

188. Über Ionenkonzentrationsgradienten und ihre biochemische Bedeutung¹⁾.

IV. Mitteilung

von F. Almasy.

(20. IX. 44.)

§ 1. Falls in einem Diffusionsfeld, das für die Säure AH_n quellenfrei ist, ein p_H -Gefälle entsteht oder seine Grösse zeitlich ändert, verschiebt sich das elektrolytische Gleichgewicht der Säure in verschiedenen Volumelementen im allgemeinen in verschiedener Weise. Im einzelnen Volumelement folgt die (lokale) Neueinstellung des Gleichgewichtes der Störung praktisch verzögerungsfrei; die zeitliche Änderung von $\text{grad } p_H$ sucht daher örtliche Konzentrationsdifferenzen der undissoziierten Säuremolekeln hervorzubringen. Dem entgegen wirkt die Tendenz der entstehenden $[AH_n]$ -Gradienten, sich durch Diffusion auszugleichen, was seinerseits das lokale Gleichgewicht wieder stört. Aus dieser Verknüpfung resultiert ein gemeinsamer Transport von Wasserstoffionen und Säureanionen, dessen Geschwindigkeit mit der Annäherung an die homogene Verteilung von AH_n und die beim betreffenden p_H -Gefälle damit verbundene *Donnan*-Verteilung der Säureanionen gegen Null sinkt. Der Transport erfolgt im Sinne des $[H^+]$ -Gefälles oder im entgegengesetzten Sinn, je nachdem ob $|\text{grad } p_H|$ zeitlich zu- oder abnimmt. Transportvorgänge dieser Art, für die in der III. Mitt.²⁾ die Bezeichnung induzierte Diffusion vorgeschlagen wurde, spielen sich innerhalb mikroskopischer und submikroskopischer Raumbezirke des Inneren lebender Zellen ab (vgl. *Diagr. 2* der III. Mitt.), was ihre experimentelle Untersuchung sehr erschwert³⁾.

Im Nachtrag zur II.⁴⁾ und in der III. Mitt. wurde versucht, eine Grundlage für das Studium der induzierten Diffusion zu gewinnen, die nicht nur den Fall praktisch vollständig dissoziierter Elektrolyten umfasst, sondern auch denjenigen unvollständiger Dissoziation zu behandeln gestattet, der mittels der Beziehungen, welche in der II. Mitt.⁵⁾ abgeleitet worden sind, nicht untersucht werden kann. In der Zwischenzeit hat mich jedoch Herr Dr. F. Grin, Basel, in dankenswerter Weise darauf aufmerksam gemacht, dass mir die Durchführung dieses Vorhabens nicht gelungen ist, indem er darauf hinwies, dass Gl. (24a), welche im Nachtrag zur II. Mitt. als Verallgemeinerung der in der II. Mitt. erhaltenen Gl. (24) aufgestellt wurde (in die sie bei vollständiger Dissoziation übergeht), bei der Anwendung auf eine einwertige Säure AH die definitionsmässig zu fordernde Beziehung:

$$\sum_{i=0}^{i=1} i \alpha_{i, AH} = \alpha_1 = \frac{K}{[H^+] + K}$$

nicht erfüllt. Gl. (24) genügt dagegen dieser Forderung. In vorliegender Arbeit werden infolgedessen die Grundlagen der induzierten Diffusion erneut untersucht, wobei der Fall unvollständiger Dissoziation korrekt erfasst werden kann, und die Ungültigkeit der Gl. (24a) aufgeklärt wird. Die zu diesem Zweck angestellten Überlegungen fassen auf der klassischen Ionentheorie.

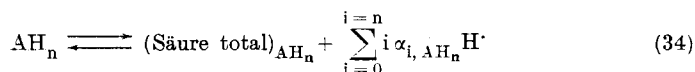
¹⁾ Arbeit mit Unterstützung der Jubiläumsspende für die Universität Zürich. ²⁾ *Helv.* **25**, 1255 (1942), III. Mitt.

³⁾ Über die Abhängigkeit der Einstelldauer des *Donnan*-Gleichgewichtes von der Grösse des Diffusionsfeldes und der Grösse der Säure- und Basendissoziationskonstanten wird an anderem Ort ergänzend berichtet.

⁴⁾ *Helv.* **25**, 508 (1942), Nachtr. z. II. Mitt.

⁵⁾ *Helv.* **24**, 1480 (1941), II. Mitt.

Um zu einer den Verhältnissen im Diffusionsfeld angemessenen Darstellung des elektrolytischen Gleichgewichtes zu gelangen, bringen wir das Dissoziationsgleichgewicht z. B. einer n-wertigen Säure AH_n folgendermassen zum Ausdruck:



$(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$ entspricht der von *Michaelis*¹⁾ vor mehr als 30 Jahren eingeführten Konzentrationsgrösse $[\text{Säure total}]_{\text{AH}_n}$ und stellt ein Mol der Säure AH_n in jenem Dissoziationszustand dar, in welchem die teils frei und teils in Salzform gelöste Säure beim gegebenen Wert der Wasserstoffionenkonzentration sowie gegebenem T und p vorliegt. Die totale Anionenladung des Mols Säure beträgt

$$\sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} \text{Faraday} \quad (\alpha_i = i\text{-ter Dissoziationsgrad der Säure}),$$

sie wird hier als „Elektrovalenz“ von $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$ betrachtet. Eine derartig definierte Wertigkeit kann thermodynamisch oder reaktionskinetisch in Rechnung gestellt werden, wogegen ihre molekularphysikalische Deutung keinen Sinn hat, indem es sich (abweichend vom sprunghaften Charakter wahrer chemischer Unterschiede) um eine Grösse handelt, die mit zunehmendem $[\text{H}^+]$ kontinuierlich von n bis Null abnimmt.

Falls $\ln[\text{H}^+]$, die Temperatur und der Aussendruck festgehalten werden, bleibt die Valenz von $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$ selbstverständlich konstant. Gl. (34) stellt in diesem Fall einen Prozess dar, welcher sich in thermodynamischer Hinsicht wie eine gewöhnliche chemische Reaktion behandeln lässt.

Beeinflusst eine Änderung von $\ln[\text{H}^+]$ bei konstantem T und p den Wert von

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

dann findet die Umwandlung von $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n, \ln[\text{H}^+]_1}$ in $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n, \ln[\text{H}^+]_2}$ statt, die sich durch die Valenz und den Gehalt an dissoziablen H-Atomen unterscheiden. Da diese Umwandlung den Änderungen von $\ln[\text{H}^+]$ stetig folgt, entspricht einer infinitesimalen Variation von $\ln[\text{H}^+]$ eine ebensolche des „chemischen Charakters“ von $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$. Das Analoge gilt für den Einfluss von Temperaturänderungen bei festgehaltenem $\ln[\text{H}^+]$ und p sowie den (praktisch wenig bedeutsamen) Einfluss von Druckänderungen bei festgehaltenem $\ln[\text{H}^+]$ und T.

¹⁾ *Michaelis, L., Bioch. Z.* **33**, 182 (1911); Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin, 1922.

Unter den Voraussetzungen:

$$T = \text{konst.} \quad p = \text{konst.} \quad \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} = \text{konst.}$$

erscheint das elektrolytische Gleichgewicht der Säure AH_n gemäss Gl. (34) durch die Bedingung beschrieben:

$$\ln [\text{Säure total}]_{\text{AH}_n} + \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} \ln [\text{H}^+] - \ln [\text{AH}_n] = \ln K^*, \quad (35)$$

deren thermodynamische Ableitung nachstehend erbracht wird.

§ 2. Die drei Partner der Reaktion Gl. (34) mögen bei der Temperatur T und dem Aussendruck p in gesonderten Lösungen von hinreichend grossem Volumen vorliegen, dass die in Frage kommenden Stofftransporte keine merkliche Konzentrationsänderung hervorbringen. Die erste Lösung enthalte $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$ in der Konzentration $[\text{Säure total}]_{\text{AH}_n}^0$. Die Valenz

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

von $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$ wird in dieser Lösung durch einen gegebenen Wert der Wasserstoffionenkonzentration festgelegt (der mit nachstehendem $[\text{H}^+]^0$ nicht verwechselt werden darf). Die zweite Lösung enthalte H^+ in der Konzentration $[\text{H}^+]^0$, und die dritte Lösung enthalte AH_n in der Konzentration $[\text{AH}_n]^0$. Die drei Vorratslösungen werden im folgenden mit 1, 2 und 3 bezeichnet.

Die chemische Umsetzung (Dissoziation) von einem Mol AH_n , das der Lösung 3 entnommen wird, zu einem Mol $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$ und

$$\sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} \text{ Mol } \text{H}^+,$$

die den Lösungen 1 bzw. 2 zugeführt werden, vermag eine bestimmte maximale Nutzarbeit zu liefern, deren Grösse — dem Verbot eines perpetuum mobile zweiter Art entsprechend — ausschliesslich vom Zustand abhängt, in welchem die drei Reaktionspartner in den Vorratslösungen 1, 2 und 3 vorliegen. Diese Nutzarbeit erscheint also durch die Festlegung der Konzentrationen $[\text{AH}_n]^0$, $[\text{Säure total}]_{\text{AH}_n}^0$ und $[\text{H}^+]^0$ sowie von T , p und

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

eindeutig definiert.

