dn Mol der vier Reaktionspartner mit der Summe $\sum_1 d\mu_{Säure\ total}$ der Änderungen des chemischen Potentials der zugehörigen Säureanionen und -Molekeln in der Weise verknüpft ist, dass diese eine grössere oder kleinere Abnahme als $dn \cdot dG_1$ darstellt, je nachdem ob die beigeordnete Änderung $dn \cdot RT d(B_H \ln [H\cdot])$ negativ oder positiv ist. Im erstern Fall werden seitens des Oxydoreduktionssystems $dn \cdot d(B_H \ln [H\cdot])$ cal freier Energie im Feld reversibel zur Speicherung gebracht, im letztern Fall dagegen wird der durch diesen Term gegebene Betrag an freier Energie gespeichert und in Diffusionswärme verwandelt.

Die Gradientenform der Gl. (32, 4) lautet nach Multiplikation mit -1 :

$$-\text{grad } G_1 = -\text{grad} \sum_1 \mu_{Säure\ total} + RT \text{grad}(B_H \ln [H\cdot]) \quad (32a, 4)$$

Diese Beziehung zeigt, dass bei gleichen Vorzeichen von $\text{grad} \sum_1 \mu_{Säure\ total}$ und $\text{grad}(B_H \ln [H\cdot])$ die resultierende Diffusionskraft $-\text{dn} \cdot \text{grad } G_1$ des Oxydoreduktionssystems (bezogen auf je dn Mol der vier Partner) um den Betrag von $dn \cdot RT \text{grad}(B_H \ln [H\cdot])$ kleiner ist als die resultierende Diffusionskraft $-\text{dn} \cdot \text{grad} \sum_1 \mu_{Säure\ total}$ der zugehörigen Säureanionen und -Molekeln. Das $[H\cdot]$ -Gradientenfeld wirkt also in diesem Fall der Diffusion der Reaktionspartner entgegen, und sofern die beiden rechtsstehenden Terme der Gleichung betragsmässig gleich werden, kommt die Diffusion überhaupt zum Stillstand.

Bei entgegengesetztem Vorzeichen von $\text{grad} \sum_1 \mu_{\text{Säure total}}$ und $\text{grad} (B_H \ln [H\cdot])$ wird hingegen die Diffusion der Reaktionspartner durch das $[H\cdot]$ -Gradientenfeld gefördert.

Indem man die längs der infinitesimalen Strecke dr des Diffusionsfeldes erfolgende freie Energieänderung (von je dn Mol eines jeden Partners) des Oxydoreduktionssystems durch das Produkt $-dn \cdot \text{grad} G_1 \cdot dr$ darstellt, können die energetischen und die kinetischen Verhältnisse gemeinsam erfasst werden, wobei sich zugleich das diffusionsdynamische Problem abzuzeichnen beginnt. Der Durchgang der Reaktionspartner durch diese Strecke (welche hierbei von red_1 sowie ox_2 in dem einen und von ox_1 sowie red_2 im entgegengesetzten Sinn passiert wird) beanspruche die Zeit dt , und es ist somit die zeitliche Veränderlichkeit von $\text{grad} G_1$ zu berücksichtigen. Ausgehend vom Zeitpunkt t_0 setzen wir (vgl. auch S. 1258):

$dn \cdot dG_1 = -dn \cdot \text{grad} G_1(t) \cdot dr = -dn [\text{grad} G_1(t_0) + \frac{1}{2}(\partial \text{grad} G_1(t)/\partial t)_{t_0} \cdot dt] dr$,
unter Berücksichtigung lediglich der ersten zwei Glieder der Reihenentwicklung von $\text{grad} G_1(t)$. Entsprechenderweise gilt für die zwei Komponenten von $dn \cdot dG_1$:

