

## 166. Über Ionenkonzentrationsgradienten und ihre biochemische Bedeutung

II. Mitteilung  
von F. Almasy.  
(24. X. 41.)

### A.

Die Gl. (4) der I. Mitteilung<sup>1)</sup> stellt nicht allein eine Konzentrationsbeziehung zwischen zwei verschiedenen Volumelementen des Diffusionsfeldes zum gleichen Zeitpunkt dar, von welchem Standpunkt sie in der I. Mitt. hauptsächlich diskutiert worden ist, sondern betrifft, den allgemeinen Voraussetzungen ihrer Ableitung gemäss darüber hinausgehend, die Konzentrationsverhältnisse in beliebigen Volumelementen des Feldes zu beliebigen Zeiten, also auch diejenigen, welche in ein und demselben Volumelement zu verschiedenen Zeitpunkten vorliegen. Sofern es sich dabei um Zustände handelt, die lediglich in infinitesimalem Mass verschieden sind, erhält man durch Logarithmierung der Gl. (4):

$$\begin{aligned} d \ln [H^+] &= - d \ln [OH'] = \frac{1}{i} d \ln [AH_n] - \frac{1}{i} d \ln [AH_{n-i}'] = \\ &= \frac{1}{k} d \ln [B(OH)_{p-k}^k] - \frac{1}{k} d \ln [B(OH)_p] \end{aligned} \quad (13)$$

Gl. (13) erweist sich als nützliche Grundlage für die Behandlung wässriger Diffusionsfelder von Elektrolyten. Bei Gegenwart nicht-wässriger Phasen tritt an ihre Stelle eine allgemeinere, aus Gl. (12) der I. Mitt. hervorgehende Beziehung.

Für die Konzentrationsverhältnisse im gleichen Volumelement eines Feldes zu zwei unendlich wenig verschiedenen Zeitpunkten<sup>2)</sup> folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln [H^+]}{\partial t} &= - \frac{\partial \ln [OH']}{\partial t} = \frac{1}{i} \frac{\partial \ln [AH_n]}{\partial t} - \frac{1}{i} \frac{\partial \ln [AH_{n-i}']}{\partial t} = \\ &= \frac{1}{k} \frac{\partial \ln [B(OH)_{p-k}^k]}{\partial t} - \frac{1}{k} \frac{\partial \ln [B(OH)_p]}{\partial t} \end{aligned} \quad (14)$$

Andererseits ergibt sich unter der Voraussetzung eines sphärisch symmetrischen Feldes für die Konzentrationsbeziehungen zu einem gegebenen Zeitpunkt zwischen zwei Volumelementen des Feldes, die in unendlich kleinem Abstand<sup>2)</sup> auf einer vom Feldzentrum ausgehenden Geraden liegen:

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

<sup>2)</sup> Vgl. die Einschränkungen auf S. 1032 der I. Mitt.

$$\begin{aligned} \text{grad ln [H}^+ \text{]} &= -\text{grad ln [OH}^- \text{]} = \frac{1}{i} \text{grad ln [AH}_n \text{]} - \frac{1}{i} \text{grad ln [AH}_{n-i}^{\prime} \text{]} = \\ &= \frac{1}{k} \text{grad ln [B(OH)}_{p-k}^{\prime} \text{]} - \frac{1}{k} \text{grad ln [B(OH)}_p \text{]} \end{aligned} \quad (15)$$

Zur Gl. (15) ist zunächst zu bemerken, dass der Gradient des Konzentrationslogarithmus, ebenso wie der Konzentrationsgradient (s. S. 1027 der I. Mitt.) positiv ist, falls die Konzentration der fraglichen Ionen- oder Molekelart in der Richtung vom Zentrum des Diffusionsfeldes nach aussen zunimmt, dass er negativ ist, falls die Konzentration in dieser Richtung abnimmt, und dass er beim Übergang von dem einen Fall zum anderen den Wert Null durchläuft, was eine homogene Konzentrationsverteilung anzeigt. Da die Diffusion in der Richtung sinkender Konzentration erfolgt, vermittelt die Zusammenstellung aller Vorzeichenkombinationen, die in der Gl. (15) algebraisch zulässig sind, bereits eine aufschlussreiche Übersicht über die Diffusionsmöglichkeiten von Elektrolyten, welche in Hinblick auf das Verbot von Dissoziationszuständen, die dem Massenwirkungsgesetz widersprechen, erwartet werden können<sup>1)</sup>. Die folgenden zwei Tabellen enthalten diese Zusammenstellung.

Wir erläutern die beiden Tabellen an Hand typischer Beispiele.

Beispiel 1. Im Fall 4a der Tabelle 1 ist der Gradient des Konzentrationslogarithmus der Wasserstoffionen positiv, ebenso der Gradient des Konzentrationslogarithmus jeder Anionenart der Säure  $\text{AH}_n$ , während die undissoziierten Molekeln der Säure, entsprechend der Annahme:

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

homogen im Feld verteilt sein sollen. Nach Gl. (15) würde daher gelten:

$$\text{grad ln [H}^+ \text{]} = -\frac{1}{i} \text{grad ln [AH}_{n-i}^{\prime} \text{]}$$

Es müsste also eine positive Grösse einer negativen Grösse gleichen. Der algebraische Widerspruch dieser Forderung lässt erkennen, dass die im Fall 4a der Tabelle 1 angenommene Vorzeichenkombination von  $\text{grad ln [H}^+ \text{]}$ ,  $\text{grad ln [AH}_n \text{]}$  und  $\text{grad ln [AH}_{n-i}^{\prime} \text{]}$  sowie die entsprechenden Diffusionsverhältnisse — die Wasserstoffionen und die Säureanionen würden zum Feldzentrum diffundieren, während die undissoziierten Säuremolekeln infolge ihrer homogenen Verteilung keine Diffusion zeigten — dem Massenwirkungsgesetz widersprechen und demnach realerwise nicht vorkommen können. In den zwei Tabellen werden alle Fälle dieser Art als verboten bezeichnet.

<sup>1)</sup> Wie eine Durchsicht der älteren Literatur ergab, führte H. Bosc (Z. physikal. Ch. **29**, 658 (1899)) bereits vor 42 Jahren anlässlich eines Versuchs zur theoretischen Behandlung der Diffusion unvollständig dissoziierter Elektrolyte die Forderung des Dissoziationsgleichgewichts ein (vgl. auch: Wiedeburg, O., Z. physikal. Ch. **30**, 588 (1899)).

Tabelle 1.

1 Fall	2 i grad ln[H <sup>+</sup> ]	3 i grad ln[OH <sup>-</sup> ]	4 grad ln [AH <sub>n</sub> ]	5 grad ln [AH <sub>n-i</sub> <sup>i'</sup> ]	6 Bedingung	7 Bemerkung
1a	>0	<0	>0	>0	grad ln [AH <sub>n</sub> ] > grad ln [AH <sub>n-i</sub> <sup>i'</sup> ] grad ln [AH <sub>n</sub> ] > i grad ln [H <sup>+</sup> ]	unstationär
2a	>0	<0	>0	=0	grad ln [AH <sub>n</sub> ] = i grad ln [H <sup>+</sup> ]	unstationär
3a	>0	<0	>0	<0	grad ln [AH <sub>n</sub> ] < i grad ln [H <sup>+</sup> ] grad ln [AH <sub>n-i</sub> <sup>i'</sup> ] < i grad ln [H <sup>+</sup> ]	unstationär
4a	>0	<0	=0	>0	—	verboten
5a	>0	<0	=0	=0	—	verboten
6a	>0	<0	=0	<0	grad ln [AH <sub>n-i</sub> <sup>i'</sup> ] = i grad ln [H <sup>+</sup> ]	Donnanverteilg.
7a	>0	<0	<0	>0	—	verboten
8a	>0	<0	<0	=0	—	verboten
9a	>0	<0	<0	<0	grad ln [AH <sub>n-i</sub> <sup>i'</sup> ] > i grad ln [H <sup>+</sup> ] grad ln [AH <sub>n-i</sub> <sup>i'</sup> ] > grad ln [AH <sub>n</sub> ]	unstationär
1b	=0	=0	>0	>0	grad ln [AH <sub>n</sub> ] = grad ln [AH <sub>n-i</sub> <sup>i'</sup> ]	stationär
2b	=0	=0	>0	=0	—	verboten
3b	=0	=0	>0	<0	—	verboten
4b	=0	=0	=0	>0	—	verboten
5b	=0	=0	=0	=0	—	homogene Vertlg.
6b	=0	=0	=0	<0	—	verboten
7b	=0	=0	<0	>0	—	verboten
8b	=0	=0	<0	=0	—	verboten
9b	=0	=0	<0	<0	grad ln [AH <sub>n</sub> ] = grad ln [AH <sub>n-i</sub> <sup>i'</sup> ]	stationär
1c	<0	>0	>0	>0	grad ln [AH <sub>n-i</sub> <sup>i'</sup> ] > grad ln [AH <sub>n</sub> ] grad ln [AH <sub>n-i</sub> <sup>i'</sup> ] > i grad ln [H <sup>+</sup> ]	unstationär
2c	<0	>0	>0	=0	—	verboten
3c	<0	>0	>0	<0	—	verboten
4c	<0	>0	=0	>0	grad ln [AH <sub>n-i</sub> <sup>i'</sup> ] = i grad ln [H <sup>+</sup> ]	Donnanverteilg.
5c	<0	>0	=0	=0	—	verboten
6c	<0	>0	=0	<0	—	verboten
7c	<0	>0	<0	>0	grad ln [AH <sub>n</sub> ] < i grad ln [H <sup>+</sup> ] grad ln [AH <sub>n-i</sub> <sup>i'</sup> ] < i grad ln [H <sup>+</sup> ]	unstationär
8c	<0	>0	<0	=0	grad ln [AH <sub>n</sub> ] = i grad ln [H <sup>+</sup> ]	unstationär
9c	<0	>0	<0	<0	grad ln [AH <sub>n</sub> ] > grad ln [AH <sub>n-i</sub> <sup>i'</sup> ] grad ln [AH <sub>n</sub> ] > i grad ln [H <sup>+</sup> ]	unstationär

Tabelle 2.

1 Fall	2 k grad $\ln [H^+]$	3 k grad $\ln [OH^-]$	4 grad ln $[B(OH)_p]$	5 grad ln $[B(OH)_{p-k}^{k'}]$	6 Bedingung	7 Bemerkung
1a	>0	<0	>0	>0	$\text{grad ln } [B(OH)_{p-k}^{k'}] > \text{grad ln } [B(OH)_p]$ $\text{grad ln } [B(OH)_{p-k}^{k'}] > k \text{ grad ln } [H^+]$	unstationär
2a	>0	<0	>0	=0	—	verboten
3a	>0	<0	>0	<0	—	verboten
4a	>0	<0	=0	>0	$\text{grad ln } [B(OH)_{p-k}^{k'}] = k \text{ grad ln } [H^+]$	Donnanvertlg.
5a	>0	<0	=0	=0	—	verboten
6a	>0	<0	=0	<0	—	verboten
7a	>0	<0	<0	>0	$ \text{grad ln } [B(OH)_p]  < k \text{ grad ln } [H^+]$ $\text{grad ln } [B(OH)_{p-k}^{k'}] < k \text{ grad ln } [H^+]$	unstationär
8a	>0	<0	<0	=0	$ \text{grad ln } [B(OH)_p]  = k \text{ grad ln } [H^+]$	unstationär
9a	>0	<0	<0	<0	$ \text{grad ln } [B(OH)_p]  >  \text{grad ln } [B(OH)_{p-k}^{k'}] $ $ \text{grad ln } [B(OH)_p]  > k \text{ grad ln } [H^+]$	unstationär
1b	=0	=0	>0	>0	$\text{grad ln } [B(OH)_p] = \text{grad ln } [B(OH)_{p-k}^{k'}]$	stationär
2b	=0	=0	>0	=0	—	verboten
3b	=0	=0	>0	<0	—	verboten
4b	=0	=0	=0	>0	—	verboten
5b	=0	=0	=0	=0	—	homog. Vertlg.
6b	=0	=0	=0	<0	—	verboten
7b	=0	=0	<0	>0	—	verboten
8b	=0	=0	<0	=0	—	verboten
9b	=0	=0	<0	<0	$\text{grad ln } [B(OH)_p] = \text{grad ln } [B(OH)_{p-k}^{k'}]$	stationär
1c	<0	>0	>0	>0	$\text{grad ln } [B(OH)_p] > \text{grad ln } [B(OH)_{p-k}^{k'}]$ $\text{grad ln } [B(OH)_p] >  k \text{ grad ln } [H^+] $	unstationär
2c	<0	>0	>0	=0	$\text{grad ln } [B(OH)_p] =  k \text{ grad ln } [H^+] $	unstationär
3c	<0	>0	>0	<0	$\text{grad ln } [B(OH)_p] <  k \text{ grad ln } [H^+] $ $ \text{grad ln } [B(OH)_{p-k}^{k'}]  <  k \text{ grad ln } [H^+] $	unstationär
4c	<0	>0	=0	>0	—	verboten
5c	<0	>0	=0	=0	—	verboten
6c	<0	>0	=0	<0	$ \text{grad ln } [B(OH)_{p-k}^{k'}]  =  k \text{ grad ln } [H^+] $	Donnanvertlg.
7c	<0	>0	<0	>0	—	verboten
8c	<0	>0	<0	=0	—	verboten
9c	<0	>0	<0	<0	$ \text{grad ln } [B(OH)_{p-k}^{k'}]  >  \text{grad ln } [B(OH)_p] $ $ \text{grad ln } [B(OH)_{p-k}^{k'}]  >  k \text{ grad ln } [H^+] $	unstationär

Beispiel 2. Im Fall 1b der Tab. 1 ist  $\text{grad } \ln [\text{H}^+]$  gleich Null, während  $\text{grad } \ln [\text{AH}_n]$  und  $\text{grad } \ln [\text{AH}_{n-i}']$  positiv sind. Laut Gl. (15) gilt unter diesen Umständen:

$$\text{grad } \ln [\text{AH}_n] = \text{grad } \ln [\text{AH}_{n-i}'] \quad (16)$$

welche Bedingung in der Kolonne 6 der Tabelle vermerkt ist. Bei homogener Verteilung der  $\text{H}^+$ -Ionen gleicht somit der Gradient des Konzentrationslogarithmus der undissoziierten Säuremolekeln dem Gradienten des Konzentrationslogarithmus einer jeden Anionenart der Säure. Um den Sinn dieser Beziehung besser zu veranschaulichen, schreiben wir die Gl. (15) unter Anwendung der Differenzierungsformel:

$$\text{grad } \ln [\text{H}^+] = \frac{\partial \ln [\text{H}^+]}{\partial r} = \frac{1}{[\text{H}^+]} \frac{\partial [\text{H}^+]}{\partial r} = \frac{\text{grad } [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]}$$

und analoger Formeln für  $\text{grad } \ln [\text{AH}_n]$  usw. in folgender Weise.

$$\begin{aligned} \frac{\text{grad } [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} &= - \frac{\text{grad } [\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = - \frac{1}{i} \frac{\text{grad } [\text{AH}_n]}{[\text{AH}_n]} - \frac{1}{i} \frac{\text{grad } [\text{AH}_{n-i}']}{[\text{AH}_{n-i}']} = \\ &= - \frac{1}{k} \frac{\text{grad } [\text{B}(\text{OH})_{p-k}^k]}{[\text{B}(\text{OH})_{p-k}^k]} - \frac{1}{k} \frac{\text{grad } [\text{B}(\text{OH})_p]}{[\text{B}(\text{OH})_p]} \end{aligned} \quad (17)$$

Gl. (16) kann jetzt wie folgt formuliert werden.

$$\frac{\text{grad } [\text{AH}_n]}{[\text{AH}_n]} = \frac{\text{grad } [\text{AH}_{n-i}']}{[\text{AH}_{n-i}']} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\text{grad } [\text{AH}_n]}{\text{grad } [\text{AH}_{n-i}']} = \frac{[\text{AH}_n]}{[\text{AH}_{n-i}']}$$

Für die verschiedenen Dissoziationsstufen einer Säure  $\text{AH}_n$  gilt demnach im Fall 1b der Tab. 1 die Beziehung:

$$\begin{aligned} \text{grad } [\text{AH}_n] : \text{grad } [\text{AH}_{n-1}'] : \text{grad } [\text{AH}_{n-2}^{2'}] : \dots : \text{grad } [\text{AH}_{n-i}'] : \dots : \text{grad } [\text{A}^{n'}] = \\ = [\text{AH}_n] : [\text{AH}_{n-1}'] : [\text{AH}_{n-2}^{2'}] : \dots : [\text{AH}_{n-i}'] : \dots : [\text{A}^{n'}] \end{aligned}$$

oder mit Worten: In einem Volumelement des Diffusionsfeldes verhalten sich in diesem Fall die Konzentrationsgradienten der einzelnen Dissoziationsstufen einer Säure, wie die Konzentrationen der Dissoziationsstufen. Sofern erwiesen werden kann, dass durch den Diffusionsvorgang keine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes hervorgerufen wird, oder anders ausgedrückt, dass die Bedingung:

$$\text{grad } \ln [\text{H}^+] = 0$$

im Feld dauernd erfüllt bleibt, geht hervor, dass alle Dissoziationsstufen der Säure bei gleichem Konzentrationsgefälle die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen. Analoge Verhältnisse liegen in den Fällen 9b der Tab. 1 und 1b und 9b der Tab. 2 vor. Diese Fälle sind nicht gesondert zu betrachten; sie gewinnen ihre Bedeutung erst im Rahmen einer modellmässigen Darstellung des von einem Fermentprozess unterhaltenen Diffusionsfeldes mehrerer Salze, d. h.

des Diffusionsfeldes der Ionen und Molekeln mehrerer Säuren und Basen.

In der I. Mitteilung (S. 1031 und 1030) ist ein einfaches Feldmodell dieser Art skizziert worden, ausgehend von der Annahme zweier Redoxsysteme, die an einer Fermentmolekel miteinander reagieren. Wir werden von diesem Feldschema im folgenden ausgiebigen Gebrauch machen, da es nicht nur qualitative Aussagen über die Diffusionsverhältnisse in der Umgebung des Ferments ermöglicht (vgl. die I. Mitt.), sondern bei Zuhilfenahme der Gl. (13) eine weitreichende exakte Untersuchung des Diffusionsfeldes gestattet. Die Inangriffnahme der letzteren Aufgabe setzt die kurze Erörterung einiger weiterer Beispiele aus den Tab. 1 und 2 voraus, welche deshalb als nächstes folgt.

Beispiel 3. Im Fall 1a der Tab. 1 nimmt die Konzentration der H<sup>+</sup>-Ionen, der Säureanionen und der undissoziierten Säuremolekeln in der Richtung vom Feldzentrum nach aussen zu. Die Gl. (15) wird in diesem Fall lediglich unter den Bedingungen:

$$\text{grad ln } [\text{AH}_n] > \text{grad ln } [\text{AH}_{n-i}^{\text{I}}], \quad \text{grad ln } [\text{AH}_a] > i \cdot \text{grad ln } [\text{H}^+] \quad (18)$$

erfüllt, da die Summe zweier positiver Terme grösser als ein jeder der beiden Terme sein muss. Die Differenz zwischen  $\text{grad ln } [\text{AH}_n]$  und  $\text{grad ln } [\text{AH}_{n-i}^{\text{I}}]$  nimmt mit der Anionenwertigkeit und mit  $\text{grad ln } [\text{H}^+]$  linear zu. Laut Gl. (17) gilt dasselbe für die Differenz der „relativen Konzentrationsgradienten“

$$\frac{\text{grad } [\text{AH}_n]}{[\text{AH}_n]} \quad \text{und} \quad \frac{\text{grad } [\text{AH}_{n-i}^{\text{I}}]}{[\text{AH}_{n-i}^{\text{I}}]}$$

Analoge Verhältnisse liegen im Fall 9c der Tab. 1 vor. Das Auftreten gleichgerichteter Konzentrationsgradienten der H<sup>+</sup>-Ionen, aller Anionenwertigkeitsstufen der Säure und der undissoziierten Säuremolekeln begünstigt demnach die Diffusion der letzteren, was eine fortgesetzte Änderung des Dissoziationszustandes zur Folge hat. Das Dissoziationsgleichgewicht der Säure, welches entsprechend der Annahme einer inhomogenen Verteilung der H<sup>+</sup>-Ionen, in verschiedenen Abständen vom Zentrum des (sphärisch symmetrischen) Feldes nicht das gleiche sein kann, erscheint somit auch unstationär.

In den Fällen 9a und 1c der Tab. 2 ergeben sich aus der Gl. (15) für Basen die Bedingungen:

$$|\text{grad ln } [\text{B(OH)}_p]| > |\text{grad ln } [\text{B(OH)}_{p-k}^{\text{K}}]|, \quad |\text{grad ln } [\text{B(OH)}_p]| > |k \cdot \text{grad ln } [\text{H}^+]| \quad (19)$$

welche den Ungleichungen (18) weitgehend entsprechen. Der Konzentrationsgradient der H<sup>+</sup>-Ionen weist in den vorliegenden 2 Fällen indessen einen entgegengesetzten Sinn wie die Konzentrationsgradienten der Basenmolekeln und -Kationen auf.

Im Fall 9a der Tab. 1 steigt die Konzentration der H<sup>+</sup>-Ionen in der Richtung vom Feldzentrum nach aussen an, während die Konzentration der Säuremolekeln und -Anionen in dieser Richtung sinkt. Sowohl in diesem, als auch im Fall 1c der Tab. 1 ergibt die Anwendung der Gl. (15):

$$|\text{grad ln} [\text{AH}_{n-i}^{\prime}]| > |\text{grad ln} [\text{AH}_n]|, \quad |\text{grad ln} [\text{AH}_{n-i}^{\prime}]| > |i \cdot \text{grad ln} [\text{H}^+]| \quad (20)$$

Das Auftreten entgegengesetzt gerichteter Konzentrationsgradienten der H<sup>+</sup>-Ionen einerseits und der Säuremolekeln und -Anionen andererseits begünstigt demnach die Diffusion der letzteren, und zwar umso stärker, je höher die Anionenwertigkeit ist.

In den Fällen 1a und 9c der Tab. 2 ergeben sich für Basen die Bedingungen:

$$|\text{grad ln} [\text{B}(\text{OH})_{p-k}^k]| > |\text{grad ln} [\text{B}(\text{OH})_p]|, \quad |\text{grad ln} [\text{B}(\text{OH})_{p-k}^k]| > |k \cdot \text{grad ln} [\text{H}^+]| \quad (21)$$

die den Ungleichungen (20) entsprechen, obgleich die Konzentrationsgradienten der H<sup>+</sup>-Ionen, der Basenmolekeln und -Kationen nun gleichgerichtet sind. Das Verhalten der Basen stellt sich demnach auch in dem hier untersuchten Zusammenhang als Umkehrung desjenigen der Säuren dar. Vertauscht man in der Tab. 2, [OH<sup>-</sup>] mit [H<sup>+</sup>] sowie die Nebenbezeichnungen a und c, dann stimmen die gleichartig bezeichneten Fälle in Tab. 1 und Tab. 2 überein.

In analoger Weise, wie dies für die Fälle 1a und 9c der Tab. 1 gezeigt worden ist, entsprechen die übrigen in diesem Abschnitt (sub: Beispiel 3) betrachteten, sowie mehrere andere Fälle der beiden Tabellen unstationären Zuständen des Diffusionsfeldes. Sie erscheinen alle durch das Auftreten von Gradienten der Wasserstoffionenkonzentration gekennzeichnet. Die Ermittlung der Bedingungen, unter welchen [H<sup>+</sup>]-Gradienten hervorgerufen bzw. aufrechterhalten werden, erweist sich somit als äusserst bedeutsam für das Verständnis der Diffusion von Elektrolyten.

## B.

Anlässlich der einführenden Betrachtung des von der oxydo-reduktiven Fermentreaktion:



unterhaltenen Diffusionsfeldes wurde in der I. Mitt. (S. 1031) festgestellt, dass der Umsatz der vier Reaktionspartner am Ferment lediglich dann keinen [H<sup>+</sup>]-Gradienten hervorruft, wenn der Strom negativer elektrischer Elementarladungen, welcher mit den Anionen von red<sub>1</sub> und ox<sub>2</sub> zum Ferment fliesst, den mit den Anionen von ox<sub>1</sub> und red<sub>2</sub> vom Ferment wegfliessenden negativen Ladungsstrom kompensiert. Jede Abweichung von dieser Bedingung hat das Auftreten von [H<sup>+</sup>]-Gradienten zur Folge.

Gemäss den obenstehenden zwei Reaktionsgleichungen der Oxydoreduktion wird am Ferment beim Verbrauch je eines Mols der Reaktionspartner  $\text{red}_1$  und  $\text{ox}_2$ , je ein Mol  $\text{ox}_1$  und  $\text{red}_2$  produziert. Unter der Annahme eines definierten  $\text{p}_\text{H}$ -Wertes in der Umgebung des Ferments bedeutet das den Verbrauch und die Produktion folgender (in Mol ausgedrückter) Mengen der in Frage stehenden Anionen:

Verbrauch		Produktion	
$\alpha_1, \text{red}_1$	$\alpha_1, \text{ox}_2$	$\alpha_1, \text{ox}_1$	$\alpha_1, \text{red}_2$
$\alpha_2, \text{red}_1$	$\alpha_2, \text{ox}_2$	$\alpha_2, \text{ox}_1$	$\alpha_2, \text{red}_2$
$\alpha_3, \text{red}_1$	$\alpha_3, \text{ox}_2$	$\alpha_3, \text{ox}_1$	$\alpha_3, \text{red}_2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\alpha_{n'}, \text{red}_1$	$\alpha_{n''''}, \text{ox}_2$	$\alpha_{n''}, \text{ox}_1$	$\alpha_{n'''}, \text{red}_2$

wobei  $\alpha_1, \text{red}_1$ ,  $\alpha_2, \text{red}_1$ , ...  $\alpha_{n'}, \text{red}_1$  den ersten, zweiten, ...  $n'$ -ten Dissoziationsgrad der  $n'$ -wertigen Säure  $\text{red}_1$  bezeichnet (vgl. S. 1035 der I. Mitt.) und die übrigen Zeichen sich in analoger Weise auf die drei weiteren Reaktionspartner beziehen.

Da mit einem Mol eines 1-wertigen Anions 1 Gramm-Äquivalent negativer elektrischer Elementarladungen (1 Faraday) befördert wird, mit einem Mol eines 2-wertigen Anions 2 Faraday usw., liefert die obige Aufstellung folgende Angaben über den Verbrauch und die Produktion der Fermentreaktionen an Säureanionenladungen (in Faraday, bezogen auf je ein Mol Umsatz der vier Reaktionspartner und einen gegebenen  $\text{p}_\text{H}$ -Wert der Fermentumgebung):

Verbrauch		Produktion	
1 $\alpha_1, \text{red}_1$	1 $\alpha_1, \text{ox}_2$	1 $\alpha_1, \text{ox}_1$	1 $\alpha_1, \text{red}_2$
2 $\alpha_2, \text{red}_1$	2 $\alpha_2, \text{ox}_2$	2 $\alpha_2, \text{ox}_1$	2 $\alpha_2, \text{red}_2$
3 $\alpha_3, \text{red}_1$	3 $\alpha_3, \text{ox}_2$	3 $\alpha_3, \text{ox}_1$	3 $\alpha_3, \text{red}_2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$n' \alpha_{n'}, \text{red}_1$	$n'''' \alpha_{n''''}, \text{ox}_2$	$n'' \alpha_{n''}, \text{ox}_1$	$n''' \alpha_{n'''}, \text{red}_2$
Total: $\sum_{i=1}^{i=n'} i \alpha_i, \text{red}_1 + \sum_{i=1}^{i=n''''} i \alpha_i, \text{ox}_2$		$\sum_{i=1}^{i=n''} i \alpha_i, \text{ox}_1 + \sum_{i=1}^{i=n'''} i \alpha_i, \text{red}_2$	

Nach den vorangehenden Ausführungen ruft die Fermentreaktion lediglich unter der Bedingung:

$$\sum_{i=1}^{i=n'} i \alpha_i, \text{red}_1 + \sum_{i=1}^{i=n''''} i \alpha_i, \text{ox}_2 = \sum_{i=1}^{i=n''} i \alpha_i, \text{ox}_1 + \sum_{i=1}^{i=n'''} i \alpha_i, \text{red}_2 \quad (22)$$

keinen  $[\text{H}^-]$ -Gradienten im Feld hervor. Die vier Summenausdrücke können bei Kenntnis aller Dissoziationskonstanten der Säuren:  $\text{red}_1$ ,  $\text{ox}_2$ ,  $\text{ox}_1$  und  $\text{red}_2$  ausgewertet werden, indem man die Formeln für den ersten, zweiten, ...  $n$ -ten Dissoziationsgrad (vgl. dazu das in der I. Mitt. S. 1035—1036 gebrachte Verfahren) berechnet, diese



sodann für jede der vier Säuren numerisch ausgewertet und mit den entsprechenden ganzzahligen Faktoren multipliziert, worauf endlich die Summen zu bilden sind. An Stelle dieses umständlichen Vorgehens kann die Auswertung mit Hilfe der nachfolgend abgeleiteten Gl. (24) weit einfacher durchgeführt werden.

Gemäss der Definition der Grösse: [Säure total] (vgl. S. 1034 der I. Mitt.) gilt:

$$\begin{aligned} d[\text{Säure total}] &= d([AH_n] + [AH'_{n-1}] + \dots + [AH^{i'}_{n-i}] + \dots + [A^n]) = \\ &= d[AH_n] + d[AH'_{n-1}] + \dots + d[AH^{i'}_{n-i}] + \dots + d[A^n] \end{aligned}$$

Man kann daher setzen (vgl. S. 1481 der vorliegenden und S. 1035 der I. Mitteilung):

$$\begin{aligned} d \ln [\text{Säure total}] &= \frac{d[\text{Säure total}]}{[\text{Säure total}]} = \\ &= \frac{d[AH_n]}{[\text{Säure total}]} + \frac{d[AH'_{n-1}]}{[\text{Säure total}]} + \dots + \frac{d[AH^{i'}_{n-i}]}{[\text{Säure total}]} + \dots + \frac{d[A^n]}{[\text{Säure total}]} = \\ &= \frac{q \cdot d[AH_n]}{[AH_n]} + \frac{\alpha_1 \cdot d[AH'_{n-1}]}{[AH'_{n-1}]} + \dots + \frac{\alpha_i \cdot d[AH^{i'}_{n-i}]}{[AH^{i'}_{n-i}]} + \dots + \frac{\alpha_n \cdot d[A^n]}{[A^n]} = \\ &= q \, d \ln [AH_n] + \alpha_1 \, d \ln [AH'_{n-1}] + \dots + \alpha_i \, d \ln [AH^{i'}_{n-i}] + \dots + \alpha_n \, d \ln [A^n] \end{aligned}$$

Laut Gl. (13) setzen wir in diese Beziehung ein:

$$\begin{aligned} d \ln [AH'_{n-1}] &= d \ln [AH_n] - 1 \, d \ln [H^+] \\ d \ln [AH^{2'}_{n-2}] &= d \ln [AH_n] - 2 \, d \ln [H^+] \\ &\vdots \\ d \ln [A^n] &= d \ln [AH_n] - n \, d \ln [H^+] \end{aligned}$$

und es folgt:

$$\begin{aligned} d \ln [\text{Säure total}] &= q \, d \ln [AH_n] + \\ &\quad + \alpha_1 (d \ln [AH_n] - 1 \, d \ln [H^+]) + \\ &\quad + \alpha_2 (d \ln [AH_n] - 2 \, d \ln [H^+]) + \\ &\quad \vdots \\ &\quad + \alpha_n (d \ln [AH_n] - n \, d \ln [H^+]) = \\ &= (q + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n) d \ln [AH_n] - (\alpha_1 + 2 \, \alpha_2 + \dots + n \, \alpha_n) d \ln [H^+] \end{aligned}$$

Da (vgl. S. 1035 der I. Mitt.):

$$q + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = 1,$$

ergibt sich:

$$d \ln [\text{Säure total}] = d \ln [AH_n] - (\alpha_1 + 2 \, \alpha_2 + \dots + n \, \alpha_n) d \ln [H^+] \quad (23)$$

Wir führen in die Gl. (23), welche in der folgenden Mitteilung eine wichtige thermodynamische Anwendung finden soll, den nachstehenden Ausdruck für  $d \ln [AH_n]$  ein.

$$\begin{aligned} [AH_n] &= [\text{Säure total}] \varrho \\ \ln [AH_n] &= \ln [\text{Säure total}] + \ln \varrho \\ d \ln [AH_n] &= d \ln [\text{Säure total}] + d \ln \varrho \end{aligned}$$

Infolge dieser Substitution hebt sich der Term:  $[\text{Säure total}]$  in Gl. (23) beidseitig heraus, und man findet:

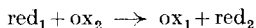
$$\begin{aligned} (\alpha_1 + 2 \alpha_2 + \dots + n \alpha_n) d \ln [H^+] &= d \ln \varrho \\ (\alpha_1 + 2 \alpha_2 + \dots + n \alpha_n) &= \sum_{i=1}^n i \alpha_i = - \frac{d \ln \varrho}{d \ln [H^+]} \end{aligned} \quad (24)$$

Diese Beziehung gestattet, falls die Dissoziationskonstanten der vier Säuren:  $\text{red}_1$ ,  $\text{ox}_2$ ,  $\text{ox}_1$  und  $\text{red}_2$  bekannt sind, die Auswertung der auf S. 7 erhaltenen Summenausdrücke in relativ einfacher Weise. Es muss zunächst  $\varrho = f(p_H)$  für jede der Säuren berechnet und die Ableitung nach  $p_H$  ermittelt werden, da:

$$d \ln \varrho / d \ln [H^+] = d \log \varrho / d \log [H^+] = - d \log \varrho / d p_H,$$

worauf sich die Summenausdrücke ohne weiteres ergeben.

In Fig. 1 bringen wir die graphische Darstellung der aufschlussreichen Ergebnisse einer solchen Auswertung. Diese beruht auf der Annahme zweier Redoxsysteme, von denen jedes aus zwei 4-wertigen Säuren besteht, deren (auf Grund plausibler Erwägungen) willkürlich angesetzten Dissoziationskonstanten in den Teildiagrammen a und b angegeben sind<sup>1)</sup>. In den Teildiagrammen c und d wird die Summe der am Ferment verschwindenden Säureanionenladungen abgekürzt mit  $\tilde{A}^F$  bezeichnet (zum Ferment hinwandernde Ladungen), und die Summe der am Ferment produzierten Säureanionenladungen mit  $\tilde{A}^F$  (vom Ferment wegwandernde Ladungen). Als Resultat der Auswertung stellt das Teildiagramm d die Differenz:  $(\tilde{A}^F - \tilde{A}^F) = f(p_H)$  dar, die im Sinne der vorangehenden Ausführungen den Überschuss der am Ferment ankommenden, über den vom Ferment wegdiffundierenden Säureanionenladungen angibt (in Faraday pro je 1 Mol Umsatz der vier Reaktionspartner). Die Diagramme 1c und 1d beziehen sich auf den Reaktionsablauf im Sinne:



Der Umkehrung des Reaktionssinnes würde im Diagramm 1c eine Vertauschung von  $\tilde{A}^F$  und  $\tilde{A}^F$  und im Diagramm 1d eine Drehung der Kurve:  $(\tilde{A}^F - \tilde{A}^F)$  um die Abszissenachse um  $180^\circ$  entsprechen.

<sup>1)</sup> Die phosphorylierten und andere Substrate des Zellstoffwechsels sowie die nucleotidartigen Cofermente weisen oft 2, 3, 4 und noch mehr Säurevalenzen auf.

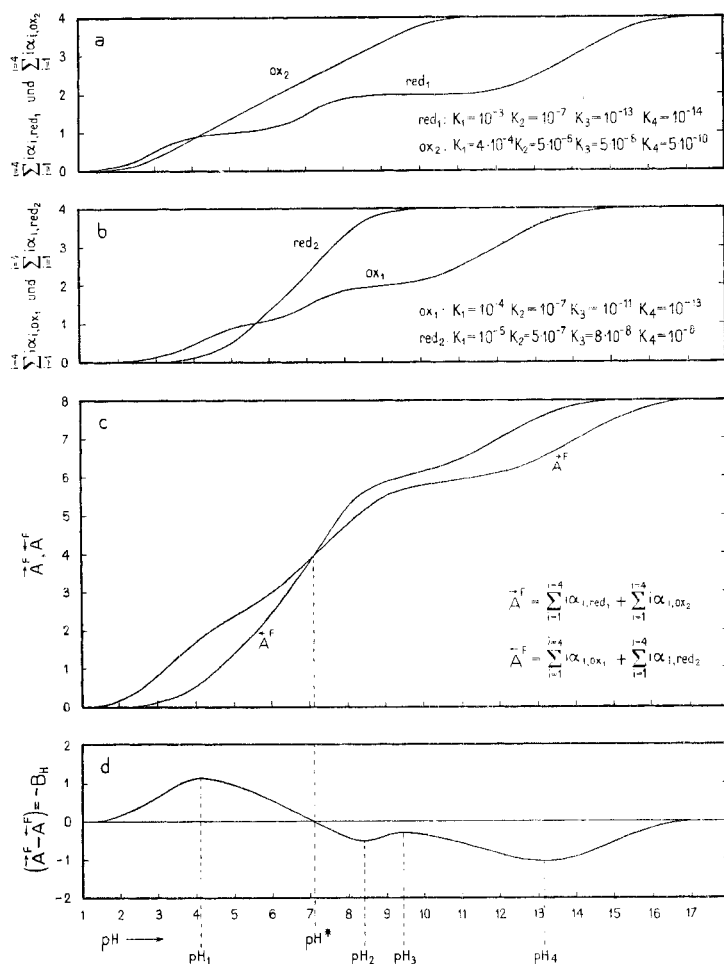


Fig. 1.

Diagr. 1d lässt erkennen, dass die Funktion  $(\tilde{A}^F - \bar{A}^F)$  bei  $p_H^*$  gleich Null wird, was besagt, dass die Fermentreaktion der vier Säuren bei diesem  $p_H$  keinen  $[H^-]$ -Gradienten im Diffusionsfeld hervorruft. Unterhalb etwa  $p_H$  1,5 und oberhalb  $p_H$  17 erreicht die Differenz:  $(\tilde{A}^F - \bar{A}^F)$  gleichfalls den Wert Null, was aber lediglich als formale Feststellung zu gelten hat, da dem erstern  $p_H$ -Wert nur selten eine biologische, und dem letztern überhaupt keine reale Bedeutung zukommt.

Für  $p_H < p_H^*$  ist nach Diagr. 1d  $(\tilde{A}^F - \bar{A}^F)$  grösser als Null. Unter dieser Bedingung gelangen also bei einem gegebenen  $p_H$  mit  $red_1$  und  $ox_2$  mehr Säureanionenladungen zum Ferment, als mit  $ox_1$  und  $red_2$  wegdiffundieren, was seine Ursache darin hat, dass in

diesem Fall das Ionisationsvermögen des Säurepaares:  $\text{red}_1$  und  $\text{ox}_2$ , wie es durch die Funktion  $\tilde{A}^F$  definiert wird, grösser ist als das durch  $\tilde{A}^F$  gegebene Ionisationsvermögen des Säurepaares:  $\text{ox}_1$  und  $\text{red}_2$  (vgl. Diagr. 1c). Bei  $p_H > p_H^*$  findet man das entgegengesetzte Verhalten.

Wir betrachten den infinitesimalen Umsatz von je  $dn$  Mol der vier Reaktionspartner am Ferment und zerlegen ihn in Einzelvorgänge, die, wie hervorzuheben ist, nur in unserer Überlegung gesondert existieren, da sich die einzelnen Prozesse in Wirklichkeit simultan und wechselseitig gekoppelt abspielen. Innerhalb des gesamten Diffusionsfeldes sei ein bestimmter Anfangswert des  $p_H$  angenommen. Des weiteren sei die Geschwindigkeit, mit der die Reaktionspartner zum Ferment heran- bzw. von ihm wegdiffundieren, um mehrere Grössenordnungen kleiner als die Geschwindigkeit, mit welcher die den Elektronenaustausch vermittelnde Dissoziation der Fermentprotein-Substrat-Cofermentverbindung (vgl. <sup>1)</sup>) vor sich geht. Die Diffusionsvorgänge wirken demzufolge geschwindigkeitsbestimmend.

Als ersten Teilvorgang des fermentativen Umsatzes von  $dn$  Mol der Säure  $\text{red}_1$  betrachten wir den Übergang von  $dn$  ( $z_{\text{red}_1} + z_{1, \text{red}_1} + \dots + z_{n, \text{red}_1}$ ) Mol aller vorhandenen Dissoziationsstufen der Säure in die  $f$ -te Wertigkeitsstufe, die jene Dissoziationsform von  $\text{red}_1$  sei, welche in die eigentliche Fermentreaktion eingeht. Vor der Umwandlung in diese Wertigkeitsstufe beträgt die totale Anionenladung der  $dn$  Mol  $\text{red}_1$ :

$$dn \sum_{i=1}^{i=f} i z_{i, \text{red}_1},$$

nach der Umwandlung beträgt sie  $f \cdot dn$  Faraday. Letztere Ladungsmenge verschwindet, bilanzmässig betrachtet, beim Umsatz der  $dn$  Mol der  $f$ -ten Wertigkeitsstufe am Ferment. Der intermediäre Ladungsbetrag  $f \cdot dn$  fällt somit, gleich wie bei anderen Bilanzrechnungen, auch hier heraus, und der mit dem Verschwinden von  $dn$  Mol  $\text{red}_1$  verbundene Ladungsverlust ergibt sich unabhängig davon, welche Dissoziationsform der Säure am Ferment reagiert, (bei definiertem  $p_H$ ) zu:

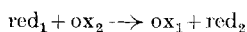
$$dn \sum_{i=1}^{i=f} i z_{i, \text{red}_1} \text{ Faraday,}$$

was in den früheren Ausführungen bereits vorweggenommen wurde und hier nur der Vollständigkeit halber zur Erörterung kam. Auch die Zwischenschaltung der erwähnten Fermentprotein-Substrat-Cofermentverbindung (Substrat =  $\text{red}_1$ , Coferment =  $\text{ox}_2$ ) ist hinsichtlich der Einstellung des elektrolytischen Gleichgewichts als Intermediär-

<sup>1)</sup> Warburg, O., *Ergebn. Enzymforsch.* **8**, Leipzig (1939).

vorgang anzusehen. Eine analoge Überlegung führt betreffs des Verbrauchs von  $ox_2$  und der Bildung von  $ox_1$  und  $red_2$  zum gleichen Ergebnis, wobei im Fall der Reaktionsprodukte die primäre Bildung (in der eigentlichen Fermentreaktion) einer bestimmten Wertigkeitsstufe von  $ox_1$  bzw.  $red_2$  und deren nachträgliche Umwandlung in die übrigen Dissoziationsformen zu betrachten ist.

Unter der Anfangsbedingung:  $p_H < p_H^*$  (s. Diagr. 1d) und solchen Konzentrationsverhältnissen der vier Reaktionspartner, dass die Reaktion im Sinne:



zum Ablauf gelangt, ist die mit den Anionen von  $dn$  Mol  $red_1$  und  $dn$  Mol  $ox_2$  am Ferment verschwindende negative elektrische Ladung um  $dn(\tilde{A}^F - \tilde{A}^R)$  Faraday grösser als die Ladungsmenge, welche beim anfänglichen  $p_H$  mit den Anionen von je  $dn$  Mol  $ox_1$  und  $red_2$  entstehen würde. Um eine um diesen Betrag verminderte Anionenladung unter Aufrechterhaltung der Elektroneutralität zu erlangen, müssen daher die Reaktionsprodukte zusätzliche  $dn(\tilde{A}^F - \tilde{A}^R)$  Gramm-Äquivalente  $H^+$ -Ionen der Lösung entziehen und in dissoziabler Form binden, was (auch bei nur teilweisem Erfolg) einen infinitesimalen  $p_H$ -Anstieg verursacht.

Die Bindung oder Abspaltung von  $H^+$ -Ionen durch die Reaktionspartner ist übersichtlich darzustellen, falls man die  $(\tilde{A}^F - \tilde{A}^R)$  entgegengesetzt gleichende  $H^+$ -Bilanzfunktion:

$$B_H = -(\tilde{A}^F - \tilde{A}^R) - \varphi(p_H)$$

einführt, welche die Anzahl Gramm-Äquivalente  $H^+$ -Ionen angibt, die pro je ein Mol Umsatz der vier Reaktionspartner an die Lösung abgegeben ( $B_H > 0$ ) oder der Lösung entzogen werden ( $B_H < 0$ ).

Die Bindung von  $dn B_H$  Gramm-Äquivalenten  $H^+$ -Ionen geht mit der Freisetzung der gleichen Menge  $OH^-$ -Ionen einher, welche den gleichfalls  $dn B_H$  Gramm-Äquivalente betragenden Überschuss der mit den Anionen von  $red_1$  und  $ox_2$  zum Ferment herandiffundierenden Kationen, z. B.  $Na^+$ -Ionen, über den mit den Anionen von  $ox_1$  und  $red_2$  vom Ferment wegdiffundierenden Kationen kompensiert. Übereinstimmend mit dem infinitesimalen  $p_H$ -Anstieg entstehen somit  $dn B_H$  Mol Natronlauge pro je  $dn$  Mol Umsatz der vier Reaktionspartner. Bei deren fortgesetzten Umsatz wird der  $p_H$ -Anstieg endlich und breitet sich im Diffusionsfeld aus.

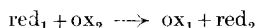
Wird letzteres in Übereinstimmung mit *Rashevsky's* Zellmodellen<sup>1)</sup> als unendlich ausgedehnt angenommen, dann geht der erwähnte  $p_H$ -Anstieg, wie auch jede andere Konzentrationsänderung, bald nach dem Einsetzen der Reaktion (in stationären Feldern) nur noch unendlich langsam vor sich, wobei die am Ferment verbrauchten

<sup>1)</sup> *Rashevsky, N., Mathematical Biophysics, Chicago, 1938.*

Reaktionsteilnehmer aus dem unerschöpflichen Feld fortwährend mit derselben Geschwindigkeit nachdiffundieren, mit der sie am Ferment verschwinden. Die realen Wirkungsbedingungen der Zellfermente scheinen viel eher den Verhältnissen zu entsprechen, die man in endlichen Diffusionsfeldern zu erwarten hat, in denen beschränkte Mengen von Teilnehmern fermentativer Gleichgewichtsreaktionen vorhanden sind und die Konzentrationen sich mit merklicher Geschwindigkeit ihren Gleichgewichtswerten nähern. Das aus dieser Annahme hervorgehende thermodynamische Problem wird in der III. Mitteilung behandelt.

Unter der Anfangsbedingung:  $p_H^* < p_H$  (s. Diagr. 1d) verschwindet beim Reaktionsablauf im Sinne:  $\text{red}_1 + \text{ox}_2 \rightarrow \text{ox}_1 + \text{red}_2$  mit den Anionen von  $dn$  Mol  $\text{red}_1$  und  $dn$  Mol  $\text{ox}_2$  eine um  $dn (\tilde{A}^F - \tilde{A}^F)$  Faraday geringere Menge negativer Ladung, als beim anfänglichen  $p_H$  mit den Anionen von je  $dn$  Mol  $\text{ox}_1$  und  $\text{red}_2$  entstehen würde. Um unter Wahrung der Elektroneutralität eine um diesen Betrag erhöhte Anionenladung zu erlangen, müssen die Reaktionsprodukte zusätzliche  $dn B_H$  Gramm-Äquivalente  $H$ -Ionen abdissoziieren. Beim dauernden Fortgang der Reaktion wird die  $p_H$ -Abnahme endlich.

Falls die im Diagr. 1d dargestellte Oxydoreduktion nicht mehr im Sinne:



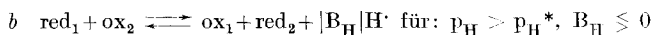
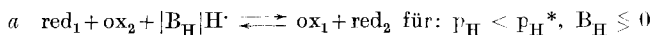
erfolgt, sondern (infolge eines entsprechenden Verhältnisses der anfänglichen Konzentrationen zu den Gleichgewichtskonzentrationen) im entgegengesetzten Sinn:



zum Ablauf kommt, hat der Reaktionsfortgang  $p_H$ -Änderungen zur Folge, die von  $p_H^*$  wegführen (s. S. 1490: bei  $p_H < p_H^*$  werden  $H$ -Ionen freigesetzt, und bei  $p_H > p_H^*$  werden  $H$ -Ionen gebunden), während der Reaktionsablauf im erstern Sinn, wie gezeigt wurde, eine Annäherung an  $p_H^*$  bewirkt.

Die vorangehenden Ausführungen fassen auf der Voraussetzung, dass die Oxydoreduktion fortgesetzt in dem einen oder dem anderen Reaktionssinn abläuft. Angesichts der Eigenart des betrachteten Prozesses kann auf dieser Grundlage kein vollständiges Bild desselben vermittelt werden. Die stetige Veränderlichkeit der Funktion  $B_H$  mit der Wasserstoffionenkonzentration bringt nämlich ein wesentlich neues Moment mit sich, indem der Gesamtvorgang: Oxydoreduktion + Einstellung des elektrolytischen Gleichgewichts als chemische Reaktion erscheint, deren Reaktionsordnung mit der Wasserstoffionenkonzentration stetig

veränderlich ist. Die folgenden zwei Reaktionsgleichungen sollen dieses Verhalten zum Ausdruck bringen.



Die beiden Gleichungen weisen im allgemeinen keinen stöchiometrischen Charakter auf; sie werden lediglich für ganzzahlige Werte von  $\text{B}_\text{H}$  stöchiometrisch, was aber nur im Fall:  $\text{B}_\text{H} = 0$  von Bedeutung ist. Die Wasserstoffionenkonzentration geht gemäss diesen Gleichungen in die zwei Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeit sowie in die entsprechenden zwei Gleichgewichtsbedingungen in Form der Funktion  $[\text{H}^+]^{|\text{B}_\text{H}|}$  ein, deren Eigenschaften das Verhalten des betrachteten Systems weitgehend bestimmt. Insbesondere treten unter der Bedingung:  $d[\text{H}^+]^{|\text{B}_\text{H}|} dp_\text{H} > 0$  Verhältnisse auf, die in thermodynamischer Hinsicht von grossem Interesse sind und auch weitreichende biochemische Konsequenzen nach sich ziehen. Die Erörterung derselben kann leider nicht (wie in der I. Mitteilung angekündigt wurde) in der vorliegenden, sondern erst in der III. Mitteilung erfolgen.

\*

Die Funktion  $(\tilde{\text{A}}^\text{F} - \tilde{\text{A}}^\text{F})$  ist in Fig. 1 auf Grund willkürlich angenommener Dissoziationskonstantenwerte der vier reagierenden Säuren berechnet worden. Wollte man ein reales fermentatives Oxydoreduktionssystem in analoger Weise untersuchen, dann müssten als erstes die Dissoziationskonstanten der vier Reaktionspartner bestimmt werden. Eine solche Bestimmung weist bereits bei dreiwertigen Säuren erhebliche Fehlerquellen auf (vgl.<sup>1)</sup>), und bei einer vierwertigen Säure, wie solche (und noch höherwertige) unter den Metaboliten und Cofermenten in Anbetracht der Phosphorylierung ja nicht selten sind, würde sie kaum mehr mit brauchbarer Genauigkeit durchzuführen sein. Die Ermittlung von  $(\tilde{\text{A}}^\text{F} - \tilde{\text{A}}^\text{F}) = -\text{B}_\text{H}$  auf Grund der Dissoziationskonstanten, welche bei der Berechnung der Fig. 1 als das theoretisch gegebene Vorgehen gewählt worden ist, bietet demnach in der Praxis fast unüberwindliche Schwierigkeiten. Zum Glück kann der Verlauf dieser Funktion auch durch eine direkte Auswertung der Titrationskurven der vier Reaktionspartner ermittelt werden, die bei Säuren (Basen und Ampholyten) von beliebiger Wertigkeit (innerhalb der Gültigkeitsgrenzen der klassischen Ionentheorie) in einfacher Weise zum Ziel führt.

Die Titrationskurve einer  $n$ -wertigen Säure  $\text{AH}_n$  sei durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$[\text{Na}^+] = f(p_\text{H}),$$

<sup>1)</sup> MacInnes, D. A., The Principles of Electrochemistry, New York, 1939.

wobei  $[\text{Na}']$  die totale in Gramm-Äquivalent pro Liter ausgedrückte Konzentration der zugefügten Natronlauge bezeichnet, d. h. die Konzentration der Natriumsalze der Säure  $\text{AH}_n$  zusätzlich der Konzentration der freien Lauge. Vollständige Dissoziation der beiden vorausgesetzt, kann man daher schreiben:

$$[\text{Na}'] = [\text{Säure total}] (\alpha_1 + 2 \alpha_2 + \dots + n \alpha_n) - [\text{H}'] + [\text{OH}'] = f(p_{\text{H}})$$

wobei mit  $[\text{Säure total}]$  die Gesamtkonzentration aller Dissoziationsstufen der Säure bezeichnet wird (in Mol pro Liter), und  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  den ersten, zweiten,  $\dots$   $n$ -ten Dissoziationsgrad der Säure darstellen.  $[\text{H}']$  ist gleich der in Gramm-Äquivalent pro Liter ausgedrückten totalen Konzentration jenes Teils der freien Säure, der in Form 1-, 2-,  $\dots$   $n$ -wertiger Ionen vorliegt.  $[\text{OH}']$  stellt die molare Konzentration der freien Lauge dar. Die Menge negativer Säureionenladungen, welche in einem Liter einer 1-molaren Lösung der Säure  $\text{AH}_n$  sowie ihrer Natriumsalze bei einem gegebenen  $p_{\text{H}}$  vorliegt, beträgt, demnach:

$$(\alpha_1 + 2 \alpha_2 + \dots + n \alpha_n) = \sum_{i=1}^{i=n} i \alpha_i = \frac{[\text{Na}'] + [\text{H}'] - [\text{OH}']}{[\text{Säure total}]} = \psi(p_{\text{H}}) \quad (25)$$

Gl. (25) zeigt, wie die Funktion  $\sum_{i=1}^{i=n} i \alpha_i$  aus der Titrationskurve

zu berechnen ist. Eine in diesem Sinn durchgeführte Auswertung der Titrationskurven biologisch interessierender Säuren (im erweiterten Sinn auch derjenigen von Ampholyten und Basen, wobei man wohl am konsequentesten auf Grund der Säure-Basentheorie von *Brönsted* vorgehen wird) gestattet, die  $B_{\text{H}}$ -Kurve einer jeden Oxydoreduktion zu konstruieren, von der vermutet wird, sie spiele im Zellstoffwechsel eine Rolle.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich.