

Rythmen in Chemie und Biochemie

Autor(en): **Bützer, Peter / Roth, Markus**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Berichte der St. Gallischen Naturwissenschaftlichen Gesellschaft**

Band (Jahr): **91 (2008)**

PDF erstellt am: **11.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-832616>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Rhythmen in Chemie und Biochemie

Peter Bützer und Markus Roth

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	329
1. Einleitung.....	329
2. Beispiele von oszillierenden Reaktionen.....	332
2.1 Der tropfende Wasserhahn	332
2.2 Rhythmische Osmose.....	332
2.3 Seitenfiederbewegung (Indische Telegrafienpflanze, <i>Desmodium gyrans</i>)	334
2.4 Oszillierende Verbrennung (aphlogistische Lampe)	335
2.5 Eine oszillierende Farbänderung (Belousov-Zhabotinskii- Reaktion).....	335
2.6 Oszillationen beim Zirpen einer Grille (<i>Oecanthus fultoni</i>)	336
3. Systemdynamische Betrachtung unterschiedlicher Oszillationen	337
3.1 Simulationsdiagramm.....	338
3.2 Zeitdiagramm	338
3.3 Differenzialgleichungen der Oszillationen	339
3.4 Folgerungen.....	339
Literaturverzeichnis	340

Zusammenfassung

Lange hielt man rhythmische chemische oder biochemische Reaktionen für unmöglich. Kaum hatte man sie jedoch entdeckt, erkannte man deren grosse Bedeutung. Die genauen Erklärungen für die Ursache dieser Rhythmen sind so vielfältig wie die Orte und Reaktionen, bei denen sie auftreten und hier beschrieben sind, bei: Tropfenbildung, Gasreaktionen, Oxidationen, Verbrennungen, Telegrafienpflanzen oder Heuschrecken.

Mit einem systemdynamischen Ansatz wird ein einfaches Modell dargestellt, welches die grundlegenden Voraussetzungen für unterschiedliche rhythmische Prozesse zeigt. Die Modell-Simulationen machen deutlich, dass jede chemische oder biochemische Oszillation folgende drei Parameter enthalten muss: 1. Antrieb (energy), 2. Verstärkung (activation) und 3. Hemmung (inhibition).

1. Einleitung

Im Leben hat die Zeitachse die grösste Bedeutung und so kann es nicht verwundern, dass uns dynamische Prozesse im Alltag und in den Wissenschaften immer wieder in ihren Bann ziehen. Periodische Reaktionen sind im täglichen Leben mit den Tag- und

Nacht-Rhythmen Gewohnheit und als physikalische Prozesse, wie Pendelbewegungen oder Tropfenbildung, sehr gut bekannt. Sie galten ausserhalb der Physik lange als geheimnisvoll, nicht umsonst hat Libavius in seinem Lehrbuch der Chemie geschrieben (LIBAVIUS 1597): «Hier ist auch auf die Sonne und die Mondperioden wohl zu achten, obschon sich der Chymiker natürlicherweise von magischem Aberglauben freihalten soll.» Die Dynamik von Veränderungen wurde fast immer in die Nähe von Lebensprozessen gebracht.

Bei chemischen und biochemischen Prozessen – ohne den Hauch des Lebens – hielt man periodische Reaktionen ohne Einwirkung von aussen jedoch grundsätzlich für ausgeschlossen. Als Friedlieb Ferdinand Runge chemische Bilder mit feinen, periodischen Strukturen produzierte (Abbildung 1), griff er für die Erklärung auf das Leben zurück (RUNGE 1855, 1994): «Ich nenne diese Kraft «Bildungstrieb» und betrachte sie als das Vorbild der in den Pflanzen und Tieren tätigen Lebenskraft».

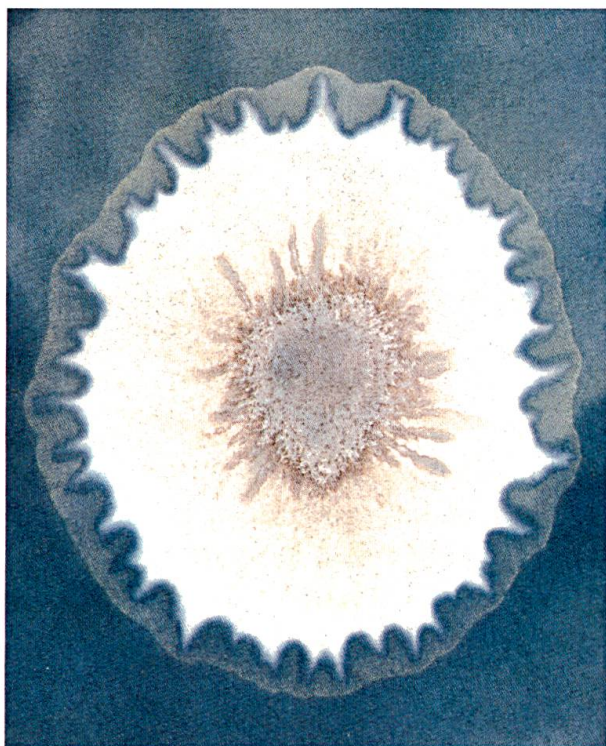


Abbildung 1:
Berlinerblau mit Natronlauge
auf Filterpapier.

Es sind viele mathematische Modelle entwickelt worden, welche periodische physikalische Reaktionen – Schwingungen – erfassen. Eine erste mathematische Theorie wurde von James Clerk Maxwell aufgestellt, bei welcher 1788 die Fliehkraftregelung von James Watt mit Differentialgleichungen beschrieben wurde. Erst mehr als einhundert Jahre später begann man das Augenmerk auch auf periodische chemische und biologische Reaktionen zu richten.