$$\begin{aligned} dn \cdot d \sum_1 \mu_{\text{Säure total}} &= -dn \cdot \text{grad} \sum_1 \mu_{\text{Säure total}}(t) \cdot dr = \\ &= -dn \left[\text{grad} \sum_1 \mu_{\text{Säure total}}(t_0) + \frac{1}{2}(\partial \text{grad} \sum_1 \mu_{\text{Säure total}}(t)/\partial t)_{t_0} \cdot dt \right] dr, \\ -dn \cdot RT d(B_H \ln [H\cdot]) &= dn \cdot RT \text{grad} (B_H \ln [H\cdot]) \cdot dr = \\ &= dn \left[RT \text{grad} (B_H \ln [H\cdot])_{t_0} + \frac{1}{2} RT (\partial \text{grad} (B_H \ln [H\cdot])/\partial t)_{t_0} \cdot dt \right] dr \end{aligned}$$

Der Vergleich dieser Ansätze mit den Beziehungen (32, 4) und (32a, 4), auf welchen hier nicht eingegangen werden kann, führt zu der auch auf Grund allgemeiner Erwägungen plausiblen Feststellung, dass die Diffusion der vier Reaktionspartner und mit ihr (da sie den langsamsten Teilvorgang bildet, vgl. II. Mitt. S. 1491) der Umsatz am Ferment verlangsamt wird, falls freie Energie des Oxydoreduktionssystems im $[H\cdot]$ -Gradientenfeld zur Speicherung gelangt, während die beiden Vorgänge im Falle der Entspeicherung von freier Energie aus dem $[H\cdot]$ -Gradientenfeld beschleunigt werden. Insbesondere erscheint die vollständige Verwandlung einer freien Energieabnahme des Oxydoreduktionssystems in freie Energie des $[H\cdot]$ -Gradientenfeldes notwendigerweise mit einem unendlich langsamem Reaktionsablauf verbunden, worauf wir bereits auf S. 1263 hingewiesen haben.

Die Vektorgrösse $RT \text{grad} (B_H \ln [H\cdot])$, welche gemäss Gl. (32a, 4) die Diffusionskraft der vier Reaktionspartner entscheidend beeinflusst, hängt laut der Rechenregel:

$$\text{grad} (B_H \ln [H\cdot]) = d B_H \ln [H\cdot] / d \ln [H\cdot] \cdot \text{grad} \ln [H\cdot]$$

nach dem Sinn und der Grösse mit dem Verlauf der Funktion $B_H \ln [H\cdot] = f(\ln [H\cdot])$ sowie mit $\text{grad} \ln [H\cdot]$ zusammen. In der unmittelbaren Umgebung der Fermentmolekel erscheint der Sinn des Vektors $\text{grad} \ln [H\cdot]$ in der Weise vorausbestimmbar, dass er bei positivem B_H (die betreffenden Volumelemente des Feldes wirken dann als $H\cdot$ -Quellen, vgl. Diagr. 1a) negativ ist, und bei negativem B_H (die fraglichen Volumelemente stellen $H\cdot$ -Senken oder negative Quellen dar) positiv ist. Der Verlauf der Funktion $d B_H \ln [H\cdot] / d \ln [H\cdot]$, wie wir ihn im Diagr. 1c zur Darstellung bringen, lässt somit unter dieser besonders einfachen Bedingung erkennen, in welchem Sinne die resultierende Diffusionskraft der Reaktionspartner durch das durch deren fermentativen Umsatz hervorgerufene $[H\cdot]$ -Gradientenfeld beeinflusst wird. Die $\ln [H\cdot]$ -Bereiche: I, III sowie VI in den Diagr. 1b und 1c entsprechen unter diesen Umständen demnach einer Verminderung der Diffusionskraft der Reaktionspartner, und die Bereiche: II, IV sowie V einer Erhöhung derselben, wobei zu beachten ist, dass $\text{grad} \ln [H\cdot]$ bei $\ln [H\cdot]^*$ mit B_H sein Vorzeichen wechselt.