In einer Lösung L_{eq} von genügend grossem Volumen, dass die Konzentrationen der gelösten Stoffe durch die in Frage kommenden Stofftransporte und chemischen Umsetzungen nicht merklich beeinflusst werden, mögen die Reaktionspartner AH_n , $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$ und H^+ im Gleichgewicht vorliegen, und zwar unter den-

selben Bedingungen von T und p wie in den Vorratslösungen 1, 2 und 3. Ferner möge die Wertigkeit

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

von $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$ in der Lösung L_{eq} gleich wie in der Vorratslösung 1 gewählt sein, was im Fall unvollständiger Dissoziation die Gleichheit von $\ln[H^+]$ in den beiden Lösungen erfordert. Ohne diese Festlegung, die hinzukommt zur Voraussetzung ein und desselben Wertepaares von T und p für den Anfangs-, den Gleichgewichts- und den Endzustand, würde die nachstehend betrachtete Überführung von $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$ aus der Lösung L_{eq} in die Lösung 1 einen Wertigkeitswechsel erfordern. Derselbe stünde, wie eine Änderung von T oder p , der Ableitung einer Beziehung im Weg, die die mit der Reaktion Gl. (34) verbundene Standardabnahme der freien Energie mit den Konzentrationsvariablen des Gleichgewichtes verknüpft.

Mit Hilfe einer geeigneten Anordnung soll nun 1 Mol AH_n aus der Vorratslösung 3 isotherm und reversibel auf die in L_{eq} bestehende Gleichgewichtskonzentration gebracht und in die letztere Lösung überführt werden, wobei die maximale Nutzarbeit:

$$RT \ln [\text{AH}_n]^0 - RT \ln [\text{AH}_n]$$

nach aussen abgegeben oder von aussen aufgenommen wird. (Die Gleichgewichtskonzentrationen sind nicht speziell indiziert). In der Lösung L_{eq} möge das Mol AH_n ohne endliche Abweichung vom Gleichgewicht zu einem Mol $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$ und

$$\sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} \text{ Mol } H^+$$

umgesetzt werden, was beispielsweise durch eine differentielle Senkung von $[H^+]$ unter den Gleichgewichtswert zu bewerkstelligen ist und keine merkliche Arbeit erfordert oder leistet. Die zwei Reaktionsprodukte mögen darauf isotherm und reversibel aus dem Gleichgewichtszustand auf die Konzentrationswerte $[\text{Säure total}]_{\text{AH}_n}$ und $[H^+]^0$ gebracht und in die Vorratslösungen 1 bzw. 2 überführt werden, unter Leistung oder Verbrauch der maximalen Nutzarbeit:

$$\begin{aligned} & RT \ln [\text{Säure total}]_{\text{AH}_n} - RT \ln [\text{Säure total}]_{\text{AH}_n}^0 + \\ & + \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} RT \ln [H^+] - \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} RT \ln [H^+]^0 \end{aligned}$$

Der Umstand, dass $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$ keine chemische Verbindung, sondern ein gelöstes Gemisch sämtlicher Wertigkeitsstufen der Säure AH_n darstellt, verhindert die (gedankliche) Durchführung zweier der erwähnten Transportvorgänge mittels semipermeabler Membranen. Es ist nämlich nicht statthaft, Membranen anzunehmen, die für AH_n undurchlässig (durchlässig) sind, $(\text{Säure total})_{\text{AH}_n}$ dagegen durchlassen (nicht

durchlassen), da (Säure total) $_{\text{AH}_n}$ zu einem gewissen, wenn auch unter Umständen sehr geringen Teil aus AH_n besteht. Hiernach erscheinen selbst grundsätzliche Angaben über eine Apparatur zur Realisierung der fraglichen Transporte nicht möglich, was zweifellos einen Mangel an Anschaulichkeit bildet. Einen wesentlichen Einwand gegen die Zulässigkeit der vorliegenden Überlegung können wir daraus jedoch nicht ableiten.

Die resultierende Arbeitsleistung der vorstehend betrachteten drei Teilvorgänge stellt die maximale Nutzarbeit dar, welche die chemische Reaktion Gl. (34) unter den erwähnten Voraussetzungen zu leisten imstande ist. An Stelle dieser Nutzarbeit führen wir die ihr entgegengesetzt gleichende Änderung ΔG der Zustandsfunktion (*Gibbs'sche*) freie Energie ein. Es gilt dann:

$$\begin{aligned} -\Delta G &= RT \ln [\text{AH}_n]^0 - RT \ln [\text{Säure total}]_{\text{AH}_n}^0 - \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} RT \ln [\text{H}^\cdot]^0 - \\ &\quad - RT \ln [\text{AH}_n] + RT \ln [\text{Säure total}]_{\text{AH}_n} + \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} RT \ln [\text{H}^\cdot] \end{aligned}$$

Falls Ausgangs- und Endkonzentrationen der Reaktionspartner in den Vorratslösungen 1, 2 und 3 folgendermassen standardisiert werden:

$$\ln [\text{Säure total}]_{\text{AH}_n}^0 = 0 \quad \ln [\text{H}^\cdot]^0 = 0 \quad \ln [\text{AH}_n]^0 = 0$$

vereinfacht sich die erhaltene Beziehung zu:

$$-\Delta G^0 = RT \ln [\text{Säure total}]_{\text{AH}_n} + \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} RT \ln [\text{H}^\cdot] - RT \ln [\text{AH}_n]$$

Wie zu Beginn dieses Paragraphen bemerkt wurde, hängt die mit der Reaktion Gl. (34) verknüpfte Änderung ΔG bzw. Standardänderung ΔG^0 der freien Energie nur von den Zustandsvariablen des Ausgangs- und Endzustandes ab und ist demnach von den Zustandsvariablen des intermediär erreichten Gleichgewichtes nicht abhängig. Die rechte Seite der obigen Beziehung muss somit für ein jedes Gleichgewicht von (Säure total) $_{\text{AH}_n}$, H^\cdot und AH_n , das den Voraussetzungen:

$$T = \text{konst.} \quad p = \text{konst.} \quad \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} = \text{konst.}$$

genügt, ein und denselben Wert aufweisen. Unter diesen Voraussetzungen gilt daher:

$$-\Delta G^0 = RT \ln [\text{Säure total}]_{\text{AH}_n} + \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} RT \ln [\text{H}^\cdot] - RT \ln [\text{AH}_n] = RT \ln K^*, \quad (35a)$$

was bis auf den konstanten Faktor RT mit der zu beweisenden Gl. (35) übereinstimmt.

§ 3. Falls in Gl. (35a) die Konzentrationsvariablen und die Wertigkeit

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

bei festgehaltenem T und p in einer Weise infinitesimal verändert werden, dass das Dissoziationsgleichgewicht der Säure AH_n erhalten bleibt, erfüllt die zugehörige Gleichgewichtsverschiebung die Relation:

$$\begin{aligned} & RT \, d \ln [\text{Säure total}]_{\text{AH}_n} + \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} RT \, d \ln [\text{H}^+] + \\ & + RT \ln [\text{H}^+] \, d \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} - RT \, d \ln [\text{AH}_n] = RT \, d \ln K^* = d(-\Delta G^0) \end{aligned} \quad (36)$$

Da $\ln K^*$ durch isotherm-isobare Änderungen der Gleichgewichtskonzentrationen, die unter der Bedingung:

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

erfolgen, nicht beeinflusst wird, darf Gl. (36) in die folgenden zwei Teilbeziehungen zerlegt werden:

$$RT \, d \ln [\text{Säure total}]_{\text{AH}_n} + \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} RT \, d \ln [\text{H}^+] - RT \, d \ln [\text{AH}_n] = 0 \quad (37)$$

$$RT \ln [\text{H}^+] \, d \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} = RT \, d \ln K^* = d(-\Delta G^0) \quad (38)$$

Eine solche Zerlegung erscheint nur bei infinitesimaler Gleichgewichtsverschiebung statthaft. Gl. (37) stellt die Verschiebung so dar, als ob sie bei konstanter Wertigkeit von (Säure total) $_{\text{AH}_n}$ erfolgen würde. Diese Gleichung entspricht einer gewöhnlichen Gleichgewichtsbedingung bis auf den im allgemeinen unganzzahligen Valenzwert

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

Gl. (38) bringt die mit der Gleichgewichtsverschiebung verknüpfte Wertigkeitsänderung derart zum Ausdruck, als ob von einem Mol (Säure total) $_{\text{AH}_n}$ bei konstantem $\ln [\text{H}^+]$, T und p

$$d \sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} \text{ Mol H}^+$$

gebunden bzw. abgespalten würden.

Wir setzen in Gl. (37) für $\ln [\text{AH}_n]$ den Ausdruck $\ln z_0 + \ln [\text{Säure total}]_{\text{AH}_n}$ ein und erhalten die Gl. (24) der II. Mitt. (vgl. § 1):

$$\sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} = d \ln z_0 / d \ln [\text{H}^+]. \quad (24)$$

Im Nachtrag zur II. Mitt. wurde an Stelle dieser Beziehung Gl. (24a) erhalten, weil die Veränderlichkeit von $\ln K^*$ mit $\ln [\text{H}^+]$ unberücksichtigt blieb. Dieses Vorgehen (und ebenso die Nullsetzung von: $F_{\text{AH}_n} = f(\ln [\text{H}^+])$ in der III. Mitt.) konnte also nur bei prak-

tisch vollständiger oder verschwindender Dissoziation sowie im Fall einer horizontalen Wendetangente von:

$$\sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}} = f(\ln [\text{H}^+])$$

zum richtigen Ergebnis führen. Durch die Bestätigung der Gl. (24) wird der Zusammenhang der Diagr. 1a und 1b der II. Mitt. mit den dort angegebenen Dissoziationskonstanten wieder hergestellt.

Falls in Gl. (35a) für

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

der obige Wert $d \ln \alpha_0 / d \ln [\text{H}^+]$ und für $\ln [\text{AH}_n]$ wie vorhin $\ln \alpha_0 + \ln [\text{Säure total}]_{\text{AH}_n}$ eingesetzt wird, ergibt sich:

$$RT \ln K^* = RT \ln [\text{H}^+] d \ln \alpha_0 / d \ln [\text{H}^+] - RT \ln \alpha_0, \quad (39)$$

was die Berechnung von: $K^* = f(\ln [\text{H}^+])$ erlaubt, sobald die Dissoziationskonstanten $K_1, K_2 \dots K_n$ bekannt sind. Bei verschwindender, bzw. vollständiger Dissoziation erreicht $\ln K^*$ nach Gl. (39) den Wert Null, bzw. $\ln K_1 K_2 \dots K_n$ (vgl. Gl. (35)).

Schreibt man Gl. (24) wie folgt:

$$\sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} = \frac{d \ln \alpha_0}{d \alpha_0} \frac{d \alpha_0}{d [\text{H}^+]} \frac{d [\text{H}^+]}{d \ln [\text{H}^+]} = \frac{1}{\alpha_0} \frac{d \alpha_0}{d [\text{H}^+]} [\text{H}^+],$$

und setzt für $1/\alpha_0$ sowie α_0 die auf S. 1036 der I. Mitt.¹⁾ erhaltenen Ausdrücke ein ($\alpha_0 = \varrho$), dann ergibt sich nach Ausdifferenzieren und einfacher Umformung:

$$\sum_{i=0}^{i=n} i \alpha_{i, \text{AH}_n} = \frac{K_1 [\text{H}^+]^{n-1} + 2 K_1 K_2 [\text{H}^+]^{n-2} + \dots + (n-1) K_1 K_2 \dots K_{n-1} [\text{H}^+] + n K_1 K_2 \dots K_n}{[\text{H}^+]^n + K_1 [\text{H}^+]^{n-1} + K_1 K_2 [\text{H}^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_{n-1} [\text{H}^+] + K_1 K_2 \dots K_n} \quad (40)$$

Diese Beziehung verknüpft die Dissoziationskonstanten $K_1, K_2, \dots K_n$ mit den Messgrößen $[\text{H}^+]$ und (vgl. S. 1494 der II. Mitt.)

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

Im Fall einer einwertigen Säure folgt aus Gl. (40) übereinstimmend mit dem im § 1 erwähnten Ausdruck für den Dissoziationsgrad α_1 :

$$\sum_{i=0}^{i=1} i \alpha_{i, \text{AH}} = \frac{K}{[\text{H}^+] + K} \quad \text{bzw.} \quad K = \frac{[\text{H}^+] \Sigma}{1 - \Sigma}, \quad (40a)$$

wobei in der letzteren Beziehung der Kürze halber Σ an Stelle von

$$\sum_{i=0}^{i=1} i \alpha_{i, \text{AH}_n}$$

steht. Im Fall einer zweiwertigen Säure findet man laut Gl. (40):

$$\sum_{i=0}^{i=2} i \alpha_{i, \text{AH}_2} = \frac{K_1 [\text{H}^+] + 2 K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (40b)$$

Auf Grund dieser Gleichung können die Dissoziationskonstanten (Parameter) K_1 und K_2 ermittelt werden, indem man die Gleichung für zwei Wertepaare von

$$[\text{H}^+] \quad \text{und} \quad \sum_{i=0}^{i=2} i \alpha_{i, \text{AH}_2}$$

¹⁾ Helv. 24, 1025 (1941), I. Mitt.

(d. h. für zwei Punkte der Titrationskurve der Säure AH_2) aufstellt und nach K_1 und K_2 auflöst. Wir unterscheiden die beiden Wertepaare durch die Indizes I und II und schreiben zur Abkürzung wieder Σ statt

$$\sum_{i=0}^{i=2} i \alpha_{i, \text{AH}_2}.$$

Es ergibt sich:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+]_{\text{I}} [\text{H}^+]_{\text{II}} [\Sigma_{\text{I}} \Sigma_{\text{II}} ([\text{H}^+]_{\text{I}} - [\text{H}^+]_{\text{II}}) - [\text{H}^+]_{\text{I}} \Sigma_{\text{I}} + [\text{H}^+]_{\text{II}} \Sigma_{\text{II}}]}{\Sigma_{\text{I}} \Sigma_{\text{II}} (-[\text{H}^+]_{\text{I}}^2 + [\text{H}^+]_{\text{II}}^2) + 2 ([\text{H}^+]_{\text{I}}^2 \Sigma_{\text{I}} - [\text{H}^+]_{\text{II}}^2 \Sigma_{\text{II}})} \quad (41)$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]_{\text{I}}^2 \Sigma_{\text{I}}}{[\text{H}^+]_{\text{I}} (1 - \Sigma_{\text{I}}) + K_2 (2 - \Sigma_{\text{I}})}$$

Der praktische Wert dieser Berechnungsmethode der Dissoziationskonstanten liegt namentlich darin, dass sie auch im Fall: $K_1/K_2 < 10^4$ anwendbar ist, in welchem die einfachen Methoden versagen (vgl. ¹⁾). Die Gl. (41) gelten für eine zweiwertige Base, wenn man $[\text{OH}^-]$ an Stelle von $[\text{H}^+]$ einführt und

$$\sum_{i=0}^{i=2} i \alpha_{i, \text{AH}_2}$$

durch (vgl. S. 1495 der II. Mitt.):

$$\sum_{k=0}^{k=2} k \alpha_{k, \text{B(OH)}_2} = ([\text{total zugefügtes HCl}] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]) [\text{Base total}]$$

ersetzt.

§ 4. Gl. (37) und (38) erfassen unter der Voraussetzung: $T = \text{konst}^2$), $p = \text{konst.}$ die infinitesimalen Verschiebungen des elektrolitischen Gleichgewichtes, welche im unstationären $[\text{H}^+]$ -Gradientenfeld zwei benachbarte Volumelemente zum gleichen Zeitpunkt zeigen, oder ein und dasselbe Volumelement zu Beginn und am Ende eines unendlich kurzen Zeitintervalles aufweist. Falls die zeitliche Änderung des $\ln [\text{H}^+]$ -Gefälles hinreichend langsam erfolgt, dass die Einstellung des *Donnan*-Gleichgewichtes mit ihr Schritt halten

¹⁾ Auerbach, F. und Smolczyk, E., Z. physikal. Ch. 110, 65 (1924).

²⁾ Abgesehen von äusseren Wärmequellen wird die Temperaturverteilung im Diffusionsfeld durch die Wärmetönung der im Feld stattfindenden chemischen Umsetzungen beeinflusst, (vgl. das nachfolgende Beispiel b), sowie durch die Verdünnungswärme und die Überführungswärme (vgl. ³⁾) der diffundierenden Stoffe. Im stationären Feld gilt für die Zustandsfunktionen \bar{H}_i , \bar{G}_i und \bar{S}_i : $\text{grad } \bar{H}_i = (\partial \bar{H}_i / \partial [i]) \text{ grad } [i] = 0$, $\text{grad } \bar{G}_i = -T \text{ grad } \bar{S}_i$, falls der Stoff i ideal gelöst ist, und: $\text{grad } \bar{H}_i \sim \text{grad } \bar{G}_i$, $|\text{grad } \bar{G}_i| \gg |T \text{ grad } \bar{S}_i|$, falls der nicht ideal gelöste Stoff i bei reversibler Verdünnung eine sehr viel kleinere Verdünnungswärme aufweist als bei irreversibler Verdünnung. [Zur Anwendung der (partiellen molaren) Zustandsfunktionen auf inhomogene Phasen s. z. B. ³⁾]. In der III. Mitt. ist zur Wahrung der Analogie des stationären elektrischen mit dem stationären Diffusionsstrom der letztere Fall konsequent vorausgesetzt worden, was jedoch infolge Unvereinbarkeit mit der Annahme idealer Lösungen aufgegeben werden muss. — Im stationären Feld tauscht das einzelne Volumelement keine Überführungswärme mit seiner Umgebung aus, da in das Volumelement pro Zeiteinheit dieselbe Menge einer jeden diffundierenden Substanz eintritt als austritt, und in ihm daher gleich grosse Mengen an Überführungswärme freigesetzt wie gebunden werden.

³⁾ Eastmann, E. D., Am. Soc. 48, 1482 (1926); 50, 283, 292 (1928); Wagner, C., Ann. Physik [5] 3, 629 (1929).

kann (vgl. Fussnote 3, § 1), kommen nur Feldquellen als Ursache endlicher Konzentrationsgradienten von Säure- oder Basenmolekeln in Frage. In der III. und der vorliegenden Mitteilung setzen wir diesen Grenzfall voraus (quasi-stationäres $[H^+]$ -Gradientenfeld). Der Kürze halber werden nur die folgenden zwei Anwendungsbeispiele der Gl. (37), (38) erörtert.

a. Im Fall einer praktisch vollständig dissoziierten Säure AH_n , für die das $[H^+]$ -Gradientenfeld quellenfrei ist (s. III. Mitt., S. 1265 bis 1267), ist in Gl. (37) $[A^n]$ an Stelle von $[Säure\ total]_{AH_n}$ zu setzen (vollständige Dissoziation) und der Term $RT\ d\ \ln\ [AH_n]$ zu vernachlässigen (Quellenfreiheit). Gl. (38) fällt weg, da $\ln[H^+]$ mit abnehmenden $[H^+]$ viel langsamer gegen $-\infty$ sinkt, als

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

den Grenzwert n erreicht (vgl. Gl. (40)). Es resultiert:

$$RT\ d\ \ln\ [A^n] + n\ RT\ d\ \ln\ [H^+] = 0 \quad (37a)$$

Bei strenger Gültigkeit dieser Beziehung, m. a. W. von: $d\ \ln\ [AH_n] = 0$, hängen die räumlichen Verteilungen von $[H^+]$ und $[A^n]$ zu jedem Zeitpunkt im Sinne einer *Donnan*-Verteilung zusammen. Realerweise durchlaufen sie mit der zeitlichen Änderung des $\ln[H^+]$ -Gefälles dagegen eine stetige Folge von Verteilungszuständen, welche exakten *Donnan*-Verteilungen nur angenähert gleichen. Der Transport von n dm Mol H^+ und dm Mol A^n aus einem Volumelement 1 ins benachbarte Volumelement 2 des $[H^+]$ -Gradientenfeldes erscheint nach Massgabe der Gültigkeit von Gl. (37a) verknüpft mit der isothermen und reversiblen Leistung der Konzentrierungsarbeit $dm\ RT\ d\ \ln\ [A^n]$ auf Kosten der äquivalenten Verdünnungsarbeit $n\ dm\ RT\ d\ \ln\ [H^+]$ (oder umgekehrt), was man auch auffassen kann als Austausch von chemischem Potential innerhalb der zwei Volumelemente.

b. Im Diffusionsfeld der zweistufigen fermentativen Oxydoreduktion: $red_1 + ox_2 \rightarrow ox_1 + red_2$ (vgl. I., II. und III. Mitt.) mögen unter dem Einfluss der Feldquelle (Fermentreaktion) und der zeitlichen Änderung des $[H^+]$ -Gefälles je dm Mol $(Säure\ total)_{red_1}$ sowie $(Säure\ total)_{ox_2}$ aus dem Volumelement 1 ins fermentwärts benachbarte Volumelement 2, und je dm Mol $(Säure\ total)_{ox_1}$ sowie $(Säure\ total)_{red_2}$ aus dem Volumelement 2 ins Volumelement 1 gelangen, wobei man sich vorzustellen hat, dass eine der Wertigkeit entsprechende H^+ -Ionenmenge jeweils mit den dm Mol wandert. Unter der Bedingung: $grad\ \ln\ [H^+] < 0$ werden von den vier Partnern beim betreffenden $\ln[H^+]$ -Wert:

$$dm \left(d \sum_{i=0}^{i=n_1-2} i\ \alpha_{i, ox_1} + d \sum_{i=0}^{i=n_2+2} i\ \alpha_{i, red_1} - d \sum_{i=0}^{i=n_1} i\ \alpha_{i, red_1} - d \sum_{i=0}^{i=n_2} i\ \alpha_{i, ox_2} \right) = dm\ d(\tilde{A}^F - \tilde{A}^F)$$

Mol H^+ -Ionen freigesetzt oder gebunden, je nachdem ob $d(\tilde{A}^F - \tilde{A}^F)$ positiv oder negativ ist (vgl. II. Mitt., S. 1492). Die Anwendung der Gl. (38) ergibt:

$$RT \ln [H^+] d(\tilde{A}^F - \tilde{A}^F) = d(-\Delta G^0)_{ox_1} + d(-\Delta G^0)_{red_2} - d(-\Delta G^0)_{red_1} - d(-\Delta G^0)_{ox_2} \quad (42)$$

Nach dieser Beziehung variiert die Summe:

$$(-\Delta G^0)_{ox_1} + (-\Delta G^0)_{red_2} + (-\Delta G^0)_{red_1} + (-\Delta G^0)_{ox_2}$$

der Standardänderungen der freien Energie (s. § 2) beim entgegengesetzten Durchgang der zwei Partnerpaare durchs $[H^+]$ -Gefälle nur insofern, als $d(\tilde{A}^F - \tilde{A}^F)$ von Null verschieden ist, H^+ -Ionen also freigesetzt oder gebunden werden. Der mit dem Durchgang verknüpfte Austausch von $d\tilde{A}^F$ oder $d\tilde{A}^F$ Mol H^+ zwischen den zwei Partnerpaaren ändert diese Summe somit nicht.

In dem der Erörterung der induzierten Diffusion zugrunde gelegten quasistationären $[H^+]$ -Gradientenfeld muss sowohl im obigen Zusammenhang, als auch hinsichtlich der Fermentreaktion die angenäherte Gültigkeit von: $d(\tilde{A}^F - \tilde{A}^F) = 0$ angenommen werden, da der unstationäre Charakter des Feldes hauptsächlich durch die Unkonstanz von $(\tilde{A}^F - \tilde{A}^F)$ bedingt erscheint.

Die räumliche Konzentrationsverteilung z. B. von ox_1 entspricht zu jedem Zeitpunkt der Gradientenform der Gl. (37):

$$RT \text{ grad } \ln [\text{Säure total}]_{ox_1} + \sum_{i=0}^{i=n_1-2} i \alpha_{i, ox_1} RT \text{ grad } \ln [H^+] - RT \text{ grad } \ln [AH_{n_1-2}] = 0 \quad (37b)$$

$RT \text{ grad } \ln [\text{Säure total}]_{ox_1}$ kann in die Komponenten $RT \text{ grad } \ln [\text{Säure total}]_{ox_1, irr.}$ und $RT \text{ grad } \ln [\text{Säure total}]_{ox_1, ind.}$ zerlegt werden, welche mit den verbleibenden Gleichungstermen wie folgt zusammenhängen:

$$RT \text{ grad } \ln [\text{Säure total}]_{ox_1, irr.} = RT \text{ grad } \ln [AH_{n_1-2}]_{ox_1} \quad (43)$$

$$RT \text{ grad } \ln [\text{Säure total}]_{ox_1, ind.} = - \sum_{i=0}^{i=n_1-2} i \alpha_{i, ox_1} RT \text{ grad } \ln [H^+] \quad (44)$$

Konzentrationsverteilungen nach Gl. (43) entstehen durch irreversible Diffusion (wie sie durch Feldquellen unterhalten wird und beim Fehlen von $[H^+]$ -Gradienten allein auftritt). Konzentrationsverteilungen nach Gl. (44) entstehen durch induzierte Diffusion. Sie entsprechen dem Beispiel *a* bis auf den Umstand, dass am elementaren Transportvorgang jeweils dm Mol $(\text{Säure total})_{ox_1}$ und

$$dm \sum_{i=0}^{i=n_1-2} i \alpha_{i, ox_1}$$

Mol H^+ -Ionen teilnehmen.

Als erste Anwendung der Gl. (37) und (38) auf die im Abschnitt D der III. Mitt. erwähnten biochemischen Probleme soll die Frage des Unterschiedes der Normalpotentiale der zwei Komponenten (Redoxsysteme) biologischer Oxydoreduktionssysteme demnächst zur Besprechung kommen.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich.