

# Transportphänomene an Membranen

Von P. Läger[\*]

*Durch die Erkenntnis, daß sich zahlreiche biologische Elementarvorgänge an membranartigen Strukturen abspielen, hat die Theorie des Molekültransports durch Membranen erneutes Interesse gewonnen. Die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse ermöglicht es heute, die zum Teil recht komplizierten Kopplungserscheinungen an Membranen rationell zu beschreiben. Daneben hat sich die Untersuchung theoretischer Membranmodelle als wertvolle Ergänzung zur thermodynamischen Methode erwiesen.*

## 1. Einleitung

Die systematische Erforschung des Stofftransports durch Membranen begann um 1830; diese erste Entwicklungsphase gipfelte in den klassischen Untersuchungen van't Hoff's über den osmotischen Druck. Zur Definition des osmotischen Druckes benutzte van't Hoff den Begriff der „semipermeablen Membran“, einer idealen Trennwand, die für eine Komponente einer Mischung durchlässig, für alle übrigen Komponenten undurchlässig sein soll. Unter dem Eindruck des Erfolges der van't Hoff'schen Theorie richteten sich in der Folgezeit die Anstrengungen hauptsächlich auf die Herstellung und Untersuchung semipermeabler Membranen. Nachdem die damit zusammenhängenden Probleme im Prinzip gelöst waren, ging das Interesse an Membranen stark zurück.

Heute erscheinen semipermeable Membranen hingegen als Grenzfall, dem nur beschränkte Bedeutung zukommt. Weitaus interessanter sind Membranen, die gleichzeitig den Durchtritt mehrerer Komponenten zulassen. Hier treten in vielen Fällen unerwartete Erscheinungen auf. So kann z. B. eine Komponente aus der Lösung, in der sie in niedriger Konzentration vorliegt, in die Lösung höherer Konzentration übertreten, entgegen ihrem eigenen Konzentrationsgradienten! Phänomene dieser Art beruhen stets auf einer gekoppelten Bewegung der durchtrittsfähigen Moleküle in der Membran. Erst in den letzten Jahren ermöglichte es das Begriffssystem der Thermodynamik irreversibler Prozesse, diese Kopplungserscheinungen rationell zu beschreiben.

Die stärksten Impulse für die gegenwärtige Entwicklung der Membranforschung gingen zweifellos von der Biologie aus. Lebende Zellen stehen in ständigem Stoffaustausch mit ihrer Umgebung; gleichzeitig sind sie aber darauf angewiesen, Konzentrationsunterschiede zwischen intra- und extrazellulärem Raum aufrechtzuerhalten. Die trennende Membran erfüllt dabei in der Regel eine komplizierte Steuerungsfunktion. Sie dosiert den Durchtritt von Substanzen nach den Erfordernissen des Stoffwechsels und ist dabei imstande, Verbindungen wie D- und L-Xylose scharf

voneinander zu unterscheiden. In vielen Fällen muß die Zellmembran Substanzen unter Ausnutzung chemischer Energie entgegen ihrem Aktivitätsgradienten transportieren. Biologische Membranen wirken damit nach Schlögl<sup>[1]</sup> als „Schranken, Schleusen und Pumpen“. Bis jetzt sind die Elementarprozesse an den Zellmembranen nur sehr lückenhaft bekannt.

Auch das technische Interesse an Membranen hat erheblich zugenommen. Hier richten sich die Bestrebungen hauptsächlich auf die Entwicklung selektiv durchlässiger Membranen, die in der Erdölindustrie und der Metallurgie angewendet werden könnten. Große Hoffnungen knüpfen sich an die Verwendung von Membranen für die Gewinnung von Trinkwasser aus dem Meer.

## 2. Phänomenologische Theorie der Membranprozesse. Flußkopplung; Reflexionskoeffizient und Ultrafiltration

Für die theoretische Beschreibung von Membranprozessen ergeben sich zwei Möglichkeiten. Die erste Methode führt die makroskopisch beobachtbaren Effekte auf die molekularen Transportvorgänge in der Membran zurück. Diese Methode gestattet im Prinzip eine sehr detaillierte Beschreibung, scheitert aber häufig daran, daß die Struktur der Membran zu wenig genau bekannt oder zu kompliziert ist. Die zweite Methode ist durch die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse<sup>[2-4]</sup> vorgezeichnet. Sie ist an keinerlei Voraussetzungen über die molekulare Natur des betrachteten Systems gebunden; dennoch führt sie zu einigen ziemlich weitgehenden Aussagen.

Zur Darstellung der zweiten Methode soll das System in Abbildung 1 betrachtet werden, das aus einer Membran und zwei aus den Komponenten A, B und C aufgebauten Außenphasen besteht. Die Membran soll für A und B permeabel, für C impermeabel sein. Wir lassen im allgemeinen eine Differenz  $\Delta p$  des äußeren

[\*] Prof. Dr. P. Läger  
Fachbereich Biologie, Universität Konstanz  
775 Konstanz, Postfach 733

[1] R. Schlögl, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 755 (1967).

[2] S. R. De Groot u. P. Mazur: Non-Equilibrium Thermodynamics. North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1962.

[3] R. Haase: Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1963.

[4] D. D. Fitts, Nonequilibrium Thermodynamics. McGraw-Hill, London 1962.

Druckes zu, beschränken uns aber zunächst noch auf den isobaren Fall ( $\Delta p = 0$ ). Sind die Außenphasen genügend groß und gut durchmischt, so stellt sich nach einer kurzen Anlaufperiode ein stationärer Zustand mit praktisch zeitunabhängigen Teilchenflüssen  $\Phi_A$  und  $\Phi_B$  ein.

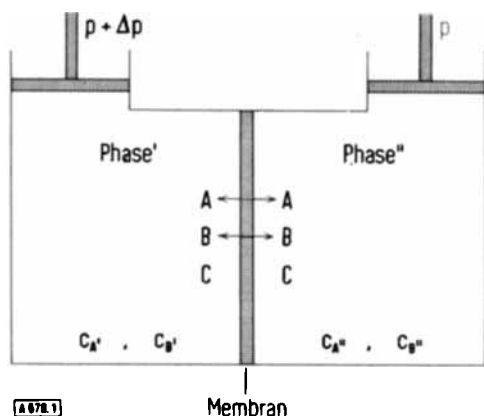


Abb. 1. Membran in Kontakt mit zwei verschiedenen zusammengesetzten Außenphasen. A und B seien permeabel, C sei impermeabel. Die Volumina seien genügend groß, so daß sich die Konzentrationen  $c_A'$ ,  $c_A''$ ,  $c_B'$ ,  $c_B''$  während der Versuchszeit praktisch nicht ändern.

Mit  $\Phi_A$  und  $\Phi_B$  sei die Anzahl mol von A bzw. B bezeichnet, die pro sec durch 1 cm<sup>2</sup> Membranfläche von links nach rechts wandert. Die Thermodynamik postuliert, daß  $\Phi_A$  und  $\Phi_B$  von den Differenzen  $\Delta\mu_A \equiv \mu_A' - \mu_A''$  und  $\Delta\mu_B \equiv \mu_B' - \mu_B''$  der chemischen Potentiale von A und B abhängen<sup>(4, 51)</sup>:

$$\Phi_A = L_A \Delta\mu_A + L_{AB} \Delta\mu_B \quad (1a)$$

$$\Phi_B = L_{BA} \Delta\mu_A + L_B \Delta\mu_B \quad (1b)$$

Diese Gleichungen gelten allerdings nur, solange  $\Delta\mu_A$  und  $\Delta\mu_B$  hinreichend klein sind, also für Außenphasen, die sich in ihrer Zusammensetzung nur wenig unterscheiden<sup>(\*)</sup>.

Für die Koeffizienten  $L_A$ ,  $L_{AB}$ ,  $L_{BA}$ ,  $L_B$  liefert die Theorie die Beziehungen

$$L_A > 0, \quad L_B > 0 \quad (2)$$

$$L_{AB} = L_{BA} \quad (3)$$

$$L_{AB}^2 \leq L_A L_B \quad (4)$$

Durch die Glieder  $L_{AB} \Delta\mu_B$  und  $L_{BA} \Delta\mu_A$  in Gl.(1a) und (1b) unterscheidet sich die moderne von der älteren Darstellung der Transporterscheinungen. Diese zusätzlichen Glieder – von Theorie und experimenteller Erfahrung zwingend gefordert – deuten an, daß der Fluß etwa der Komponente A im allgemeinen nicht nur von ihrem eigenen Aktivitätsgradienten, sondern auch von den Aktivitätsgradienten aller übrigen permeablen Komponenten abhängt. Es wird also  $\Phi_A$  im allgemeinen keineswegs null, wenn die Akti-

[5] A. J. Staverman, Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 70, 344 (1951).

[\*] Im isobaren Fall ( $\Delta p = 0$ ) sind  $\Delta\mu_A$  und  $\Delta\mu_B$  durch die Differenzen  $\Delta a_A \equiv a_A' - a_A''$ ,  $\Delta a_B \equiv a_B' - a_B''$  der Aktivitäten gegeben ( $R$  = Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur):

$$\Delta\mu_A = RT \Delta a_A / a_A; \quad \Delta\mu_B = RT \Delta a_B / a_B,$$

wobei  $a_A \equiv (a_A' + a_A'')/2$ ,  $a_B \equiv (a_B' + a_B'')/2$  die mittleren Aktivitäten bedeuten. Sind die Außenphasen ideale Mischungen, so sind die Aktivitäten durch die Molenbrüche zu ersetzen.

tät (oder Konzentration) von A beiderseits der Membran gleich groß ist. Bei geeigneten Werten von  $L_A$  und  $L_{AB}$  kann  $\Phi_A$  sogar entgegengesetzte Richtung besitzen, als man es aufgrund des Vorzeichens von  $\Delta\mu_A$  erwartet. Im Fall eines derartigen, dem Aktivitätsgradienten entgegengerichteten Teilchenflusses spricht man von inkongruentem Transport<sup>(7, 81)</sup>.

Er wird thermodynamisch dadurch ermöglicht, daß gleichzeitig eine zweite Komponente (B) kongruent, d.h. in Richtung ihres Aktivitätsgradienten wandert. Diese Erscheinungen faßt man anschaulich unter dem Begriff Flußkopplung zusammen. Man schreibt hierzu die Gleichungen (1), (3) und (4) in der Form

$$\Phi_A = L_A \left[ (1-q^2) \Delta\mu_A + \frac{q}{\sqrt{L_A L_B}} \Phi_B \right] \quad (5a)$$

$$\Phi_B = L_B \left[ (1-q^2) \Delta\mu_B + \frac{q}{\sqrt{L_A L_B}} \Phi_A \right] \quad (5b)$$

$$q \equiv L_{AB} / \sqrt{L_A L_B} \quad (-1 \leq q \leq 1)$$

Der von Kedem und Caplan<sup>(9, 101)</sup> eingeführte „Kopplungsparameter“  $q$  ist ein Maß dafür, wie stark der Transport von A den von B beeinflusst und umgekehrt. Bei positivem  $q$  hat der Fluß der einen Substanz das Bestreben, den Fluß der zweiten Substanz in die gleiche Richtung mitzuziehen; bei negativem  $q$  wird der erste Fluß vom zweiten „zurückgestoßen“ (siehe Abb. 2).

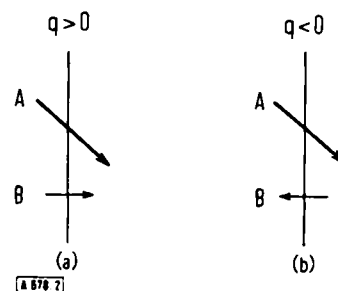


Abb. 2. Flüsse  $\Phi_A$  und  $\Phi_B$  im Spezialfall  $\Delta\mu_B = 0$  bei positiver (a) und negativer (b) Flußkopplung. Bei  $q > 0$  wandert B in gleicher Richtung wie A, bei  $q < 0$  in entgegengesetzter Richtung. Die Neigung der Pfeile entspricht dem Gradienten des chemischen Potentials.

Im Falle  $q = 0$  wandern beide Stoffe unabhängig voneinander durch die Membran.

Eine etwas veränderte Situation entsteht, wenn man in Abbildung 1 eine Druckdifferenz  $\Delta p \neq 0$  zuläßt. Der Einfachheit halber sei hier die impermeable Substanz C weggelassen; ferner sollen beide Außenphasen stark verdünnte, ideale Lösungen von A in B sein. Die Differenzen der chemischen Potentiale hängen jetzt außer von der Konzentrationsdifferenz  $\Delta c_A \equiv c_A' - c_A''$  auch noch von  $\Delta p$  ab:

$$\Delta\mu_A = v_A \Delta p + RT \Delta c_A / c_A \quad (6a)$$

$$\Delta\mu_B = v_B \Delta p - v_B RT \Delta c_A \quad (6b)$$

[6] A. J. Staverman, Trans. Faraday Soc. 48, 176 (1952).

[7] R. Schlögl, Naturwissenschaften 50, 67 (1963).

[8] R. Schlögl: Stofftransport durch Membranen. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1964.

[9] O. Kedem u. S. R. Caplan, Trans. Faraday Soc. 61, 1897 (1965).

[10] S. R. Caplan, J. theoret. Biol. 10, 209 (1966); 11, 346 (1966).

$v_A$  und  $v_B \approx 1/c_B$  sind die mittleren partiellen Molvolumina,  $c_A$  und  $c_B$  die mittleren Konzentrationen. Bei derartigen Experimenten mißt man in der Regel neben dem Fluß  $\Phi_A$  des gelösten Stoffes den „Volumenfluß“  $Q = v_A \Phi_A + v_B \Phi_B$ . Dabei hat sich ein von *Staverman*<sup>[6]</sup> eingeführtes Gleichungssystem bewährt, das man aus den Beziehungen (1), (3) und (6) erhält<sup>[11]</sup>:

$$Q = L_p[\Delta p - \sigma RT \Delta c_A] \quad (7)$$

$$\Phi_A = \omega_A RT \Delta c_A + c_A(1-\sigma)Q \quad (8)$$

Das System wird durch die drei phänomenologischen Koeffizienten  $L_p$ ,  $\omega_A$  und  $\sigma$  vollständig beschrieben<sup>[\*]</sup>. Die „hydraulische Permeabilität“  $L_p$  bestimmt den durch eine Differenz des äußeren Druckes bei gleichen Außenkonzentrationen ( $\Delta c_A = 0$ ) verursachten Volumenfluß:

$$Q = L_p \Delta p \quad (\Delta c_A = 0) \quad (9)$$

Wird eine Konzentrationsdifferenz  $\Delta c_A$  zwischen den Außenlösungen aufrechterhalten, so beobachtet man einen zu  $\Delta c_A$  proportionalen Teilchenfluß  $\Phi_A$ . Unter der Bedingung  $Q = 0$  (konstant gehaltene Volumina der Außenphase) ergibt sich  $\Phi_A$  aus Gl. (8) zu

$$\Phi_A = \omega_A RT \Delta c_A \quad (Q = 0) \quad (10)$$

Die Größe  $\omega_A$  wird entsprechend als „Permeabilitätskoeffizient“ bezeichnet.

Der „Reflexionskoeffizient“  $\sigma$  wurde von *Staverman*<sup>[5]</sup> zur Interpretation osmotischer Experimente eingeführt. An einer streng semipermeablen, für das Lösungsmittel B durchlässigen, für den gelösten Stoff A undurchlässigen Membran herrscht bekanntlich dann Gleichgewicht, wenn auf die konzentrierte Lösung ein zusätzlicher Druck

$$\Delta \pi = RT \Delta c_A \quad (11)$$

ausgeübt wird. Bei einer für beide Komponenten permeablen Membran kann durch Anlegen eines äußeren Druckes  $\Delta p$  der Volumenfluß ebenfalls zum Verschwinden gebracht werden, doch wird hier  $\Delta p$  nicht mehr gleich der Differenz  $\Delta \pi$  des osmotischen Druckes der Außenlösungen sein. Nach Gl. (7) gilt vielmehr

$$\Delta p = \sigma \Delta \pi \quad (Q = 0) \quad (12)$$

$(\Delta p)_{Q=0}$  wird gelegentlich als „scheinbarer osmotischer Druck“ bezeichnet.

[11] O. Kedem u. A. Katchalsky, Biochim. biophysica Acta 27, 229 (1958).

[\*] Für verdünnte Lösungen gelten die Beziehungen:

$$\sigma = -L_{pD}/L_p, \quad \omega = c_A(L_{pD} - L_{pD}^2/L_p \geq 0)$$

$$L_p \equiv v_A^2 L_A + 2v_A v_B L_{AB} + v_B^2 L_B \geq 0$$

$$L_D \equiv \frac{L_A}{c_A^2} - 2 \frac{L_{AB}}{c_A c_B} + \frac{L_B}{c_B^2} \geq 0$$

$$L_{pD} \equiv \frac{v_A}{c_A} + \frac{L_{AB}}{c_A c_B} - \frac{v_B}{c_B} L_B$$

Für eine semipermeable Membran ist notwendigerweise  $\sigma = 1$  (\*\*). Bei nicht semipermeablen Membranen findet man in der Regel  $\sigma$ -Werte zwischen 0 und 1, doch kann  $\sigma$  auch negativ werden (vgl. Abschnitt 5.2.). Fälle, in denen  $\sigma > 1$  ist, scheinen bisher nicht beobachtet worden zu sein, sind aber von vornherein nicht auszuschließen<sup>[12]</sup>.

*Staverman*<sup>[6]</sup> konnte zeigen, daß der Reflexionskoeffizient  $\sigma$  auch bei einem anderen Experiment eine Rolle spielt. Preßt man bei zunächst gleichen Außenkonzentrationen ( $c'_A = c''_A = c_A$ ) Flüssigkeit durch eine sehr weitporige Membran, so wird die austretende Lösung nach wie vor die Konzentration  $c_A$  haben. Bei engporigen Membranen, bei denen die permeierenden Moleküle in starker Wechselwirkung mit dem Membrangerüst stehen, beobachtet man jedoch im allgemeinen einen bevorzugten Transport der einen Komponente, eine Erscheinung, die man als Ultrafiltration (englisch: reverse osmosis) bezeichnet. Die Konzentration der transportierten Lösung ist gegeben durch  $\Phi_A/Q$ , für welche nach Gl. (8) gilt

$$\Phi_A/Q = c_A(1-\sigma) \quad (\Delta c_A = 0) \quad (13)$$

Einer völlig unselektiven Membran ( $\Phi_A/Q = c_A$ ) entspricht somit der Wert  $\sigma = 0$ . Bei einer semipermeablen Membran ( $\sigma = 1$ ) wird dagegen  $\Phi_A/Q = 0$ , d.h. das Filtrat besteht aus reinem Lösungsmittel.

### 3. Experimentelle Ergebnisse an elektrisch ungeladenen Membranen

Wie im zweiten Abschnitt gezeigt wurde, ist ein aus einer Membran und zwei permeablen Stoffen bestehendes System durch drei voneinander unabhängige phänomenologische Koeffizienten ( $L_A$ ,  $L_B$ ,  $L_{AB}$  oder  $L_p$ ,  $\sigma$ ,  $\omega$ ) gekennzeichnet. Diese hängen bei gegebener Temperatur von den mittleren Außenkonzentrationen ab. (Messungen über einen größeren Konzentrationsbereich sind allerdings noch ziemlich selten.) *Krämer* und *Sauer*<sup>[13]</sup> bestimmten  $L_A$ ,  $L_B$ ,  $L_{AB}$  an einer Cellulose-Membran in mehreren Methanol/Äthylen-glykol-Mischungen (siehe Abb. 3)<sup>[\*\*\*]</sup>. Das untersuchte System zeigt positive Flußkopplung; die Werte des Kopplungsparameters  $q \equiv L_{AB}/\sqrt{L_A L_B}$  liegen zwischen 0,8 und 1. Von besonderem Interesse sind Messungen des Reflexionskoeffizienten  $\sigma$ , der durch Messung des scheinbaren osmotischen Druckes (Gl. (12)) sowie unabhängig davon durch Ultrafiltrationsversuche (Gl. (13)) bestimmt werden kann. Ein Vergleich der mit beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse ermöglicht eine Überprüfung der Onsagerschen Symme-

[\*\*] Diese Bedingung ist allerdings nicht hinreichend für Semipermeabilität. Aus Gl. (8) folgt vielmehr, daß  $\Phi_A$  bei einer semipermeablen Membran für alle Werte von  $\Delta c_A$  und  $Q$  verschwinden muß, als notwendige und hinreichende Bedingung:  $\sigma = 1$ ,  $\omega_A = 0$ .

[12] Vgl. [8], dort S. 40.

[13] H. Krämer u. F. Sauer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 855 (1967).

[\*\*\*] Für die Werte der Koeffizienten an den Konzentrationsgrenzen gilt allgemein [13] ( $x_A$  = Molenbruch der Komponente A):

$$\lim_{x_A \rightarrow 0} L_A = \lim_{x_B \rightarrow 0} L_B = 0$$

$$\lim_{x_A \rightarrow 0} L_{AB} = \lim_{x_A \rightarrow 1} L_{AB} = 0$$

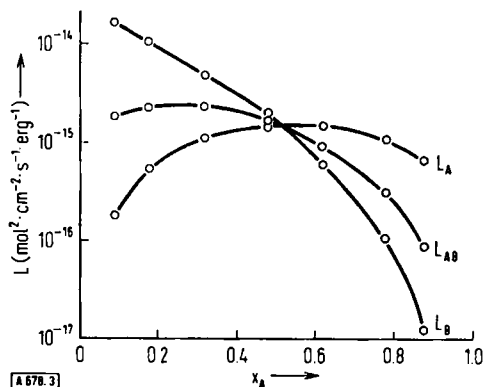


Abb. 3. Koeffizienten  $L_A$ ,  $L_B$  und  $L_{AB} = L_{BA}$  (Gl. (1)) für eine Cellulose-Membran in Kontakt mit Äthylenglykol (A)/Methanol (B)-Mischungen.  $x_A$  = Molenbruch von Äthylenglykol;  $T = 20,0^\circ\text{C}$  (nach Krämer und Sauer [13]).

trie-Relation (Gl. (3)). Talen und Staverman<sup>[14]</sup> erhielten bei Ultrafiltrationsversuchen an einer porösen Quarzmembran (Porendurchmesser ca. 50 Å) mit wässrigen Saccharose-Lösungen den praktisch konzentrationsunabhängigen Wert  $\sigma = 0,20$ . Daher sollte der an derselben Membran gemessene scheinbare osmotische Druck einer Saccharose-Lösung 1/5 des thermodynamischen Wertes betragen, was tatsächlich gefunden wurde.

Dieses Ergebnis ist für die osmotrische Molekulargewichtsbestimmung bedeutungsvoll<sup>[14,15]</sup>, weil es zeigt, daß diese Methode selbst dann noch angewendet werden kann, wenn die Membran für den gelösten Stoff nicht mehr völlig impermeabel ist. Man kann in diesem Fall durch ein separates Ultrafiltrationsexperiment den Wert von  $\sigma$  ermitteln und damit den wahren osmotischen Druck aus dem gemessenen scheinbaren berechnen.

In einigen Fällen wurden stark konzentrationsabhängige Reflexionskoeffizienten  $\sigma$  beobachtet, die auch negative Werte annehmen, so etwa an Quarzmembranen mit Lösungen von Polyäthylenglykol in Methanol oder Aceton<sup>[16–18]</sup>. Sehr kleine Werte von  $\sigma$  findet man an Quarzmembranen mit Mischungen niedermolekularer organischer Substanzen<sup>[19]</sup>.

Tabelle 1. Experimentelle Werte der phänomenologischen Koeffizienten. Die hydraulische Permeabilität  $L_p$  und der Permeabilitätskoeffizient  $\omega$  sind umgerechnet auf die Membrandicke  $l$  cm:

$$L_p^* = L_p \cdot d, \quad \omega^* = \omega \cdot d \quad (d = \text{Membrandicke}).$$

Zum Vergleich: Der Permeabilitätskoeffizient der freien Lösung ist gegeben durch  $\omega_0 = D/RT$  ( $D$  = Diffusionskoeffizient in der Lösung). Für Saccharose in Wasser beträgt  $\omega_0 \approx 2,1 \cdot 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dyn}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ).

Membran	Außenphase	$\sigma$	$\omega^*$ ( $\text{mol} \cdot \text{cm} \cdot \text{dyn}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$L_p^*$ ( $\text{cm}^4 \cdot \text{dyn}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Lit.
Cellulose (Sylvania "Wet Gel")	0,1 M Saccharose in Wasser	0,04	$6,4 \cdot 10^{-17}$	$8,2 \cdot 10^{-13}$	[21]
Cellulose (Visking-Dialysierschlauch)	0,1 M Saccharose in Wasser	0,11	$1,6 \cdot 10^{-17}$	$1,4 \cdot 10^{-13}$	[21]
poröse Quarzmembran	0,1 M Saccharose in Wasser	0,20	—	$1,2 \cdot 10^{-13}$	[14, 22]
Celluloseacetat	NaCl in Wasser	$\approx 1$	$1,2 \cdot 10^{-20}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	[23]

[14] J. L. Talen u. A. J. Staverman, Trans. Faraday Soc. 61, 2794 (1965).

[15] H.-G. Elias, Chemie-Ing.-Techn. 33, 359 (1961).

[16] H.-G. Elias, Z. physik. Chem. N.F. 28, 303, 321 (1961).

[17] J. L. Talen u. A. J. Staverman, Trans. Faraday Soc. 61, 2800 (1965).

[18] A. J. Staverman, Ch. A. Krulssink u. D. T. F. Pals, Trans. Faraday Soc. 61, 2805 (1965).

[19] R. L. Cleland, Trans. Faraday Soc. 62, 336 (1966).

[20] W. Kuhn, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 55, 207 (1951).

[21] B. Z. Ginzburg u. A. Katchalsky, J. gen. Physiol. 47, 403 (1963).

[22] H.-G. Elias u. H. Schlumpf, Helv. chim. Acta 47, 1503 (1964).

[23] G. Thau, R. Bloch u. O. Kedem, Desalination 1, 129 (1966).

Es ist einleuchtend, daß eine poröse Membran, die zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff gut zu unterscheiden vermag, nicht auch gleichzeitig eine große hydraulische Permeabilität haben kann<sup>[20]</sup>. Dies wird durch Tabelle 1 illustriert: Große Reflexionskoeffizienten  $\sigma$  und kleine Permeabilitätskoeffizienten  $\omega$  gehen mit kleinen Werten der hydraulischen Permeabilität  $L_p$  parallel.

#### 4. Transportmechanismen

Bei der Beschreibung von Membranstrukturen kann man zwei Grenzfälle unterscheiden: Porenmembranen und Löslichkeitsmembranen. Porenmembranen bestehen aus einem mehr oder weniger starren Gerüst, das von flüssigkeitsgefüllten Hohlräumen durchzogen ist. Beispiele sind Quarzmembranen, die eine schwammartige Struktur mit 20–100 Å weiten Poren haben, oder auch stark gequollene Kunststoff-Folien. Löslichkeitsmembranen sind dagegen durch die Abwesenheit permanenter Poren charakterisiert. Die Membran besteht hier aus einer kontinuierlichen Phase, welche die permeierenden Stoffe in molekular gelöster Form enthält. Der einfachste Fall einer Löslichkeitsmembran ist ein dünner Film einer Flüssigkeit, die mit den Außenphasen nicht mischbar ist.

Viele Membranen lassen sich allerdings weder der einen noch der anderen Klasse zuordnen, z.B. viele der interessanten biologischen Membranen. Nähert sich nämlich der Durchmesser der „Poren“ den Dimensionen der permeierenden Moleküle, so wird die Unterscheidung zwischen „Porenmembran“ und Löslichkeitsmembran“ fragwürdig. In diesen Fällen führt nur eine detaillierte molekularstatistische Beschreibung zum Ziel.

Im folgenden sollen einige Transportmechanismen angegeben werden, die sich durch einfache Membranmodelle beschreiben lassen.

##### 4.1. Transport in weitporigen Membranen

Als „weitporig“ bezeichnet man Membranen, bei denen der mittlere Porendurchmesser sehr viel größer ist als der Durchmesser der permeierenden Moleküle. Hier wirkt das Membrangerüst lediglich als geometrische Begrenzung, während die Transportvorgänge im Inneren der Poren wie in freier Lösung ablaufen. Der

Einfachheit halber betrachten wir eine Modellmembran mit senkrecht zur Membranoberfläche angeordneten Poren, deren Länge dann gleich der Membrandicke  $d$  ist. Steht die Membran in Kontakt mit binären, idealen Außenphasen, die sich in den Konzentrationen um  $\Delta c_A$  und  $\Delta c_B$ , im Druck um  $\Delta p$  unterscheiden, so sind die Flüsse der Komponenten A und B für kleine  $\Delta c_A$ ,  $\Delta c_B$ ,  $\Delta p$  näherungsweise durch die folgenden Ausdrücke gegeben:

$$\Phi_A = c_A Q + w D_{AB} \Delta c_A / d \quad (14a)$$

$$\Phi_B = c_B Q + w D_{AB} \Delta c_B / d \quad (14b)$$

$w$  ist der freie Porenquerschnitt pro  $\text{cm}^2$  der Membranoberfläche und  $D_{AB}$  der wechselseitige Diffusionskoeffizient von A und B in freier Lösung.

Der Volumenfluß  $Q$  ist dabei durch die auf die Membrandicke 1 cm bezogene hydraulische Permeabilität  $L_p^*$  bestimmt:

$$Q = L_p^* \Delta p / d \quad (15)$$

Der Fluß etwa der Komponente A setzt sich somit aus zwei Beiträgen zusammen: einem „konvektiven“ Anteil,  $c_A Q$ , der durch Mitführung der Moleküle A im Volumenfluß entsteht, und einem dem 1. Fickschen Gesetz entsprechenden Anteil  $w D_{AB} \Delta c_A / d$ , der den Transport durch Diffusion beschreibt. Die „Druckdiffusion“, die bei weitporigen Membranen nur einen verschwindend kleinen Teil des Gesamttransportes ausmacht, wurde nicht berücksichtigt. Handelt es sich speziell um kreiszylindrische Poren vom Radius  $r$ , für die das Poiseuillesche Gesetz zutrifft, so gilt für eine Membran mit  $\nu$  Poren pro  $\text{cm}^2$ :  $w = \nu \pi r^2$ ,  $L_p^* = \nu \pi r^4 / 8 \eta$  ( $\eta$  = Viskosität der Lösung).

Aus Gl. (8) und (14a) entnimmt man, daß der Reflexionskoeffizient  $\sigma$  einer weitporigen Membran verschwindet. Dagegen ist der in Abschnitt 2. definierte Kopplungsparameter  $q$  im allgemeinen von null verschieden. Man findet näherungsweise [24]:

$$q \approx 1 / \sqrt{(1 + \vartheta c_{AV} / c_B v_B)(1 + \vartheta c_B v_B / c_A v_A)} \quad (16)$$

$$\vartheta \equiv v_A v_B (c_A + c_B) w D_{AB} / R T L_p^*$$

$\vartheta$  ist von der Größenordnung (Molekülradius/Porenradius)<sup>2</sup>, also nach Voraussetzung sehr klein. Bei einer weitporigen Membran tritt demnach positive Flußkopplung auf. Ihr Zustandekommen kann man sich folgendermaßen anschaulich machen: Würde eine äußere Kraft selektiv auf die Moleküle B einwirken, so würden die Moleküle A in dem dann resultierenden Volumenfluß mitgeschleppt.

[24] P. Luger, unveroffentlicht.

[\*] Bei sehr dünnen Membranen ist dies im allgemeinen nicht mehr erlaubt. Hier kann der Durchtritt des Teilchens durch die Phasengrenze der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein, während die Diffusion innerhalb der Membran vergleichsweise rasch ist [25–27].

[25] K. J. Laidler u. K. E. Shuler, J. chem. Physics 17, 851 (1949).

[26] T. L. Hill u. O. Kedem, J. theoret. Biol. 10, 399 (1966).

[27] A. Essig, O. Kedem u. T. L. Hill, J. theoret. Biol. 13, 72 (1966).

## 4.2. Transport in Löslichkeitsmembranen

Während bei Porenmembranen der Transport der permeierenden Stoffe mehr oder weniger stark gekoppelt ist, zeichnen sich Löslichkeitsmembranen durch eine weitgehende Entkopplung der Teilchenflüsse aus, denn die wandernden Komponenten liegen innerhalb der Membranphase im allgemeinen in stark verdnneter Lösung vor und diffundieren daher unabhängig voneinander durch die Membran. Es gilt also bei beiderseits gleichem Außendruck z.B. für die Komponente A:

$$\Phi_A = D_A \Delta c_A^m / d \quad (17)$$

$D_A$  ist der Diffusionskoeffizient von A relativ zur Membranphase und  $\Delta c_A^m$  der Konzentrationsgradient in der Membran. An den Phasengrenzen darf man näherungsweise ein Verteilungsgleichgewicht annehmen [\*], das durch den Verteilungskoeffizienten  $k_A \equiv c_A^m / c_A$  charakterisiert ist. Dann ist

$$\Delta c_A^m = k_A \Delta c_A$$

und es gelten Gl. (18a) und (18b) für die Komponenten A bzw. B.

$$\Phi_A = D_A k_A \Delta c_A / d \quad (18a)$$

$$\Phi_B = D_B k_B \Delta c_B / d \quad (18b)$$

Der Transport durch eine Löslichkeitsmembran ist also durch das Produkt von Verteilungskoeffizient und Diffusionskoeffizient bestimmt. Da die Flüsse  $\Phi_A$  und  $\Phi_B$  unabhängig voneinander sind, folgt unmittelbar, daß bei einer (idealisierten) Löslichkeitsmembran der Koeffizient  $L_{AB}$  der Gl. (1) und damit auch der Kopplungsparameter  $q$  verschwinden.

Löslichkeitsmembranen sind für technische Anwendungen bei Trennprozessen besonders geeignet. Die Trenngute einer Membran beschreibt man zweckmäßigerweise durch den „Trennfaktor“  $\gamma$ :

$$\gamma \equiv \frac{\Phi_A / \Delta c_A}{\Phi_B / \Delta c_B} = \frac{k_A}{k_B} \frac{D_A}{D_B}$$

Da  $\gamma$  von der Membrandicke  $d$  unabhängig ist, die Flüsse dagegen proportional zu  $1/d$  sind, macht man die Membran möglichst dünn. Bei günstiger Wahl der Membranphase können die Verteilungskoeffizienten  $k_A$  und  $k_B$  stark verschieden werden, sodaß der Trennfaktor Werte über  $10^4$  annehmen kann [28]. In der Praxis können Filme aus amorphen, hochpolymeren Kunststoffen verwendet werden; durch Tränken eines porösen, inerten Trägers mit einer Flüssigkeit, die mit den Außenlösungen nicht mischbar ist, lassen sich ebenfalls brauchbare Löslichkeitsmembranen herstellen.

## 4.3. Experimentelle Unterscheidung zwischen Porenmembranen und Löslichkeitsmembranen

„Porenmembranen“ und „Löslichkeitsmembranen“ sind idealisierte Grenzfälle. Eine experimentelle Entscheidung, welchem Typ eine gegebene Membran

[28] R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem u. D. Vofsi, Ind. Engng. Chem., Process Design Development 6, 231 (1967).

nahekommt, gelingt durch Vergleich der hydraulischen Permeabilität  $L_p$  mit dem Tracer-Permeabilitätskoeffizienten  $\omega'$  [23]. Zur Bestimmung von  $\omega'$  müssen beide Außenphasen aus einer isotonenmarkierten Substanz bestehen (z. B. A = H<sub>2</sub>O, B = HTO). Bei Vorgabe einer Konzentrationsdifferenz  $\Delta c_B$  resultiert ein Fluß  $\Phi_B$ , der dem Tracer-Permeabilitätskoeffizienten  $\omega'$  proportional ist:

$$\Phi_B = \omega' RT \Delta c_B \quad (19)$$

Da A und B in den physikalischen Eigenschaften übereinstimmen, gilt  $k_A = k_B \equiv k$ ,  $D_A = D_B \equiv D$ ,  $v_A = v_B = v$  (= Molvolumen). Mit Gl. (18b) folgt dann

$$\omega' = kD/RTd \quad (20)$$

Andererseits findet man für die hydraulische Permeabilität einer Löslichkeitsmembran die Beziehung

$$L_p = vkD/RTd \quad (21)$$

Daher gilt für eine ideale Löslichkeitsmembran:

$$g \equiv L_p/v\omega' = 1 \quad (22)$$

g-Werte  $> 1$  deuten hingegen darauf hin, daß die permeierenden Moleküle nicht mehr unabhängig voneinander die Membran passieren. Dies ist in extremer Weise bei weitporigen Membranen der Fall, bei denen  $g \gg 1$  wird. g-Werte in der Nähe von 1 wurden von Thau, Bloch und Kedem bei mehreren künstlichen Membranen nachgewiesen [23].

#### 4.4. Transport in einer linearen Kette

Zur Erklärung der an der Membran des Tintenfisch-Axons beobachteten anomalen Isotopenflüsse führten Hodgkin und Keynes 1955 den Begriff Transport in einer linearen Kette (englisch: single file mechanism) ein [29]. Diese Art Transport tritt auf, wenn die Poren einer Membran so eng werden, daß benachbarte Teilchen ihre Plätze nicht mehr vertauschen können (vgl. Abb. 4). Die Bewegung jedes permeierenden Teilchens ist dabei an die Bewegung aller übrigen Teilchen in der Pore gekoppelt. Im Grenzfall sehr langer Poren ist die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen A

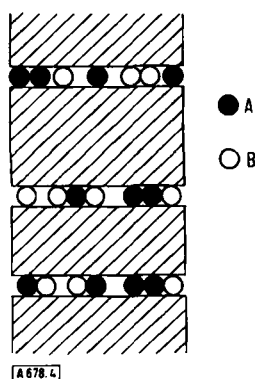


Abb. 4. Transport in einer linearen Kette. Benachbarte Teilchen in den Membranporen können ihre Plätze nicht vertauschen.

[29] A. L. Hodgkin u. R. D. Keynes, J. Physiology 128, 61 (1955).

und B (Abb. 4) gleich groß. Die Teilchenflüsse verhalten sich dann wie die Konzentrationen  $c_A^m, c_B^m$  in der Membran, unabhängig von den Differenzen der chemischen Potentiale:

$$\Phi_A/\Phi_B = c_A^m/c_B^m \quad \text{für alle } \Delta\mu_A, \Delta\mu_B \quad (23)$$

Dieses Verhalten ist nur möglich, wenn der Kopplungsparameter  $q$  in Gl. (5a) und (5b) gleich 1 wird. Im Grenzfall sehr langer Poren führt also dieser Mechanismus zu vollständiger, positiver Flußkopplung.

Die Berechnung der Teilchenflüsse bei endlicher Porenlänge hat sich als sehr schwierig herausgestellt. Eine völlig exakte Behandlung eines allerdings sehr einfachen Modells stammt von Heckmann [30, 31]. Die Pore enthält hier nur zwei Plätze; jeder Platz ist entweder leer oder mit einem Teilchen A oder B besetzt. A und B werden als analytisch unterscheidbar, im übrigen aber als physikalisch völlig gleichartig angenommen. Die Berechnungen wurden ursprünglich für gasförmige Außenphasen durchgeführt, gelten aber auch für eine ideal verdünnte Lösung von A und B in einem impermeablen Lösungsmittel C. Aus den Ergebnissen Heckmanns erhält man für den Kopplungsparameter die Beziehung

$$q = \lambda \sqrt{\frac{c_A c_B}{(1-\lambda c_A)(1-\lambda c_B)}} \quad (24)$$

in der  $\lambda$  eine angebbare Funktion der mittleren Gesamtkonzentration  $c_A + c_B$  und der Sprunghäufigkeiten der beiden Teilchen ist. Das Phänomen der Flußkopplung tritt also bereits bei diesem einfachen Modell auf.

Zur Berechnung der Flüsse in Poren mit mehr als zwei Plätzen gibt es weitere Ansätze [32–36]. Außerdem wurden zeitabhängige Effekte betrachtet [37]. Versuche zum Nachweis dieses Mechanismus an künstlichen Membranen haben noch nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt [33, 38].

#### 4.5. Träger-Transport

Wird die Permeation einer Substanz durch Komplexbildung mit einem membrangebundenen Molekül erleichtert, so spricht man von Träger-Transport (englisch: carrier transport; siehe Abb. 5). Dabei wurde

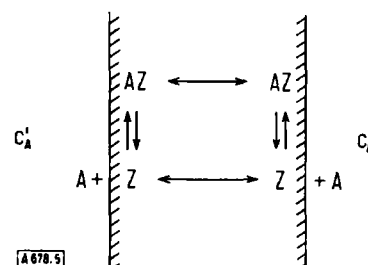


Abb. 5. Träger-Transport. Das Molekül A bildet mit dem membrangebundenen Träger Z einen diffusionsfähigen Komplex AZ. Vertikale Pfeile: chemisches Gleichgewicht. Horizontale Pfeile: Transport.

[30] K. Heckmann, Z. physik. Chem. N. F. 44, 184 (1965); 46, 1 (1965).

[31] K. Heckmann u. H. Passow, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 839 (1967).

[32] W. Kuhn u. A. Ramel, Helv. chim. Acta 42, 293 (1959).

[33] W. Kuhn u. P. Läger, Helv. chim. Acta 45, 21 (1962).

[34] E. J. A. Lea, J. theoret. Biol. 5, 102 (1963); 9, 350 (1965).

[35] H. Rickert, Z. physik. Chem. N.F. 43, 129 (1964).

[36] S. B. Hladky, Bull. math. Biophysics 88, 79 (1965).

[37] R. J. Macey u. R. M. Oliver, Biophysic. J. 17, 545 (1967).

[38] W. Kuhn, H.-J. Kuhn, D. H. Walters, H. Mayer u. H. Eglin, Experientia 15, 275 (1959).

angenommen, daß das Molekül A in der Membran in freier Form überhaupt nicht löslich ist. Erst durch Reaktion mit dem nur in der Membran vorkommenden Träger-Molekül Z entsteht ein löslicher und diffusionsfähiger Komplex AZ. Stellt sich das Gleichgewicht  $A + Z \rightleftharpoons AZ$  sehr rasch ein, so sind die Konzentrationen an den Phasengrenzen durch die Dissoziationskonstante  $K_A$  gegeben:

$$c'_A \cdot c'_Z / c'_{AZ} = c''_A \cdot c'_Z / c''_{AZ} = K_A \quad (25)$$

Hier beziehen sich  $c_Z$  und  $c_{AZ}$  auf die Membranphase,  $c_A$  auf die Außenphase. Ist  $c'_A > c''_A$ , so bildet sich in der Membran ein Konzentrationsgradient  $(c'_{AZ} - c''_{AZ})/d > 0$ , der einen Transport des Komplexes von links nach rechts zur Folge hat (s. Abb. 5). An der rechten Grenzfläche tritt A unter Zerfall des Komplexes in die Außenphase über, der freie Träger Z diffundiert zur linken Grenzfläche zurück.

Der Träger-Transport unterscheidet sich von anderen Transporttypen durch das Phänomen der Sättigung [40]. Hält man die Konzentration  $c''_A$  konstant, so nähert man sich mit wachsendem  $c'_A$  einem Zustand, in welchem auf der linken Membranseite alle Träger-Moleküle als Komplexe AZ vorliegen. Eine weitere Steigerung des Konzentrationsgradienten von AZ ist dann nicht mehr möglich; der Fluß der Substanz A hat sein Maximum  $\Phi_{A, \max}$  erreicht. Im Spezialfall  $c''_A = 0$  gilt für beliebige Konzentrationen  $c'_A$ :

$$\Phi_A = \Phi_{A, \max} \frac{c'_A}{c'_A + 2 K_A D_Z / (D_{AZ} + D_Z)} \quad (26)$$

$$\Phi_{A, \max} = \frac{2 W D_{AZ}}{d^2 (1 + D_{AZ} / D_Z)} \quad (27)$$

( $D_Z$ ,  $D_{AZ}$  = Diffusionskoeffizienten des freien Trägers bzw. des Komplexes,  $W$  = Gesamtmenge des Trägers in mol/cm<sup>2</sup> der Membran,  $d$  = Membrandicke).

Enthalten die Außenphasen eine weitere Substanz B, die mit A um den gemeinsamen Träger konkurriert, so tritt Flußkopplung ein [39, 40]. In Abbildung 6a ist der Konzentrationsverlauf für den Fall angegeben, daß beiderseits der Membran identische Lösungen der Substanz A vorgegeben sind. Bei Zusatz der Substanz

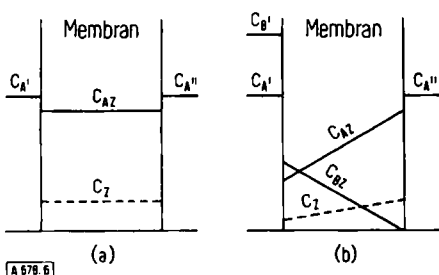


Abb. 6. Konzentrationsprofile in einem Träger-Transportsystem.

a) System im Gleichgewicht. Die Außenphasen bestehen aus identischen Lösungen von A.

b) Zusatz einer weiteren Substanz B zur linken Außenphase. B konkurriert mit A um den gemeinsamen Träger Z.

[39] T. Rosenberg u. W. Wilbrandt, Exp. Cell Res. 9, 49 (1955).

[40] T. Rosenberg u. W. Wilbrandt, J. gen. Physiol. 41, 289 (1957).

B zur linken Außenphase (vgl. Abb. 6b) wird die Konzentration des Komplexes AZ an der linken Grenzfläche gesenkt. A wandert infolgedessen in der Membran von rechts nach links, entgegengesetzt wie B. Bei einem Träger-System tritt somit negative Flußkopplung auf (vgl. Abb. 2). Für den Kopplungsparameter  $q$  findet man die Beziehung

$$q = -1 / \sqrt{\left(1 + \frac{D_Z}{D_{AZ}} \cdot \frac{K_A}{c_A}\right) \left(1 + \frac{D_Z}{D_{BZ}} \cdot \frac{K_B}{c_B}\right)} \quad (28)$$

$c_A$  und  $c_B$  bedeuten hier wieder die mittleren Außenkonzentrationen. Im Sättigungsgebiet des Trägers ( $c_A \gg K_A$ ,  $c_B \gg K_B$ ) wird  $q \approx -1$ , d.h. es tritt vollständige (negative) Kopplung der Flüsse ein.

Ein Träger-Transport läßt sich an einfachen Modellmembranen experimentell leicht nachweisen [41–44]. Große Bedeutung haben Träger-Mechanismen in der Biologie. So zeigt z.B. der Zuckertransport durch die Erythrocytenmembran die charakteristischen Erscheinungen der Sättigung und der negativen Flußkopplung [45]. Allerdings mußte bei biologischen Membranen der Begriff des Trägers wesentlich erweitert werden. Da die Membrandicke hier nur etwa 100 Å beträgt, ist die Existenz eines frei diffundierenden Trägermoleküls unwahrscheinlich. Man vermutet daher, daß als Träger ein in die Membran eingebautes Molekül P, etwa ein Protein, fungiert. Der Transport einer niedermolekularen Komponente A kann dann durch eine Rotation oder eine Konformationsänderung des Komplexes A–P herbeigeführt werden. Dieser Vorstellung tragen neuere theoretische Untersuchungen zum Träger-Mechanismus Rechnung [46–51].

#### 4.6. Aktiver Transport

Lebende Zellen sind imstande, Substanzen unter Verbrauch von Stoffwechselenergie entgegen dem Aktivitätsgradienten durch die Zellmembran zu transportieren. So können z.B. Coli-Bakterien Lactose auch dann noch aufnehmen, wenn die Lactose-Konzentration im Zellinneren 2000-mal höher ist als im umgebenden Medium [52]. Diese früher rätselhafte Fähigkeit wurde mit dem Ausdruck „aktiver Transport“

[41] H. Freundlich u. I. A. Gann, Int. Z. Physik. Chem. Biol. 2, 1 (1915) (zitiert nach [43]).

[42] W. J. V. Osterhout, Ergebn. Physiol., biol. Chem. exp. Pharmacol. 35, 967 (1933); Proc. nat. Acad. Sci. USA 21, 125 (1935).

[43] G. M. Shean u. K. Sollner, Ann. New York Acad. Sci. 137, 759 (1966).

[44] J. B. Wittenberg, J. biol. Chemistry 241, 104 (1966).

[45] W. Wilbrandt: 12. Colloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie. Springer, Berlin 1961, S. 112; Folia haematol. (Leipzig), Sonderheft IV (Internat. Erythrocytensymposium, 1965), S. 5.

[46] J. A. Jacquez, Biochim. biophysica Acta 79, 318 (1964).

[47] H. G. Britton, J. theoret. Biol. 10, 28 (1966).

[48] G. A. Vidaver, J. theoret. Biol. 10, 301 (1966).

[49] A. Essig, O. Kedem u. T. L. Hill, J. theoret. Biol. 13, 72 (1966).

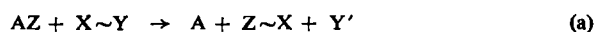
[50] A. L. Koch, J. theoret. Biol. 14, 103 (1967).

[51] K. Heckmann in P. Karlson: Mechanisms of Hormone Action. Thieme-Verlag, Stuttgart 1965.

[52] A. Kepes u. G. N. Cohen in Gunsalus u. Stanier: The Bacteria. Academic Press, New York 1962, Bd. 4, S. 179.

umschrieben<sup>[53]</sup>. Manche Autoren verstehen darunter jeden Teilchentransport, der dem Gradienten des chemischen Potentials (bei Ionen: des elektrochemischen Potentials) entgegengerichtet ist<sup>[54, 55]</sup>. Nach dieser Definition wäre „aktiver Transport“ für ungeladene Teilchen identisch mit inkongruentem Transport (vgl. Abschnitt 2.). Häufiger findet man die folgende Definition<sup>[56]</sup>: Aktiver Transport ist ein kongruenter oder inkongruenter Teilchentransport, der mit einer chemischen Reaktion gekoppelt ist<sup>[\*]</sup>.

Diese Definition ergibt sich aus der Forderung, daß der Aufwand an freier Energie, der mit jedem inkongruenten Transport verbunden ist, letztlich durch Stoffwechselprozesse gedeckt werden muß. Diese können dabei lediglich die Funktion haben, Aktivitätsdifferenzen weiterer Stoffe aufrechtzuerhalten, die ihrerseits durch Flußkopplung den inkongruenten Transport der betrachteten Komponente bewirken. Es gibt jedoch Hinweise, daß chemische Reaktion und Transportprozeß bei biologischen Membranen in vielen Fällen wesentlich direkter gekoppelt sind<sup>[39, 61, 62]</sup>. Es ist nämlich denkbar, daß die chemische Reaktion über eine Zwischenstufe verläuft, an der das Trägermolekül Z, das den Transport einer Substanz A vermittelt, direkt beteiligt ist. Nimmt man an, daß dabei die Bindung von A an den Träger geschwächt wird, so ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



(X', Y' = Hydrolyseprodukte der energiereichen Verbindung  $X \sim Y$ ).

Ist Reaktion (a) nur an der rechten, Reaktion (b) nur an der linken Grenzfläche der unsymmetrischen Membran katalysiert, so kann A inkongruent von links nach rechts transportiert werden, unter Ausnutzung der durch die Hydrolyse von  $X \sim Y$  zur Verfügung gestellten freien Energie. Eine Reaktion dieser Art scheint beim ATP-abhängigen Transport von  $Na^+$  und  $K^+$  durch die Zellmembran vorzuliegen<sup>[39, 63]</sup>.

## 5. Ionenaustauschermembranen

Enthält die Membranmatrix elektrisch geladene Gruppen, so treten zusätzliche Erscheinungen auf; die oben angegebenen Gleichungen sind daher für Ionenaustauschermembranen zu erweitern. Als treibende Kraft für den Transport eines Ions durch die Membran wirkt nicht nur der Gradient der Aktivität, sondern

auch das elektrische Feld. Entsprechend treten in den Flußgleichungen als zusätzliche Variablen die Stromstärke sowie die Differenz des elektrischen Potentials zwischen den Außenphasen auf.

Eine makroskopische Ionenaustauschermembran muß die Elektroneutralitätsbedingung erfüllen; daher enthält die Membran neben den an die Matrix gebundenen Ionen („Festionen“) bewegliche „Gegenionen“. In geringerer Menge treten in die Membran auch „Coionen“ mit der gleichen Ladung wie die Festionen ein. Im Kontakt mit wäßrigen Außenphasen nehmen Ionenaustauschermembranen in der Regel Wasser auf; bei Membranen verschiedener Typen variiert die aufgenommene Menge jedoch außerordentlich stark.

Ionenaustauschermembranen vom Dissoziationstyp (in der Terminologie von Eisenman<sup>[64]</sup>) sind Membranen mit hohem Wassergehalt, in deren wassergefüllten Poren sich Coionen und Gegenionen mehr oder weniger frei bewegen können. Die mit der Matrix fest verbundenen ionischen Gruppen können daher als völlig dissoziiert angesehen werden, ähnlich wie ein starker Elektrolyt in wäßriger Lösung. Dieser Membrantyp wird durch die im allgemeinen stark quellenden synthetischen Ionenaustauschermembranen auf Kunstharzbasis repräsentiert.

Ionenaustauschermembranen vom Assoziationstyp enthalten höchstens noch fest gebundenes Hydratwasser und sind im Extremfall praktisch wasserfrei. Ein Beispiel sind die Membranen aus Silicatglas, die zur Messung der Wasserstoff- und Alkaliionen-Aktivität verwendet werden. Als Festionen dienen die  $SiO^-$ - und  $AlOSi^-$ -Gruppen. Die Gegenionen ( $Na^+$ ,  $K^+$  etc.), die sich hier in einem Medium mit kleiner Dielektrizitätskonstante befinden, sind mit den Festionen mehr oder weniger assoziiert. Sie können aber zwischen benachbarten Festionen wandern (z. B. über einen Fehlstellenmechanismus) und außerdem in beschränktem Umfang gegen andere Kationen aus der wäßrigen Außenphase ausgetauscht werden.

### 5.1. Ionenaustauschermembranen vom Assoziationstyp

Diese Membranen wurden in neuerer Zeit vor allem von Eisenman und Mitarbeitern untersucht<sup>[64–68]</sup>, um die Wirkungsweise der Glaselektrode genauer zu verstehen, deren Ionenspezifität sich durch Variation der Glaszusammensetzung drastisch verändern läßt. Die Differenz des elektrischen Potentials an einer Membran aus reinem Na-Silicatglas ist nahezu allein durch das Verhältnis der Wasserstoffionen-Aktivitäten der Außenlösungen bestimmt und wird durch andere Kationen praktisch nicht beeinflusst. Umgekehrt gelangt man durch Einführung von  $Al_2O_3$  oder  $B_2O_3$  in die Glasmatrix zu Membranen, die in neutralem oder alkalischem Milieu selektiv für Alkaliionen wirken. Enthalten die

[53] W. Pfeffer, Abh. sächs. Akad. Wiss., Leipzig, math.-naturw. Kl. (2) 16, 185 (1890).

[54] H. H. Ussing, *Physiol. Rev.* 29, 127 (1949).

[55] T. Rosenburg, *Acta chem. scand.* 2, 14 (1948).

[56] O. Kedem in A. Kleinzeller u. A. Kotyk: *Membrane Transport and Metabolism*. Academic Press, New York 1961, S. 87.

[\*] Seit einigen Jahren wird diskutiert, ob die Einführung von Kopplungskoeffizienten zwischen chemischen Reaktionen und Teilchenflüssen in den phänomenologischen Gleichungen nicht im Widerspruch zum Curieschen Theorem steht [57–60]. Durch dieses Theorem wird die Möglichkeit, skalare mit vektoriellen Größen zu verknüpfen, stark eingeschränkt.

[57] O. Jardetzky, *Bull. math. Biophysics* 22, 103 (1960); *Biochim. biophysica Acta* 79, 631 (1964).

[58] A. Katchalsky u. O. Kedem, *Biophysic. J. Suppl.* 2, 53 (1962).

[59] J. R. Moszynski, T. Hoshiko u. B. D. Lindley, *Biochim. biophysica Acta* 75, 447 (1963).

[60] J. D. Acland, *J. theoret. Biol.* 13, 318 (1966).

[61] H. N. Christensen, *Advances Protein Chem.* 15, 239 (1960).

[62] P. Mitchell, *Biol. Rev. Cambridge philos. Soc.* 41, 445 (1966).

[63] J. C. Skou, *Physiol. Rev.* 45, 596 (1965).

[64] G. Eisenman, J. P. Sandblom u. J. L. Walker Jr., *Science (Washington)* 155, 965 (1967).

[65] G. Eisenman, *Biophysica J. Suppl.* 2, 259 (1962).

[66] G. Eisenman, *Experta med. int. Congr. Ser. Nr. 87*, S. 489 (1966).

[67] G. Eisenman u. F. Conti, *J. gen. Physiol.*, Teil 2, 48, 65 (1965).

[68] G. Eisenman: *Glass Electrodes for  $H^+$  and other Cations*. M. Dekker, New York 1967, Kap. 5.

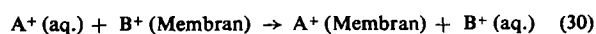


Außenlösungen zwei Alkaliionensorten  $i$  und  $j$ , so gehorcht die bei verschwindendem elektrischem Strom gemessene Potentialdifferenz der Beziehung

$$\Delta\varphi = \frac{nRT}{F} \ln \frac{(a_i')^{1/n} + (K_{ij}a_j')^{1/n}}{(a_i'')^{1/n} + (K_{ij}a_j'')^{1/n}} \quad (29)$$

$a'$  und  $a''$  bedeuten die Alkaliionen-Aktivitäten in der linken bzw. rechten Außenlösung,  $n$  und  $K_{ij}$  sind empirische, für die Glaszusammensetzung und das Ionenpaar charakteristische Konstanten ( $n$  liegt meist nahe bei 1). Die „Selektivitätskonstante“  $K_{ij}$  kann für das Ionenpaar  $K^+$ ,  $Na^+$  je nach Glasart Werte zwischen  $10^5$  und 0,03 annehmen<sup>[65]</sup>; daher können  $Na^+$ -Aktivitäten auch bei Gegenwart von  $K^+$  noch sehr genau gemessen werden. Für die Ionenselektivität sind folgende Faktoren maßgebend:

- Wegen der hohen Festionenkonzentration können Coionen praktisch nicht in die Membran eindringen.
- Die Beweglichkeiten verschiedener Gegenionen in der Membran unterscheiden sich wesentlich stärker voneinander als in freier Lösung. Tracermessungen ergaben im übrigen für  $Na^+$  und  $K^+$  Beweglichkeiten, die um mehrere Größenordnungen kleiner sind als in wäßriger Lösung<sup>[68]</sup>.
- Das Austauschgleichgewicht zweier Alkaliionen  $A^+$  und  $B^+$  zwischen Membranphase und Außenlösung hängt empfindlich von den Ionenradien und der Glasstruktur ab. Die Gleichgewichtskonstante ist bestimmt durch die Änderung  $\Delta G$  der freien Enthalpie bei der Austauschreaktion



$\Delta G$  setzt sich aus der Differenz der Hydratationsenergien und aus den Wechselwirkungsenergien Ion-Matrix zusammen, die näherungsweise aus der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Gegenion und Festion berechnet werden können, wobei für das Festion ein effektiver Ionenradius eingeführt werden muß. Auf diese Weise ist es möglich, die Spezifitätssequenzen mehrerer Glassorten qualitativ zu deuten<sup>[65,68]</sup>.

Neben ihrer praktischen Bedeutung sind Ionenaustauschermembranen vom Assoziationstyp wertvolle Modelle für biologische Membranen. Nach Eisenman<sup>[65,66]</sup> ist in der Lipoprotein-Matrix biologischer Membranen ebenfalls eine Assoziation zwischen anorganischen Ionen und „Bindungsstellen“ (z.B.  $\cdots -COO^-$ ) anzunehmen. Diese Vorstellung ermöglicht Ansätze für die Deutung von Ionenspezifitäten in der Biologie.

## 5.2. Ionenaustauschermembranen vom Dissoziationstypus

Die meisten synthetischen Ionenaustauschermembranen enthalten so viel Wasser, daß ihre ionischen Gruppen zum überwiegenden Teil dissoziiert sind (siehe [69–77], zusammenfassende Darstellungen siehe [8, 78–80]).

- [69] T. Teorell, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 33, 282 (1935).
- [70] K. H. Meyer u. F. F. Sievers, Helv. chim. Acta 19, 649 (1936).
- [71] K. Sollner, Ann. New York Acad. Sci. 57, 177 (1953), und frühere Arbeiten.
- [72] G. Schmid, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 54, 424 (1950); 55, 229 (1951); 56, 181 (1952).
- [73] G. Schmid u. H. Schwarz, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 55, 295, 685 (1951); 56, 35 (1952).
- [74] R. Schlögl, Z. physik. Chem. N.F. 1, 305 (1954).
- [75] R. Schlögl, Z. physik. Chem. N.F. 3, 73 (1955).
- [76] R. Schlögl, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 400 (1966).
- [77] O. Kedem u. A. Katchalsky, J. gen. Physiol. 45, 143 (1961).
- [78] T. Teorell, Progr. Biophys. biophysic. Chem. 3, 305 (1953).

Ionenaustauschermembranen vom Dissoziationstypus haben zusammenhängende, wassergefüllte Poren, in denen sich Coionen und Gegenionen ziemlich frei bewegen können. Die Porenflüssigkeit als Ganzes ist elektrisch geladen; dies führt zu Kopplungseffekten zwischen mechanischen und elektrischen Vorgängen in der Membran. Zum Beispiel baut sich als Folge eines von außen aufgezwungenen Volumenflusses bei verschwindendem elektrischem Strom eine Potentialdifferenz über der Membran auf, das Strömungspotential. Umgekehrt erzeugt eine von außen angelegte Potentialdifferenz bei verschwindendem Volumenfluß eine Druckdifferenz. Diese Erscheinungen bezeichnet man als elektrokinetische Phänomene. Außerdem sind die Flüsse sämtlicher Ionensorten über das elektrische Feld miteinander gekoppelt.

Die Porenstruktur realer Ionenaustauschermembranen ist sehr kompliziert und nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt. Das geometrisch einfachste Modell besteht in einer Anordnung paralleler, spaltförmiger Poren der Breite  $2s$ , welche die Membran senkrecht zur Oberfläche durchziehen (vgl. Abb. 7). Sind pro

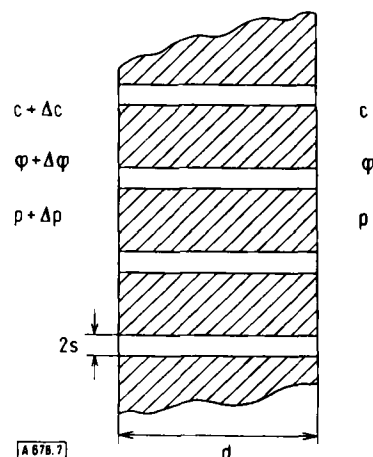


Abb. 7. Ionenaustauschermembran mit parallelen, spaltförmigen Poren der Breite  $2s$ . Die Außenphasen unterscheiden sich in der Elektrolytkonzentration um  $\Delta c$ , im elektrischen Potential um  $\Delta\varphi$  und im Druck um  $\Delta p$ .

$cm^2$   $v$  Poren vorhanden, so ist  $w = 2vs$  der relative Anteil der Porenfläche an der Gesamtfläche der Membran. Die Porenwände seien mit fixierten elektrischen Ladungen der Flächendichte  $\gamma$  belegt; die auf die Volumeneinheit der Porenflüssigkeit bezogene Festionenkonzentration  $X$  ist dann gegeben durch

$$\omega X = \gamma / sF$$

( $F$  = Faraday-Konstante,  $\omega = \pm 1$  = Ladungsvorzeichen der Festionen).

Die Membran stehe beiderseits mit Lösungen eines  $z$ : $z$ -wertigen Elektrolyten der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda = F(\beta_+ + \beta_-)$  in Kontakt. Da die Porenflüssigkeit näherungsweise als freie Lösung betrachtet werden kann, sind die Beweglichkeiten  $\beta_+$  und  $\beta_-$  von Kation und Anion sowie die Viskosität  $\eta$  im Poreninneren an-

- [79] F. Helfferich: Ionenaustauscher. Verlag Chemie, Weinheim 1959, Bd. 1, Kap. 8.
- [80] N. Lakshminarayanan, Chem. Reviews 65, 491 (1965).

nähernd gleich groß wie im Außenmedium. Im allgemeinen Fall unterscheiden sich die Außenphasen in der Elektrolytkonzentration um den Betrag  $\Delta c$ , im elektrischen Potential um  $\Delta \varphi$  und im Druck um  $\Delta p$ . Als Folge davon treten gleichzeitig ein Kationenfluß  $\Phi_+$ , ein Anionenfluß  $\Phi_-$  und ein Wasserfluß  $\Phi_w$  auf. Aus praktischen Gründen ist es jedoch zweckmäßig, andere Flüsse zu betrachten, nämlich den „Salzfluß“  $S \equiv \frac{1}{2}(\Phi_+ + \Phi_-)$ , den Volumenfluß  $Q \approx v_w \Phi_w$  und die Stromdichte  $J = zF(\Phi_+ - \Phi_-)$  ( $v_w$  = partielles Molvolumen von Wasser; alle Flüsse bezogen auf die Membranfläche 1 cm<sup>2</sup>).

$S$ ,  $J$  und  $Q$  hängen linear von den Differenzen  $\Delta c$ ,  $\Delta \varphi$  und  $\Delta p$  ab, sofern diese hinreichend klein sind:

$$S = L_{Sc}\Delta c + L_{S\varphi}\Delta\varphi + L_{Sp}\Delta p \quad (31a)$$

$$J = L_{Jc}\Delta c + L_{J\varphi}\Delta\varphi + L_{Jp}\Delta p \quad (31b)$$

$$Q = L_{Qc}\Delta c + L_{Q\varphi}\Delta\varphi + L_{Qp}\Delta p \quad (31c)$$

Die neun Koeffizienten  $L_{Sc}$ ,  $L_{S\varphi}$ , ... können, wenigstens im Prinzip, aus den Voraussetzungen des Modells berechnet werden. Ausgangspunkt sind die verallgemeinerten Nernst-Planck-Gleichungen<sup>[75]</sup>, durch welche die Ionenflüsse mit den Konzentrations- und Potentialprofilen in der Pore verknüpft sind; außerdem ist der Verlauf des Druckes im Poreninneren explizit zu berücksichtigen. Die Transportgleichungen können in geschlossener Form integriert werden, wenn die Porenweite  $s$  wesentlich größer oder wesentlich kleiner als die Debye-Hückel-Länge  $1/\kappa$  ist<sup>[81,82]</sup>.

$1/\kappa$  gibt ungefähr die Ausdehnung der diffusen Ionenatmosphäre in der Nähe einer elektrisch geladenen Wand an. Membranen mit  $\kappa s \ll 1$  bezeichnet man als „feinporig“; bei vielen synthetischen Ionenaustauschermembranen (Porenweiten zwischen 10 und 100 Å) ist diese Bedingung in guter Näherung erfüllt. Die Rechnung<sup>[83]</sup> liefert für den Grenzfall  $\kappa s \ll 1$  [\*]:

$$\begin{aligned} L_{Sc} &= \frac{wRT\Lambda}{2zF^2d} [y(a+U) + \tau a(y-1)] \\ L_{S\varphi} &= -\omega \frac{wX\Lambda}{4zFd} [1 + a(\tau + U)] \\ L_{Sp} &= \frac{ws^2aX}{6z\eta d} \\ L_{Jc} &= -\omega \frac{wRT\Lambda}{Fd} [\tau a(y-1) + y(aU + 1)] \\ L_{J\varphi} &= \frac{wX\Lambda}{2d} [\tau + a + U] \\ L_{Jp} &= -\omega \frac{ws^2FX}{3\eta d} \\ L_{Qc} &= \frac{2ws^2RT}{3\eta d} (ay-1) \\ L_{Q\varphi} &= -\omega \frac{ws^2FX}{3\eta d} \\ L_{Qp} &= \frac{ws^2}{3\eta d} \\ y &\equiv \frac{x}{2zc}, \quad a \equiv \sqrt{1 + 1/y^2} \\ \tau &\equiv \frac{2s^2F^2X}{3\eta\Lambda} \\ U &\equiv -\omega \frac{\beta_+ - \beta_-}{\beta_+ + \beta_-} = \frac{\beta_{\text{Gegenion}} - \beta_{\text{Coion}}}{\beta_{\text{Gegenion}} + \beta_{\text{Coion}}} \end{aligned} \quad (32)$$

Mit diesem Koeffizientenschema lassen sich die an feinporigen Ionenaustauschermembranen auftretenden elektrokinetischen und osmotischen Effekte rationell beschreiben. Beispielsweise erhält man für das Strömungspotential durch Einsetzen von  $\Delta c = 0$  und  $J = 0$  in Gl. (31a)–(31c) die Beziehung

$$\Delta\varphi = -\frac{L_{Jp}}{L_{J\varphi}} \Delta p = \frac{\omega}{FX} \frac{\tau}{\tau + a + U} \Delta p \quad (\Delta c = 0, \quad J = 0)$$

Analog ergeben sich die übrigen elektrokinetischen Erscheinungen. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit den Voraussagen in der Regel befriedigend überein, wenn man für die Festionenkonzentration einen effektiven Wert  $X_{\text{eff}}$  einsetzt, der aus einem elektrokinetischen Experiment bestimmt werden kann.  $X_{\text{eff}}$  ist meistens sehr viel kleiner als die analytische Festionenkonzentration  $X$ , was darauf hindeutet, daß ein großer Teil der Festionen in „Sackgassen“ (oder schwach gequollenen Bezirken der Membranmatrix) gefangen ist und daher elektrokinetisch unwirksam bleibt<sup>[84]</sup>.

Auch im osmotischen Verhalten gegenüber Elektrolytlösungen weisen Ionenaustauschermembranen einige Besonderheiten auf. Wie kann eine Differenz des osmotischen Druckes an einer Membran auftreten, deren Porendurchmesser wesentlich größer ist als der Durchmesser der gelösten Teilchen? Der Grund liegt darin, daß die Wechselwirkung zwischen den Ionen des gelösten Salzes und der Membranmatrix auf weitreichenden Coulomb-Kräften beruht. Bei genügend hoher Festionenkonzentration kann der Reflexionskoeffizient  $\sigma$  durchaus Werte in der Nähe von 1 annehmen. Andererseits können bei Ionenaustauschermembranen auch negative  $\sigma$ -Werte auftreten. Dies bedeutet, daß sich bei unterdrücktem Volumentransport ein Überdruck auf der Seite der verdünnten Salzlösung aufbaut, gerade umgekehrt wie bei einer semipermeablen Membran. Die theoretische Deutung dieser osmotischen Anomalien geht auf Schlögl<sup>[75]</sup> zurück, der erstmals den Potential- und Druckverlauf im Inneren einer Ionenaustauschermembran berechnete. Für eine binäre Elektrolytlösung gilt

$$\sigma = \Delta p / \Delta \pi = \Delta p / 2 RT \Delta c \quad (J = 0, \quad Q = 0) \quad (33)$$

Setzt man  $J = Q = 0$  in Gl. (31a)–(31c) ein, so erhält man

$$\sigma = \frac{1}{2 RT} \frac{L_{Q\varphi}L_{Jc} - L_{J\varphi}L_{Qc}}{L_{J\varphi}L_{Qp} - L_{Jp}L_{Q\varphi}} = 1 - \frac{2zc/X}{U + \sqrt{1 + (2zc/X)^2}} \quad (34)$$

Der Reflexionskoeffizient hängt also vom Konzentrationsverhältnis  $c/X$  und von der relativen Differenz  $U$  der Ionenbeweglichkeiten ab. Für jedes

[81] P. Luger u. W. Kuhn, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 4 (1964).

[82] P. Luger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 352 (1964).

[83] P. Luger, unveroffentlicht.

[\*] Da in Gl. (31a)–(31c) „Flusse“ und „Krafte“ nicht konjugiert sind, nehmen die Onsagerschen Symmetrirelationen (Gl. (3)) hier die Form  $L_{Sp}/c = L_{Qp} + L_{Qc}/2 RT$ ,  $L_{S\varphi}/c = L_{Q\varphi} + L_{Jc}/2 RT$ ,  $L_{Q\varphi} = L_{Jp}$  an. Diese Relationen werden durch die angegebenen Koeffizienten erfullt.

[84] A. Fischer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 822 (1967).

$U < 0$  (Coionen beweglicher als Gegenionen) existiert ein Wertebereich von  $c/X$ , in welchem  $\sigma$  negativ wird. Diese Voraussage ist durch Experimente mehrfach bestätigt worden. So zeigten *Schönborn* und *Woermann* [85], daß an einer Anionenaustauschermembran mit HCl als Elektrolyten ( $U < 0$ ) negative  $\sigma$ -Werte auftreten, mit einem Minimum von  $\sigma \approx -0,11$  bei  $c/X \approx 0,16$ .

Unter isobaren Bedingungen ( $\Delta p = 0$ ) tritt bei negativem Reflexionskoeffizienten ein Volumentransport aus der konzentrierten in die verdünnte Elektrolytlösung auf („negative Osmose“). Da die Aktivität von Wasser in der verdünnten Lösung höher ist als in der konzentrierten, ist negative Osmose praktisch gleichbedeutend mit inkongruentem Transport von Wasser. Auch der Salztransport kann kongruent oder inkongruent sein [75]. In Abbildung 8 sind in der ( $U$ ,  $X/zc$ )-Ebene die Linien  $Q = 0$  und  $S = 0$  eingezeichnet, welche die Kongruenz- und Inkongruenzgebiete voneinander trennen [81].

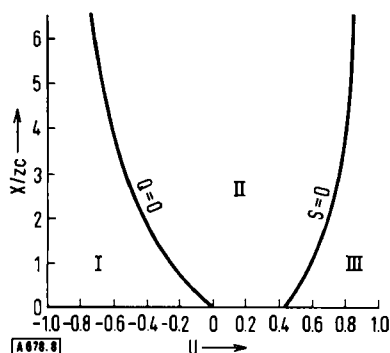


Abb. 8. Osmotische Erscheinungen an einer Ionenaustauschermembran ( $J = 0$ ,  $\Delta p = 0$ ).

Gebiet I: Volumentransport  $Q$  negativ, Wassertransport  $\Phi_w$  inkongruent, Salztransport  $S$  kongruent.

Gebiet II:  $Q$  positiv,  $\Phi_w$  kongruent,  $S$  kongruent.

Gebiet III:  $Q$  positiv,  $\Phi_w$  kongruent,  $S$  inkongruent. ( $\tau = 2,0$ )

Die Breite der Inkongruenzgebiete auf der  $U$ -Achse nimmt mit wachsender Festionenkonzentration  $X$  ab.

### 5.3. Phänomene an zusammengesetzten Ionenaustauschermembranen

Interessante und zum Teil neuartige Erscheinungen treten an Membranen auf, die gleichzeitig Anionen- und Kationenaustauscherelemente enthalten. Die beiden einfachsten Kombinationsmöglichkeiten sind in Abbildung 9 dargestellt.

Werden die Einzelelemente in Serie geschaltet, so entsteht eine „sandwichartige“, bei Parallelschaltung eine „mosaikartige“ Membran. Diese Strukturprinzipien lassen sich auch bei biologischen Membranen nachweisen.

Experimente an künstlichen anisotropen Membranen beschrieb *Wilbrandt* [86] bereits 1935. Eine theoretische Über-

[85] U. Schönborn u. D. Woermann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 843 (1967).

[86] W. Wilbrandt, J. gen. Physiol. 18, 933 (1935).

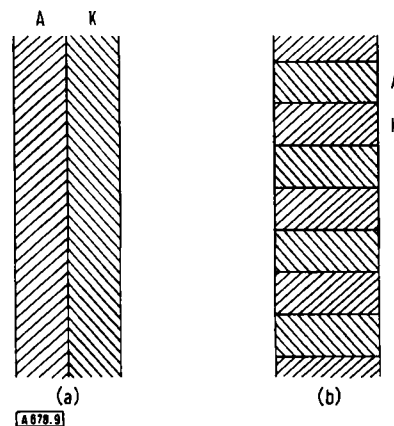


Abb. 9. Aufbau zusammengesetzter Membranen aus Anionen (A)- und Kationenaustauscherelementen (K). (a) „sandwichartige“, (b) „mosaikartige“ Membranstruktur.

sicht über die möglichen Effekte wurde jedoch erst viel später von *Kedem* und *Katchalsky* [87] gegeben; diese Autoren haben insbesondere die Verknüpfungsregeln formuliert, nach denen das Verhalten der zusammengesetzten Membran aus den Eigenschaften der Einzelelemente berechnet werden kann.

#### 5.3.1. „Sandwich“-Membranen

Membranen, die aus zwei parallelen Anionen- und Kationenaustauscherschichten zusammengesetzt sind (Abb. 9a), haben bemerkenswerte elektrische Eigenschaften; sie verhalten sich z.B. wie Gleichrichter. Dies beruht darauf, daß in einer Ionenaustauschermembran hoher Festionenkonzentration der Ladungstransport praktisch ausschließlich durch Wanderung von Gegenionen erfolgt. In der Trennfläche zwischen A- und K-Schicht einer Sandwichmembran stoßen somit eine anionenleitende und eine kationenleitende Phase unmittelbar aneinander.

Besteht zwischen den Außenlösungen (z.B. beiderseits  $10^{-2}$  M NaCl) eine Potentialdifferenz  $\Delta\phi$ , so daß der elektrische Strom in der Membran von der K-Schicht nach der A-Schicht fließt, so wandern in der K-Schicht  $\text{Na}^+$ -Ionen, in der A-Schicht  $\text{Cl}^-$ -Ionen zur Trennfläche. Bei dieser Stromrichtung kann im stationären Zustand eine beträchtliche Stromstärke in der Membran aufrechterhalten werden; in der Trennfläche entsteht dabei NaCl, das in die Außenphasen zurückdiffundiert. Hat jedoch  $\Delta\phi$  das entgegengesetzte Vorzeichen, so müssen die Ionen in beiden Schichten von der Trennfläche weg nach außen wandern. Dies ist aber nur sehr beschränkt möglich, weil dabei beiderseits der Trennfläche gegenionenfreie Zonen mit beträchtlichen Raumladungen entstehen würden. Es kann also nur ein minimaler Strom fließen, wobei praktisch die gesamte äußere Spannung als raumladungsbedingter Potentialsprung über der Trennfläche in Erscheinung tritt.

Die theoretische Beschreibung dieses Gleichrichtereffektes ist verhältnismäßig einfach, wenn man ein völlig symmetrisches System betrachtet, d.h. gleiche Festionenkonzentration  $X$  in beiden Schichten sowie

[87] O. Kedem u. A. Katchalsky, Trans. Faraday Soc. 59, 1918, 1931, 1941 (1963).

gleiche Diffusionskoeffizienten  $D_+ \approx D_- = D$  von Kation und Anion vorausgesetzt. Die Stromdichte  $J$  ist dann näherungsweise gegeben durch [88–90]

$$J = J_g \left( e^{\frac{\Delta\phi}{RT/F}} - 1 \right) \quad (35)$$

$$J_g \equiv \frac{2 c^2 F D}{b X} \quad (36)$$

( $c$  = Konzentration des 1:1-wertigen Elektrolyten in den Außenphasen,  $b$  = Dicke der Einzelschicht). Die Stromspannungskurve (Gl. (35)) ist in Abbildung 10 dargestellt. Für  $J > 0$  (Durchlaßrichtung) steigt die

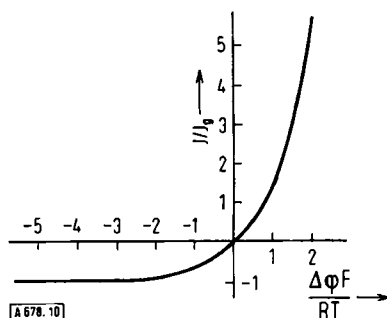


Abb. 10. Strom-Spannungscharakteristik der aus einer Kationen- und einer Anionenaustauscherschicht zusammengesetzten Doppel-Membran (Gl. (35)).

Stromdichte exponentiell mit der Spannung an. Für  $J < 0$  (Sperr-Richtung) kann dagegen die Stromdichte im Betrage niemals größer als die Grenzstromdichte  $J_g$  werden. Diese Voraussagen werden durch das Experiment ziemlich gut bestätigt [88–100] (vgl. [89]). Membranen dieses Typs sind den pn-Gleichrichtern analog [90,94].

Mit sandwichartig zusammengesetzten Membranen lassen sich Modellsysteme realisieren, an denen die Kopplung zwischen chemischen Reaktionen und Transportprozessen studiert werden kann (vgl. Abschnitt 4.6.). *Blumenthal, Caplan und Kedem* [101] untersuchten das Membransystem

Anionen- austauscher- membran (A)	papainhaltige Zwischenschicht	Kationen- austauscher- membran (K)
---	----------------------------------	--

[88] P. Luger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 534 (1964).

[89] G. Kolf, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 877 (1967); Dissertation, Universität Köln, 1965.

[90] H. G. L. Coster, Biophys. J. 5, 669 (1965).

[91] V. J. Frilette, J. physic. Chem. 60, 435 (1956).

[92] B. Lovreek, A. Despi u. J. O'M. Bockris, J. physic. Chem. 63, 750 (1959).

[93] B. Lovreek u. B. Kunst, Nature (London) 189, 804 (1961).

[94] A. Mauro, Biophysic. J. 2, 179 (1962).

[95] B. Lovreek u. B. Kunst, Croat. chem. Acta 34, 137, 219 (1962); 35, 7 (1963).

[96] M. Seno u. T. Yamanabe, Bull. chem. Soc. Japan 37, 668 (1964).

[97] M. Schwartz u. C. T. Case, Biophysic. J. 4, 137 (1964).

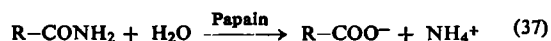
[98] H. J. Friedlander, J. Polymer Sci., Part C 4, 1447 (1964).

[99] F. de Krsy, Israel J. Chem. 3, 22p (1965).

[100] G. Bhr, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 883 (1967).

[101] R. Blumenthal, S. R. Caplan u. O. Kedem, Biophysic. J. 7, 735 (1967).

Den wäßrigen Außenphasen wird als elektrisch ungeladenes „Substrat“ ein Säureamid  $R-CONH_2$  zugesetzt, das zur Zwischenschicht diffundiert und dort durch das Enzym Papain hydrolysiert wird:



Da die elektrisch geladenen Hydrolyseprodukte die Membran auf verschiedenen Wegen verlassen ( $R-COO^-$  vorzugsweise durch die A-Schicht,  $NH_4^+$  vorzugsweise durch die K-Schicht), baut sich zwischen den Außenphasen eine Potentialdifferenz auf. Entsprechend kann dem System ein elektrischer Strom entnommen werden, solange die Reaktion (37) von links nach rechts verläuft. Diese Versuche zeigen, daß in anisotropen Membranen chemische Reaktion und Transportvorgang (hier: Ladungstransport) tatsächlich gekoppelt sein können.

### 5.3.2. „Mosaik“-Membranen

Bei Membranen mit mosaikartiger Verknüpfung der Einzelelemente (Abb. 9b) setzt sich der Gesamtfluß einer Teilchensorte additiv aus den Flüssen durch die Einzelelemente zusammen. Die phänomenologischen Koeffizienten einer Mosaikmembran können aus den Koeffizienten der Einzelelemente erhalten werden [87]. Es ergibt sich so ein zu (32) analoges Koeffizientenschema, das für eine symmetrische Mosaikmembran (A- und K-Elemente identisch bis auf das Ladungsvorzeichen) besonders einfach wird [102].

Nach den Voraussagen der Theorie unterscheiden sich mosaikartig zusammengesetzte Ionenaustauschermembranen in ihren elektrochemischen Eigenschaften scharf von normalen Ionenaustauschermembranen. So sollte z. B. das Vorzeichen des Membranpotentials vom Flächenverhältnis der A- und K-Elemente abhängen, was kürzlich von *Woermann* experimentell bestätigt wurde [103]. Während normale Austauschermembranen bei hohen Festionenkonzentrationen für Elektrolyte praktisch impermeabel sind, zeichnen sich Mosaikmembranen durch eine ungewöhnlich hohe Salzpermeabilität aus [104, 105].

Diese Erscheinung ist folgendermaßen zu erklären: Wären alle Einzelelemente elektrisch voneinander isoliert, so würden sich bei ungleich konzentrierten Außenlösungen über A- und K-Elementen Potentialdifferenzen entgegengesetzten Vorzeichens aufbauen. Da in Wirklichkeit benachbarte Elemente über die die Potentialdifferenzen aus, wobei Kreisströme fließen, welche in den A-Elementen Anionen, in den K-Elementen Kationen aus der konzentrierten in die verdünnte

[102] P. Luger, Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Med. 1966, 291.

[103] D. Woermann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 87 (1967).

[104] R. Neihof u. K. Sollner, J. physic. Chem. 54, 157 (1950); J. gen. Physiol. 38, 613 (1955).

[105] F. de Krsy, Nature (London) 197, 685 (1963).

Salzlösung befördern<sup>[104, 106]</sup>. Auf diese Weise kann die Salzpermeabilität einer Mosaikmembran Werte annehmen, welche die der freien Lösung weit übertreffen<sup>[87]</sup>. Das Auftreten von Kreisströmen in der Membran hat noch eine weitere wichtige Konsequenz: Wegen der hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen Ionen und Wassermolekülen wird in A- und K-Elementen durch die wandernden Ionen Wasser aus der verdünnten in die konzentrierte Salzlösung überführt. Bei Mosaikmembranen ist daher eine negative Osmose zu erwarten. Für den Reflexionskoeffizienten einer symmetrischen Mosaikmembran liefert die Theorie die Beziehung<sup>[102]</sup>

$$\sigma = 1 - \sqrt{1 + (X/2zc)^2} \quad (38)$$

[106] C. W. Carr u. K. Sollner, Biophysic. J. 4, 189 (1964).

$\sigma$  ist erwartungsgemäß stets negativ. Für hohe Festionenkonzentrationen ( $X \gg c$ ) gilt die Näherung  $\sigma \approx -X/2zc$ . Daher können an einer Mosaikmembran bei einem osmotischen Experiment Druckdifferenzen auftreten, welche die Differenz der Gleichgewichtsdrucke  $\Delta\pi$  (Gl. (11) und (12)) um ein Vielfaches übertreffen.

Laut Gl. (13) bestimmt der Reflexionskoeffizient  $\sigma$  auch das Filtrationsverhalten der Membran; bei  $\sigma < 0$  wird der gelöste Stoff in der austretenden Flüssigkeit angereichert. Bei der Filtration einer verdünnten Salzlösung durch eine Mosaikmembran hoher Festionenkonzentration müsste man demnach als Filtrat eine stark konzentrierte Salzlösung erhalten. Der experimentelle Nachweis dieses interessanten Effektes steht noch aus.

Eingegangen am 22. Mai 1968 [A 678]

## Hypervalente Moleküle<sup>[\*\*]</sup>

Von J. I. Musher<sup>[\*]</sup>

*Für Moleküle und Ionen mit Elementen der 5. bis 8. Hauptgruppe in ihren höheren Valenzzuständen wird eine allgemeine und einfache Theorie entwickelt. Solche „hypervalenten“ Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß in ihnen ein „Donoratom“ an zwei gleiche einwertige Liganden verschiedenartig gebunden sein kann. Dies wird durch die Einbeziehung von mit einsamen Elektronenpaaren besetzten Orbitalen in „hypervalente“ (Dreizentren-Elektronenüberschuß-) Bindungen ermöglicht, die sich – je nachdem, ob nur p- oder auch s-Elektronen verwendet werden – unterscheiden. Aus dieser Konzeption heraus lassen sich nützliche Folgerungen für die physikalisch-chemischen Eigenschaften der in Frage kommenden Verbindungen ziehen sowie präparative Richtlinien zu neuen, ungewöhnlichen Verbindungsklassen ableiten.*

### 1. Einleitung

Die Lewis-Langmuir-Theorie der Valenz führte die Stabilität von Molekülen auf deren Fähigkeit zurück, die in chemischen Bindungen gepaarten Valenzelektronen zu „stabilen Oktetten“ anzuordnen<sup>[1, 2]</sup>. Diese Theorie hat den Einzug der Quantenmechanik in der Form überdauert, daß an die Stelle der Elektronenpaare zweifach besetzte Molekülorbitale oder angenähert lokalisierte Bindungorbitale traten und das „kubische Atom“ durch die gerichteten Valenzen der p-Bindungen ersetzt wurde, die bei ungestörten Bindungsverhältnissen entlang senkrecht zueinander stehenden Achsen und nicht mehr zu Tetraederecken hin

orientiert sind. Sowohl die klassische empirisch begründete Vorstellung als auch die moderne quantenmechanische Theorie sind mit Erfolg zur Behandlung von Molekülen, die aus Atomen im niedrigsten Valenzzustand bestehen (z. B.  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Cl}_2$ ) eingesetzt, die Molekülorbital-Theorie ist mit brauchbaren Ergebnissen auch auf Koordinationskomplexe von Metallionen angewendet worden<sup>[3]</sup>. Beiden Theorien erwachsen jedoch erhebliche Schwierigkeiten im Falle von Molekülen, in denen Atome der 5. bis 8. Gruppe des Periodensystems in höheren Valenzzuständen vorkommen (z. B.  $\text{PCl}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  und  $\text{HClO}_4$ ), bei welchen die klassische Theorie von „erweiterten Oktetten“ spricht und die Quantentheorie die mit hohen Anregungsenergien verbundene Beteiligung von d-Orbitalen bei der Hybridisierung heranzieht<sup>[4]</sup>. Der

[\*] Prof. Dr. J. I. Musher  
Belfer Graduate School of Science  
Yeshiva University  
New York, N.Y. 10033 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und vom van Leer Fund des Weizmann Institute of Science unterstützt.

[1] G. N. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 38, 762 (1916).

[2] I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. 41, 868 (1919).

[3] Siehe bei C. A. Coulson: Valence. 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford 1961; C. J. Ballhausen u. H. B. Gray: Molecular Orbital Theory. Benjamin, New York 1964; L. Pauling: Nature of the Chemical Bond. 3. Aufl., Cornell University Press, New York 1960; R. J. Gillespie u. R. S. Nyholm, Progr. in Stereochem. 2, 261 (1958).

[4] Siehe z. B. P. Palmieri u. C. Zauli, J. chem. Soc. (London) C 1967, 813; R. J. Gillespie, ibid. 1952, 1002.