

## Grundschaltungen von flüssigen Automaten und Relaxationssystemen

Basic Circuits of Fluid Automata and Relaxation Systems

Otto E. RÖSSLER

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Tübingen (Prof. Dr. F. F. SEELIG)

(Z. Naturforsch. 27 b, 333—343 [1972]; eingegangen am 21. Dezember 1971)

Homogeneous reaction systems showing automatic dropping-down behaviour have become known only recently. A synopsis of the so far devised basic circuits (i. e. prototype reaction systems) is presented. It is observed that the abstract design of these systems follows especially simple rules: They can be composed after the building-block principle from simpler flipping-systems. This is in accordance with the mathematical theory of these systems. An eventual technological significance of the presented class of chemical systems seems possible.

Die zeitliche Änderung der Konzentrationen von Substanzen in einem homogenen (z. B. flüssigen, gut gerührten) Reaktionssystem kann durch Systeme von gewöhnlichen Differentialgleichungen erster Ordnung beschrieben werden. Die möglichen qualitativen Verhaltensweisen von derartigen Differentialgleichungssystemen sind Gegenstand der mathematischen Theorie dynamischer Systeme<sup>1</sup>.

Innerhalb dieser Theorie, die mathematisch sehr interessant ist und immer noch große Entwicklungsmöglichkeiten birgt, kann zwischen Systemen mit und ohne „Schwellenverhalten“ unterschieden werden. Dynamische Systeme mit Schwellenverhalten verhalten sich qualitativ ebenso, wie wenn ein Teil ihrer Variablen lediglich Parameter wären, die unendlich langsam durchlaufen werden, und bei denen Schwellenwerte (sog. Bifurkationswerte) existieren, die eine qualitative Änderung des Systemverhaltens mit sich bringen. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen sich die Zustandsänderungen des Systems vor und nach Überschreiten einer derartigen Schwelle abspielen, kann beliebig groß gemacht werden.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen<sup>2</sup> bedeutet dies, daß 1. *endliche Automaten* mit dynamischen Mitteln realisiert werden können, und daß 2. eine Klasse von dynamischen Systemen existiert, in denen Schwellenverhalten mit „gewöhnlichem“ dynamischem Verhalten kombiniert ist. Sie werden nach einem von VAN DER POL<sup>3</sup> eingeführten Begriff als „Relaxationssysteme“ bezeichnet<sup>4</sup>.

Die vorstehenden Begriffe wurden deshalb erwähnt, weil mit den Mitteln der homogenen Reaktionskinetik dynamische Systeme aus allen 3 Klassen (gewöhnliche; dynamische Relaxationssysteme; und dynamische Automaten) realisiert werden können. Es gibt also homogene Reaktionssysteme mit „gewöhnlichem“ dynamischem Verhalten (das bekannteste Beispiel ist einfaches Oszillationsverhalten) sowie solche mit Relaxations- und solche mit automatenähnlichem Verhalten. Die Schaltbilder der letzten beiden Klassen von Reaktionssystemen sind nicht komplizierter als die der erstgenannten, und sind (wie sich zeigen wird) sogar leichter zu verstehen und zu entwerfen.

Bisher wurden im Rahmen der abstrakten Reaktionskinetik fast ausschließlich Systeme mit gewöhnlichem, d. h. von Kippvorgängen freiem, dynamischem Verhalten betrachtet. Einen Überblick gibt das ausgezeichnete Lehrbuch von ROSEN<sup>5</sup>. Das Teilgebiet der Oszillatoren (vom gewöhnlichen Typ) wurde zuletzt von HIGGINS<sup>6</sup> monographisch dargestellt. Die Geschichte dieser Systemklasse geht bis auf das Jahr 1920 zurück, wo LOTKA<sup>7</sup> den ersten ungedämpften abstrakten chemischen Oszillator entwarf.

Das Gebiet der homogenen Kippsysteme beginnt später, und zwar mit experimentellen Studien an autokatalytischen homogenen Reaktionen, die von SEMJONOW um das Jahr 1934 durchgeführt wurden<sup>8</sup>. Diese Systeme sind häufig stabil gegenüber kleinen störenden Zuflüssen, „explodieren“ jedoch jenseits eines Schwellenwertes desselben Zufluß-Parameters im Sinne einer isothermen, homogenen Explosion. Das Bilanzprinzip zwischen Zu- und Ab-

Sonderdruckanforderungen an Dr. OTTO RÖSSLER, Lehrstuhl f. Theoret. Chemie d. Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Köstlinstr. 6.

fluß, das dem Verhalten von chemischen Kippssystemen generell zugrundeliegt, war bereits 1884 von VAN'T HOFF für den Spezialfall der nichtisothermen (thermischen) Explosion formuliert worden<sup>9</sup>. Wichtige Beiträge zur Theorie chemischer Kippssysteme wurden von BONHOEFFER und seiner Schule geliefert<sup>10</sup>.

Im folgenden sind die Grundtypen der bisher bekannt gewordenen homogenen Kippssysteme in tabellarischer Form zusammengestellt.

Der Zweck dieser Zusammenstellung (und damit zugleich der vorliegenden Arbeit) ist es, die einfachen Konstruktionsprinzipien, die dem Entwurf dieser Systeme zugrundeliegen, transparent zu machen. Diese Einfachheit ist theoretisch begründet und hängt mit der besonderen Eigenschaft dynamischer Automaten und Relaxationssysteme, „zerlegbar“ zu sein, zusammen<sup>11</sup>. Die vorliegende phänomenologische Zusammenstellung dient der Bestätigung dieses abstrakten Theorems. Vor allem soll jedoch eine Grundlage für den praktischen (obwohl derzeit immer noch auf das Papier beschränkten) Entwurf von Reaktionssystemen dieser Art vermittelt werden.

### Zusammenstellung der bisher bekannten, homogenen Kippssysteme

Es werden drei Tabellen vorgelegt. Auf der ersten sind die (in den komplizierteren Schaltungen immer wieder auftretenden) „Schalter“ zu finden. Die zweite behandelt einfache flüssige Automaten, die dritte flüssige Relaxationssysteme.

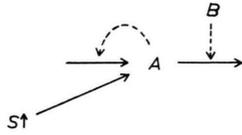
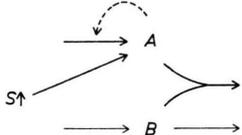
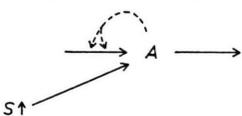
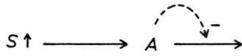
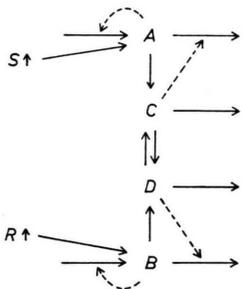
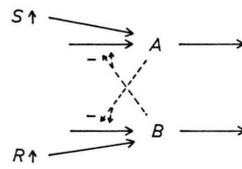
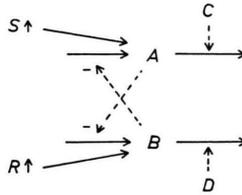
Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die einfachsten Vertreter jedes Typs dargestellt, nötigenfalls unter Vereinfachung der Originalversion. (In diesen Fällen ist das Zitat mit dem Vermerk „vereinfacht“ versehen.) Die Reaktionssysteme sind in „nicht-expliziter“ Konvention dargestellt, d. h. katalytische Steuerungen sind nicht in Elementarreaktionen aufgelöst. Entsprechend einfach<sup>12</sup> sind die zugehörigen dynamischen Systemmodelle (Differentialgleichungssysteme), die ebenfalls angegeben sind. Konstante Pools (d. h. Quellen und Senken) sind wie üblich fortgelassen. Die Geschwindigkeitskonstanten sind phänomenologische, sog. effektive Geschwindigkeitskonstanten; das bedeutet vor allem, daß die Wirkung von nicht gezeichneten weiteren Reaktionspartnern, die in konstanter Konzentration (als Pool) vorliegen, miteinbezogen ist.

Tab. 1 stellt eine Synopsis der einfachsten elementaren Kippssysteme, soweit sie bisher bekannt geworden sind, dar. Die Systeme lassen sich als physikalisch homogene Relais auffassen und werden daher hier als „flüssige Schalter“ bezeichnet. Sie sind entweder „nicht-rücksetzbar“ (non-resettable) oder „rücksetzbar“ (resetable). Bei rücksetzbaren Schaltern existiert häufig ein weiterer Parameter, mit dessen Hilfe die Systeme zwischen einem kippbereiten und einem nicht-kippbereiten Zustand (in dem sie keine Kippssysteme mehr sind) umgeschaltet werden können. Diese Eigenschaft wird mit TURING<sup>14</sup> als „Evozierbarkeit“ bezeichnet. Die drei Begriffe werden jeweils durch ein Beispiel aus der Mechanik verdeutlicht.

Die nicht-rücksetzbaren Schalter (Gruppe 1) beruhen alle auf dem Prinzip des schwellenbehafteten Wachstums (Positivwerden der Bilanz zwischen Zuwachs und Abfluß; VAN'T HOFF). Unter den rücksetzbaren Schaltern (Gruppe 2) gibt es asymmetrisch und symmetrisch ausgebaute chemische Relais. Die *asymmetrisch* gebauten Systeme sind am leichtesten verständlich als einfache Schalter, bei denen erstens eine Wachstumsbegrenzung vorliegt, und bei denen zweitens durch forcierten Abfluß die Wachstumschwelle bis über den im gekippten Zustand aktuell vorhandenen Wert angehoben werden kann, so daß ein Zurückkippen in den Anfangszustand auftritt. Die *symmetrisch* gebauten Kippssysteme weisen sämtlich „Kreuzinhibition“<sup>15</sup> auf. Es gilt das einfache quantitative Prinzip<sup>13</sup>, daß immer dann Kippbereitschaft (Evokation) auftritt, wenn im symmetrischen Zustand die Kreuzhemmung die Selbsthemmung überwiegt (wobei als Kreuzhemmung nach HIGGINS<sup>16</sup> negative Werte des partiellen Differentialquotienten  $\partial\dot{a}/\partial b$ , und als Selbsthemmung solche von  $\partial\dot{a}/\partial a$  definiert sind).

Alle rücksetzbaren Kippssysteme weisen Hystereseverhalten auf<sup>17</sup>. Das bedeutet in diesem Zusammenhang, daß das Zurückkippen nicht bei dem selben Wert der das Kippen auslösenden Variablen auftritt wie das Kippen.

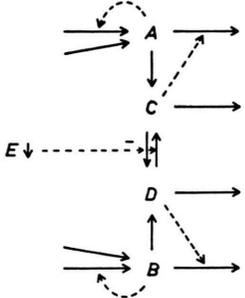
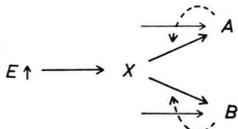
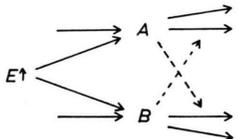
Tab. 2 beschreibt elementare flüssige Schaltnetzwerke (d. h. homogen realisierte dynamische Automaten). Das Zeitverhalten der einzelnen Systemklassen ist symbolisch angedeutet. *Monoflops* können als abgewandelte Multivibratoren aufgefaßt werden. Die Wirkungsbreite des *Multivibrators* als einfachster dynamischer Automat beruht, wie man den Beispielsystemen leicht ansieht, darauf, daß ein rück-

Lfd. Nr.	Kinetisches Schema	Dynamisches Systemmodell	Autoren
1. Nicht-rücksetzbare Schalter 			
1		$\dot{a} = k_1 a - k_2 b \frac{a}{a+K}$	SEMJONOW 1934 <sup>18</sup> ; HIGGINS 1967 <sup>19</sup>
2		$\dot{a} = k_1 a - k_2 a b$ $\dot{b} = k_3 - k_4 b - k_2 a b$	SEMJONOW 1934 <sup>20</sup> ; RÖSSLER 1971 <sup>21</sup>
3		$\dot{a} = k_1 a^2 - k_2 a$	HIGGINS 1967 <sup>22</sup> ; KARFUNKEL 1971 <sup>23</sup> (vereinfacht)
4		$\dot{a} = k_1 - k_2 \frac{a}{a+K+C a^2}$	HIGGINS 1967 <sup>24</sup>
2. Rücksetzbare Schalter 			
5		$\dot{a} = k_1 a - k_2 c \frac{a}{a+K} + k_3$ $\dot{c} = k_4 a - k_5 c + k_6 (d-c)$ $\dot{d} = k_4 b - k_5 d + k_6 (c-d)$ $\dot{b} = k_1 b - k_2 d \frac{b}{b+K} + k_3$	TURING 1952 <sup>25</sup> (vereinfacht)
6		$\dot{a} = \frac{k_1}{1+b^2} - k_2 a$ $\dot{b} = \frac{k_1}{1+a^2} - k_2 b$	SPANGLER u. SNELL 1961 <sup>26</sup> (vereinfacht); CERNAVSKIJ et al. 1967 <sup>27</sup> (vereinfacht); vgl. auch l. c. <sup>28</sup> und l. c. <sup>29</sup>
7		$\dot{a} = \frac{k_1}{1+b} - k_2 c \frac{a}{a+K}$ $\dot{b} = \frac{k_1}{1+a} - k_2 c \frac{b}{b+K}$ (c=d=const.)	RÖSSLER 1971

Tab. 1

Lfd. Nr.	Kinetisches Schema	Dynamisches Systemmodell	Autoren
8		$\dot{a} = k_1 - k_2 b \frac{a}{a+K} - k_3 a$ $\dot{b} = k_1 - k_2 a \frac{b}{b+K} - k_3 b$	RÖSSLER 1971 <sup>30</sup>
9		$\dot{a} = k_1 a x - k_2 a b$ $\dot{b} = k_1 b x - k_2 a b$ $\dot{x} = k_3 - k_1 x(a+b)$	KACSER 1960 <sup>31</sup> (vereinfacht); SEELIG 1971 <sup>32</sup> (vereinfacht); vgl. auch l. c. <sup>33</sup>
10		$\dot{a} = k_1 a x - k_2 c \frac{a}{a+K}$ $\dot{b} = k_1 b x - k_2 c \frac{b}{b+K}$ $\dot{x} = k_3 - k_1 x(a+b)$ <p><math>(c=d=\text{const.})</math></p>	RÖSSLER 1971
11		$\dot{x} = k_1 - k_2 a x$ $\dot{y} = k_1 - k_2 b y$ $\dot{a} = k_2 a x - k_3 a b$ $\dot{b} = k_2 b y - k_3 a b$	RÖSSLER 1971; vgl. auch l. c. <sup>33</sup>
12		$\dot{a} = k_1 - k_2 \frac{a}{a+K+C} - k_3 a$	RÖSSLER 1971; vgl. auch l. c. <sup>34</sup>
13		$\dot{a} = k_1 a - k_2 b \frac{a}{a+K} - k_3 a^2 + k_4$	EDELSTEIN 1970 <sup>35</sup> (vereinfacht); vgl. auch l. c. <sup>36</sup>
14		$\dot{a} = k_1 a - k_2 b \frac{a}{a+K} - k_3 a^2 + k_4$ $\dot{b} = k_5 - k_6 b$	RÖSSLER 1971 <sup>36</sup> ; vgl. auch l. c. <sup>37</sup>

Tab. 1

Lfd. Nr.	Kinetisches Schema	Dynamisches Systemmodell	Autoren
	3. <i>Bedingte Schalter</i>		
15		s. Nr. 5	TURING 1952 <sup>38</sup> (vereinfacht)
16		$\begin{aligned} \dot{a} &= k_1 a x - k_2 a b - k_3 a + k_5 \\ \dot{b} &= k_1 b x - k_2 a b - k_3 b + k_5 \\ \dot{x} &= k_4 - k_1 x(a+b) \end{aligned}$	SEELIG 1971 <sup>39</sup> (vereinfacht)
17		s. Nr. 8	RÖSSLER 1971

Tab. 1. Einfache chemische Schalter. Zeichenerklärungen zu den Tabellen: Einfache Pfeile = Reaktionen der ersten (Pseudo-) Ordnung; zusammenfließende Pfeile = Reaktionen der zweiten (Pseudo-) Ordnung; gestrichelte Pfeile = katalytische Wirkungen (entweder direkt oder indirekt über die Aktivierung eines zwischengeschalteten Katalysators von konstanter Gesamtmenge); gestrichelte Pfeile mit Negativ-Zeichen = inhibitorische Wirkungen (nur indirekt); gestrichelte Doppelpfeile = Katalyse mit quadratischer Wirkung (direkt oder indirekt); S = eine Substanz mit „setzender“ Wirkung; R = eine Substanz mit „rücksetzender“ Wirkung; E = eine Substanz mit „evozierender“ Wirkung; T = eine Substanz mit „taktender“ Wirkung (auf ein T-Flipflop);  $a, b, \dots, x, y$  = Konzentrationen der gleichnamigen Substanzen;  $\dot{\phantom{x}} = d/dt$ ;  $k_1, k_2, \dots$  = effektive Geschwindigkeitskonstanten;  $k_1, k_2, \dots$  = effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die um mehr als eine Größenordnung *kleiner* sind als die übrigen;  $K, K'$  = effektive Michaeliskonstanten;  $C$  = eine andere phänomenologische Konstante. Vgl. auch den Text.

setzbares Kippsystem sich über eine zwischengeschaltete zusätzliche Variable (Substanz) langsam selbst aus dem Gleichgewicht bringt, bis zum definitiven Umklappen in den anderen Gleichgewichtszustand; danach findet der umgekehrte Prozeß statt, usw. Hierbei durchläuft das elementare Kippsystem eine Hystereseschleife. Diese Hystereseschleife stellt zugleich den Grenzyklus des Systems im Zustandsraum dar<sup>40</sup>.

Von den *T-Flipflops* arbeiten die ersten beiden Beispiele nach dem Prinzip der bedingten Schalter (Gruppe 3 in Tab. 1). Der T-Impuls macht den symmetrischen Zustand stabil. Ein Überschwingen

des Systems bei der Rückkehr in diesen Zustand führt dazu, daß nach der (rechtzeitigen) Beendigung des Impulses der gegenüberliegende asymmetrische stabile Zustand angestrebt wird, usf. Die nächsten beiden Schaltungen sind Multivibratoren, die nur oberhalb eines Schwellenwertes von T spontan schwingen. Das letzte Beispiel (Nr. 30) ist ein rücksetzbarer Schalter, bei dem die Wirkung von kurzen T-Impulsen automatisch umgelenkt wird.

Tab. 3 gibt einfache homogene Netzwerke vom hybriden Typ (hier als Relaxationssysteme bezeichnet) wieder. Wie bereits aus dem Zeitverhalten hervorgeht, beruht die Wirkungsweise der Kippschwin-

Lfd. Nr.	Kinetisches Schema	Dynamisches Systemmodell	Autoren
1. Multivibratoren			
18		$\dot{a} = k_1 + k_2 - k_3 b \frac{a}{a+K} - k_4 a$ $\dot{b} = k_1 + k_2' c - k_3 a \frac{b}{b+K} - k_4 b$ $\dot{c} = k_5 a - k_6 c$	RÖSSLER 1971 <sup>41</sup>
19		$\dot{a} = \frac{k_1}{1+b} - k_2 c \frac{a}{a+K} - k_3 a$ $\dot{b} = \frac{k_1}{1+a} - k_2 d \frac{b}{b+K} - k_3 b$ $\dot{c} = k_5 a - k_6 c$ <p>(<math>d = \text{const.}</math>)</p>	RÖSSLER 1971
20		$\dot{a} = k_1 - k_2 \frac{a}{a+K+C a^2} - k_3 a - k_4 b \frac{a}{a+K'}$ $\dot{b} = k_5 a - k_6 b$	KETTNER 1969 <sup>42</sup> (vereinfacht)
21		$\dot{a} = k_1 a - k_2 b \frac{a}{a+K} - k_3 a^2 + k_4$ $\dot{b} = k_5 a - k_6 b$	RÖSSLER 1971 <sup>43</sup>
2. Monoflops			
22		s. Nr. 18	RÖSSLER 1971 <sup>44</sup>
23		s. Nr. 19 (z. B. $d_2$ vermindert)	RÖSSLER 1971

Tab. 2

Lfd. Nr.	Kinetisches Schema	Dynamisches Systemmodell	Autoren
24		s. Nr. 20 (z. B. $k_6$ vermindert)	KETTNER 1969 <sup>45</sup> (vereinfacht)
25		s. Nr. 21 (z. B. $k_6$ vermindert)	RÖSSLER 1971
3. T-Flipflops			
26		$\dot{a} = k_1 a x - k_2 a b - k_3 a - k_4 c \frac{a}{a+K} + k_5$ $\dot{b} = k_1 b x - k_2 a b - k_3 b - k_4 d \frac{b}{b+K} + k_5$ $\dot{c} = k_3 a - k_6 c$ $\dot{d} = k_3 b - k_6 d$ $\dot{x} = k_7 - k_1 x (a+b)$	SEELIG u. RÖSSLER 1972 <sup>46</sup> (vereinfacht)
27		s. Nr. 5	RÖSSLER u. SEELIG 1972 <sup>47</sup> ; vgl. auch l. c. <sup>48</sup>
28		s. Nr. 18	RÖSSLER 1971; vgl. l. c. <sup>49</sup>

Tab. 2

Nr. Lfde.	Kinetisches Schema	Dynamisches Systemmodell	Autoren
29		$\begin{aligned} \dot{a} &= k_1 a x - k_2 c \frac{a}{a+K} + k_4 \\ \dot{b} &= k_1 b x - k_2 d \frac{b}{b+K} + k_4 \\ \dot{c} &= k_5 a - k_6 c \\ \dot{x} &= k_3 - k_1 x(a+b) \\ (d &= \text{const.}) \end{aligned}$	RÖSSLER 1971
30		<p>s. Nr. 8 (mit den Zufluß-Termen <math>k_4 t</math> zu <math>a</math>, und <math>k_5 t a</math> zu <math>b</math>, solange <math>T</math> vorhanden ist)</p>	RÖSSLER 1971
<i>3 a. Vorschaltbarer Differentiator</i>			
31		$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{k_1}{1 + C y} - k_2 x \\ \dot{y} &= k_2 x - k_3 y \end{aligned}$ <p>(<math>\Rightarrow</math> zum <math>T</math>-Eingang eines Flipflops)</p>	RÖSSLER 1971

Tab. 2. Einfache chemische Automaten.

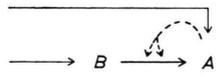
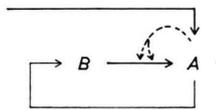
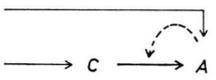
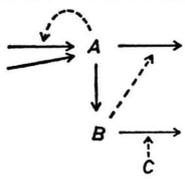
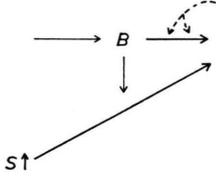
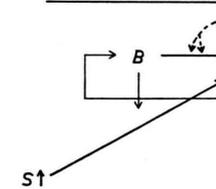
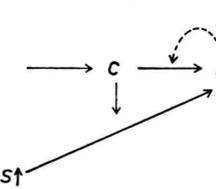
ger in diesem Fall darauf, daß sie nach dem Überschreiten der Kippschwelle in „gewöhnlicher“ Weise, d.h. ohne das Überschreiten einer zweiten Schwelle, in den früheren Zustand zurückkehren<sup>50</sup>. Auch von diesen Relaxationsoszillatoren (die im Gegensatz zu den Multivibratoren von Tab. 2 *nicht* als dynamische Automaten aufgefaßt werden können), sind wieder Monoflops abgeleitet. Sie können, da sie das Erregbarkeitsverhalten eines Neurons imitieren, auch als flüssige Neuronen (oder „Neuroflops“) bezeichnet werden.

Damit ist die Darstellung *homogener* flüssiger Automaten und Relaxationssysteme abgeschlossen. Eine Betrachtung von flüssigen Automaten und Relaxationssystemen unter schwach inhomogenen physikalischen Bedingungen (Kompartimentierung oder Zulassung von Diffusion) würde den Rahmen dieser Untersuchung überschreiten. Zwei allgemeine Bemerkungen sind jedoch angebracht: 1. Unter schwach inhomogenen Bedingungen werden neuartige Formen von Kippsystemen und Automaten möglich. (Die Beispiele Nr. 5, 15 und 29 wurden für diese

Bedingungen entworfen und sind unter ihnen leichter zu realisieren; ein verwandtes, noch einfacheres, aber mit homogenen Mitteln überhaupt nicht mehr realisierbares System wurde 1940 von RASHEVSKY<sup>57</sup> angegeben.) 2. Unter schwach inhomogenen Bedingungen können mit den in Tabn. 1 – 3 aufgeführten Systemen ganz neuartige Phänomene erzeugt werden. Die Erklärung ist, daß ein flüssiges Kippsystem, das nicht gerührt wird, theoretisch aus unendlich vielen, durch Diffusion gekoppelten Kippsystemen besteht. Hieraus ergibt sich ein ganz neuer Zweig der Systemtheorie. Einen ersten Eindruck von den sich bietenden Möglichkeiten erlauben experimentelle Befunde, die an einem nicht gerührten flüssigen Oszillator erhoben wurden<sup>58</sup>. Der Belousov-Oszillator ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Relaxationsoszillator<sup>59</sup>.

### Diskussion

Durch die Zusammenschaltung von elementaren dynamischen Kippsystemen lassen sich Schaltnetz-

Lfd. Nr.	Kinetisches Schema	Dynamisches Systemmodell	Autoren
<p>1. Kippschwinger </p>			
32		$\dot{a} = k_1 a^2 b - k_2 a + k_3$ $\dot{b} = k_4 - k_1 a^2 b$	KARFUNKEL 1971 <sup>51</sup> (vereinfacht); vgl. auch l. c. <sup>52</sup>
33		$\dot{a} = k_1 a^2 b - (k_2 + k_3) a + k_4$ $\dot{b} = k_3 a - k_1 a^2 b$	LAVENDA et al. 1971 <sup>53</sup> ; vgl. auch l. c. <sup>54</sup>
34		$\dot{a} = k_1 a c - k_2 b \frac{a}{a+K} + k_3$ $\dot{c} = k_4 - k_1 a c$ <p>(b = const.)</p>	RÖSSLER 1971
35		$\dot{a} = (k_1 - k_4) a - k_2 b \frac{a}{a+K} + k_3$ $b = k_4 a - k_5 \frac{b}{b+K}$ <p>(c = const., enthalten in k<sub>5</sub>)</p>	RÖSSLER 1971
<p>2. Monoflops („Neuroflops“) </p>			
36		$\dot{a} = k_1 a^2 b - k_2 a$ $\dot{b} = k_4 - k_1 a^2 b - k_5 b$	KARFUNKEL 1972 <sup>55</sup> (vereinfacht)
37		$\dot{a} = k_1 a^2 b - (k_2 + k_3) a + k_4$ $\dot{b} = k_3 a - k_1 a^2 b - k_5 b$	RÖSSLER 1971; vgl. auch l. c. <sup>56</sup>
38		$\dot{a} = k_1 a c - k_2 b \frac{a}{a+K}$ $\dot{c} = k_4 - k_1 a c - k_5 c$ <p>(b = const.)</p>	RÖSSLER 1971

Tab. 3

Lfd. Nr.	Kinetisches Schema	Dynamisches Systemmodell	Autoren
39		$\dot{a} = (k_1 - k_4)a - k_2 b \frac{a}{a+K} + k_3$ $\dot{b} = k_4 a - k_5 b$	RÖSSLER 1971

Tab. 3. Einfache chemische Relaxationssysteme.

werke von im Prinzip unbegrenzter Komplexität aufbauen<sup>60</sup>. Diese allgemeine mathematische Aussage wird durch die angeführten Beispiele, deren Komplexitätsgrad allerdings noch bescheiden ist, belegt. Es existiert damit auch für bestimmte chemische Systeme ein *Bausteinprinzip*, wie es bisher nur aus der Elektronik geläufig war.

Bei einem Vergleich der chemischen mit der elektronischen Realisierung von Schaltnetzwerken ergibt sich, abgesehen vom Geschwindigkeitsunterschied, als wichtigster Unterschied die Forderung, daß in den chemischen Systemen die Variablen nicht nur bestimmte relationale Beziehungen (nämlich Reaktionstypen) aufweisen müssen, sondern darüber hinaus auch individuell (stöchiometrisch) zusammenpassen müssen. Dies ist ein großer Nachteil für die chemische Realisierung. Die Tatsache, daß die Zustandsvariablen nicht mehr räumlich definiert sind (wie es in der Elektronik immer der Fall ist), stellt jedoch einen spezifischen Vorteil der chemischen Realisationsweise dar: Es werden räumlich homogene („flüssige“) Kippssysteme möglich sowie (wie am Ende des letzten Abschnitts angedeutet) räumlich inhomogene Systeme mit gegenüber der Elektronik ganz neuartigen Eigenschaften.

Der Nachteil der erschwerten Realisierung kann in der Zukunft vielleicht einmal durch den auto-

matisierten Abruf von reaktionskinetischen Daten (einschließlich der jeweils möglichen Reaktionspartner) überwunden werden<sup>61</sup>. Die Aussichten auf einen chemischen Systementwurf, der vom abstrakten System auf dem Papier bis zur Retorte reicht, werden außerdem dadurch verbessert, daß immer eine Vielzahl von funktionell äquivalenten abstrakten Schaltungen angegeben werden kann. Einer der Gründe, warum in den vorstehenden Tabellen nur „Grundsaltungen“ angeführt wurden, war es gerade, zu einer möglichst großen Zahl von Abwandlungen („abstrakten Realisierungen“) anzuregen.

Bei chemischen Kippssystemen kommt nun, wie die vorstehende Zusammenstellung beweist, noch ein weiterer günstiger Umstand hinzu: auch für *Teilschaltungen* kommen ganz verschiedene Grundschemaschemata, die sich gegenseitig vertreten können, in Frage. (Zum Beispiel kann ein symmetrisch gebautes, rücksetzbares Kippssystem durch ein asymmetrisch gebautes ersetzt werden und umgekehrt.) Hierdurch wird die Klasse der chemischen Kippssysteme zum aussichtsreichsten Kandidaten einer möglichen Technologie chemischer Systeme.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1</sup> Zu den Grundlagen vgl. R. ROSEN, *Dynamical System Theory in Biology I*, Wiley-Interscience, New York 1970.

<sup>2</sup> Vgl. O. E. RÖSSLER, *J. Theoret. Biol.*, im Druck.

<sup>3</sup> B. VAN DER POL, *Z. Hochfrequenztechnik* **28**, 178 [1926]; **29**, 114 [1927].

<sup>4</sup> S. l. c. <sup>2</sup>.

<sup>5</sup> S. l. c. <sup>1</sup>.

<sup>6</sup> J. HIGGINS, *Ind. Engng. Chem.* **59**, 19 [1967].

<sup>7</sup> A. J. LOTKA, *J. Amer. chem. Soc.* **42**, 1595 [1920].

<sup>8</sup> Vgl. N. N. SEMJONOW, *Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit*, Akademie-Verlag, Berlin 1961. Vgl. auch C. N. HINSHELWOOD, *The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems*, Oxford Univ. Press, Fair Lawn, N.J. 1933.

<sup>9</sup> Vgl. J. H. VAN'T HOFF, *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie*, Vieweg, Braunschweig 1901. Vgl. auch W. OSTWALD, *Z. physik. Chem.* **22**, 289 [1897].

<sup>10</sup> K. F. BONHOEFFER, *Naturwissenschaften* **31**, 270 [1943]; *Z. Elektrochemie* **51**, 24 [1948]; **52**, 67 [1948]; sowie U. F. FRANCK u. F. KETTNER, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **68**, 875 [1964].

<sup>11</sup> S. l. c. <sup>2</sup>.

<sup>12</sup> Dieses Vorgehen ist bei chemischen Kippssystemen generell unproblematischer als bei Reaktionssystemen mit gewöhnlichem dynamischem Verhalten. Vgl. l. c. <sup>13</sup>.

<sup>13</sup> O. E. RÖSSLER, *Bull. Math. Biophysics*, im Druck.

<sup>14</sup> A. M. TURING, *Philos. Trans. Roy. Soc. [London]*, Ser. B **237**, 37 [1952].

- <sup>15</sup> Vgl. J. MONOD u. F. JACOB, Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol. **26**, 389 [1961].
- <sup>16</sup> S. l. c. <sup>6</sup>.
- <sup>17</sup> N. RASHEVSKY, Z. Physik **53**, 162 [1929].
- <sup>18</sup> S. l. c. <sup>8</sup>.
- <sup>19</sup> S. l. c. <sup>6</sup>.
- <sup>20</sup> S. l. c. <sup>8</sup>.
- <sup>21</sup> O. E. RÖSSLER, Z. Naturforsch. **26 b**, 741 [1971].
- <sup>22</sup> S. l. c. <sup>6</sup>.
- <sup>23</sup> H. R. KARFUNKEL, Quantitativer Vergleich zwischen Aktivierung und inhibierter Inhibition bei enzymatischen Reaktionen, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1971.
- <sup>24</sup> S. l. c. <sup>6</sup>.
- <sup>25</sup> S. l. c. <sup>14</sup>.
- <sup>26</sup> R. A. SPANGLER u. F. M. SNELL, Nature [London] **191**, 457 [1961].
- <sup>27</sup> D. S. CERNAVSKIJ, L. N. GRIGOROV u. M. S. POLJAKOVA, in: Oszillierende Prozesse in biologischen und chemischen Systemen (in Russisch), S. 138, Nauka, Moskau 1967.
- <sup>28</sup> M. DELBRÜCK, in: Unités Biologiques Douées de Continuité Génétique (Hrsg. Centre National de la Recherche Scientifique), S. 33, CNRS, Paris 1949.
- <sup>29</sup> S. l. c. <sup>15</sup>.
- <sup>30</sup> S. l. c. <sup>13</sup>.
- <sup>31</sup> H. KACSER, Symp. Soc. Exptl. Biol. **14**, 13 [1960].
- <sup>32</sup> F. F. SEELIG, J. Theoret. Biol. **31**, 355 [1971].
- <sup>33</sup> F. C. FRANK, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **11**, 459 [1953].
- <sup>34</sup> F. KETTNER, Zur Theorie und Phänomenologie elektronischer, chemischer, hydraulischer und mathematischer Analogmodelle biologischer Oszillatoren, Dissertation, Universität Aachen 1969.
- <sup>35</sup> B. B. EDELSTEIN, J. Theoret. Biol. **29**, 57 [1970].
- <sup>36</sup> O. E. RÖSSLER, J. Theoret. Biol. (Letter), im Druck.
- <sup>37</sup> S. l. c. <sup>35</sup>.
- <sup>38</sup> S. l. c. <sup>14</sup>.
- <sup>39</sup> F. F. SEELIG, J. Theoret. Biol. **32**, 93 [1971].
- <sup>40</sup> S. l. c. <sup>2</sup>.
- <sup>41</sup> S. l. c. <sup>13</sup>.
- <sup>42</sup> S. l. c. <sup>34</sup>.
- <sup>43</sup> S. l. c. <sup>37</sup>.
- <sup>44</sup> S. l. c. <sup>13</sup>.
- <sup>45</sup> S. l. c. <sup>42</sup>.
- <sup>46</sup> F. F. SEELIG u. O. E. RÖSSLER, J. Theoret. Biol., im Druck.
- <sup>47</sup> O. E. RÖSSLER u. F. F. SEELIG, J. Theoret. Biol., im Druck.
- <sup>48</sup> S. l. c. <sup>14</sup>.
- <sup>49</sup> S. l. c. <sup>13</sup>.
- <sup>50</sup> S. l. c. <sup>2</sup>.
- <sup>51</sup> S. l. c. <sup>23</sup>.
- <sup>52</sup> E. E. SEL'KOV, European J. Biochem. **4**, 79 [1968].
- <sup>53</sup> B. LAVENDA, G. NICOLIS u. M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN, J. Theoret. Biol. **32**, 283 [1971].
- <sup>54</sup> I. PRIGOGINE u. R. LEFEVER, J. chem. Physics **48**, 1695 [1968].
- <sup>55</sup> H. R. KARFUNKEL, in Vorbereitung.
- <sup>56</sup> S. l. c. <sup>53</sup>.
- <sup>57</sup> N. RASHEVSKY, Bull. Math. Biophysics **2**, 65 [1940].
- <sup>58</sup> M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN, C. R. Acad. Sci. Paris **270**, Ser. C, 1049 [1970]; A. N. ZAIKIN u. A. M. ZHABOTINSKY, Nature [London] **225**, 535 [1970].
- <sup>59</sup> S. l. c. <sup>53, 36</sup>.
- <sup>60</sup> S. l. c. <sup>2</sup>.
- <sup>61</sup> Vgl. l. c. <sup>23</sup>.