Die Grösse des Einflusses, den das $[H\cdot]$ -Gradientenfeld auf die Diffusionskraft der Reaktionspartner ausübt, wird wesentlich durch den Betrag von $\text{grad} \ln [H\cdot]$ beeinflusst und kann daher nicht anders als durch Lösung des diffusionsdynamischen Problems ermittelt werden. Wie ein Blick auf das Diagr. 3 bereits erkennen lässt, stehen dieser Lösung noch sehr grosse Schwierigkeiten entgegen. (Die Verwendung von B_H an Stelle der anfänglich noch unverständlichen Funktion $B_H \ln [H\cdot]$ erfolgte in diesem Diagramm, wie bemerkt, aus Anschaulichkeitsgründen).

Ungeachtet unserer vorläufigen Unkenntnis der quantitativen Seite verdient es grosses Interesse, dass die Fermentreaktion, falls sie z. B. bei einem $\ln [H\cdot]$ -Wert beginnt, der am linken Ende des Bereiches I liegt (der Absolutwert von $\ln [H\cdot]$ braucht nicht beachtet zu werden), zunächst in steigendem Mass gehemmt wird, so dass der Minimumwert von $d(B_H \ln [H\cdot]) / d \ln [H\cdot]$ nur dann erreicht werden kann, wenn die freie Energie des Oxydoreduktionssystems unter den vorhandenen Bedingungen ausreicht, um die zunehmende Hemmung zu überwinden. Sobald aber dieses Minimum erreicht ist, läuft die Fermentreaktion immer rascher, und die Wasserstoffionenkonzentration wächst an bis zum Maximum des Bereiches II. Der ganze Vorgang stellt sich (in einer oft gebrauchten anschaulichen Art bezeichnet) als die Überwindung eines Potentialberges dar.

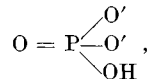
D.

Dem allgemeinen Prinzip, welches durch die zwei vorangehenden Abschnitte zum Ausdruck gebracht und thermodynamisch formuliert wird, eröffnet sich in allen Teilen der Biochemie und Biophysik ein nahezu unerschöpfliches Anwendungsgebiet. Dieses wird im vorliegenden

den Abschnitt in möglichster Kürze umrissen, im Sinne einer programmässigen Festlegung späterer Arbeiten, die nach und nach folgen werden. Die vielfältigen medizinischen Anwendungen werden hierbei nicht berührt.

1. Das seit langem bekannte Phänomen der aktiven, d. h. gegen das Konzentrationsgefälle erfolgenden Resorption stimmt im wesentlichen mit der „induzierten Diffusion“ durch eine Zellmembran überein und bedarf an dieser Stelle keiner ins Einzelne gehenden Deutung. Durch Oxydoreduktionen, die in den Wandzellen der einzelnen, funktionell differenten Sektoren der Nierentubuli (vgl. ¹⁾) vor sich gehen, werden p_H -Gefälle zwischen dem Glomerulusharn und dem Kapillarblut unterhalten, die den aktiven Ionentransport aus dem Harn in das Blut zur Folge haben. Je nach der Richtung des p_H -Gefälles, das in einem Tubulusabschnitt vorliegt, werden entweder Anionen oder Kationen transportiert. Der Wassertransport erscheint möglich auf Grund des gleichzeitigen fermentativen Umsatzes von Säuren und Basen, doch fragt es sich, ob ein solcher Mechanismus quantitativ zulänglich ist, um die enormen Wassermengen zu befördern, die in den Tubuli rückresorbiert werden. Es bleibt zu erklären, auf welche Weise Nichtelektrolyte, etwa Glucose, der aktiven Resorption zugänglich gemacht werden, wie sie z. B. in den Nierentubuli von statten geht. Diese Frage rückt eine äusserst wichtige Konsequenz der voranstehenden Ergebnisse in den Vordergrund, auf die wir nun kurz eingehen.

