

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XV**, 5.

---

ÜBER POTENTIALUNTERSCHIEDE  
IN MEMBRANHALTIGEN SYSTEMEN

VON

AUGUSTA UNMACK



KØBENHAVN

LEVIN & MUNKSGAARD

EJNAR MUNKSGAARD

1937

Printed in Denmark.  
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

### Übersicht.

**E**s ist schon seit langem bekannt, dass das Diffusionspotential zwischen zwei Lösungen durch die Zwischenschaltung einer Membran geändert werden kann. Das Ergebnis ist besonders von MICHAELIS untersucht worden, der gezeigt hat, dass die Wirkung der Membran dadurch erklärt werden kann, dass die Überführungszahlen der Ionen dadurch beeinflusst werden, dass die Ionen sich nicht in einem ausgedehnten Raum, sondern in den engen Poren der Membran bewegen. Durch den Nachweis, dass die hervorgerufene Änderung des Potentials von der Orientierung des Systems zu der Richtung der Schwerkraft abhängig ist, hat BRAUNER die Beobachtungen MICHAELIS's ergänzt. Eine zufriedenstellende Erklärung dieses sogenannten geoelektrischen Effektes hat BRAUNER nicht gegeben.

In der vorliegenden Arbeit ist gezeigt worden, dass der geoelektrische Effekt dadurch entsteht, dass die von MICHAELIS beobachtete Membranwirkung nach und nach deshalb abnimmt, weil eine immer stärkere Verlegung des Konzentrationsgefälles von der Membran nach der Lösung stattfindet, und die Geschwindigkeit dieser Verlegung von der Dialyserichtung abhängt. Ist die Dialyserichtung eine solche, dass der hindurchdialysierende Stoff nicht nur durch Diffusion, sondern auch durch Konvektionsströme entfernt wird, so wird die ursprüngliche Konzentrationsverteilung mit dem Konzentrationsgefälle ganz in der Membran besser aufrechterhalten werden, als wenn es keine Konvektionsströme

gibt. Diese Erklärung wird durch den Nachweis eines ähnlichen Schwerkrafteffektes auf die Dialysegeschwindigkeit durch die Membran, sowie durch den Nachweis der Abhängigkeit der Abnahme des Potentials von dem spezifischen Gewicht der Lösungen, gestützt.

Findet die Entfernung des Stoffes nur durch Diffusion statt, so können die gewöhnlichen Diffusionsgesetze angewandt werden. Eine Berechnung des Potentials für irgend eine durch Spülung hervorgerufene, stationäre Konzentrationsverteilung wird dadurch möglich. Für den Fall, dass die Konzentrationsverteilung nicht eine stationäre ist, bietet die exakte mathematische Behandlung leider so grosse Schwierigkeiten, dass auf die Durchführung einer solchen hier verzichtet worden ist. Für grosse Versuchszeiten ist eine annähernde Berechnung möglich. Die Übereinstimmung mit den Versuchsdaten ist befriedigend.

Die grösste Änderung des Potentials durch die Zwischenschaltung einer Membran findet man für undurchlässige Membranen. Für gut durchlässige Membranen ist die Membranwirkung immer klein. Für eine gegebene Membran ist die Wirkung für verdünnte Lösungen am grössten.

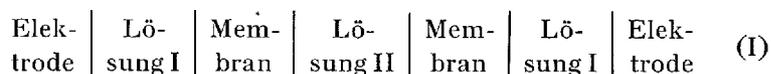
Der geoelektrische Effekt muss immer kleiner als die maximale Membranwirkung sein. Für gut durchlässige Membranen ist er deshalb klein. Für sehr undurchlässige Membranen muss dieser Effekt aber auch klein sein, und zwar deshalb, weil der Unterschied zwischen auf- und abwärtsgerichteter Dialyse belanglos wird, wenn die Menge des hindurchdialysierenden Stoffes minimal wird. Der geoelektrische Effekt erreicht deshalb seine grössten Werte für Membranen von einer gewissen mittelgrossen Durchlässigkeit.

Die Bedeutung der besprochenen Effekte für Potentialmessungen in membranhaltigen Systemen ist an drei Bei-

spielen diskutiert worden: 1. Messungen von DONNAN-Potentialen; 2. Potentialmessungen von galvanischen Ketten mit eingeschaltetem Agar-Heber; 3. Versuche zur experimentellen Realisation der Verhältnisse, für welche die PLANCK'sche Formel für das Diffusionspotential zwischen zwei Lösungen gültig ist.

### 1. Brauner's Messungen des geoelektrischen Effektes.

In den Jahren 1926—30 hat der Pflanzenphysiolog BRAUNER<sup>1</sup> eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, in denen er sich mit einem von ihm entdeckten Effekt, dem sogenannten geoelektrischen Effekt, beschäftigt. Der Effekt zeigt sich dadurch, dass die *EMK* eines Elements von dem Typus:



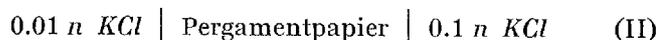
davon abhängig ist, wie das Element zur Richtung der Schwerkraft orientiert ist. Ist die Richtung der Dialyse durch beide Membranen horizontal, so wird die *EMK* ungefähr gleich Null sein. Ist dagegen die Dialyse durch die eine Membran aufwärts-, durch die andere abwärtsgerichtet, so erhält man eine *EMK*, deren Grösse von der Art der Membran und der Lösungen abhängt. Den Unterschied zwischen den Potentialwerten bei senkrechter und bei wagerechter Dialyse bezeichnet BRAUNER als das geoelektrische Potential (*GEP*).

Wenn eine *EMK* überhaupt in einem System wie dem obengenannten entstehen kann, muss es daran liegen, dass die beiden Membranpotentiale der Kette verschieden sind. BRAUNER und AMLONG<sup>2</sup> zeigten, dass dies wirklich der

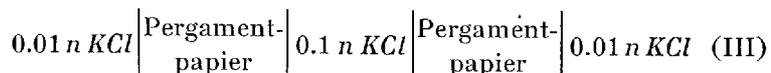
<sup>1</sup> BRAUNER, L., Kolloidchem. Beih. **23** (1926) 143; Jahrb. f. wiss. Bot. **66** (1927) 381; **68** (1928) 711; **73** (1930) 513.

<sup>2</sup> BRAUNER, L., und AMLONG, H. U., Protoplasma **20** (1933) 279.

Fall ist. Sie bestimmten u. a. das Membranpotential des Systems:



sowohl für wagerecht- als für aufwärts- und abwärtsgerichtete Dialyse. Sie fanden dadurch drei verschiedene Werte (mit  $E(\rightarrow)$ ,  $E(\uparrow)$  und  $E(\downarrow)$  bezeichnet), die alle drei von dem Werte abwichen, den das Diffusionspotential annimmt, wenn die beiden Lösungen ohne Zwischenschaltung einer Membran sich berühren. Ausserdem fanden sie, wie man erwarten sollte, dass  $E(\uparrow) + E(\downarrow)$  für das System II gleich dem  $GEP$  für das System:



war.

Dass die Zwischenschaltung einer Membran im allgemeinen das Diffusionspotential zwischen zwei Lösungen ändert, war schon bekannt.<sup>1</sup> Durch Untersuchungen mit sehr undurchlässigen Membranen war es MICHAELIS und seinen Mitarbeitern<sup>2</sup> gelungen zu zeigen, dass diese Wirkung einer Membran folgenderweise erklärt werden kann:

Wenn zwei Lösungen sich direkt berühren, wird die Grösse des Diffusionspotentials wie bekannt durch die Konzentrationen, Wertigkeiten und Überführungszahlen aller anwesenden Ionen bestimmt. Für den einfachsten Fall: zwei verschieden konzentrierte Lösungen eines und des-

<sup>1</sup> CYBULSKI, N. und DUNIN-BORKOWSKI, J., Bull. int. de l'Acad. des Sciences de Cracovie **12** (1909) 660; MICHAELIS, L. und FUJITA, A., Biochem. Zs. **158** (1925) 28; **161** (1925) 47; **164** (1925) 23; FUJITA, A., ibid. **158** (1925) 11; **159** (1925) 370; **162** (1925) 245; MICHAELIS, L. und DOKAN, SH., ibid. **162** (1925) 258.

<sup>2</sup> Journ. Gen. Physiol. **10** (1927) 575; 671; 685.

selben mono-monovalenten Elektrolyten, ist das Diffusionspotential,  $E_D$ , durch

$$E_D = \frac{RT}{F \log e} (1 - 2 n_-) \log \frac{c_1}{c_2} \quad (1)$$

gegeben, wo  $n_-$  die Überführungszahl des Anions,  $c_1$  und  $c_2$  die Konzentrationen der Lösungen angeben. Die Formel setzt voraus, dass es zulässig ist mit Konzentrationen statt mit Aktivitäten zu rechnen, sowie auch dass die Überführungszahl unabhängig von der Konzentration ist. Dagegen ist keine Voraussetzung über die Art der Zwischenschicht gemacht (ob Diffusions- oder Mischungsschicht).

Wenn nun die Zwischenschaltung einer Membran eine Änderung des Potentials bewirkt, kann die Ursache die sein, dass die Überführungszahlen innerhalb der Membran anders sind als in membranfreier Lösung. Da das Membranmaterial gewöhnlich die beiden Ionen in verschiedenem Grade adsorbiert, ist es auch recht wahrscheinlich, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen von der Nähe des Membranmaterials verschieden beeinflusst werden können. Die Ionenart, die am stärksten adsorbiert wird, wird auch am meisten in ihrer Bewegung gehemmt, und die Überführungszahl dieser Ionenart wird dadurch vermindert. Der für das Potential gefundene Wert,  $E_M$ , gestattet nach MICHAELIS die Berechnung eines Mittelwertes der Überführungszahl des Anions in der Membran,  $n_-'$ , nach der Formel:

$$E_M = \frac{RT}{F \log e} (1 - 2 n_-') \log \frac{c_1}{c_2} \quad (2)$$

Die Gültigkeit dieser Formel für die genannten sehr undurchlässigen Membranen wurde von MICHAELIS durch Ver-

gleich des nach (2) berechneten Wertes von  $n_-'$  mit direkt bestimmten Werten gezeigt.

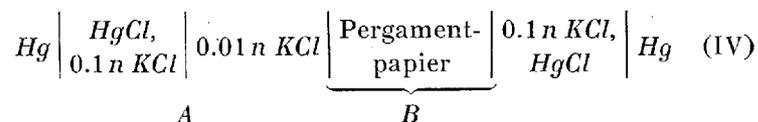
BRAUNER und AMLONG versuchten nun ihre Beobachtungen mittels ähnlicher Überlegungen zu erklären. Sie erhielten dadurch das merkwürdige Resultat, dass die Überführungszahl des Chloridions in *KCl* innerhalb einer Pergamentpapiermembran, davon beträchtlich abhängig sein sollte, ob das *KCl* wagerecht, aufwärts oder abwärts dialysiere. Dieses Ergebnis ist so unwahrscheinlich, dass es von Interesse schien, diesen Effekt näher zu untersuchen.

## 2. Eigene Messungen des geoelektrischen Effektes.

Einige orientierende Messungen mit einem System vom Typus II ergaben, dass das Potential unmittelbar nach einer Drehung des Systems eine schnelle Änderung zeigte. Die Änderung pro Minute wurde nach und nach kleiner, und es sah aus, als ob für jede Stellung der *E*-Wert einem für diese Stellung charakteristischen Grenzwert zustrebte. Dieses Ergebnis ist in völliger Übereinstimmung mit den Beobachtungen von BRAUNER und AMLONG. Sie sahen die Werte, die nach 20—30 Minuten erreicht worden waren, für die Grenzwerte an, und hielten den Fehler, den sie durch diese Annahme machten, für so unbedeutend, dass sie diese Werte als Grundlage ihrer Überlegungen benutzten. Wurden die Messungen aber über wesentlich längere Zeiten (mehrere Stunden bis einen Tag) fortgesetzt, so stellte es sich heraus, dass die *E*-Werte der drei verschiedenen Stellungen des Systems sich nicht je einem Grenzwert näherten, sondern dass in allen drei Fällen ein gemeinsamer Grenzwert erreicht wurde, und zwar der Wert des Diffusionspotentials eines membranfreien Systems. Es wurde auch beobachtet, dass der Unterschied zwischen  $E(\downarrow)$  und  $E(\uparrow)$  immer kleiner

wurde, wenn man ohne Erneuerung der Lösungen abwechselnd diese beiden  $E$ -Werte bestimmte. Das Verschwinden aller Unterschiede bei längeren Versuchszeiten muss unzweifelhaft der konzentrationsausgleichenden Wirksamkeit der Dialyse zugeschrieben werden. Um die Versuchsverhältnisse genau zu kennen, muss man deshalb seine Apparatur derart konstruieren, dass man während der Messung beide Seiten der Membran bespülen kann.

Die Messungen beschränkten sich im wesentlichen auf das System:



Diese Kette enthält zwei Grenzpotentiale: bei  $A$  das Diffusionspotential bei direkter Berührung der Lösungen ( $E_A$ ), und bei  $B$  das Membranpotential bei zwischengeschalteter Membran ( $E_B$ ). Die gemessene  $EMK$  wird durch  $E_{AB} = E_B - E_A$  gegeben.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Die Zwischenschicht bei  $A$  wird in der Weise hergestellt, dass man die  $0.1 n \text{ KCl}$ -Lösung in das Rohr  $A'A''$  aufsteigen lässt bis etwas oberhalb des Hahns. Der Hahn wird nun geschlossen, das Rohr oberhalb des Hahns wird gereinigt, mit der  $0.01 n \text{ KCl}$ -Lösung gefüllt, und zuletzt mit der übrigen Apparatur verbunden. Am Anfang einer Messung wird der Hahn geöffnet und während der ganzen Messserie offen gelassen. Durch Diffusion entsteht zwischen den beiden Lösungen eine Diffusionsschicht, die sich immer weiter verbreitet. Der Wert des Diffusionspotentials ist von der Ausdehnung dieser Diffusionsschicht unabhängig, und das Potential nimmt daher beinahe momentan seinen Endwert an. Für  $0.1 n \text{ KCl}$

und  $0.01\ n\ KCl$  ist dieser etwa  $0.3\ mV$ . Der Wert von  $E_B$  berechnet sich demnach zu  $E_B = E_{AB} + 0.3\ mV$ .

Der Teil der Apparatur, in welchem die Grenze bei  $B$  gebildet wird, ist in grösserem Massstabe in Fig. 1a dargestellt. Die Membran  $M$  ist zwischen den beiden gleichen Hälften des Hartgummirohres  $E'E''$  festgeklemmt. Der innere Durchmesser des Rohres war  $10\ mm$ , der Abstand der Membran

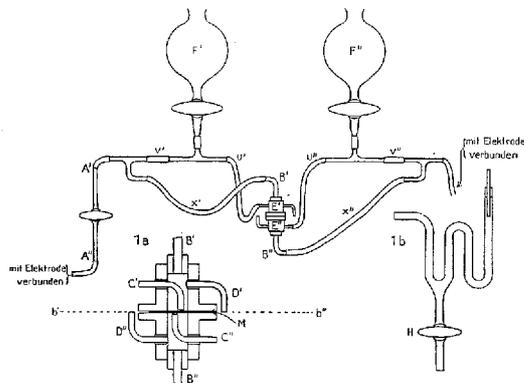


Fig. 1. Apparatur für Messung von Membranpotentialen.

von beiden Enden des Rohres war etwa  $25\ mm$ . Die Lösungen konnten bei  $C'$ , resp.  $C''$ , ein-, bei  $D'$ , resp.  $D''$ , abgeleitet werden. Die Flüssigkeit in dem Rohr war mit den Elektroden durch  $B'x'A'A''$ , bzw.  $B''x''$ , leitend verbunden. Das Hartgummirohr konnte um die wagerechte Achse  $b'b''$  gedreht werden.

Es stellte sich heraus, dass das gemessene Potential davon abhängig war, wie stark die Membranseiten gespült wurden. Bei langsamer Spülung nahm das Potential während der Messung ab, bei kräftiger Spülung wurden konstante Potentiale erhalten, die jedoch von den Strömungsgeschwindigkeiten beider Lösungen abhängig waren. Die Ergebnisse einer Serie Untersuchungen über die Bedeutung der Strömungsgeschwindigkeiten sind in der Tabelle 1 zu-

Tabelle 1.

Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf das Diffusionspotential.

System: 0.1 n KCl | Pergamentpapier | 0.01 n KCl

	cm <sup>3</sup> pro Minute		$E_B = E_{AB} + 0.3 mV$
	0.01 n KCl	0.1 n KCl	
0.1 n KCl unten	39	46	8.2
	40	0	8.2
	14.7	12.3	5.9
	14.3	0	6.3
	11.4	0	5.5
	7.4	0	4.9
0.1 n KCl oben	43	30	7.8
	43	0	9.2
	33	20	8.0
	34	0	8.2
	22	15	6.7
	11	12	6.0
	5	3	5.5

sammengestellt. Man bemerkt, dass namentlich die Geschwindigkeit der 0.01 n KCl-Lösung von Bedeutung ist. Bei genügend kräftiger Spülung ist der  $E$ -Wert davon unabhängig, ob 0.1 n KCl oben oder unten ist. Geschwindigkeiten von mehr als 40 cm<sup>3</sup> pro Minute bewirken keine Zunahme des Potentials. Es liegt dann nahe anzunehmen, dass diese Strömungsgeschwindigkeit genügt, um die ursprünglichen Konzentrationen auf beiden Seiten der Membran aufrechtzuerhalten, so dass das ganze Konzentrationsgefälle innerhalb der Membran liegt. Der gefundene  $E$ -Wert sollte danach gleich  $E_M$  sein (siehe doch Seite 28).

Wird die Spülung gleichzeitig an beiden Seiten der Membran abgestellt, so nimmt das Potential sofort ab. Fig. 2 zeigt die Änderung von  $E_B$  für alle drei Stellungen des untersuchten Systems (Kurve  $A_1$  und  $A_2$ ). In allen drei Fällen

ist die Abnahme während der ersten halben Minute sehr stark. Die Wirkung der Dialyse zeigt sich also sofort. Die Kurven für wagerechte- und für abwärtsgerichtete Dialyse fallen zusammen. In diesen beiden Stellungen des Systems dauert die starke Abnahme nur kurz. Schon 1 Minute nach der Abstellung der Spülung wird die Abnahme sehr langsam (etwa 1 mV in 30 Minuten). Für aufwärtsgerichtete Dialyse wird die Abnahme ebenfalls nach einer halben Minute

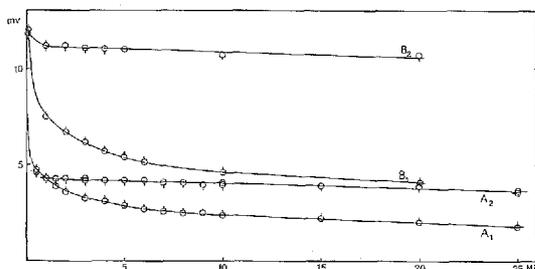


Fig. 2. Die zeitliche Änderung des Potentials im Systeme:  
0.01 n KCl-Pergamentpapier-0.1 n KCl

◊: 0.1 n KCl unten; ◐: 0.1 n KCl oben; ◌: wagerechte Dialyse.

langsamer, behält jedoch zunächst einen wesentlich grösseren Wert als in den beiden anderen Fällen. Erst nach 15 Minuten ist die Abnahme so langsam geworden, dass die beiden Kurven ungefähr parallel verlaufen.

Zum Vergleich sind die Resultate vom BRAUNER und AMLONG für dasselbe System eingezeichnet (Kurve  $B_1$  und  $B_2$ ). Der Abstand zwischen den beiden Kurven ist hier beträchtlich grösser<sup>1</sup>, aber der Charakter der Kurven ist der-

<sup>1</sup> Die Ursache ist jedenfalls zum Teil in einem Unterschied der Permeabilität des Pergamentpapiers zu suchen. Wird die Permeabilität in  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$  pro  $\text{cm}^2$  pro Sekunde bei einem Überdruck von 1 cm Wassersäule angegeben (siehe BJERRUM, N. und MANEGOLD, E. Kolloid-Zs. 42 (1927) 97), ist die Permeabilität von dem hier benutzten Papier etwa  $1.4 \times 10^{-7}$ , während BRAUNER'S Angaben (1928) auf diese Einheit umgerechnet  $0.12 \times 10^{-7}$  ergeben.

selbe. Für  $E(\downarrow)$  fehlt jedoch der sehr starke Abfall während der ersten Minute, weil der Anfangszustand nicht durch Spülung festgelegt ist. Als Anfangswert beider Kurven nehmen BRAUNER und AMLONG den Wert an, den sie für  $E(\rightarrow)$  nach Erreichung annähernder Konstanz finden.

### 3. Erklärung der Entstehung des geoelektrischen Effektes.

Aus den Messungen ergibt sich, dass die  $E_B$ - $t$ -Kurven für alle drei Stellungen des Systems in einem gemeinsamen Punkt anfangen. Da alle drei Kurven auch in einem gemeinsamen Punkt enden, ist es klar, dass nur diesen beiden Potentialwerten ein besonderes Interesse zukommt. Der Anfangswert, der durch kräftige Spülung der Membranseiten erreicht wird, muss dem Zustand entsprechen, wo praktisch das ganze Konzentrationsgefälle innerhalb der Membran liegt. Der Endwert dagegen, der erst nach längerer Zeit erreicht wird, muss dem Zustand entsprechen, wo praktisch das ganze Gefälle in der Lösung liegt. Der Anfangswert von  $E_B$  ist deshalb durch Formel (2), der Endwert durch Formel (1) gegeben. Die dazwischenliegenden  $E_B$ -Werte sind von der jeweiligen Konzentrationsverteilung abhängig. Liegt das Konzentrationsgefälle von  $c_1'$  bis  $c_2'$  innerhalb der Membran, während das Gefälle von  $c_1$  bis  $c_1'$  auf der einen, das Gefälle von  $c_2'$  bis  $c_2$  auf der anderen Seite der Membran liegt, so ist  $E_B$  durch

$$E_B = \frac{RT}{F \log e} \left[ (1 - 2n_-) \log \frac{c_1}{c_1'} \cdot \frac{c_2'}{c_2} + (1 - 2n_+') \log \frac{c_1'}{c_2'} \right] \quad (3)$$

gegeben. Wird (3) mit (2), resp. (1), kombiniert, so erhält man:

$$E_B = E_M - \frac{RT}{F \log e} 2(n_- - n_-') \log \frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{c_2'}{c_1'} \quad (4)$$

und

$$E_B = E_D + \frac{RT}{F \log e} 2(n_- - n_-') \log \frac{c_1'}{c_2'} \quad (5)$$

Die letzten zwei Formeln zeigen deutlich, wie sich  $E_B$  von  $E_M$  entfernt und  $E_D$  zustrebt, je nachdem  $c_1':c_2'$  sich dem Werte 1 nähert. Keiner der zwischen  $E_M$  und  $E_D$  liegenden Werte hat besondere Bedeutung. Die Überlegungen von BRAUNER und AMLONG, die auf der fehlerhaften Annahme beruhen, dass die nach etwa einer halben Stunde gemessenen Potentialwerte  $E_M$ -Werte seien, haben somit kein Interesse. Von grosser Bedeutung ist dagegen der von ihnen gegebene experimentelle Nachweis, dass das Membranpotential innerhalb mässiger Versuchszeiten nicht nur von der Art der Membran und der Lösungen abhängt, sondern auch von der Orientierung des Systems zu der Richtung der Schwerkraft. Wie dieser Einfluss der Schwerkraft auf die zeitliche Änderung des Potentials entsteht, bedarf noch einer Erklärung.

Überlegt man, was in einem der Wirkung der Dialyse überlassenen System geschehen wird, so ist es leicht einzusehen, dass die Dialyserichtung eine Rolle für die Änderungsgeschwindigkeit des Verhältnisses  $c_1':c_2'$  und dadurch für die des Potentials spielen kann.

Gleichgültig wie das System zu der Richtung der Schwerkraft orientiert ist, wird die primäre Wirkung der Dialyse die sein, dass an der Seite, wo sich die 0.01 n *KCl*-Lösung befindet, eine Grenzschicht entsteht, in der die *KCl*-Konzentration grösser als 0.01 n ist. An der anderen Seite der Membran wird eine Grenzschicht entstehen, in welcher  $c < 0.1n$  ist. Für *KCl* sowie für die meisten anderen Salze

nimmt das spezifische Gewicht der Lösungen mit steigender Konzentration zu. Die Grenzschichten werden deshalb schwerer als die  $0.01 n$ , bzw. leichter als die  $0.1 n$  *KCl*-Lösung. Ist nun ursprünglich die  $0.1 n$  Lösung die obere, so werden zu beiden Seiten der Membran Konvektionsströme entstehen, und der hindurchdialysierende Stoff wird dadurch stetig von den Membranseiten fortgeführt. Ist aber ursprünglich die  $0.1 n$  Lösung die untere, so werden solche Ströme nicht entstehen. Die Stoffmenge, die die Membran passiert hat, wird in diesem Fall nur mittels der in den beiden Lösungen stattfindenden Diffusion von den Membranseiten entfernt. Man muss demnach erwarten, dass der ursprüngliche Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Membranseiten am besten aufrechterhalten wird, wenn das *KCl* durch die Membran abwärts diffundiert.

Die Verhältnisse bei horizontaler Dialyse sind schwerer zu übersehen. Es müssen hier Konvektionsströme den Membranseiten entlang entstehen, und man wird deshalb erwarten eine grössere Ähnlichkeit mit abwärtsgerichteter als mit aufwärtsgerichteter Dialyse zu finden.

Das Resultat dieser Überlegungen ist in guter Übereinstimmung mit den in Fig. 2 gegebenen Messungen. Die Potentialwerte für wagrecht- und abwärtsgerichtete Dialyse fallen hier zusammen und liegen beträchtlich näher dem Anfangswert als es die Werte für aufwärtsgerichtete Dialyse tun.

#### **4. Nachweis eines Schwerkrafteffektes auf die Dialysegeschwindigkeit.**

Ist die gegebene Erklärung richtig, so muss die Dialyse-richtung nicht nur einen Einfluss auf die Änderung des Membranpotentials haben, sondern die Wirkung auf der

Dialysegeschwindigkeit muss auch direkt nachweisbar sein. Diese Wirkung muss derart sein, dass die Dialyse am meisten gehemmt wird, wenn die 0.1 *n* *KCl*-Lösung die untere ist.

Versuche über den Einfluss der Orientierung des Systems auf die Dialysegeschwindigkeit wurden mit der in Fig. 1 gezeigten Apparatur ausgeführt. Die leitende Verbindung mit den Elektroden wurde abgebrochen, und die Gummischläuche bei *B'* und *B''* mit Glasstopfen verschlossen. Ganz wie bei den Potentialmessungen wurden Messungen mit und ohne Bspülung der Membran ausgeführt. Die ersteren gestatten eine Berechnung des Diffusionskoeffizienten von *KCl* in der Membran, die letzteren zeigen den Einfluss der Orientierung des Systems auf die Dialysegeschwindigkeit.

Bei den Versuchen mit Spülung traten gewisse Schwierigkeiten auf. Um messbare Konzentrationsänderungen zu erreichen, war es notwendig eine und dieselbe Flüssigkeitsmenge (etwa 40 cm<sup>3</sup>) mehrmals über die Membran strömen zu lassen. Die aus *D'*, resp. *D''*, ausströmende Lösung wurde deshalb in einem Messzylinder aufgefangen, in den Scheidetrichter *F'*, resp. *F''*, gegossen, und von neuem an die Membran geführt. Bei dieser wiederholten Benutzung der Lösung war ein Verdampfungsverlust nicht zu vermeiden. Am Ende des Versuches wurde an beiden Membranseiten die ganze Flüssigkeitsmenge abgelassen und zusammen mit der zur Nachspülung gebrauchten Menge (etwa 10 cm<sup>3</sup>) gewogen. Der Konzentrationsunterschied zwischen dieser Lösung und der ursprünglichen wurde mittels eines Zeiss-Interferometers bestimmt. Die Kammer des Interferometers war 8 cm lang. Eine Einheit auf der Trommel (gleich eine hundertstel Umdrehung) entsprach einem Konzentrationsunterschied von  $2.5 \times 10^{-5}$  Molen *KCl* pro Liter. Die Ein-

stellungsgenauigkeit betrug etwa 2 Trommeleinheiten. Für 0.01 *n* *KCl* konnte somit eine Konzentrationsänderung von etwa 5 ‰, für 0.1 *n* *KCl* eine Änderung von etwa 0.5 ‰ bestimmt werden.

Aus dem Gewicht der Lösung, der Konzentrationsänderung und der Versuchsdauer wurde die Anzahl Mole *KCl* berechnet, die pro Sekunde durch die Membran diffundiert war. Wegen des unvermeidlichen Verdampfungsverlustes wurde die Änderung für die 0.01 *n* Lösung ein wenig zu gross, für die 0.1 *n* Lösung ein wenig zu klein gefunden. Der Unterschied der beiden Werte war jedoch nicht gross, so dass der Mittelwert als genau genug für die vorliegende Untersuchung angesehen werden kann.

Die Versuche ohne Spülung wurden derart ausgeführt, dass zunächst während einer kurzen Periode beide Seiten der Membran sehr kräftig gespült wurden. Dann wurde gleichzeitig die Spülung an beiden Seiten abgestellt, und das System eine gewisse Zeit in Ruhe gelassen. Nach Verlauf einer passenden Zeit wurde beiderseits die Lösung völlig abgelassen. Gewicht und Konzentrationsänderung wurden wie oben bestimmt, und daraus die Anzahl Mole *KCl* berechnet, die durchschnittlich pro Sekunde die Membran passiert hatte. Die Bestimmungen sind für kurze Versuchszeiten mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet, teils weil die Konzentrationsänderungen hier klein sind, teils weil die Zeit, die für Entleeren und Ausspülen gebraucht wurde, im Verhältnis zu der eigentlichen Versuchsdauer nicht klein ist. In den in Tabelle 2 gegebenen Zeiten ist diese Zeit (etwa 0.5—1 Minute) zu der eigentlichen Versuchsdauer addiert.

Aus Tabelle 2 sieht man, dass die *KCl*-Menge, die pro Sekunde die Membran passiert hat, stets am grössten ist,

Tabelle 2.

Einfluss der Dialyserichtung auf die Dialysegeschwindigkeit.

System: 0.1 n KCl | Pergamentpapier | 0.01 n KCl

cm <sup>3</sup> pro Minute		0.01 n KCl oben		0.1 n KCl oben	
0.01 n KCl	0.1 n KCl	Versuchs- dauer	Mole/Sek. 10 <sup>8</sup>	Versuchs- dauer	Mole/Sek. 10 <sup>8</sup>
Pergamentpapier:					
14.7	7.0	31'40''	2.6*		
14.3	7.0			31'10''	3.4*
0	0	5'20''	1.9	5'30''	2.2
0	0	10'30''	1.5	10'30''	2.1
0	0	15'30''	1.5	15'30''	2.1
0	0	20'30''	1.5	20'30''	2.1
$q = 3.14; 2\delta = 0.0135 \text{ cm}$		$D_M = 0.11$		$D_M = 0.14$	
Kollodiummembran:					
5	5			35'20''	3.4*
8	8	36'05''	1.2		
33	33	31'19''	3.2*		
0	0	6'30''	3.3	6'00''	2.4
0	0	10'30''	2.1	11'00''	2.5
0	0	34'00''	1.2	31'00''	2.2
0	0	63'00''	0.7	61'00''	1.8
$q = 3.14; 2\delta = 0.0045 \text{ cm}$		$D_M = 0.044$		$D_M = 0.047$	

Die gegebenen  $D_M$ -Werte sind aus den mit \*) versehenen Zahlen berechnet.

wenn gespült wird. Der Einfluss der Dialyserichtung zeigt sich sowohl in Versuchen mit, als in Versuchen ohne Spülung. Bei den ersteren ist, wenn die Dialyse aufwärtsgerichtet ist, eine stärkere Spülung notwendig um die maximale Dialysegeschwindigkeit zu erreichen, als wenn sie abwärtsgerichtet ist. Bei den letzteren Versuchen wird die Dialyse am meisten gehemmt, wenn sich das KCl aufwärts bewegt. Die Bedeutung der Dialyserichtung für die Dialysegeschwindigkeit ist somit gezeigt. Da aber die Dialysege-

schwindigkeit von dem Konzentrationsunterschied zwischen den Membranseiten abhängt, ist auch dadurch ihre Bedeutung für das Festhalten der ursprünglichen Konzentrationsverteilung und für  $E_B$  gezeigt.

Aus dem Wert der Dialysegeschwindigkeit, der aus den Versuchen mit Spülung gefunden wurde, kann man den scheinbaren Diffusionskoeffizienten des Kaliumchlorids in der Membran berechnen. Die Berechnung wird ausgeführt als ob die Membran eine homogene Phase sei, nicht ein porenhaltiges Gerüst. Der Diffusionskoeffizient,  $D_M$ , ist durch

$$\frac{dS}{dt} = D_M q \frac{dc}{dx} \quad (6)$$

definiert, wo  $dS/dt$  die Anzahl Mole ist, die durch die Fläche  $q$  pro Zeiteinheit passiert, wenn  $dc/dx$  die Konzentrationsänderung pro Längeneinheit angibt. Gewöhnlich wird als Zeiteinheit 24 Stunden, als Längeneinheit 1 cm gebraucht, während die Konzentration in Mole pro  $\text{cm}^3$  angegeben wird. Ist  $N$  die Anzahl Mole  $KCl$ , die aus  $0.1 n$   $KCl$  in  $0.01 n$   $KCl$  durch eine Membran von der Dicke  $2 \delta$ , und der Fläche  $q$  pro Sekunde diffundiert, so ist:

$$D_M = N \times 60^2 \times 24 \frac{2 \delta}{q \times 9 \times 10^{-5}} = 9.6 \times 10^8 \frac{N \times 2 \delta}{q} \text{ cm}^2 \text{ pro Tag.}$$

Aus den in Tabelle 2 angeführten Messungen mit einfachem Pergamentpapier ergibt sich  $D_M = 0.14 \text{ cm}^2$  pro Tag. Zum Vergleich sei genannt, dass ÖHOLM<sup>1</sup> für  $KCl$ , das bei  $18^\circ$  aus  $0.1 n$   $KCl$  in reines Wasser diffundiert, den Wert  $1.4 \text{ cm}^2$  pro Tag angibt. Ein Versuch mit 4-fachem Pergamentpapier ergab  $D_M = 0.29 \text{ cm}^2$  pro Tag. Der letzte Wert muss als der bessere angesehen werden (vergl. Seite 28). Das Ver-

<sup>1</sup> ÖHOLM, L. W., Zs. physikal. Chem. 50 (1905) 309.



bei dem Entstehen des geoelektrischen Effektes spielen. Leider haben sie für ihre Untersuchung nicht das System:  $0.01 n$   $RX$ —Membran— $0.1 n$   $RX$ , sondern das Doppelsystem:  $0.01 n$   $RX$ —Membran— $0.1 n$   $RX$ —Membran— $0.01 n$   $RX$  gewählt. Aus der Tatsache, dass das untere Ende des Doppelsystems sowohl für  $RX = KCl$ , als für  $RX = NH_4OH$  positiv wurde, haben sie gefolgert, dass Dichteunterschiede für das Entstehen des Effektes belanglos seien. Dieser Schluss ist aber unberechtigt. Hat nämlich  $E_M$  für die beiden Systeme entgegengesetztes Vorzeichen, so wird in beiden Fällen das untere Ende des Doppelsystems positiv werden.

Über das Vorzeichen von  $E_M$  in der  $NH_3$ -Wasser-Kette geben weder die Messungen von BRAUNER und AMLONG noch meine Messungen Auskunft. Da die ausgeführten Messungen mit aller gewünschten Deutlichkeit die Bedeutung von Dichteunterschieden zeigen, war es für vorliegende Arbeit nicht von Interesse den  $E_M$ -Wert des  $NH_3$ -Wasser-Systems zu bestimmen.<sup>1</sup>

## 6. Versuch einer Kontrolle des gemessenen Membranpotentials durch Bestimmung der Überführungszahl des Anions.

Da der maximale Wert des Membranpotentials,  $E_M$ , eine für jedes System charakteristische Grösse ist, wäre es von Interesse, die aus dem  $E_M$ -Wert nach (2) berechnete Über-

<sup>1</sup> Es ist wahrscheinlich, dass  $E_M$  für die beiden untersuchten Ketten verschiedene Vorzeichen hat. Das Vorzeichen ist dadurch bestimmt, ob  $n_-'$  kleiner oder grösser als 0.5 ist. Für  $KCl$  ist  $n_-'$  etwa 0.5, und eine geringfügige Änderung durch Adsorption des Anions bringt  $n_-'$  unter diesen Wert. Für  $NH_3$ -Wasser dagegen ist die Beweglichkeit des  $OH^-$ -Ions ungefähr dreimal so gross wie die des  $NH_4^+$ -Ions, und selbst eine ziemlich ausgeprägte selektive Adsorption wird nicht ausreichen, um  $n_-'$  kleiner als 0.5 zu machen.

führungszahl durch eine direkte Bestimmung zu kontrollieren. Leider zeigte es sich unmöglich in dieser Weise eine scharfe Kontrolle zu erhalten, weil die Überführungszahlen in  $0.1 n$  und  $0.01 n$  Lösung verschieden waren. Man muss sich deshalb darauf beschränken zu konstatieren, ob der berechnete Wert zwischen den beiden direkt gefundenen liegt.

Eine Abhängigkeit der Überführungszahl von der Konzentration ist auch von MICHAELIS<sup>1</sup> für Kollodiummembranen gefunden. Je verdünnter die Lösung ist, um so grösser wird der Einfluss der Membran auf die Überführungszahl. Dieses Ergebnis ist durchaus verständlich. Wenn das Diffusionspotential durch Zwischenschaltung einer Membran geändert wird, ist die Hauptursache die, dass eine Anzahl der einen Ionenart von dem Membranmaterial adsorbiert wird und deshalb nicht an dem Elektrizitätstransport teilnehmen kann. Wenn auch die Anzahl der adsorbierten Ionen nicht von der Konzentration der Lösung unabhängig ist, darf man jedoch annehmen, dass die Anzahl hauptsächlich durch die Grösse der Oberfläche des Membranmaterials bestimmt wird. In einer verdünnten Lösung wird deshalb der Bruchteil, der von der betreffenden Ionenart adsorbiert wird, grösser sein als in einer konzentrierteren Lösung.<sup>2</sup>

Für die Bestimmung der Überführungszahlen wurde die gewöhnliche Apparatur (Fig. 1) benutzt, nur wurden die Rohre  $B'$  und  $B''$  mit Rohren von der in Fig. 1 b gezeigten Form ersetzt. Das Hartgummirohr wurde so gedreht, dass

<sup>1</sup> MICHAELIS, L., WEECH, A. A. und YAMATORI, A. Journ. Gen. Physiol. **10** (1927) 685.

<sup>2</sup> Vergleiche BETHE, A. und TOROPOFF, T., Zs. physikal. Chem. **88** (1914) 686.

die Membran senkrecht stand. Die Anode war aus blankem Silber, die Kathode aus Silber auf dem eine reichliche Menge Silberchlorid elektrolytisch ausgefällt war. Die Apparatur wurde mit der zu untersuchenden Lösung ganz gefüllt. Die angelegte Spannung wurde so gewählt, dass die Stromstärke 0.1 bis 0.2 mAmp. betrug. Für 0.01 *n* *KCl* war eine Spannung von 220 Volt nötig. Dass diese Behandlung die Membran nicht schädigte, wurde durch Messung von  $E_M$  vor und nach der Bestimmung der Überföhrungszahl kontrolliert. Genau wie bei den Diffusionsversuchen strömte dieselbe Flüssigkeit mehrmals über die Membran. Am Ende des Versuches wurde an jeder Seite der Membran nicht nur die Lösung, die zirkuliert hatte, sondern auch die Lösung, die sich zwischen der Membran und dem Hahn befand, durch *H* abgelassen und zusammen mit der zur Nachspülung benutzten Lösung gewogen. Die Konzentrationsänderung wurde interferometrisch bestimmt. Ein Stromdurchgang wird an beiden Seiten der Membran eine Konzentrationsänderung bewirken, die von dem Unterschied der Überföhrungszahlen in der Lösung und in der Membran abhängt. Bei einer Elektrizitätsmenge von 1 Faraday werden der Seite der Membran, die der Kathode am nächsten ist,  $n_- \text{ Äq. } Cl^-$  durch die Lösung,  $(1 - n_-') \text{ Äq. } K^+$  durch die Membran zugeführt werden. Gleichzeitig werden  $n_- \text{ Äq. } Cl^-$  durch die Membran,  $(1 - n_-) \text{ Äq. } K^+$  durch die Lösung fortgeführt. Das Resultat wird eine Vergrößerung der *KCl*-Menge von  $(n_- - n_-')$  Molen sein. An der anderen Seite der Membran muss eine ebenso grosse Abnahme der Anzahl Mole *KCl* stattfinden.

Wie bei den Diffusionsversuchen kann ein Verdampfungsverlust nicht vermieden werden. Es wurde gezeigt, dass die Verdampfungsverluste gleich gross waren, wenn

an beiden Membranseiten mit derselben Geschwindigkeit gespült wurde. Wird die Konzentrationsänderung für gleich grosse Volumina und bei gleich grosser Strömungsgeschwindigkeit an beiden Seiten bestimmt, so wird deshalb die Verdampfung für die Bestimmung des Konzentrationsunterschiedes zwischen den beiden Lösungen keine Rolle spielen. Für 1 Faraday bekommt man unabhängig von der Grösse des Verdampfungsverlustes einen Konzentrationsunterschied von  $2(n_- - n_-') 1000/V$ , wenn  $V$  das auf jeder Seite benutzte Volumen ist.

Die während eines Versuches gebrauchte Elektrizitätsmenge betrug  $2 - 5 \times 10^{-5}$  Faraday. Die Menge wurde sowohl durch Ablesung der Stromstärke, sowie durch die hervorgerufene Konzentrationsänderung der Kathodelösung bestimmt. Die Übereinstimmung beider Bestimmungen war gut.

Aus der Elektrizitätsmenge,  $Q$ , und dem Konzentrationsunterschied,  $\Delta c$ , zwischen den Lösungen wurde  $n_- - n_-'$  aus der Formel

$$\Delta c = 2 Q (n_- - n_-') 1000/V \quad (7)$$

berechnet. Für  $0.1 n \text{ KCl}$  wurde  $n_- - n_-'$  zu etwa 0.09, für  $0.01 n \text{ KCl}$  zu etwa 0.24 gefunden. Da  $n_-$  gleich 0.50 gesetzt werden darf, ergibt sich für  $0.1 n \text{ KCl}$ :  $n_-' = 0.41$ , für  $0.01 n \text{ KCl}$ :  $n_-' = 0.26$ .

Wird  $n_-'$  nach Formel (2) aus dem Wert  $E_M \approx 8.5 mV$  (siehe Tabelle 1) berechnet, so erhält man  $n_-' = 0.43$ . Dieser Wert liegt nicht zwischen den beiden direkt bestimmten Werten. Der Wert  $8.5 mV$  scheint somit zu klein zu sein. Einen zu kleinen  $E_M$ -Wert wird man finden, wenn es nicht durch die Spülung gelingt das ganze Konzentrationsgefälle in der Membran zu halten. Wie Seite 28 näher

erörtert werden soll, ist es wahrscheinlich unmöglich, diese gewünschte Konzentrationsverteilung zu erreichen, wenn die Membran sowohl gut durchlässig, als dünn ist. Will man den  $E_M$ -Wert für Pergamentpapier bestimmen, soll man deshalb am liebsten mehrere Schichten anwenden. Eine Bestimmung mit 4-fachem Pergamentpapier ausgeführt, ergab den höheren  $E_M$ -Wert 13.8 mV. Wird dieser Wert für die Berechnung benutzt, so findet man  $n_{-}' = 0.38$ . Dieser Wert liegt, wie erforderlich, zwischen den beiden direkt bestimmten Werten. Vielleicht ist jedoch auch dieser Wert noch ein wenig zu gross.

## 7. Die Anwendung der Diffusionsgesetze auf membranhaltige Systeme.

Die obigen, qualitativen Überlegungen stehen in guter Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen. In Fällen, wo keine Konvektionsströme entstehen, können sie durch eine mathematische Behandlung ergänzt werden.

Die Untersuchungen fielen in zwei Gruppen: Die Versuche bei denen ein stationärer Zustand durch Spülung der Membranseiten erzeugt wurde, und die, bei denen das System dem Einfluss der Diffusion frei überlassen wurde.

a. Versuche mit Spülung. Die Konzentrationsverteilung ist eine stationäre.

Der Zweck dieser Versuche ist eine Bestimmung von  $E_M$ . Mit der Spülung wird erstrebt, die Konzentration unterhalb der Membran gleich  $c_1$ , oberhalb der Membran gleich  $c_2$  zu erhalten ( $c_1 > c_2$ ). Gelingt es, diese Konzentrationen überall ausserhalb der Membran zu bewahren, so wird sich die Konzentration in der Membran linear mit dem Abstand ändern. Ist die Dicke der Membran  $2\delta$ , und wird  $c_1 = c_0 + \Delta$ ,  $c_2 =$

$c_0 - \Delta$  gesetzt, so wird man im Abstände  $x$  von der Mitte der Membran eine Konzentration haben, die durch

$$c = c_0 + \Delta x/\delta \quad (8)$$

gegeben ist.

Gelingt es nicht, diese Konzentrationsverteilung zu erzwingen, sondern ist das Resultat der Spülung dies, dass die Konzentrationen nicht ganz bis an die Membranseiten, sondern nur bis auf einen gewissen Abstand von der Membran ( $s_1$  resp.  $s_2$ ) konstant gehalten werden, so bekommt man anstatt  $E_M$  einen durch (3) bestimmten  $E_B$ -Wert. Wie gross die Abweichung von  $E_M$  wird, hängt teils von der Konzentrationsverteilung des erreichten stationären Zustandes, teils von dem Wert  $n_- - n_+$  ab.

Die Konzentrationsverteilung in dem stationären Zustand ist durch

$$Dq \frac{c_1 - c_1'}{s_1} dt = kDq \frac{c_1' - c_2'}{2\delta} dt = Dq \frac{c_2' - c_2}{s_2} dt \quad (9)$$

gegeben, wo  $D$  und  $kD$  der Diffusionskoeffizient für  $KCl$  in der Lösung, bzw. Membran ist. Ferner ist  $q$  die Fläche und  $2\delta$  die Dicke der Membran, während  $c_1'$ , bzw.  $c_2'$ , die Konzentrationen an beiden Membranseiten angibt. Aus (9) findet man:

$$\frac{c_1'}{c_2'} = \frac{c_1 + k(c_1 s_2 + c_2 s_1)/2\delta}{c_2 + k(c_1 s_2 + c_2 s_1)/2\delta} \quad (10)$$

Der Ausdruck (10) zeigt, dass wenn  $k$  sehr klein ist, d. h. die Membran sehr undurchlässig ist,  $c_1' : c_2'$  annähernd gleich  $c_1 : c_2$  sein wird, auch wenn  $s_1$  und  $s_2$  nicht klein sind. Die Wirksamkeit der Spülung ist in diesem Falle belanglos. Für besser durchlässige Membranen wird dagegen die Art der Spülung von entscheidender Bedeutung sein.

Nur wenn  $s_1$  und  $s_2$  beide klein gegen  $2\delta$  sind, wird  $c_1' : c_2'$  annähernd gleich  $c_1 : c_2$ . Man ersieht ferner aus (10), dass  $s_2$  einen grösseren Einfluss auf  $c_1' : c_2'$  hat als  $s_1$ . Es ist somit wichtiger die Seite mit der verdünnteren Lösung gut zu spülen als die mit der konzentrierteren. Dieses Resultat stimmt mit den auf Seite 11 besprochenen Erfahrungen völlig überein.

Wird (10) mit (4) kombiniert, so bekommt man einen Ausdruck, aus welchem man ersehen kann, wie klein  $s_1$  und  $s_2$  sein müssen, um die Abweichung von  $E_M$  unter einem gewissen Werte zu halten. Wird der Einfachheit halber  $s_1 = s_2 = s$  angenommen, so ist die Abweichung durch

$$E_M - E_B = \frac{RT}{F \log e} 2(n_- - n_-') \log \frac{c_1 [c_2 + ks(c_1 + c_2)/2\delta]}{c_2 [c_1 + ks(c_1 + c_2)/2\delta]} \quad (11)$$

gegeben. Für das System: 0.01 *n* *KCl* — Pergamentpapier — 0.1 *n* *KCl* kann  $n_- - n_-'$  = etwa 0.12 gesetzt werden; (siehe unten). Wünscht man  $E_M$  mit einer Genauigkeit von 1 *mV* zu bestimmen, so muss nach (11)  $s$  so klein gehalten werden, dass

$$\frac{c_1 + ks(c_1 + c_2)/2\delta}{c_2 + ks(c_1 + c_2)/2\delta} \geq 8.47$$

wird. Für  $k$  wurde  $0.29/1.4 = 0.21$  gefunden (Seite 20). Die Dicke des Pergamentpapiers,  $2\delta$ , war 0.135 mm. Für das betrachtete System muss man deshalb

$$s \leq 0.089 \times 2\delta \approx 0.012 \text{ mm}$$

haben, um  $E_M - E_B \leq 1 \text{ mV}$  zu erreichen. Dieser für  $s$  gefundene Wert ist von derselben Grössenordnung wie die Dicke, die für die festhaftende Schicht bei sehr kräftiger

Rührung aus Versuchen über Lösungsgeschwindigkeit gefunden worden ist<sup>1</sup>. Es scheint demnach zweifelhaft, ob überhaupt selbst bei kräftiger Spülung ein so kleiner oder noch kleinerer  $s$ -Wert erreicht werden kann. Eine genaue Bestimmung von  $E_M$  darf deshalb nur erwartet werden, wenn  $2\delta$  durch Zwischenschaltung mehrerer Schichten vergrößert wird. Hierdurch wird keine andere der in (11) eingehenden Grössen geändert. Benutzt man 4-faches Pergamentpapier so muss  $s \leq 0.048$  mm sein, damit  $E_M - E_B \leq 1$  mV wird, was als erreichbar angesehen werden darf. Eine Messung mit 4-fachem Pergamentpapier ausgeführt, ergab wirklich einen höheren Wert für  $E_M$ . Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa  $40 \text{ cm}^3$  pro Minute wurde mit 1 Schicht  $8.5$  mV, mit 4 Schichten  $13.8$  mV gefunden. Der letzte Wert muss wegen der besseren Versuchsbedingungen der richtigere sein. Wird er der Berechnung von  $n_{-}'$  zugrunde gelegt, so findet man  $n_{-}' = 0.38$ . Für  $n_{-} - n_{-}'$  ergibt sich dann der oben benutzte Wert  $0.12$ .

In analoger Weise kann man berechnen wie gross  $s$  sein muss, damit  $E_B - E_D \leq 1$  mV ist. Wird (10) mit (5) kombiniert, bekommt man

$$E_B - E_D = \frac{RT}{F \log e} 2(n_{-} - n_{-}') \log \frac{c_1 + ks(c_1 + c_2)/2\delta}{c_2 + ks(c_1 + c_2)/2\delta}. \quad (12)$$

Für 1 Schicht Pergamentpapier muss  $s$  demnach grösser als etwa 3 mm sein.

b. Versuche ohne Spülung. Die Konzentrationsverteilung ändert sich während des Versuches.

Der Zweck dieser Versuche ist der, die zeitliche Änderung von  $E$  ( $\uparrow$ ) zu bestimmen. Die Versuche wurden auf die Weise ausgeführt, dass die Membranseiten zunächst gespült

<sup>1</sup> BRUNNER, E. Zs. physikal. Chem. 47 (1904) 56.

wurden, so dass sich ein stationärer Zustand einstellte. In dem Augenblick, wo die Spülung abgestellt wird, fängt die Wirkung der Diffusion ausserhalb der Membran an. In beiden Lösungen folgt die Diffusion dem Gesetze:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (13a)$$

während in der Membran das Gesetz:

$$\frac{dc}{dt} = D_M \frac{d^2c}{dx^2} = kD \frac{d^2c}{dx^2} \quad (13b)$$

gilt. Unter der Annahme, dass die Spülung so wirksam gewesen ist, dass das Konzentrationsgefälle anfangs ganz in der Membran liegt, soll die Lösung dieser beiden Gleichungen so beschaffen sein, dass die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

für  $t = 0$ :  $c = c_0 + \Delta$  für  $x > +\delta$ ;  $c = c_0 - \Delta$  für  $x < -\delta$ ;

$$c = c_0 + x \frac{\Delta}{\delta} \text{ für } -\delta < x < +\delta$$

für jedes  $t$ :  $c = c_0 + \Delta$  für  $x = +\infty$ ;  $c = c_0 - \Delta$  für  $x = -\infty$ .

Nur wenn  $c_1'$  und  $c_2'$ , d. h. die Konzentrationen an beiden Membranseiten sich zu beliebigen Zeiten aus diesen Gleichungen berechnen lassen, ist ein Vergleich zwischen Messresultaten und Theorie möglich. Leider ist die exakte mathematische Behandlung eines Systems, wo für verschiedene Gebiete verschiedene Diffusionskoeffizienten gelten, sehr schwierig<sup>1</sup>, und für das hier vorliegende Problem wird das Resultat zu kompliziert, um eine numerische Auswertung zu erlauben. Auf einen solchen Vergleich muss deshalb hier verzichtet werden.

<sup>1</sup> Vergl. LOWAN, A. N., Heat conduction in a semi-infinite solid of two different materials. Duke Math. Journ. 1 (1935) 94.

Für grosse Versuchszeiten, wo die Dicke der Membran klein ist im Verhältnis zu dem Abstand zwischen den Ebenen, wo die Konzentrationen  $c_0 + \Delta$ , resp.  $c_0 - \Delta$ , sind, liefert die in FRANK und v. MISES, Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik (Bd. II S. 582 Ausg. 1936), gegebene Lösung für »Diffusion durch ein Diaphragma« eine Annäherung. Das dort betrachtete System ist folgendes: Zwei Lösungen von verschiedenen Konzentrationen sind an der Ebene  $x = 0$  durch eine unendlich dünne Membran voneinander getrennt. In beiden Lösungen ist der Diffusionskoeffizient gleich  $D$ . Die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Membran ist dadurch gegeben, dass infolge der Stetigkeit des Diffusionsflusses in der Ebene  $x = 0$  folgende Gleichungen bestehen müssen:

$$D \frac{dc_1}{dx} = D' (c_1 - c_2) = D \frac{dc_2}{dx}. \quad (14)$$

Für eine Membran von endlicher Dicke wird  $D'$  eine Grösse sein, die sowohl von der Dicke als von dem Diffusionskoeffizienten der Membran abhängt. Mit den hier benutzten Bezeichnungen wird  $D' = D_M/2\delta = kD/2\delta$ .

In das in dieser Arbeit betrachtete System ist für  $t = 0$ :  $c_1 = c_0 + \Delta$  und  $c_2 = c_0 - \Delta$ . Werden diese Werte in die FRANK-v. MISES'sche Lösung eingesetzt, so erhält man für  $x = +0$ :  $c_1' = c_0 + \Delta \cdot a$ , für  $x = -0$ :  $c_2' = c_0 - \Delta \cdot a$ , wo  $a$  durch

$$a = e^{\frac{4D^2t}{D}} \left[ 1 - \psi \left( \frac{2D}{\sqrt{D}} t \right) \right] \quad (15)$$

gegeben ist. Mit  $\psi$  wird das GAUSS'sche Fehlerintegral bezeichnet, d. h.

$$\psi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\omega^2} d\omega.$$

In Fig. 3 sind die experimentell gefundenen Punkte der  $E(\uparrow)$ - $t$ -Kurve für 4-faches Pergamentpapier und für eine Kollodiummembran eingezeichnet. Zum Vergleich sind die Kurven eingezeichnet, die man durch Kombination von (4) mit (15) berechnet. Für  $t \geq 10$  Min. gibt die Berechnung in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Kurven, wenn man die folgenden Werte für  $n_-'$

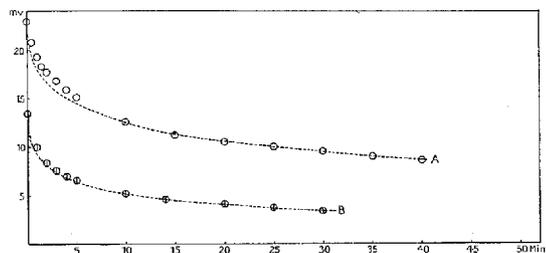


Fig. 3. Die zeitliche Änderung des Potentials im Systeme  $0.01 n KCl$  — Membran —  $0.1 n KCl$  bei aufwärtsgerichteter Dialyse. Kurve A berechnet für  $n_- - n_-' = 0.20$ ;  $(k\sqrt{D}/\delta)^2 = 0.017$ .  $\circ$  gemessene Werte für Kollodiummembran II. Kurve B berechnet für  $n_- - n_-' = 0.13$ ;  $(k\sqrt{D}/\delta)^2 = 0.095$ .  $\oplus$  gemessene Werte für 4-faches Pergamentpapier.

und für  $4 D'^2/D$  benutzt: für 4-faches Pergamentpapier:  $n_- - n_-' = 0.13$  und  $4 D'^2/D = 0.095$ , für die Kollodiummembran:  $n_- - n_-' = 0.20$  und  $4 D'^2/D = 0.017$ .  $D$  ist nach ÖHOLM<sup>1</sup> gleich  $0.14 \text{ cm}^2/\text{Tag}$  oder etwa  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Min}$ . Durch Einsetzung dieses Wertes und der Wert der Membrandicken in dem Ausdruck:  $4 D'^2/D = k^2 D/\delta^2$  lassen sich die  $k$ -Werte der beiden Membranen berechnen. Die Dicke ist für 4-faches Pergamentpapier mit  $0.0630 \text{ cm}$  und für die Kollodiummembran mit  $0.0045 \text{ cm}$  gemessen worden. Die entsprechenden  $k$ -Werte sind: für das Pergamentpapier  $0.31$ , für die Kollodiummembran  $0.009$ . Die direkte Bestimmung ergab für 1-faches

<sup>1</sup> loc. cit.

Pergamentpapier 0.10, für 4-faches Pergamentpapier 0.21. Wahrscheinlich ist der wirkliche  $k$ -Wert dann noch etwas höher. Für die Kollodiummembran wurde etwa 0.010 gefunden. Die Übereinstimmung ist in beiden Fällen befriedigend.

Für abwärts gerichtete Dialyse ist eine mathematische Behandlung undurchführbar. Werden die ursprünglichen Konzentrationen durch Spülung an beiden Membranseiten aufrechterhalten, muss man zwar annehmen, dass ein stationärer Zustand entsteht, in welchem die durch die Membran pro Zeiteinheit passierende Stoffmenge gleich der ist, die mittels Konvektion und Diffusion entfernt wird. Die Geschwindigkeit, mit der die Entfernung durch Konvektion stattfindet, ist wahrscheinlich eine Funktion des spezifischen Gewichtes in Abhängigkeit von der Konzentration. Die Art dieser Funktion ist aber nicht bekannt, und eine Berechnung deshalb nicht durchführbar. Man kann jedoch einsehen, dass man  $E_M$  nur dann messen kann, wenn die Gebiete, in welchen sich die Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  einstellen, bis nahe an die Membran reichen, da sonst ein beträchtlicher Teil des Konzentrationsgefälles in der Lösung liegt.

Für Versuche ohne Spülung scheint es möglich, dass der Verlauf der  $E_B$ -Kurve von den Dimensionen der Apparatur abhängig ist. Die Messungen zeigen, dass ein gewisses Konzentrationsgefälle in der Membran längere Zeit aufrechterhalten wird. Die Dauer dieses Festhaltens wird wahrscheinlich um so grösser sein, je weiter der Abstand der Membran von den beiden Enden des Rohres ist. Der festgehaltene  $E(\downarrow)$ -Wert ist immer beträchtlich kleiner als der  $E_M$ -Wert. Beispielsweise ist für das System 0.1 n KCl-

Pergamentpapier-0.01 *n* *KCl* der festgehaltene Wert etwa 4 *mV*, während der Anfangswert 8.5 *mV*, und der wirkliche  $E_M$ -Wert mindestens 13.8 *mV* betrug. Der Wert 4 *mV* entspricht einer Konzentrationsverteilung mit  $c_1':c_2'$  etwa gleich 2.

Die früher besprochenen Messungen von MICHAELIS und FUJITA sind alle derart ausgeführt, dass die von ihnen gemessenen *E*-Werte nicht, wie sie selber annehmen,  $E_M$ -Werte sind, sondern eher diesen längere Zeit konstanten  $E(\downarrow)$ -Werten entsprechen. Eine Ausnahme bilden jedoch ihre Messungen mit sehr undurchlässigen Membranen, bei welchen  $E(\downarrow)$  wahrscheinlich gleich  $E_M$  ist.

### 8. Über die Grösse der Effekte, die durch Zwischenschaltung einer Membran entstehen.

Die Wirkung der Zwischenschaltung einer Membran muss von der Art der Membran sowohl als von der Art der Lösungen abhängen.

Betreffend der Abhängigkeit der Art des gelösten Salzes sei nur auf die Arbeiten von MICHAELIS und FUJITA und von BRAUNER verwiesen, durch welche gezeigt ist, dass die am wenigsten adsorbierte der beiden Ionenarten den grösseren Einfluss auf das Potential hat.

Über die Bedeutung der Membranart und der Konzentration der Lösungen kann für ein gegebenes Salz folgendes gesagt werden: Für jedes System ist das charakteristische Membranpotential,  $E_M$ , durch (3) gegeben. Aus dieser Formel folgt, dass für einen gegebenen Wert von  $c_1:c_2$  das Potential um so grösser wird, je kleiner  $n_-'$  ist.  $n_-'$ , die Überführungszahl des Anions in der Membran, hängt nicht nur von der Art des Salzes und von der Membran ab, sondern auch von den absoluten Werten der Kon-

zentrationen. Je verdünnter die Lösungen sind, und je selektiver das Adsorptionsvermögen der Membran für die eine Ionenart des betreffenden Elektrolyten ist, um so grösser wird der numerische Wert von  $E_M$ . Für eine gegebene Membran steigt also  $E_M$  mit wachsender Verdünnung der Lösungen. Werden mehrere Membranen von demselben Materiale verglichen, so muss ein selektives Adsorptionsvermögen sich um so stärker geltend machen, je enger die Poren sind, d. h. je undurchlässiger die Membran ist. Für gut durchlässige Membranen ist gewöhnlich  $n_-'$  ungefähr gleich  $n_-$ , für sehr undurchlässige Membranen wird dagegen entweder  $n_-'$  oder  $n_+'$  annähernd gleich Null sein. Die grössten  $E_M$ -Werte muss man deshalb bei Messungen mit undurchlässigen Membranen erwarten.

Die Dicke der Membran spielt für den  $E_M$ -Wert theoretisch keine Rolle, praktisch ist bei gegebenen Versuchsbedingungen  $E_M$  um so genauer zu messen, je dicker die Membran ist.

Die Grösse des geoelektrischen Effekts ist dadurch begrenzt, dass er kleiner als  $E_M - E_D$  sein muss, weil er ja durch den verschiedenen Verlauf des Überganges von  $E_M$  zu  $E_D$  entsteht. Für gut durchlässige Membranen, wo der genannte Unterschied klein ist, muss der geoelektrische Effekt deshalb auch klein sein. Wenn für ein System  $E_M - E_D$  gross ist, ist es jedoch nicht sicher, dass  $GEP$  messbar ist. Für sehr undurchlässige Membranen ist die Stoffmenge, die selbst während langer Zeiten die Membran passiert, so gering, dass ein Unterschied in der Geschwindigkeit, mit welcher sie entfernt wird, belanglos ist. In einem solchen Fall wird  $GEP$  trotz einem grossen Wert von  $E_M - E_D$  verschwindend klein. Während somit die grössten  $E_M$ -Werte für undurchlässige Membranen zu erwarten sind,

muss man die grössten *GEP*-Werte bei einer gewissen mittelgrossen Durchlässigkeit der Membranen erwarten.

Dieser Zusammenhang zwischen Permeabilität und *GEP* ist schon von BRAUNER<sup>1</sup> experimentell nachgewiesen worden.

Rein schematisch können die Membranen in drei Gruppen eingeordnet werden.

1. Sehr undurchlässige Membranen:

$$kD \approx 0; n_- ' \text{ oder } n_+ ' \approx 0.$$

$E_M - E_D$  ist gross.  $E_M$  ist leicht messbar (siehe Formel (11)) und geht sehr langsam in  $E_D$  über. *GEP* ist klein.

2. Membranen von mittlerer Durchlässigkeit:

$$0 < kd < D; 0 < n_- - n_- ' < n_- \text{ oder } 0 < n_+ - n_+ ' < n_+.$$

$E_M - E_D$  ist gross.  $E_M$  ist nur bei gewissen Vorsichtsmassregeln messbar (Spülung, mehrfacher Membran). Die Änderung von  $E_M$  bis  $E_D$  dauert einige Stunden bis einen Tag. *GEP* ist gross, weil die Änderung von  $E(\uparrow)$  und  $E(\downarrow)$  mit verschiedener Geschwindigkeit stattfindet.

3. Leicht durchlässige Membranen:

$$kD \approx D; n_- - n_- ' \approx 0.$$

$E_M - E_D$  ist klein.  $E_M$  ist praktisch unmessbar.  $E_D$  wird sowohl für  $E(\uparrow)$  als für  $E(\downarrow)$  schnell erreicht. *GEP* ist klein.

Fig. 4 gibt die  $E_B$ - $t$ -Kurven für drei Kollodiummembranen, eine von jeder der genannten Gruppen an.  $kD$  für *KCl* ist nicht bestimmt worden. Für die Charakterisierung der Membranen sind die drei von BJERRUM und MANEGOLD<sup>2</sup> empfohlenen Grössen benutzt. Es sind diese:

<sup>1</sup> loc. cit. (1928).

<sup>2</sup> BJERRUM, N. und MANEGOLD, E., Kolloidchem. Zs. 42 (1927), 97.

$D_{H_2O}$ , die Durchlässigkeit für Wasser in  $\text{cm}^3$  pro  $\text{cm}^2$  Fläche pro Sekunde bei einem Überdruck von 1 cm Wassersäule.

$d_M$ , die Dicke der Membran in cm angegeben.

$W$ , das Wassergehalt in g  $H_2O$  pro  $\text{cm}^3$  der wassergefüllten Membran.

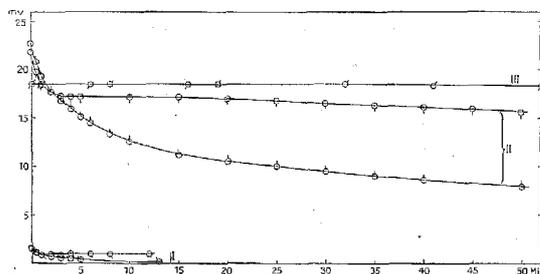


Fig. 4. Die zeitliche Änderung des Potentials im Systeme:  
0.01 n KCl — Kollodiummembran — 0.1 n KCl.

Membran I: .....  $\circ$  0.1 n KCl unten;  $\ominus$  0.1 n KCl oben.

Membran II: .....  $\odot$  0.1 n KCl unten;  $\odot$  0.1 n KCl oben.

Membran III: ...  $\odot$  0.1 n KCl unten;  $\odot$  0.1 n KCl oben.

Für die drei Kollodiummembranen hatten diese Größen die Werte:

	$D_{H_2O} \cdot 10^7$	$d_M \cdot 10^3$	$W$
Membran I .....	1.72	6.7	0.70
Membran II .....	0.14	4.5	0.40
Membran III .....	0.04	5.5	0.098

### 9. Die Bedeutung der Membraneffekte bei der Messung galvanischer Ketten mit zwischengeschalteter Membran.

Dass Potentialunterschiede in membranhaltigen Systemen entstehen können, und dass diese in einigen Fällen stundenlang beinahe konstant bleiben, ist eine Tatsache, auf die man achten muss, wenn man mit solchen Systeme-

men arbeitet. Die Bedeutung der Membraneffekte soll deshalb für drei Beispiele diskutiert werden.

### 1. Messung von DONNAN-Potentialen.

Das DONNAN'sche Membranpotential ist der Potentialunterschied, der sich zwischen den beiden Seiten einer Membran einstellt, wenn diese zwei Lösungen trennt, von denen die eine ein Ion enthält, für welche die Membran undurchlässig ist<sup>1</sup>.

Da man bei solchen Messungen die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den beiden Lösungen abwartet, wird es keine Rolle spielen, ob  $E_M$  mehr oder weniger von  $E_D$  abweicht. Höchstens mag davon die Rede sein, dass der schnellere oder langsamere Übergang des einen Wertes in den anderen die Einstellung des endlichen Potentials verzögert. Die Membran darf deshalb nicht undurchlässiger als notwendig gewählt werden, und muss jedenfalls für alle einfachen Ionen gut durchlässig sein.

### 2. Messung von galvanischen Ketten mit zwischengeschaltetem Agar-Heber.

FUJITA<sup>2</sup> hat gezeigt, dass die Zwischenschaltung einer Agarmembran das Diffusionspotential zwischen zwei Lösungen desselben Salzes ändert. Wenn auch seine Versuchsanordnung sehr von den Verhältnissen abwich, die herrschen, wenn zwei Lösungen mittels eines Agar-Hebers verbunden sind, muss man doch erwägen, ob nicht durch den Gebrauch eines solchen, unerwünschte Potentialunterschiede entstehen können.

<sup>1</sup> Die Membranpotentiale, die von MICHAELIS gemessen sind mit Membranen, die für einfache anorganische Anionen undurchlässig waren, sind somit auch als Donnan-Potentialen anzusehen. Siehe: MICHAELIS, L. Journ. Gen. Physiol. **10** (1927) 579.

<sup>2</sup> FUJITA, A. Biochem. Zs. **162** (1925) 245.

Durch die Zwischenschaltung des Hebers beabsichtigt man, dasselbe Diffusionspotential zu erhalten, wie bei Zwischenschaltung einer konzentrierten *KCl*-Lösung. Für diesen Zweck ist die übliche Arbeitsmethode nicht geeignet. Man arbeitet gewöhnlich so, dass das Glasrohr, das mit dem *KCl*-haltigen Agar ganz gefüllt ist, in den beiden zu verbindenden Lösungen hineintaucht. Bei dieser Anordnung wird das *KCl*, das in der Lösung hinausdiffundiert, durch Konvektionsströme entfernt werden. Bewirkt nun das Agar-Heber einen messbaren Membraneffekt, so wird dieser mittels der Konvektionsströme aufrechterhalten. Die Anordnung zeigt sich somit als unzweckmässig. Eine zweckmässigere Anordnung erhält man, wenn das Rohr, dessen Öffnung aufwärtsgerichtet ist, nicht ganz mit dem *KCl*-haltigen Agar gefüllt wird. In dem agarfreien Ende des Heberrohrs wird sich dann eine Schicht konzentrierter *KCl*-Lösung allmählich ausbilden. Noch besser ist es, den Agar mit einer dünnen Schicht gesättigter *KCl*-Lösung zu bedecken. Diese Anordnung ist der von MICHAELIS und FUJITA<sup>1</sup> vorgeschlagenen sehr ähnlich. Sie tauchen das Agar-Heber in eine Elektrodelösung, die an *KCl* gesättigt ist. Die in vorliegender Arbeit empfohlene Methode hat den Vorteil, dass man durch sie eine zylindrische Symmetrie der Diffusionsschicht erhält, was nach GUGGENHEIM<sup>2</sup> für die Erreichung konstanter und reproduzierbarer Werte wichtig ist. Diese Symmetrie fehlt sowohl bei der üblichen Arbeitsweise als bei der MICHAELIS'schen Anordnung.

3. Versuche einer experimentellen Realisation der Verhältnisse, die der PLANCK'schen Formel für das Diffusionspotential entsprechen.

<sup>1</sup> MICHAELIS, L. und FUJITA, A., Biochem. Zs. **142** (1923) 398.

<sup>2</sup> GUGGENHEIM, E. A., Journ. Am. Chem. Soc. **52** (1930) 1315.

PLANCK<sup>1</sup> hat eine Formel zur Berechnung des Diffusionspotentials zwischen zwei Lösungen gegeben. Die Formel setzt voraus, dass ein stationärer Zustand zwischen den beiden Ebenen *A* und *B* durch Diffusion aufrechterhalten wird, während sich ausserhalb *A* die Lösung I, ausserhalb *B* die Lösung II befindet. Dieser Fall ist experimentell kaum realisierbar. BJERRUM<sup>2</sup> hat darauf aufmerksam gemacht, dass man die gewünschte Situation durch die Bespülung beider Seiten eines Diaphragmas erreichen könne, und GUGGENHEIM<sup>3</sup> hat Messungen für *HCl* gegen *KCl* mit einer Kollodiummembran als Diaphragma ausgeführt. Das Potential zeigte sich bei diesen Messungen etwas abhängig von den Strömungsgeschwindigkeiten, und der gefundene Wert stimmte nicht ganz mit dem berechneten überein.

Nach den obenerwähnten Ergebnissen ist dies Resultat nicht erstaunlich. Obwohl die von GUGGENHEIM benutzte Membran gut durchlässig war<sup>4</sup>, wird doch vielleicht  $n_-'$  etwas verschieden von  $n_-$  sein. Der unter Spülung gemessene *E*-Wert wird dann nicht  $E_D$ , sondern ein Wert zwischen  $E_M$  und  $E_D$  sein.

Das PLANCK'sche Potential lässt sich demnach nur messen, wenn man ein Diaphragma hat, das die Überföhrungszahlen der anwesenden Ionen nicht ändert. Die Dicke des Diaphragmas ist dann theoretisch belanglos. Man darf jedoch nicht vergessen, dass die dünne Schicht ausserhalb des Diaphragmas, in welcher durch die Spülung eine Mischungsschicht entsteht, so klein wie möglich im Ver-

<sup>1</sup> PLANCK, M., Wied. Ann. **39** (1890) 161.

<sup>2</sup> BJERRUM, N., Zs. Elektrochem. **17** (1911) 58.

<sup>3</sup> loc. cit.

<sup>4</sup> Die Membran war eine der Marke »fein« von der Vereinigung Göttinger Werke. Für diese Marke liegt  $D_{H_2O} \cdot 10^7$  zwischen 75 und 400.

hältnis zu dem Gebiet, wo nur Diffusion stattfindet, sein muss. Darum ist es zweckmässig ein nicht zu dünnes Diaphragma zu benutzen.

Es ist mir eine Freude die Gelegenheit zu benutzen, dem Vorstand des Laboratoriums, Professor Dr. NIELS BJERRUM, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein freundliches Interesse während der Untersuchung herzlichst zu danken. Für bereitwillige Hilfe bei der Diskussion der mathematischen Probleme bringe ich den Herren Dr. RICH. PETERSEN und Dr. W. FENCHEL meinen besten Dank.

Das chemische Laboratorium der königlich tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule. Kopenhagen. Juni 1937.