

# Inhaltsverzeichnis

Seite

Einleitung: Vom Sinn der physikalisch-chemischen Analyse biologischer Erscheinungen 1

## Erster Teil: Statik

I. Teilchen und Kräfte in molekularen Dimensionen . . . . .	6
Dimensionen von Atom und Kern . . . . .	6
Isotope und Kernreaktionen . . . . .	8
Grundsätzliches zur Tracermethodik . . . . .	12
Atomhülle; Quantenzahlen . . . . .	13
Materiewellen . . . . .	10
Vom Wesen der chemischen Bindung . . . . .	19
Die Mehrfachbindung . . . . .	25
Das Valenzwinkelproblem . . . . .	29
Die polarisierte Bindung und das Dipolmoment . . . . .	30
Dispersionskräfte (van der Waals-Kräfte) . . . . .	33
Paramagnetismus von Ionen und Molekülen, einschließlich Radikalen . . . . .	36
Mesomere Grenzzustände, Radikale . . . . .	40
Reaktionsmechanismen . . . . .	47
Die Wasserstoffbrückenbindung . . . . .	49
II. Wasser, Diffusion, Osmose . . . . .	51
Physikalische Eigenschaften und Assoziationsstruktur des Wassers . . . . .	51
Verteilung des Wassers im Körper . . . . .	58
Wasser als Partner bei biochemischen Reaktionen . . . . .	62
Wasserbewegungen im Körper und Wasserwechsel . . . . .	63
Irreversibilität und statistischer Charakter der Diffusion . . . . .	67
Der Diffusionskoeffizient; Permeabilitätskonstante von Membranen . . . . .	69
Konzentrationskurven verschiedener Diffusionssysteme . . . . .	71
Moleküldimensionen und Diffusionskoeffizient . . . . .	74
Die Diffusion im Gewebe . . . . .	76
Löslichkeit und Diffusion der Atemgase . . . . .	78
O <sub>2</sub> -Spannungsgefälle im Gewebe; die Grenzschichtdicke . . . . .	81
Besondere Diffusionsprobleme . . . . .	85
Kolligative Eigenschaften; Trennung der Komponenten einer Lösung . . . . .	87
Empirische Gesetze . . . . .	87
Dampfdruckerniedrigung; Konzentrationsmaße, Molenbruch . . . . .	90
Thermosmose . . . . .	92
Osmotische Arbeit; chemische Potentiale . . . . .	93
Theorie des osmotischen Druckes und seiner Messung . . . . .	98
Der osmotische Druck hochmolekularer Stoffe . . . . .	102
Der osmotische Druck in Zellen und Geweben . . . . .	107
Das Problem der Osmoregulation . . . . .	112
III. Die Elektrolyte . . . . .	114
Dissoziation, osmotischer Druck und Leitfähigkeit . . . . .	115
Potentiometrische Bestimmung von Elektrolytaktivitäten . . . . .	120
Elektroden zweiter Art . . . . .	125
Quantitative Theorie galvanischer Elemente . . . . .	126
Die Diffusionspotentiale . . . . .	131
Starke Elektrolyte; Aktivitäten und Aktivitätsfaktoren . . . . .	134
Theorie der interionischen Wechselwirkung . . . . .	137

	Seite
Grundsätzliches zur biologischen Ionenwirkung . . . . .	141
Schwache Elektrolyte . . . . .	143
Thermodynamische und stöchiometrische Dissoziationskonstante . . . . .	143
Säure- und Basendissoziation als protolytischer Vorgang . . . . .	146
Protonenaffinität und chemische Struktur . . . . .	147
Die Dissoziation schwacher Elektrolyte im Wasser . . . . .	149
Der Begriff des pH und seine Messung . . . . .	152
pH-Wert von Säurelösungen; der Dissoziationsgrad . . . . .	156
Basenverteilung zwischen verschiedenen Säuren; die Hydrolyse . . . . .	158
Stufentitration; $\alpha$ bei mehrbasischen Säuren . . . . .	163
Die Ampholytdissoziation . . . . .	166
Titration von Komplexbildnern . . . . .	172
Die Pufferwirkung . . . . .	175
Die Pufferung im Organismus . . . . .	179
Das Puffersystem des Blutes . . . . .	183
Puffersysteme der Zellen; ihr pH-Wert . . . . .	189
Das Löslichkeits- oder Aktivitätenprodukt . . . . .	195
Löslichkeit und pH-Wert . . . . .	197
Löslichkeit der Kalksalze; die Knochenbildung . . . . .	199
<b>IV. Phasen und Grenzflächen . . . . .</b>	<b>205</b>
Gibbsches Phasengesetz . . . . .	206
Der Teilungskoeffizient; die Gegenstromverteilung . . . . .	209
Verteilungs- und Papierchromatographie . . . . .	213
Grenzflächenkräfte . . . . .	215
Grenzflächenspannung und Haftspannung . . . . .	219
Grenzflächenspannung an Mischphasen; die Adsorption . . . . .	223
Moleküle und Reaktionen in Grenzflächen . . . . .	229
Biologisch wichtige Grenzflächenreaktionen; Modellversuche . . . . .	230
Emulgierung; Netzung . . . . .	234
Spreitung; Filmbildung . . . . .	237
Platzbedarf und Zustand der Moleküle im Film . . . . .	239
Proteine in Grenzschichten . . . . .	243
Elektrische Erscheinungen an Grenzflächen . . . . .	248
Ableitbarkeit von Grenzflächenspotentialen . . . . .	248
Das elektrochemische Potential . . . . .	251
Phasengrenzpotentiale; Glaskette . . . . .	253
Adsorption, Potentialbildung, Doppelschicht . . . . .	255
Elektrokinetische Vorgänge . . . . .	259
Allgemeine Bedeutung der Elektrophorese . . . . .	262
Elektrolytadsorption . . . . .	267
Ionenau tauscher . . . . .	270
Das Donnan-Gleichgewicht . . . . .	273
Partielle Ionengleichgewichte an Membranen . . . . .	280
Selektivität und Ionenfluß . . . . .	284
Anomale Osmose . . . . .	287
<b>V. Hochmolekulare Strukturbildner . . . . .</b>	<b>288</b>
Größe und Form gelöster Makromoleküle; ihr Wassergehalt . . . . .	289
Osmotische und Ultrazentrifugemethoden . . . . .	291
Optisches Verhalten; die Streulichtmethode . . . . .	293
Mittlere Molekulargewichte . . . . .	297
Erkennung der Teilchenform . . . . .	299
Das Reibungsverhältnis . . . . .	300
Optische Dissymmetrie; Röntgenkleinwinkelstreuung . . . . .	302
Rotatorische Diffusionskonstante; Relaxationszeit . . . . .	304
Die Viscosität von Kolloiden . . . . .	307
Sphärokolloide . . . . .	313
Zahl und Stärke der dissoziablen Gruppen . . . . .	315
Von Donnan-Gleichgewicht abhängige Eigenschaften . . . . .	319
Osmotischer Druck . . . . .	321
Viscosität . . . . .	323
Der Hydratationsraum . . . . .	324
Die Quellung . . . . .	326

	Seite
Protoplasmaviscosität . . . . .	330
Die Löslichkeit der Proteine . . . . .	332
Ladungsverteilung, Salzbildung, Assoziationen . . . . .	338
Anordnung, Bindung und Faltung der Peptidketten . . . . .	343
Die $\alpha$ -Helix . . . . .	345
Spiralstruktur der Nucleinsäuren . . . . .	347
Proteindenaturierung . . . . .	350
Löslichkeit und Stabilität der Kolloide . . . . .	353
Die Koagulation . . . . .	353
Kolloidalterung . . . . .	355
Gesetze und Theorien der Koagulation . . . . .	357
Sensibilisierung und Schutzkolloidwirkung . . . . .	361
Systeme aus Fadenmolekülen . . . . .	362
Fadenkolloide und Seifenmicellen in Lösung . . . . .	363
Der Netzbau des Protoplasmas . . . . .	365
Doppelrechnung und Strukturanalyse . . . . .	366
Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen . . . . .	369
<b>Zweiter Teil: Dynamik</b>	
<b>VI. Energetische Grundlagen der Lebensvorgänge . . . . .</b>	<b>378</b>
Begriffe . . . . .	379
1. Hauptsatz . . . . .	381
Enthalpie, Wärme Kapazität . . . . .	383
Atomare und molekulare Bildungswärmen . . . . .	386
Phasenumwandlung und Wärmetönung . . . . .	387
Biologische Anwendungen . . . . .	388
2. Hauptsatz; Entropie als Kapazitätsfaktor . . . . .	396
Kreisprozesse und Entropieänderung abgeschlossener Systeme . . . . .	398
Entropieänderungen bei chemischen Reaktionen . . . . .	403
Entropie und Wahrscheinlichkeit . . . . .	407
Biologische Bedeutung des Entropiesatzes (1. Teil) . . . . .	409
Die Arbeitsfähigkeit biochemischer Reaktionen . . . . .	415
Der Intensitätsfaktor der chemischen Energie ( $\mu$ ) . . . . .	415
Die Gleichgewichtskonstante als Energienmaß . . . . .	417
Energetik von Hydrolysen und Phosphorolyzen . . . . .	419
Zur Dissoziationsenergie protolytischer Reaktionen . . . . .	422
Lösungsgenergien; Teilkonstanten komplexer Reaktionen . . . . .	426
Das Prinzip vom geringsten Zwang . . . . .	428
Thermokinetische und thermodinastische Vorgänge . . . . .	429
Druck- und Temperaturabhängigkeit der Entropie . . . . .	432
Tabellen und Rechenbeispiele . . . . .	433
<b>VII. Physikalische Grundlagen der biologischen Oxydationen . . . . .</b>	<b>436</b>
Grundsätzliches . . . . .	436
Potentiometrische Messung des Elektronentransportes . . . . .	439
Das Redoxpotential pH-unabhängiger Systeme . . . . .	440
Der Einfluß der $H^+$ -Ionenaktivität . . . . .	444
Redoxpotential und chemische Konstitution . . . . .	447
Redoxverhältnis und Potentialverlauf . . . . .	449
Der $r_H$ -Begriff . . . . .	452
Redoxindikatoren, Reversibilität und Potentialeinstellung . . . . .	454
pH-Abhängigkeit mehrstufiger Oxydoreduktionen . . . . .	456
Radikale als Zwischenstufen der Oxydation . . . . .	460
Freie Energie und Redoxnormalpotentiale . . . . .	462
Zur Polarographie . . . . .	465
<b>VIII. Biologische Verwendung und Schaffung freier chemischer Energie . . . . .</b>	<b>466</b>
Die Einheitlichkeit energieliefernder Reaktionswege . . . . .	466
Bedeutung des Wasserstoffgehaltes der Nährstoffe . . . . .	468
Energetische Übersicht des Kohlenhydratabbaus . . . . .	470
Stoffzyklen als biochemische Funktionseinheiten . . . . .	476
Reaktionszüge und Reaktionskoppelung . . . . .	483

	Seite
Prinzip der gemeinsamen Endstrecke und der Gruppenübertragung . . . . .	486
Energieübertragende Verbindungen . . . . .	487
Nutzefekte der Bildung energiereicher Verbindungen . . . . .	491
Energetik assimilatorischer Prozesse . . . . .	497
Energiebindung bei der Photosynthese . . . . .	500
Energieentbindung bei der Muskelaktion . . . . .	509
Energiebedarf für die Erhaltung der Zellstruktur . . . . .	518
Energetik der Baustoffsynthese . . . . .	520
Energietransport durch biologische Feinstrukturen? . . . . .	529
<b>IX. Die Steuerung der Geschwindigkeit biochemischer Reaktionen:</b> . . . . .	<b>536</b>
Die Geschwindigkeit von Reaktionen verschiedener Ordnung . . . . .	536
Ablauf von Konzentrationsänderungen in komplexen Systemen . . . . .	542
Kinetik der Racemattrennung . . . . .	545
Kinetik des Umsatzes markierter Verbindungen . . . . .	546
Kinetik des Wachstums und der Körperreduktion . . . . .	549
Energiebedarf im steady-state . . . . .	551
Kinetik reversibler Reaktionen . . . . .	553
Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	554
Die Aktivierungswärme . . . . .	555
Ursachen der Temperaturaltabhängigkeit biologischer Vorgänge . . . . .	557
Die Temperatuaranpassung von Lebewesen . . . . .	559
Energetik und Kinetik der Aktivierung von Reaktionen . . . . .	561
Aktivierungsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	562
Thermodynamik der Aktivierung . . . . .	564
Katalysatoren und Fermente . . . . .	567
Umsatzgröße, Fermentmenge, Autokatalyse . . . . .	570
Gleichgewichtseinstellung, Oberflächenkatalyse . . . . .	573
Kinetik der Enzym-Substratbindung . . . . .	575
Die Bedeutung der Michaeliskonstanten . . . . .	577
Die Michaeliskonstante bei komplexen Reaktionsfolgen . . . . .	580
Die Lineweaver-Burk-Gleichung . . . . .	582
Verschiedene Typen der Fermenthemmung . . . . .	583
Kinetik der Coenzymbindung . . . . .	589
Die Michaeliskonstante der Gegenreaktion . . . . .	590
Die pH-Abhängigkeit der Fermentreaktionen . . . . .	592
Proteinstruktur, Substratbindung, Aktivierung . . . . .	601
Mechanismen organischer Reaktionen am Fermentort . . . . .	607
Allgemeine Vorstellungen vom Aufbau der Wirkorte . . . . .	611
Spezifische Gruppen am Wirkort . . . . .	613
Zinkhaltige Fermente . . . . .	617
Wirkung und Bedeutung von Ionen und Schwermetallen . . . . .	618
Katalytisch wirkende Typen von Häminderbindungen . . . . .	624
Metallverbindungen der Flavoproteine . . . . .	628
Radikalketten, Ein elektronenvorgänge, Hauptvalenzkatalysen . . . . .	629
Elektronenleitung; Halbleiter-, Anstauscher-, Chlathratkatalysen . . . . .	631
Anhang: Lösung einer Differentialgleichung (12) . . . . .	633
<b>Schlußkapitel</b>	
<b>X. Dynamische und strukturelle Funktionseinheiten</b> . . . . .	<b>634</b>
Allgemeines . . . . .	634
Thermodynamik stationärer Systeme (2. Hauptsatz, 2. Teil) . . . . .	634
Wechselwirkung stationärer Flüsse . . . . .	635
Entropieänderungen offener Systeme . . . . .	639
Ausbildung statischer und dynamischer Strukturen . . . . .	639
Zur Kinetik biochemischer Reaktionszüge . . . . .	642
Das Querschnittsgesetz . . . . .	642
Die stationären Konzentrationen . . . . .	643
Konzentration der Endprodukte und die chemische Triebkraft . . . . .	645
Verzweigung der Reaktionswege . . . . .	646
Steuerungen mit wasserstoffübertragenden Co-Fermenten . . . . .	648
Reaktionslenkung durch das ATP/ADP-System . . . . .	652

## Inhaltsverzeichnis

IX

	Seite
Der Pasteur-Effekt . . . . .	654
Atmungskapazität, Glykolysekapazität; Wachstum . . . . .	659
Strukturelle Voraussetzungen biochemischer Reaktionen in der Zelle . . . . .	664
Die Probleme des cellularen Stofftransports . . . . .	668
Die Zellmembran . . . . .	668
Passive Durchlässigkeitseigenschaften . . . . .	672
Kinetik der Osmosen . . . . .	673
Durchlässigkeit poröser Membranen . . . . .	674
Lipoid- und Filtertheorie der Zelldurchlässigkeit . . . . .	676
Allgemeine Theorie der Permeation . . . . .	679
Ionenverteilung und Ionenpermeabilität . . . . .	683
Selektive Ionendurchlässigkeit; partielle Gleichgewichte . . . . .	684
Hämolyse; Ursache der Selektivität . . . . .	688
Osmotische Stabilisierung durch Gegenzug . . . . .	690
Endergonische Transportphänomene . . . . .	694
Zum Begriff des aktiven Transports . . . . .	694
Aufrechterhaltung des Kationengehaltes der Zellen . . . . .	697
Kationenbewegungen bei Erregung und Erholung . . . . .	702
Zur Theorie der Transporterscheinungen . . . . .	710
Die katalysierte Diffusion . . . . .	710
Mechanismus aktiver Transportleistungen . . . . .	714
Stoffwechsel, Ionen austausch und Sekretionsleistung . . . . .	714
Die Carrier-Hypothese . . . . .	718
Fermente der Zellmembran . . . . .	723
Redoxpumpen und Redox-Carrier-Mechanismen . . . . .	725
Aktiver Transport ohne Carrier? . . . . .	729
Die Aufnahme von Makromolekülen und Farbstoffen . . . . .	732
Schlüßwort über die Zellorganisation . . . . .	734
Anhang . . . . .	735
I. Formelmäßige Zusammenhänge thermodynamischer Größen . . . . .	735
II. Grundzüge des Schlierenverfahrens zur Messung von Konzentrationsgradienten und Konzentrationen . . . . .	740
Nachtrag zu S. 300 . . . . .	743
Nachtrag zu S. 651 . . . . .	744
III. Tabellen: Ioneneinfluß auf Fermentreaktionen . . . . .	744
Elektronenkatalog der Elemente bis zum Krypton . . . . .	746
Literaturverzeichnis . . . . .	747
Sachverzeichnis . . . . .	777