2. Im Laufe eines induzierten Diffusionsstromes (anders bezeichnet: eines Verschiebungsstromes der Anionen und Kationen, oder auch: einer stetigen Folge von quasi-*Donnan*-Verteilungen) erfahren Säureanionen an jenen Stellen des $[H^+]$ -Gradientenfeldes eine Erhöhung ihres Konzentrationslogarithmus, an welchen $\ln [H^+]$ sowie die Konzentrationslogarithmen der übrigen Kationen sinken. Das Entstehen eines stark positiven Gradienten von $\ln [H^+]$ in der Umgebung einer Fermentmolekel, welche eine Oxydoreduktion katalysiert, bewirkt in diesem Feldbereich einen äquivalenten Anstieg des chemischen Potentials beispielsweise der zweiwertigen Anionen



die hierbei in der geschilderten Art reversibel an die Fermentmolekel herantransportiert werden. So entspricht im gewohnten Konzentrationsmass einer p_H -Zunahme in der Richtung zum Ferment hin von beispielsweise 2 Einheiten pro 10 $m\mu$ Entfernung — intracelluläre p_H -Gradienten von dieser Grösse können gemäss den Experimentalergebnissen von *Spek* ²⁾ als physiologisch angesehen

¹⁾ *Richards, A. N.*, Proc. Roy. Soc. (London) [B] **126**, 398 (1938).

²⁾ *Spek, J.*, Ergebnisse der Enzymforschung, Leipzig 1937.

werden — eine Zunahme von $\log [\text{HPO}_4'']$ in der gleichen Richtung im Betrag von 4 Einheiten pro $10 \text{ m}\mu$, was zur Bedeutung hat, dass bei $0,0005$ -molarer Konzentration des Sekundärphosphations in der Entfernung $10 \text{ m}\mu$ von der Fermentoberfläche, $[\text{HPO}_4'']$ in der nächsten Nähe dieser Oberfläche rund zehntausendmal grösser ist, also etwa 5 Mol/Ltr beträgt. Bei höheren Durchschnittskonzentrationen des zweiwertigen Phosphations, wie sie in den Wandzellen der Nierentubuli, in Darmepithelzellen und vielen anderen Gewebszellen wahrscheinlich sind, können in der Umgebung von Fermentmolekeln, die wirksam als H^+ -Senken funktionieren, auf diese Art äusserst hohe HPO_4'' -Konzentrationen entstehen, was die Voraussetzung für das Eintreten einer grösseren Zahl biologisch sehr wichtiger Phosphorylierungen zu bilden scheint, die unter beträchtlicher Zunahme der freien Energie (nach *Coryell's*¹⁾ zweckmässiger Bezeichnungweise: *endergon*) erfolgen und daher eine zu hohe Phosphatkonzentration erfordern, um *in vitro* durchführbar zu sein. Wir denken hierbei an die gegenwärtig viel erörterten Fälle der Koppelung von Oxydoreduktionen mit Phosphorylierungsvorgängen, im übertragenen Sinn aber auch mit Acetylierungen, Sulfurierungen u. ä. m.²⁾ Das Prinzip dieser Koppelungen erscheint, auf Grund der vorliegenden Untersuchung verständlich. Auch wichtige experimentelle Einzelergebnisse finden hierbei ihre Deutung, wie die Feststellung von *Warburg* und *Christian*³⁾, wonach das sehr stark negative Normalpotential des Redoxsystems: Glycerinsäure/Glycerinaldehyd ($\sim -0,460$ Volt) in Anschluss an die Umwandlung in das zweifach phosphorylierte System: 1,3-Diphosphoglycerinsäure/1,3-Diphosphoglycerinaldehyd auf rund $-0,280$ Volt erhöht wird und damit dem Wert des Normal-Redoxpotentials des Cofermentsystems: „Pyridin“/„Dihydropyridin“ sehr nahe kommt, welches den natürlichen Reaktionspartner des erstern Systems bildet (vgl. das ausgezeichnete Referat von *Kalckar*⁴⁾). Auf diese Frage wird in der folgenden, IV. Mitteilung eingegangen, wobei es sich zeigt, dass biologische Oxydoreduktionssysteme wahrscheinlich ganz allgemein aus zwei Redoxsystemen mit sehr geringem Unterschied der Normalpotentiale bestehen. Diese Bedingung wird in Fällen wie dem eben erwähnten dadurch erfüllt, dass ein primär vorhandener grösserer Unterschied der Redoxpotentiale über das $[\text{H}^+]$ -Gradientenfeld einem der in die Reaktion eingehenden Partner als innere (Phosphorylierungs-)Energie reversibel zugeführt wird und

¹⁾ *Coryell, C. D.*, Science **92**, 380 (1940).

²⁾ Wir verweisen auf die in Zusammenarbeit mit *H. Fischer* gewonnenen Experimentalergebnisse über den respirationslähmenden Einfluss des Chinins, die mit dem hier erörterten Problem eng zusammenhängen. Diese, bereits in der I. Mitt. angekündete Untersuchung erscheint im Novemberheft von *Naunyn-Schmiedeberg's Archiv*.

³⁾ *Warburg, O.* und *Christian, W.*, Bioch. Z. **303**, 40 (1939).

⁴⁾ *Kalckar, H. M.*, Chem. Rev. **28**, 71 (1941).

bei diesem Partner auch nach erfolgter Oxydoreduktion verbleibt. Es ist von Interesse festzustellen, dass *Barron*¹⁾ und *Jung*²⁾ bereits vor 2—3 Jahren einen nur geringen Unterschied der Normalpotentiale jener Redoxsysteme in Betracht gezogen haben, welche wichtige biologische Oxydoreduktionssysteme bilden.

3. Als endergoner Prozess erfolgt die Eiweissynthese nicht spontan (das Gleichgewicht, wie es etwa bei der tryptischen Spaltung erreicht wird, liegt weitgehend auf Seiten der Aminosäuren), sondern der Herantransport der Aminosäuren zur Stelle ihrer Vereinigung zum Polypeptid sowie die für diese Vereinigung erforderliche Erhöhung des chemischen Potentials der Aminosäuren finden auf Kosten der freien Energie gleichzeitiger Oxydoreduktionen statt, und zwar mittels eines reversiblen Prozesses, der dem am Beispiel der „erzwungenen Phosphorylierung“ erörterten gleicht (neu ist jedoch die zu erwartende Ausrichtung der Zwitter-Aminosäureionen im $[H^+]$ -Gradientenfeld, welche man als einen wesentlichen Umstand der Polypeptidsynthese anzusehen hat). Nach dem Zusammenschluss des Polypeptids mögen etwa Brückenbindungen (H-Bindungen, Schwefelätherbindungen u. ä. m.) sekundär in Erscheinung treten, welche den nachträglichen Zerfall der Eiweissmolekel, nachdem sie aus dem Diffusionsfeld ihrer Synthese herausgelangt ist, verhindern. Auf Grund der hier angedeuteten Betrachtungsweise können einige Merkmale der Proteinsynthese vorausgesehen werden, die von bedeutendem theoretischem Interesse erscheinen und deren praktische Konsequenzen von den Anfängen des biologischen Geschehens (der Genteilung) bis zu dessen höchsten Manifestationen (den zentralnervösen Funktionen des Menschen) reichen. Wir zählen diese Merkmale der Proteinsynthese kurz auf.

a) Das Produkt der Eiweissynthese, die Makro-Proteinmolekel, enthält eine grosse Zahl mehr oder minder frei beweglicher (drehbarer) Anionen- und Kationengruppen, welche mit dem $[H^+]$ -Gradientenfeld, das die Synthese unterhält, notwendigerweise in Wechselwirkung stehen. Man denke hierbei einerseits an die Wechselwirkung eines $[H^+]$ -Gradientenfeldes mit frei gelösten Anionen und Kationen, wie sie in der vorliegenden Untersuchung beschrieben wurde, und andererseits denke man daran, dass Makromolekeln mit einer gewissen freien Drehbarkeit ihrer Glieder manche Konfigurationen mit grösserer und manche andere Konfigurationen mit geringerer Wahrscheinlichkeit annehmen — in der Art, wie dies am Beispiel der intramolekularen Statistik der Kautschukmolekel zuerst festgestellt wurde. Im Gegensatz zum Kautschuk, der als ausgesprochener Nichtelektrolyt keine ionisierbaren Gruppen enthält, muss die Proteinmolekel

¹⁾ *Barron, E. S. G.*, *Physiol. Rev.* **19**, 224 (1939).

²⁾ *Jung, A.*, *Z. Vitaminforschung* **1**, 1 (1940).

auf Grund ihrer (frei beweglichen) Anionen- und Kationengruppen in einem unstationären $[H^+]$ -Gradientenfeld Einflüsse erfahren, die diese Gruppen in quasi-*Donnan*-Verteilungen anzuordnen suchen, während die Proteinmolekel kraft ihrer spontanen Tendenz zur Rückkehr in die wahrscheinlichste Konfiguration (besser: in eine Mehrzahl solcher) das $[H^+]$ -Gradientenfeld entsprechend abzuändern sucht. Diese Art von Wechselwirkung scheint für die Synthese „spezifischer“ Proteine von entscheidender Bedeutung zu sein, und wir bemerken, dass ihr Einbezug eine sehr plausible modellmässige Unterbauung des von *Pauling*¹⁾ ins Auge gefassten Mechanismus der Antikörpersynthese erlaubt, wobei die ausschlaggebende Frage nach der Art des Einflusses, den die Antigenmolekel auf die in ihrer Wirkungssphäre entstehende Antikörpermolekel ausübt, qualitativ geklärt wird. — Es sei fernerhin darauf hingewiesen, dass die Wechselwirkung des $[H^+]$ -Gradientenfeldes mit den beweglichen Gliedern der Proteinmolekeln nicht allein bei der Eiweissynthese, sondern in jedem Diffusionsfeld, das Protein enthält, von Bedeutung ist. Namentlich wird jede Ionenreaktion davon betroffen, die sich katalytisch an einer Fermentmolekel abspielt — also auch alle vorher betrachteten Oxydoreduktionen. Die Spezifität der Fermentwirkung erscheint hiernach auf eine solche der Wechselwirkung der Fermentmolekel mit dem durch ihre Funktion hervorgerufenen $[H^+]$ -Gradientenfeld zurückführbar, in dem Sinne, dass die für den Reaktionsfortgang erforderliche geordnete Diffusion der Reaktionspartner durch diese Wechselwirkung erleichtert wird.

b) Mengenmässig betrachtet, beträgt der Eiweissumsatz der lebenden Zelle weniger als $\frac{1}{1000}$ des oxydativen Umsatzes²⁾. Es stellt sich daher die Frage, ob im Diffusionsfeld der Proteinsynthese infolge der relativ geringen Zahl der beteiligten Ionen und Molekeln nicht erhebliche Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz zu erwarten sind (wie wir sie in der I. Mitteilung, S. 1032, bereits berücksichtigten), und wie sie seitens der intramolekularen Statistik der jeweiligen Proteinmolekel ja auf alle Fälle erwartet werden müssen. Derartige Abweichungen bewirken eine gewisse undefiniertheit des Systemzustandes, indem z. B. ein Potentialberg, in der Art des anhand des Diagr. 1c auf S. 1279 diskutierten, auch auf Grund statistischer Schwankungen überwunden werden kann, falls diese hinreichend gross werden. Das System gelangt dabei in ein neues Potentialtal, was eine wesentliche Änderung seiner Eigenschaften mit sich bringt (man denke in diesem Zusammenhang an die spontanen Genmutationen), und unter Umständen wird ein neuer p_H -Wert erreicht, der die H^+ - bzw. OH^- -Inaktivierung des Proteins zur Folge hat (letale Mutation). Es scheint hier der Zugang zu einer diffusionsdynamischen Begrün-

¹⁾ *Pauling, L.*, Am. Soc. **62**, 2643 (1940).

²⁾ *Rashevsky, N.* Mathematical Biophysics, Chicago 1938.

dung der Treffertheorie¹⁾ vorzuliegen. Auch *Jordan's*¹⁾ Lawinenprozesse sowie die Energiefortpflanzung bei den genetischen Effekten kurzwelliger Strahlung erscheinen auf dieser Basis interpretierbar.

c) Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die Gegenwart einer mehr oder minder „fertiggestellten“ Proteinmolekel im Diffusionsfeld ihrer Synthese einen Einfluss dadurch ausüben muss, dass die Dielektrizitätskonstante des Eiweisses von jener der umgebenden Lösung abweicht. Wir berühren damit einen Punkt, der uns zur Gl. (12) der I. Mitt. zurückführt. Drückt man in gleicher Art, wie wir zu Beginn der II. Mitt. mit der Gl. (4) vorgingen, die Gl. (12) in differentieller Form aus, und bildet daraus die mit RT multiplizierte Gradientengleichung, dann besitzen die beiden Terme, welche die Dissoziationskonstanten betreffen, gleichfalls die Dimension von Diffusionskräften. Es ist daraus zu ersehen, dass lokale Unterschiede der Dielektrizitätskonstanten im Diffusionsfeld Kräfte hervorrufen, welche sich den Diffusionskräften überlagern. Hier scheint sich, nebenbei bemerkt, eine Möglichkeit zur Deutung des Einflusses lipoidlöslicher Vitamine und Hormone auf die Zelle und ihren Stoffwechsel zu ergeben. Im Fall der Makro-Eiweissmolekel liegen die erwähnten Zusammenhänge unter Bedingungen vor, die sie auf Grund eines bekannten Satzes der Elektrizitätslehre²⁾ leicht zu überblicken gestatten. Nach diesem Satz erfahren in einem inhomogenen elektrischen Feld Körper von abweichender Dielektrizitätskonstante eine Kraft, welche sie an die Stelle grösster Feldstärke hinzubewegen sucht. Da jedes $[H^+]$ -Gradientenfeld mit einem elektrischen Feld verknüpft ist (Diffusionspotentialfeld; auf dieses wurde in der vorliegenden Arbeit nicht eingegangen), erfährt die Proteinmolekel somit eine Kraft, die sie an die Stelle des grössten Betrags von $\text{grad } \ln [H^+]$, hinzubewegen sucht. Diese Vorstellung führt bei ihrer Anwendung auf eine Gruppe benachbarter oxydoreduktiver Fermentsysteme, mit jeweils einer Fermentmolekel im Zentrum eines mehr oder minder sphärisch symmetrischen Feldbereiches, zu relativ übersichtlichen Konsequenzen, so etwa zu der von *Quastel*³⁾ als wahrscheinlich erwiesenen Lokalisierung mancher respiratorischen Fermente in der Zellmembran sowie zu einem Modellbild der „dynamischen Mosaikstruktur“ einer solchen Membran. Im Fall der Eiweissynthese müssen die Wechselwirkungen dieser Art als viel komplizierter angesehen werden, wobei zu vermuten ist, dass sie mit den periodischen Bewegungsvorgängen zusammenhängen, die sich in der Zelle während der Kernteilung abspielen.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich.

¹⁾ *Jordan, P.*, *Radiologica* **2**, 16, 166 (1938); **3**, 157 (1938); *Arch. Virusf.*, **1**, 171 (1939).

²⁾ *Abraham, M.* und *Föppl, A.*, *Theorie der Elektrizität*, Leipzig, 1923.

³⁾ *Quastel, I. H.*, *Biochem. J.* **20**, 166 (1926).