Im Jahre 1896 machte Raphael Eduard Liesegang eine aufregende Entdeckung (OETKEN & DUCCI 2000): Nach dem Auftropfen einer Silbernitratlösung (AgNO_3) auf eine kaliumdichromathaltige ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) Gelatinefläche bildete sich kein gleichförmiger Silberchromatniederschlag (Ag_2CrO_4), sondern nach einigen Stunden eine Serie konzentrischer Ringe, welche aber nach mehreren Wochen wieder verschwanden. Diese Ringe bezeichnete Liesegang als A-Linien. Später wurden diese Streifen nach ihrem Entdecker Liesegang'sche Ringe benannt. Heute erklärt man diese Strukturen mit einem komplexen Wechselspiel von Diffusion, chemischer Reaktion und Fällungsvorgängen.

Als William Bray 1921 Oszillationen bei der Sauerstofffreisetzung beschrieb, welche beim einfachen System von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Kaliumiodid (KI) als Katalysator auftraten (BRAY 1921), suchte man nach Erklärungen für dieses ausserordentliche Phänomen. Ein paar Jahre später, 1925 und 1926, wurden unabhängig voneinander vom österreichisch-amerikanischen Mathematiker Alfred James Lotka und dem italienischen Mathematiker und Physiker Vito Volterra zwei einfache Regeln formuliert (LOTKA 1926, VOLTERRA-REGELN 2007), welche Oszillationen bei Tierpopulationen beschreiben konnten – eine Vielzahl interagierende Tiere an Stelle von reagierenden Molekülen.

Den eigentlichen Durchbruch brachte jedoch Boris Pawlowitsch Belousov, der Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich (ETHZ) studierte. Er erlangte aus finanziellen Gründen keinen

Abschluss. Nach der russischen Oktoberrevolution (1917) kehrte er nach Russland zurück und arbeitete bis 1939 in einer Forschungseinrichtung des Militärs. Danach leitete er ein Labor für Untersuchungen am Citronensäurezyklus im Institut für Biophysik des Ministeriums für Gesundheitswesen in Moskau. Bei diesen Arbeiten fand er 1950 eine oszillierende chemische Redox-Reaktion und wollte diese Entdeckung 1951 publizieren. Das gelang ihm während 8 Jahren nicht, da die Gutachter der Redaktionen der angeschriebenen chemischen Zeitschriften eine oszillierende chemische Reaktion für unmöglich hielten. 1959 wurde das verblüffende Experiment mit dem periodischen Farbwechsel endlich veröffentlicht (BELOUSOV 1958, 1959). Belousov gab die chemische Forschung frustriert auf und Anatol Zhabotinskii untersuchte ab 1961 diese Reaktion intensiv. Die ersten Ergebnisse konnten 1964 in einer russischen Zeitschrift veröffentlicht werden (ZHABOTINSKII 1964), blieben jedoch weitgehend unbeachtet. 1961 ergänzte Norbert Wiener sein berühmtes Buch *«Kybernetik»* um zwei Kapitel mit selbstreproduzierenden und selbstorganisierenden Systemen und erwähnt dort das rhythmische Blinken der Leuchtkäfer (WIENER 1968, S. 239). Periodische Reaktionen in der Natur waren ein Thema von Manfred Eigen (EIGEN 1971) an sich, ohne dass experimentelle chemische Beweise vorlagen. Erst nachdem 1974 Erklärungsversuche in international bekannten Zeitschriften veröffentlicht wurden, nahmen bekannte Wissenschaftler wie Ilya Prigogine diese chemischen Oszillationen auf. Dabei wurde klar, dass oszillierende Systeme offene, katalysierte und rückgekoppelte Systeme mit Energieaustausch sein mussten. Es dauerte jedoch bis 1989, als Zhabotinskii eine Arbeit mit Bromid als Inhibitor im komplexen Belousov-Zhabotinskii-Reaktionssystem publizieren und damit die theoretischen Aussagen bestätigen konnte (ZHABOTINSKII 1989). Sehr viele der allgemeinen Arbeiten über Synergetik gehen

von einem autokatalytischen Prozess als Grundlage aus (HAKEN 1988), was, wie im Folgenden gezeigt werden kann, jedoch nicht zwingend notwendig ist: 1991 entdeckte ich periodische Ablagerungen von Ammoniumchlorid (NH_4Cl) in einem Glasrohr, bei der Reaktion von gasförmigem Chlorwasserstoff (HCl) mit Ammoniak (NH_3) (BÜTZER 1991). Dabei wurde in ein waagrechtes Glasrohr von 1.5 m Länge und 5 cm Durchmesser an einem Ende ein Porzellanschiffchen mit konzentrierter Salzsäure, am anderen Ende eines mit konzentriertem Ammoniak eingelegt und beide Enden mit einem Zapfen verschlossen. Dort wo sich die beiden Gase trafen, bildeten sich Streifen von Ammoniumchlorid als weissen Niederschlag (Abbildung 2). Eine genaue theoretische Erklärung fehlt noch heute.

Das Verständnis rhythmischer Phänomene ist eine sehr wichtige naturwissenschaftliche Erkenntnis – sie ist sogar eine Grundlage für so genannt *«synthetisches Leben»* (GIBBS 2004). Für sie alle stellt sich die Frage, welches einfache Modell die Voraussetzung korrekt beschreibt, damit Oszillationen auftreten können.

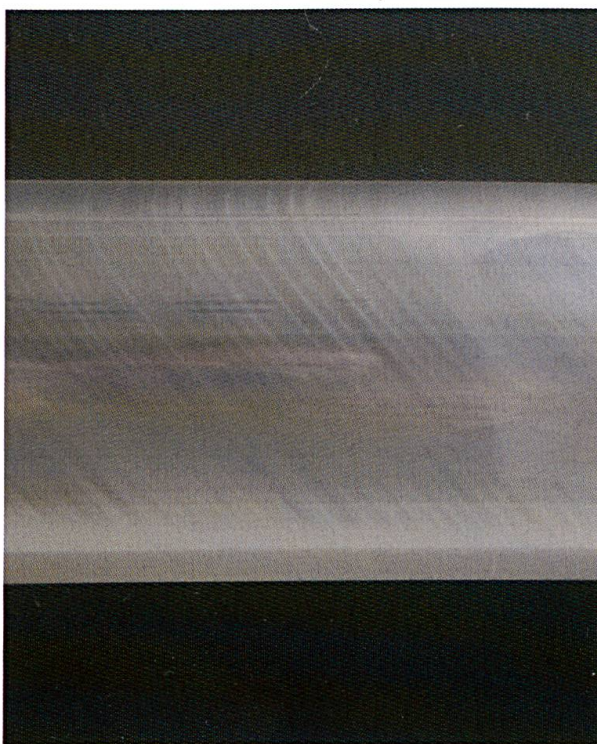


Abbildung 2:
Periodische Ablagerungen von Ammoniumchlorid (NH_4Cl) in einem Glasrohr von 5 cm Durchmesser.

2. Beispiele von oszillierenden Reaktionen

2.1 Der tropfende Wasserhahn

Das Tropfen von Wasser aus einem Wasserhahn oder von der Decke eines Stalaktiten ist ein periodischer Prozess, der von der Gravitation, den chemischen Bindungen der Wassermoleküle unter sich und von deren Bindung an die Eisenoberfläche des Hahns oder die Kalkoberfläche des Stalaktiten bestimmt

ist. Das kann mit einem einfachen Experiment gezeigt werden, indem unterschiedliche Flüssigkeiten aus Spritzen mit Injektionsnadeln getropft und deren Tropfen über eine Lichtschranke in Funktion der Zeit verfolgt werden.

Die Messungen der Experimente zeigen in Abbildung 3 deutlich, dass die Tropfgeschwindigkeit ganz massgeblich von den intermolekularen Bindungen der Tropfen selbst, der dadurch bewirkten Oberflächenspannung und von der Bindung der Flüssigkeit an die Oberfläche des Auslaufs abhängig ist (Abbildung 4).

Die zeitlichen Abstände zwischen den Tropfen sind nicht so konstant, wie man das erwarten könnte. Bei allen untersuchten Flüssigkeiten und den verschiedenen Materialien am Auslauf (Stahl, Aluminium, Kunststoffe, Glas) traten kleine Unregelmäßigkeiten auf, die vor allem bei NaCl-Wasser sehr gut zu erkennen sind (Abbildung 3).

2.2 Rhythmische Osmose

Ein rhythmisches Ausfließen einer Flüssigkeit aus einer Düse kann mit einem einfachen Experiment gezeigt werden (BRANDL 1987).

Hahnenwasser wird in einen Standzylinder von 15 cm Durchmesser und 60 cm Höhe gefüllt. Oben wird ein 100 ml Kolbenprober ohne Piston mit einem verengten Ausgang mit einer gesättigten Kochsalzlösung eingesetzt und die Lösung ausströmen gelassen (Abbildung 5). Der Kochsalzlösung wird NaOH und Phenolphthalein als Indikator,

Abbildung 3: Tropfgeschwindigkeit für verschiedene polare Flüssigkeiten aus einer Injektionsnadel (Wasser-NaCl: gesättigte Lösung).

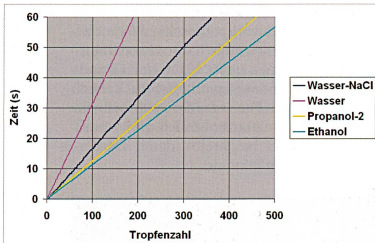
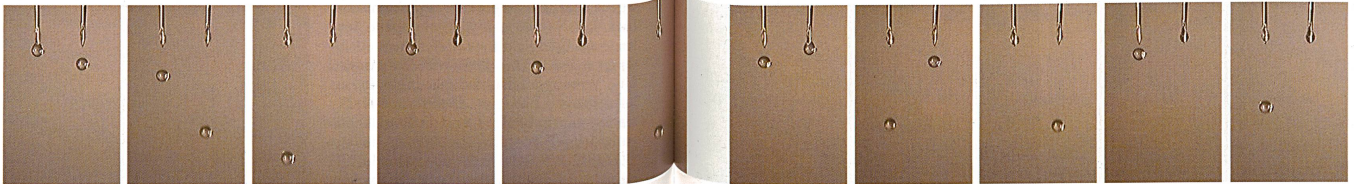


Abbildung 4: Tropfen, die aus einer Injektionsnadel austreten. Die Bilder sind in gleichmässigen Zeitabständen aufgenommen. Aus der Injektionsnadel links tritt Ethanol, aus der Injektionsnadel rechts tritt mit NaOH gesättigtes Ethanol aus. Die Bildsequenz zeigt, dass die Tropfen mit NaOH langsamer austreten.



dem Wasser im Zylinder ganz wenig Salzsäure zugemischt, um die Strömung mit Farbe besser sichtbar zu machen. Nach kurzer Zeit beginnt das Ausströmen zu oszillieren.

Die Änderungen der Salzkonzentrationen am Ausfluss werden als elektrisches Potenzial mit einer Messung verfolgt (Abbildung 6).

Die Schwerkraft lässt die gesättigte NaCl-Lösung mit der hohen Dichte bis zum hydraulischen Gleichgewicht einströmen; das ist der Antrieb. Die hohe Salzkonzentration führt durch die Osmose zu einer Rückströmung, welche bei genügend hohen Geschwindigkeiten das Einströmen unterdrückt; das ist die Hemmung.

Durch die Rückströmung wird der Kolbenprober, bedingt durch den osmotischen Druck, über die Gleichgewichtsmenge gefüllt. Das rückströmende Wasser verringert durch Verdünnen den osmotischen Druck, weil die NaCl-Konzentration abnimmt. Das Wasser strömt wieder aus. Dieser Vorgang wiederholt sich.

Die NaCl-Lösung hat eine höhere Dichte als das Wasser im Zylinder, das ist wichtig. Wird diese NaCl-Lösung durch Ethanol ersetzt, dann tritt keine Oszillation auf.

Könnte man das ausgeflossene NaCl wieder in den Kolbenprober zurückführen, dann wären die Oszillationen permanent aufrecht zu erhalten. Die Änderungen des osmotischen Drucks könnten dabei als mechanische Energie Arbeit leisten. Eine diesem Vorgang ziemlich analoge Situation kann bei der indischen Telegrafenzpflanze gefunden werden.

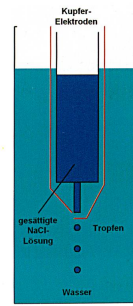


Abbildung 5: Versuchsanordnung der Rhythmischen Osmose. Die Tropfen von konzentrierter Kochsalzlösung treten selbstständig in regelmäßigen Abständen in das Wasser aus.

Abbildung 6: Messung der Nernstischen Spannung beim Ausfluss des Kolbenprobers. Die gemessene Spannung ist dem Logarithmus der Konzentrationsdifferenz von Kochsalz bei den beiden Kupferelektroden proportional.

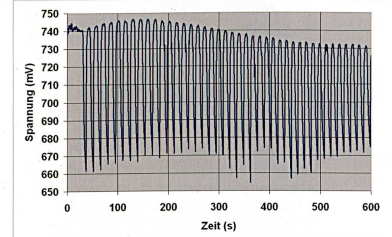




Abbildung 7: Blatt mit zwei Seitenfiedern, welche sich rhythmisch und temperaturabhängig rasch bewegen. *Desmodium motoricum* (Botanischer Garten St.Gallen, 22.1.2007)

2.3 Seitenfiederbewegung (Indische Telegrafpflanze, *Desmodium gyrans*)

Rhythmische Bewegungen sind in der Pflanzenwelt häufig, wenn sie den Perioden von Tag und Nacht folgen. Ein eindrückliches und ästhetisches Beispiel ist die Blumenuhr mit unterschiedlichen Blühzeiten von Carl von Linné, welche er im Botanischen Garten von Uppsala anlegte. Kurze Oszillationen von Pflanzen sind sehr selten und man kann heute noch keine einleuchtende Interpretation finden, weshalb sich beispielsweise die Seitenfiedern der «Indischen Telegrafpflanze» (Abbildung 7) in wenigen Minuten mehrmals und regelmässig bewegen. Charakteristisch an diesen unüblich grossen Frequenzen ist deren Temperaturabhängigkeit (Abbildung 8). Diese lässt auf eine chemische Reaktion als Antrieb schliessen. Die antreibende Zelle, die sich nur in Längsrichtung ausdehnen lässt, pumpt Protonen aus dem Zellinnern und ermöglicht damit den Einstrom von Kaliumionen. Damit nimmt der osmotische Druck zu, was Wasser einströmen, die Zelle verlängern lässt und für die Bewegung verantwortlich ist.

Die Aktivierungsenergie dieser Blattbewegungen ist 53.5 kJ/mol, was etwa der Aktivierungsenergie der Zirpbewegung von Langfühlerheuschrecken (*oecanthus fultoni*) mit 51.3 kJ/mol entspricht und auf enzymatische Prozesse hinweisen könnte.

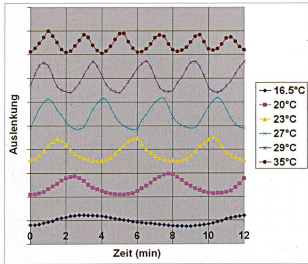
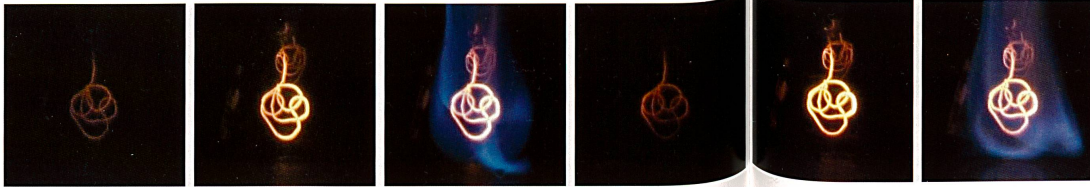


Abbildung 8: Auslenkung, Bewegung, der Seitenfiedern der Indischen Telegrafpflanze (*Desmodium motoricum*) (ENGELMANN 2002).



2.4 Oszillierende Verbrennung (aphlogistische Lampe)

Eine rhythmische Verbrennung von Methanol mit einem Platinkatalysator zeigt das Experiment der aphlogistischen Lampe (ROESKY & MÖCKEL 1994).

In einen 250 ml Weithalslerlenmeyer werden ca. 20 ml Methanol gegeben und das Gefäss auf ca. 60°C erwärmt. Dann wird ein Platindraht von 5 cm Länge und 1 mm Durchmesser zum Glühen erhitzt und etwa 2 cm über dem Flüssigkeitsspiegel in die Methanoldämpfe gehalten. Durch das heisse Platin entzünden sich die Methanoldämpfe. Nach kurzer Zeit hat sich im Gefäss so viel CO₂ und Wasserdampf gebildet, dass die Flamme erlischt und der Platindraht dunkel wird. Als katalytische Reaktion des heissen Platins mit den Methanoldämpfen beginnt dieses immer heller zu glühen, bis sich die Dämpfe schliesslich wieder entzünden und anschliessend erneut erlöschen (Abbildung 9). Diese Oszillationen laufen so lange, bis alles Methanol verbrannt ist.

Interessant ist die Beobachtung, dass die Oszillationen auch in einem Raum ohne sichtbare Luftbewegungen nicht ganz regelmässig sind (Abbildung 10). Eine Erklärung für diese Unregelmässigkeiten könnten die Turbulenzen im Weithalslerlenmeyer bei der Verbrennung sein.

Die wesentlichen drei Prozesse dieser Verbrennung sind:

1. Die Verdampfung und Verbrennung von Methanoldämpfen sind der Antrieb dieser Reaktion. Dazu gehört auch die Zufuhr von Sauerstoff aus der Luft.

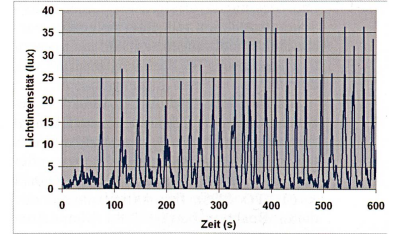


Abbildung 10: Rhythmisches Aufleuchten des Platindrahts in warmem Methanoldampf, gemessen mit einer Lichtsonde. Es ist deutlich ersichtlich, dass die Oszillationen in den Perioden variieren.

2. Die Zündung durch Platin als Katalysator führt zu einem immer stärkeren Glühen, was einer Verstärkung entspricht.
3. Bei der Verbrennung bildet sich CO₂ und Wasserdampf – die Flamme erlischt – das ist für die Verbrennung eine Hemmung. Die Verdampfung von Methanol verdrängt das CO₂ und den Wasserdampf.

2.5 Eine oszillierende Farbänderung (Belousov-Zhabotinskii-Reaktion)

Die Belousov-Zhabotinskii-Reaktion war bahnbrechend und ist heute sehr gut untersucht.

In einem 250 ml Becherglas mit Magnetrührer werden zu 40 ml Natriumbromat-Lösung (0.5 mol/l) 50 ml Malonsäure-Lösung (1.5 mol/l), 50 ml Schwefelsäure 5 mol/l, 20 ml Natriumbromid-Lösung 0.3 mol/l und 35 ml destilliertes Wasser zugegeben. Wenn sich das Gemisch entfärbt hat, wird 1 ml Ferroin-Lösung 0.025 mol/l addiert. Nach ca. 2 Minuten beginnen die Farb-Oszillationen von Violett über Blau zu Pink.

Abbildung 9: Oszillierende Verbrennung von Methanol an einem Platindraht. Die Bilder sind in regelmässigen Zeitabständen aufgenommen.

Die Messungen erfolgen mit einer ORP-Sonde (oxydation reduction potential), welche die Veränderungen des Oxidationspotentials der Lösung als Spannung misst (Abbildung 11).

Die Belousov-Zhabotinskii-Reaktion findet chemisch eine Erklärung mit 80 Elementarreaktionen und 26 Spezies, welche simultan und/oder sequenziell ablaufen oder vorhanden sind (BENINI & CERVELLATI & FETTO 1996). Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion beträgt 108.1 kJ/mol (mit

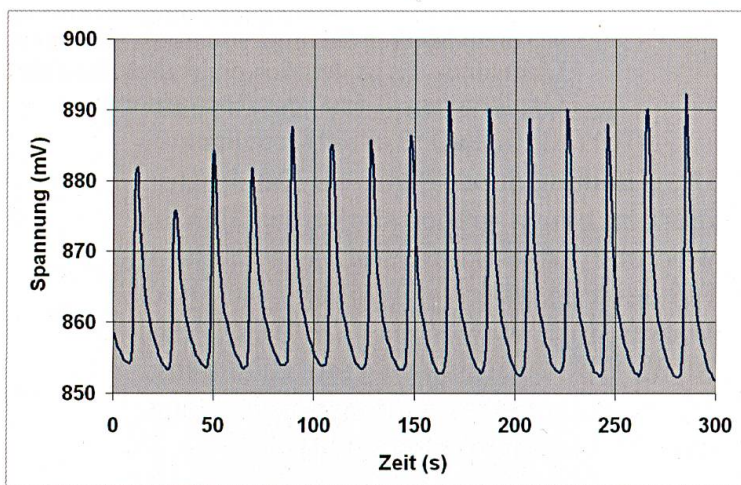


Abbildung 11:
Messung der Oszillationen der
Belousov-Zhabotinskii-Reaktion
mit einer Redox-Sonde.

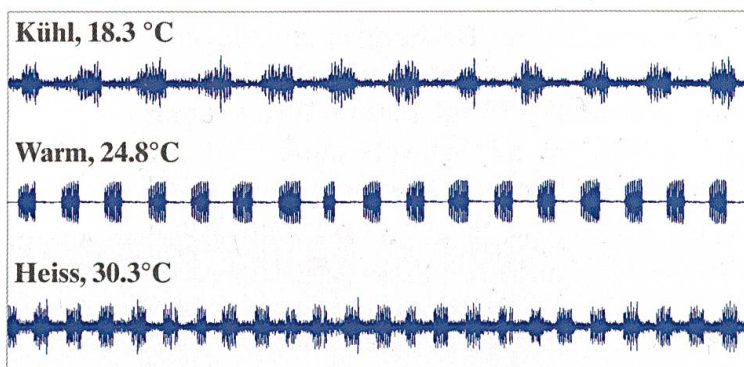


Abbildung 13:
Sonogramme vom Zirpen der Langfüßlerheuschrecke *Oecanthus fultoni* (Baumgrille, snowy tree cricket) bei verschiedenen Temperaturen (Messungen von John Winn (WINN 2001)). Die hohen Frequenzen bei den Zirptönen entsprechen den Schwingungen der Flügellamellen.

den Daten von LEFELHOCZ 1972). Selbst eine einfache Simulation ist sehr komplex, sie ist als Brüsselator bekannt geworden.

Als inhomogene Redoxprozesse sind auch pulsierende Batterien, sogenannte Wechselstrombatterien, bekannt (SCHWARZER, VOGEL & HAMANN 1974, OETKEN & DUCCI 2000). Diese sind für die Modellbildung mit der die Übertragung auf physiologische Vorgänge, wie der elektrischen Aktivitäten der Herzmuskelfasern und Messung mit einem Elektrokardiogramm oder der Gehirnwellen und Messung mit einer Elektroenzephalografie (0.5–42 Hz) naheliegend, können aber z.B. auch beim Zirpen von Grillen beobachtet werden.

2.6 Oszillationen beim Zirpen einer Grille (*Oecanthus fultoni*)

Heuschrecken und Grillen zirpen, indem sie die Flügel übereinander streichen. Das führt zu zwei völlig unterschiedlichen Frequenzen – der Flügelbewegung und der Reibung der Flügellamellen. Die sogenannte Stridulation



Abbildung 12:
Oecanthus fultoni Walker (Baumgrille, snowy tree cricket, Foto: Clemson University – USDA Cooperative Extension Slide Series, www.forestryimages.org).

erfolgt mit einer gezähnten Schrillader auf der Unterseite des rechten Vorderflügels, welche rasch über eine Schrillkante hin und her bewegt wird.

Die Körpertemperatur dieser poikilothermen Tiere, hier die Baumgrille (Abbildung 12), entspricht ungefähr der der Umgebungstemperatur und damit sind die stoffwechselgetriebenen Bewegungen und deren Zirp-Töne temperaturabhängig (Abbildung 13).

Interessant ist die Tatsache, dass die beiden biochemischen Reaktionen, welche von enzymatischen Prozessen gesteuert sind, die Seitenfiederbewegung bei den Pflanzen und das Zirpen bei den Heuschrecken, ganz ähnliche Aktivierungsenergien von 53.5 kJ/mol resp. 51.3 kJ/mol aufweisen. Mit vergleichbar tiefen Aktivierungsenergien von ca. 75 kJ/mol wurden auch Oszillationen bei der Glycolyse von Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces carlsbergensis*) gefunden (MAIR et al 2005).

3. Systemdynamische Betrachtung unterschiedlicher Oszillationen

Für diese hier dargestellten, doch sehr unterschiedlichen chemischen Reaktionen stellt sich die Frage, welche grundsätzlichen Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit Oszillationen auftreten können.

Es ist eine Vielzahl von Arbeiten bekannt, welche ganz spezifische, chemische, biochemische und biologische oszillierende Systeme mit komplexen Modellen möglichst genau zu beschreiben versuchen (MEINHARDT 1982, ENGELMANN 2002). Erstaunlich ist, wie gut diese Modelle mit der Realität übereinstimmen, auch wenn sie nie alle Einflüsse erfassen können.

Die vorliegende Arbeit geht nun jedoch den Weg der Kategorienbildung, indem sie versucht, ein möglichst einfaches Modell aufzubauen, welches die wichtigste Gemeinsamkeit, die Oszillation, erfasst. Wenn also im Folgenden der Versuch gewagt wird, die Gemeinsamkeiten aus vielen Ansätzen zu einer

einfachen, allgemeinen Regel zusammenzufassen, dann gilt auch hier, was Norbert Wiener in seinem Werk *«Kybernetik»* geschrieben hat (WIENER 1968, S. 217): *«Ich behaupte nicht im entferntesten, dass die Einzelheiten dieser Prozesse die gleichen sind, aber ich behaupte, dass sie philosophisch gesehen sehr ähnliche Phänomene sind.»* Wissenschaftlich interessant ist dieser Ansatz, weil damit in komplexen Systemen diejenigen Teile leicht erkannt werden können, welche für periodisch ablaufende Reaktionen verantwortlich sind.

Alle bekannten Modelle, um oszillierende Reaktionen nachvollziehbar zu beschreiben, benötigen den mathematischen Formalismus der Differenzialgleichungen. Dieser Formalismus hat allgemein verständliche Interpretationen stark erschwert. Immer wieder wurden daher Schemata verwendet, um die Sachverhalte der oszillierenden Regler bildlich darzustellen (WIENER 1968, S. 144, S. 144, PRUSINKIEWICZ 2007). Solche Flussdiagramme lassen sich heute mit Computer-Simulationsprogrammen (Abbildung 14) direkt numerisch umsetzen, be-

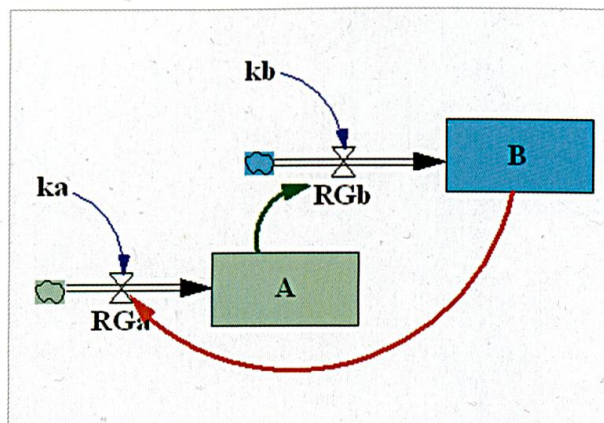


Abbildung 14:

Einfachstes Simulationsdiagramm für eine oszillierende Reaktion:

Antrieb: Bildungsgeschwindigkeit RG_a der Substanz A ($RG_a = k_a$);

Verstärkung: Einfluss der Menge A auf die Reaktionsgeschwindigkeit RG_b ($RG_b = k_b \cdot A$);

Hemmung: Negative Rückkopplung der Menge B auf die Reaktionsgeschwindigkeit RG_a ($RG_a = -k_a \cdot B$).

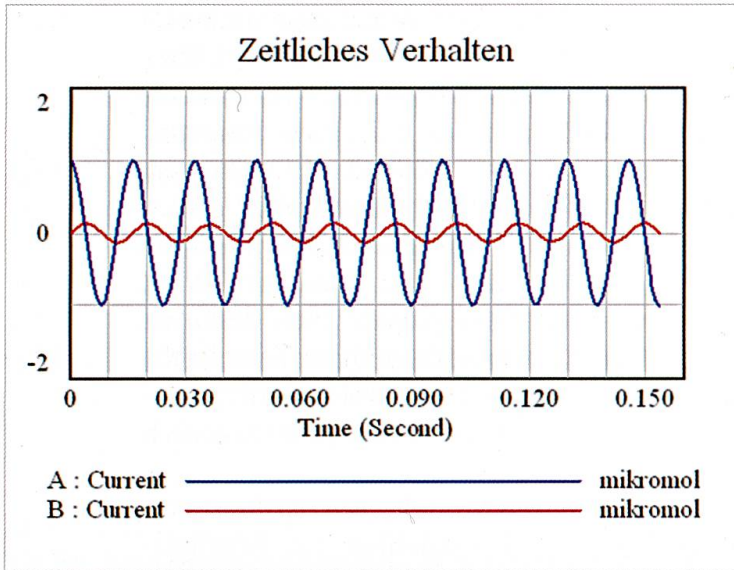


Abbildung 15:
Zeitdiagramm der Simulation einer oszillierenden Reaktion (Abbildung 14) mit der Phasenverschiebung der beiden Oszillatoren von Menge A und Menge B. ($k_a = 3000$, $k_b = 50$)

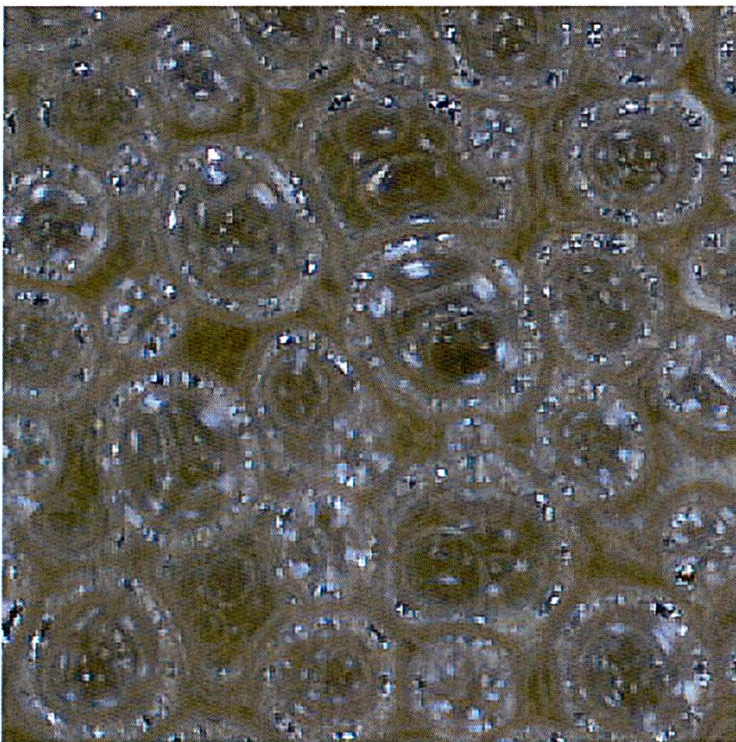


Abbildung 16:
Schnitt durch den Schaumstoff Polyurethan in 50-facher Vergrößerung – eine periodische, chemische Reaktion bildet dreidimensionale Strukturen.

rechnen und grafisch darstellen. Eine systemdynamische Darstellung hat dabei den Vorteil, dass Modelle wissenschaftlich korrekt, mit einfachsten Grundlagen diskutiert und rasch verglichen werden können (BÜTZER & ROTH 2006). Die notwendigen Differenzialgleichungen werden dabei von der Software selbstständig generiert, numerisch gelöst und als Grafik dargestellt (Abbildung 15).

3.1 Simulationsdiagramm

Versucht man die Oszillationen der aufgeführten beispielhaften chemischen und biochemischen Systeme mit einem systemdynamischen Ansatz zu simulieren (mit VENSIM® 2006), dann muss ein Antrieb (Reaktionsenergie), eine Verstärkung (Katalysator, Aktivierung) und eine Hemmung (Inhibition, negative Rückkopplung) vorhanden sein.

Gleichungen des Simulationsmodells

Die Differenzen-Gleichungen der Simulation werden vom System selbst generiert, ebenso die Grafiken (Abbildung 15). Die numerische Berechnung erlaubt auch die Lösung von Differenzialgleichungs-Systemen, welche analytisch nur schwer oder nicht lösbar sind.

Die Oszillationen treten in einem sehr breiten Bereich der Parameter k_a und k_b auf.

3.2 Zeitdiagramm

Das Zeitdiagramm macht die zeitlichen Veränderungen von A und B (Abbildung 14) deutlich.

Folgerung: Mit dem einfachen Modell kann systemdynamisch eine oszillierende Reaktion grafisch (Abbildung 14) und im zeitlichen Verlauf (Abbildung 15) dargestellt werden.

3.3 Differenzialgleichungen der Oszillationen

Die mit dem Simulationsdiagramm erfassten Prozesse können analytisch mit Differenzialgleichungen dargestellt werden:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a \cdot [B]; \text{ Antrieb (Bildung von A) mit Hemmung (je grösser [B], desto langsamer ist die Bildung von [A])}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = +k_b \cdot [A] \text{ Verstärkung (je grösser [A], desto rascher ist die Bildung von [B])}$$

Es ist offensichtlich, dass es mit diesem Ansatz bei komplexen Systemen viel anspruchsvoller ist, die Zusammenhänge zu erkennen und sehr aufwendig ist, die Zeitverläufe darzustellen.

Tabelle 1:
Einige Beispiele von rhythmischen Reaktionen.

Prozess	Antrieb (energy)	Verstärkung (activation)	Hemmung (inhibition)
Aphlogistische Lampe mit Methanol und Pt-Katalysator	Verbrennung, Verdampfen von Methanol	Platin-Katalysator	Verbrennungsprodukte (CO ₂ und H ₂ O)
Belusov-Zhabotinsky-Reaktion	Oxidation	Katalyse durch Cer-Ionen	Bromid als Inhibitor
Endproduktthemmung der Enzyme, Enzymregulation (feedback inhibition)	Stoffwechsel	Biokatalyse	Negative Rückkopplung
Indische Telegraphenpflanze (Desmodium gyrans)	Protonenpumpe durch den Stoffwechsel angetrieben	Osmose und Ausdehnung der Zelle	Umkehr der Osmose durch Calciumionen
Räuber-Beute Lotka-Volterra-Gleichungen	Futter	Beute führt beim Räuber zu Wachstum und Vermehrung	Je mehr Räuber, desto weniger Beute
Bildung von Haaren in bestimmten Abständen (SICK et al 2006)	Stoffwechsel	Aktivierung der Bildung der Haarfollikel: WNT-Protein	Unterdrückung des WNT-Proteins durch DKK-Inhibitoren
Bildung von Ammoniumchlorid in einem Rohr (BÜTZER 1991)	Chemische Reaktion und Diffusion	Periodisches Kristallwachstum ohne Kristallisationskeime	Deposition auf der Wand (die langsame Diffusion lässt die Gaskonzentration verarmen)

3.4 Folgerungen

Es ist möglich, die Oszillationen und Rhythmen von sehr unterschiedlichen chemischen und biochemischen Systemen im Prinzip zu beschreiben. Dazu sind drei Voraussetzungen aufbauend auf dem Aktivator-Inhibitor-Modell (MEINHARDT 1982) notwendig:

1. Antrieb (Energy)
2. Verstärkung (Acitvator)
3. Hemmung (Inhibitor, negative feedback)

Wie bei den am Anfang erwähnten Runge-Bildern (Abbildung 1) treten selbst bei alltäglichen Produkten, z.B. bei einem Schaumstoff, oder Lebewesen, sich wiederholende Strukturen auf (Abbildung 16). Der Zusammenhang mit oszillierenden Reaktionen, Rhythmen in chemischen und biochemischen Prozessen mit ihren Wiederholungen auf der Zeitachse besteht darin, dass räumliche Wiederholungen lediglich eine andere Darstellung desselben Phänomens sind.

Literaturverzeichnis

- BELOUSOV, B. P. (1959): A periodic reaction and its mechanism. – *Collect. Commun. Radiat. Med.*, p. 145–147.
- BELUSOV, B.P. (1958): *Sb. Ref. Radiat. Med. Moscow*, (zitiert nach Ilya Prigogine).
- BENINI, O. UND CERVELLATI, R. & FETTO P. (1996): The BZ reaction: experimental and model studies in the physical chemistry laboratory. – *Journal of Chemical Education* 73, p. 865–868.
- BRANDL, H. (1987): Oszillierende chemische Reaktionen und Strukturbildungsprozesse. – *Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köln, Band 46*, S. 15–16.
- BRAY, W.C. (1921): A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and its Relation to Catalysis. – *J. Am. Chem. Soc.*, 43, S. 1262–1267.
- BÜTZER, P. (1991): Streifenförmige Ablagerungen des Reaktionsprodukts bei einer Gasphasenreaktion. – *chimia*, 45, S. 269.
- BÜTZER, P. & ROTH, M. (2006): Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie. – *Verlag Pestalozzianum, Zürich*.
- EIGEN, M. (1971): Molekulare Selbstorganisation und Evolution. – *Naturwissenschaften*, 58 (10), S. 465–523.
- ENGELMANN, W. (2002): Rhythmen in Organismen, beobachten, experimentieren, messen und auswerten. – *Universität Tübingen, August 2002*.
- GIBBS, W.W. (2004): Synthetic Life. – *Scientific American*, May, p. 75–81.
- HAKEN, H. (1988): Erfolgsgeheimnisse der Natur. – *Ullstein Sachbuch, Frankfurt/M; Berlin*, S. 73–80.
- LEFELHOCZ, J.F. (1972): The Color Blind Traffic Light. – *Journal of Chemical Education*, Vol. 49, Nr. 5, May, 312.
- LIBAVIUS, A. (1597): Die Alchemie des Andreas Libavius. – ein Lehrbuch der Chemie aus dem Jahre 1597, *Verlag Chemie, Weinheim 1964*, S. 188.
- LOTKA, A. J. (1926): The frequency distribution of scientific productivity. – *Journal of the Washington Academy of Sciences*, 16, p. 317–323.
- MAIR T. und WARNKE C. und TSUJI K. & MÜLLER S.C. (2005): Control of Glycolytic Oscillations by Temperature. – *Biophys. J.*, January; 88(1), p. 639–646.
- MEINHARDT, H. (1982): Models of Biological Pattern Formation. – *Academic Press, London/New York*.
- OETKEN, M. & DUCCI, M. (2000): Eine unmögliche Batterie – die Wechselstrombatterie. – *PdN-Ch.*, 1/49, S. 16–17.
- PRUSINKIEWICZ, P. (2007): Gradienten, Felder und Netze. – <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/d28/28b.htm>, 2007-01-23.
- ROESKY, H.W. & MÖCKEL, K. (1994): Chemische Kabinettstücke. – *VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim*, S. 235.
- RUNGE, F.F. (1855): Der Bildungstrieb der Stoffe. Veranschaulicht in selbsttätig gewachsenen Bildern. – (Selbstverlag), Oranienburg, Zitiert in: OETKEN, M. & DUCCI, M. (2000): Liesegangringe im <Minutentakt>, *PdN-Ch.*, 1/49, S. 26–27.
- RUNGE, F.F. (1994): Zur Farbenchemie. Musterbilder für Freunde des Schönen und zum Gebrauch für Zeichner, Maler, Verzierer und Zeugdrucker. – *Berlin 1850*, zitiert nach: SCHWEITZER, F., (1994): Natur zwischen Ästhetik und Selbstorganisationstheorie, *Zum Naturbegriff der Gegenwart. Frommann-Holzboog, Stuttgart-Bad Cannstatt*, Bd. 2, S. 96.
- SCHWARZER, E. und VOGEL, U. & HAMANN, C. H. (1974): Elektrochemische Direkterzeugung pulserender Spannungen. – *Chemie in unserer Zeit*, 8. Jahrg., Nr. 6, S. 173–176.
- SICK, S. und REINKER, S. und TIMMER, J. & SCHLAKE, T. (2006): WNT and DKK Determine Hair Follicle Spacing Through a Reaction-Diffusion Mechanism. – *Science*, 1 December, Vol. 314, no. 5804, pp. 1447–1450.
- VENSIM® (2006): Ventana Systems, Inc., Simulationssoftware Vensim PLE. – <http://www.vensim.com/venple.html>, 2007-02-06.
- VOLTERRA-REGELN (2007): <http://de.wikipedia.org/wiki/Volterra-Regeln>, 2007-01-10.
- WIENER, N. (1968): Kybernetik. – *rowohlt's deutsche enzyklopädie, München*.
- WINN, J. (2001): Natural Clocks: Cricket chirps. – <http://www.dartmouth.edu/~genchem/0102/spring/6winn/cricket.html>, 2006-11-07.
- ZHABOTINSKII, A. M. (1964): Periodic reaction of malonic acid oxidation in solution (Study of the Belousov reaction kinetics). – *Biofizika* 9, p. 306–11.
- ZHABOTINSKII, A. M. (1989): Bromide as Inhibitor in an Oscillating Reaction. – *Current Contents*, No. 25, June 19, p. 20.