

205. Diffusion in einer laminar durchströmten Anordnung¹⁾

von F. GRÜN und Chr. Blatter

(27. VIII. 58)

1. Problemstellung. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Gasaustausch in der Lunge²⁾ ergab sich die Notwendigkeit, Diffusionsanordnungen zu betrachten, die in gewisser Beziehung zur Lunge stehen – wir bezeichnen sie als Lungenmodelle – und die komplizierter als die üblicherweise betrachteten Diffusionsanordnungen sind. Bei einer solchen «üblichen Diffusionsanordnung» (siehe Fig. 1) teilt die zu untersuchende Membran ein Gefäss

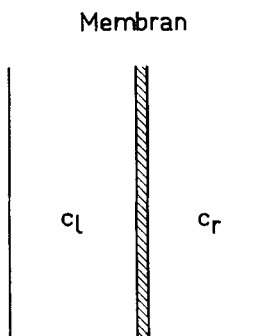


Fig. 1

Einfache Diffusionsanordnung

in zwei Räume, in denen Flüssigkeiten oder Gase die diffundierende Substanz A in Lösung enthalten. In beiden Räumen werden c_l und c_r , die Konzentrationen von A, durch geeignete Mechanismen (Rühren, Nachlieferung frischer Lösung) örtlich und zeitlich konstant gehalten. Im stationären Zustand gilt für den durch die Membran tretenden Substanzstrom q (wir nennen ihn kurz «Durchtritt») auf Grund des üblichen Ansatzes

$$q = \frac{D_M F}{\delta} (c_{M,r} - c_{M,l}), \quad (1)$$

wobei D_M die Diffusionskonstante von A in der Membran, F und δ Fläche und Dicke der Membran und $c_{M,r}$ und $c_{M,l}$ die Konzentrationen in der Membranoberfläche rechts bzw. links sind. Wir setzen in der ganzen Arbeit voraus,

¹⁾ Die vorliegende Arbeit bildet einen Teil des Forschungsprojektes «Probleme des Gasaustausches in der Lunge» der Arbeitsgemeinschaft Prof. K. BUCHER und Prof. F. GRÜN (Pharmakologische und Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel). Die Untersuchungen wurden von der «F. Hoffmann-LaRoche-Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Arbeitsgemeinschaften in der Schweiz» subventioniert. Wir danken der Stiftung für die uns gewährte Unterstützung.

²⁾ Siehe z. B. F. GRÜN, W. STAMM & K. BUCHER, *Helv. physiol. pharmacol. Acta* **14**, 141 (1956).

dass an der Membranoberfläche für A das Verteilungsgleichgewicht zwischen Lösung und Membran stets eingestellt ist, d. h. dass gilt

$$\frac{c_1}{c_{M,1}} = l_1, \quad \frac{c_{M,r}}{c_r} = l_2, \quad (2)$$

wobei l_1 und l_2 die Verteilungskoeffizienten sind.

In der vorliegenden Arbeit soll nun das Verhalten einer durchströmten Diffusionsanordnung untersucht werden, bei der die Konzentrationen nicht mehr ortsunabhängig sind. Wir beschreiben diese Anordnung in Abschnitt 2 und geben in Abschnitt 3 die zugehörigen mathematischen Ansätze. In Abschnitt 4 werden wir aus diesen Ansätzen Folgerungen über die Konzentrationsabhängigkeit des Durchtritts ziehen. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Abschnitt 5 diskutiert und im Hinblick auf die Experimente in Abschnitt 6 etwas erweitert. In einem zweiten Teil dieser Arbeit werden wir numerische Angaben über die Grösse des Durchtritts für verschiedene Werte der auftretenden Parameter machen.

2. Beschreibung der Diffusionsanordnung. Das Wesentliche unserer Diffusionsanordnung zeigt Fig. 2.

Wir unterscheiden daran den Innenraum und den Aussenraum. Die beiden Räume sind voneinander durch ein zylindrisches Rohr abgetrennt; es ist undurchlässig für das Lösungsmittel und im allgemeinen gleichfalls undurchlässig für die im Lösungsmittel gelöste, diffundierende Substanz A. Ein Teil der Rohrwand dagegen – in der Figur punktiert gezeichnet – ist als Membran ausgebildet und für A durchlässig. Eine A enthaltende Lösung durchströmt den Innenraum, so dass ständig Substanz konvektiv von oben nach unten befördert wird. Ist nun z. B. die Konzentration von A aussen gleich null, so wird eine gewisse Substanzmenge aus der Randzone der strömenden Flüssigkeit durch die Membran in den Aussenraum diffundieren. Endlich wird Substanz, ebenfalls durch Diffusion, aus den inneren Zonen des Innenraums gegen die Rohrwand und auch in Richtung der Rohrachse transportiert. Da ständig konvektiv Substanz nachgeliefert wird und da im Aussenraum die Konzentration konstant gehalten wird, stellt sich asymptotisch ein stationärer Zustand mit einer bestimmten räumlichen Konzentrationsverteilung im Rohr und mit einem bestimmten Durchtritt in den Aussenraum ein.

Die ganze Anordnung besitzt eine gewisse Ähnlichkeit mit einem chemischen Kühler, bei dem in analoger Weise ein Transport von Wärme durch Wärmeleitung einerseits und durch Konvektion andererseits erfolgt. Wir nennen unsere Diffusionsanordnung aus diesem Grund auch kurz einen «Kühler».

Um diesen «Kühler» mathematisch behandeln zu können, müssen wir noch festlegen, in welcher Weise die Zufuhr von Lösung zu dem in Fig. 2 gezeigten Gebilde erfolgt und wie die «ausgelaugte» Lösung abgeführt wird: Das Rohr (siehe Fig. 3) soll oben mit einem Reservoir verbunden sein, in dem die Konzentration von A örtlich und zeitlich konstant gehalten wird. Beim Eintritt in das Rohr ist die Konzentration der Lösung dementsprechend über den Querschnitt konstant. Unten tropft die Lösung in ein Auffanggefäss, so dass die Flüssigkeitsoberfläche dort periodisch ihre Gestalt in gewissen Grenzen ändert. Wir wollen diese Fläche schematisierend durch eine feste, zur Rohrachse senkrechte Ebene ersetzen, durch die A lediglich durch Konvektion, nicht aber durch Diffusion transportiert werden kann. Diese Schematisierung gibt einerseits das für unsere Zwecke Wesentliche wieder und macht andererseits die mathematische Behandlung der Versuchsanordnung einfach.

Unsere Festlegungen treffen am oberen Ende des Rohres recht genau die tatsächliche experimentelle Anordnung und könnten im übrigen vollständig realisiert werden: Im Reservoir müsste die Lösung ständig erneuert und gleichzeitig gerührt werden; durch ein «Sieb» im Boden des Reservoirs hätte man ferner dafür zu sorgen, dass die laminare Strömung im Rohr durch das Rühren nicht gestört wird. Die für das untere Ende des Rohres gewählte Schematisierung verändert jedoch die tatsächlichen Verhältnisse stärker, und es könnten Bedenken bestehen. Hier nicht wiederzugebende Rechnungen und Überlegungen zeigen jedoch, dass auch bei anderen Annahmen über die Verhältnisse am untern Ende des Kühlers die Schlussfolgerungen dieser Arbeit – nur weniger direkt – erhalten werden.

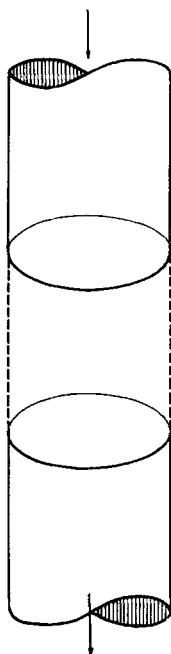


Fig. 2

Durchströmte Diffusionsanordnung („Kühler“)

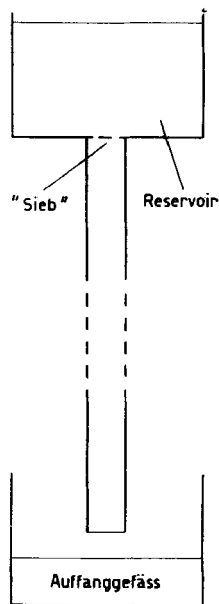


Fig. 3

Zufuhr und Abfuhr der Durchströmungslösung

3. Mathematische Formulierung des Diffusionsproblems.

Wir legen in die Achse des Rohres und der Zuleitungen die z-Achse eines Zylinderkoordinatensystems (siehe Fig. 4); der Radius des Rohres sei ρ . Das obere Reservoir, in dem die Konzentration c_0 betragen soll, befindet sich an der Stelle z_0 , die feste Tropfenoberfläche T bei z_1 . Für $\alpha < z < \beta$ sei die Rohrwand als Membran der Dicke δ ausgebildet. Das Geschwindigkeitsfeld w der Strömung sei zeitlich stationär, und der Geschwindigkeitsvektor sei nur Funktion des Abstandes von der Rohrachse:

$$w = w(r), \quad \text{z. B. } w = w_0 \left(1 - \frac{r^2}{\rho^2}\right). \quad (3)$$

Mit $c(r, z)$ oder kurz $c(\xi)$ bezeichnen wir die Konzentration von A im Innenraum J ($0 \leq r < \rho, z_0 < z < z_1$), nachdem sich der stationäre Zustand ein-

gestellt hat, mit c_a die (örtlich und zeitlich konstante) Konzentration im Aussenraum. D_F sei die Diffusionskonstante von A in der Flüssigkeit, D_M diejenige in der Membran.

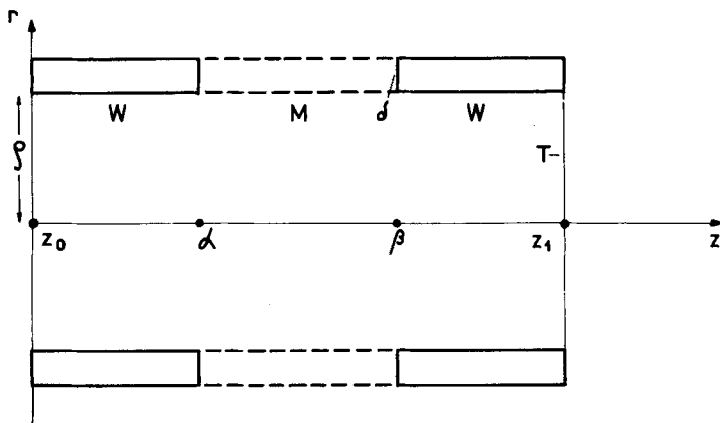


Fig. 4
Diffusionsanordnung mit Koordinatensystem

Eine Gleichung, die die uns interessierenden Erscheinungen im Innenraum beschreibt, erhalten wir, indem wir dort für alle Punkte zunächst sämtliche Materialströme angeben und dann berücksichtigen, dass im stationären Zustand die Divergenz der Summe der Ströme verschwinden muss. In Formeln erhalten wir

$$\operatorname{div} [-D_F \operatorname{grad} c(\xi) + c(\xi) w(r)] = 0, \\ D_F \Delta c - w(r) \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (\xi \in J). \quad (4)$$

Der Innenraum J wird begrenzt durch Reservoirboden, Tropfenoberfläche T, Rohrwand W und innere Membranoberfläche M. Entsprechend erhalten wir die vier Randbedingungen

$$c(r, z_0) = c_0 \quad (0 \leq r < \varrho), \quad (5)$$

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (\xi \in T), \quad (6)$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad (\xi \in W), \quad (7)$$

$$D_F \frac{\partial c}{\partial r} = -\frac{D_M}{\delta} \left[\frac{c(\varrho, z)}{l_1} - l_2 c_a \right] \quad (\xi \in M)^3), \quad (8)$$

wobei wir die Konzentrationen $c_{M,l}$ und $c_{M,r}$ in der Membran unter Benützung des Verteilungsgesetzes (2) bereits durch diejenigen in der angrenzenden Flüssigkeit bzw. im Gas ersetzt haben.

Gesucht ist zunächst $c(r, z)$ und dann vor allem der Durchtritt q der Substanz A durch die ganze Membran, der analog zu (1) gegeben ist durch

$$q = 2 \pi \varrho \frac{D_M}{\delta} \int_{\alpha}^{\beta} [c_{M,l}(z) - c_{M,r}(z)] dz = 2 \pi \varrho \frac{D_M}{\delta} \int_{\alpha}^{\beta} \left[\frac{c(\varrho, z)}{l_1} - l_2 c_a \right] dz. \quad (9)$$

³⁾ Wir vernachlässigen dabei Diffusion in z-Richtung in der Membran.

Die unser Diffusionsproblem beschreibende Gleichung (4) ist vom elliptischen Typus; sie hat gemischte Randbedingungen (5)–(8). In der Theorie der linearen partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung wird gezeigt, dass genau eine Lösung existiert⁴⁾. Wir wollen es jedoch hier nicht unternehmen, diese Lösung zu berechnen. Vielmehr werden wir die Gleichungen (4)–(8) so umformen, dass sich eine einfache Gesetzmässigkeit für die Konzentrationsabhängigkeit des Durchtritts ergibt.

4. Die Konzentrationsabhängigkeit des Durchtritts. Wir machen die Substitution

$$c(\xi) = 1c_a + (c_0 - 1c_a) u(\xi), \tag{10}$$

wobei $1 = 1_1 1_2$ sein soll⁵⁾. Damit werden die Gleichungen (4)–(8) beziehungsweise zu

$$D_F \Delta u - w(r) \frac{\partial u}{\partial z} = 0 \quad (\xi \in J), \tag{11}$$

$$u(r, z_0) = 1 \quad (0 \leq r < \varrho), \tag{12}$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = 0 \quad (\xi \in T), \tag{13}$$

$$\frac{\partial u}{\partial r} = 0 \quad (\xi \in W), \tag{14}$$

$$D_F \frac{\partial u}{\partial r} = - \frac{D_M}{\delta 1_1} u(\xi) \quad (\xi \in M). \tag{15}$$

Durch diese Transformation haben wir erreicht, dass c_0 und c_a im System (11)–(15) und daher auch in der zugehörigen Lösung $u(\xi)$ nicht mehr auftreten. Dies bedeutet aber: Die Struktur der Konzentrationsverteilung ist von den «angelegten» Konzentrationen c_0 und c_a unabhängig und einzig eine Funktion der geometrischen Anordnung und der Materialkonstanten. Diese Feststellung gestattet uns nun, die gewünschten Aussagen über die Konzentrationsabhängigkeit des Durchtritts zu machen.

Zunächst folgt aus (9) mit Hilfe von (10)

$$q = 2 \pi \varrho \frac{D_M}{\delta 1_1} (c_0 - 1c_a) \int_{\alpha}^{\beta} u(\varrho, z) dz. \tag{16}$$

Setzen wir

$$U = \frac{2 \pi \varrho D_M}{\delta 1_1} \int_{\alpha}^{\beta} u(\varrho, z) dz, \tag{17}$$

so wird schliesslich

$$q = (c_0 - 1c_a) U. \tag{18}$$

Im Hinblick auf die Auswertung von Experimenten soll diese Formel für den Durchtritt nun so umgeformt werden, dass darin die experimentell leicht

⁴⁾ Für einen Existenzbeweis, der zugleich eine Handhabe zur Gewinnung der Lösung liefert, siehe z. B. D. M. MORSE & H. FESHBACH, *Methods of Theoretical Physics*, McGraw-Hill, New York 1953, Vol. I, pp. 696 ff.

⁵⁾ In der in ²⁾ zitierten Arbeit mit L bezeichnet. L bzw. l ist der Verteilungskoeffizient von A zwischen Flüssigkeit und Gas und nimmt infolgedessen weder auf die Membran noch auf die Diffusionsanordnung überhaupt Bezug.

bestimmbare Konzentration der abtropfenden Lösung auftritt. Wir bilden dazu auf beiden Seiten von (10) das mit $w(r)$ bewichtete Mittel⁶⁾ über den Rohrquerschnitt:

$$\bar{c}(z) = 1c_a + (c_0 - 1c_a) \bar{u}(z); \quad (19)$$

hierauf schreiben wir (19) für $z = z_0$ und $z = z_1$ an und bilden das arithmetische Mittel. Den erhaltenen Ausdruck lösen wir nach $c_0 - 1c_a$ auf und setzen in (18) ein. Es folgt

$$q = \frac{\frac{\bar{c}(z_0) + \bar{c}(z_1)}{2} - 1c_a}{\frac{\bar{u}(z_0) + \bar{u}(z_1)}{2}} \cdot U. \quad (20)$$

Nun ist $\bar{c}(z_0)$, die mittlere Konzentration am oberen Ende des «Kühlers», nach Voraussetzung gleich der Konzentration im Reservoir; d. h. es gilt

$$\bar{c}(z_0) = c_0. \quad (21)$$

Ferner ist $\bar{c}(z_1)$, die mittlere Konzentration der Lösung am untern Ende des «Kühlers», wegen der von uns gewählten Art der Mittelung gleich der Konzentration der abtropfenden Lösung, die wir mit c_1 bezeichnen wollen; d. h.

$$\bar{c}(z_1) = c_1. \quad (22)$$

Unter Benützung von (21) und (22) wird so schliesslich aus (20)

$$q = \left(\frac{c_0 + c_1}{2} - 1c_a \right) \frac{2U}{\bar{u}(z_0) + \bar{u}(z_1)}, \quad (23)$$

5. Formulierung des Äquivalenzsatzes für durchströmte Diffusionsanordnungen. Wir können (23) auch abkürzend schreiben

$$q = G \cdot P, \quad (24)$$

wo

$$P = \frac{2U}{\bar{u}(z_0) + \bar{u}(z_1)} \quad (25)$$

ein Ausdruck ist, der keine Konzentration enthält, sondern nur von der Geometrie der Anordnung und den Materialkonstanten abhängt.

$$G = \frac{c_0 + c_1}{2} - 1c_a \quad (26)$$

können wir als «Konzentrationsfaktor» bezeichnen; der Ausdruck enthält nichts, was sich auf die Anordnung bezieht (wegen 1 siehe⁵⁾). Formel (24) ist nun für die experimentelle Anwendung besonders geeignet; denn in ihr tritt nicht mehr wie in (9) die in verwickelter Weise von c_0 und c_a abhängende und experimentell schwierig zu ermittelnde Konzentrationsverteilung auf. Durch die Transformation (10) haben wir erreicht, dass q eine explizite Funktion von c_0 , c_1 und c_a , d. h. vorgegebenen oder leicht messbaren Konzentrationen wird: c_0 ist die Konzentration im Reservoir, c_1 die der abtropfenden Lösung und c_a die Konzentration im Aussenraum. Andererseits sind diese drei Konzentrationen

⁶⁾ $\bar{f}(z)$ ist definiert als $\int_0^e 2\pi r w(r) f(r, z) dr / \int_0^e 2\pi r w(r) dr$.

die einzigen, die wir ohne weiteres bestimmen können. Formel (23) nützt also alle unsere Kenntnisse aus und ist insofern für uns wertvoller als (18).

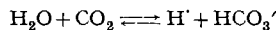
Die Formeln (18) und (24) besitzen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit Formel (1), die – zusammen mit (2) – den Durchtritt für die allereinfachste Diffusionsanordnung angibt. In allen drei Formeln erscheint die Grösse des Durchtritts als Produkt aus einem nicht von den Konzentrationen abhängenden Faktor $D_M F / \delta$ bzw. U bzw. P , den wir als für die Anordnung spezifische Durchlässigkeit⁷⁾ bezeichnen können, und einem «Konzentrationsfaktor»

$$\frac{c_1}{l_1} - l_2 c_r, \quad c_0 - l c_a, \quad \frac{c_0 + c_1}{2} - l c_a.$$

Jedesmal ist der Konzentrationsfaktor sehr einfach und ganz ähnlich gebaut. Auf Grund der Ähnlichkeit der Formeln (1), (18) und (24) können wir nun den folgenden «Äquivalenzsatz» formulieren:

Zu jeder durchströmten Anordnung gemäss Fig. 2 und Fig. 3 mit ortsabhängigen Konzentrationen gibt es eine Anordnung gemäss Fig. 1 mit ortsunabhängigen Konzentrationen, die – bei geeignet gewählter Durchlässigkeit – in Bezug auf die Grösse des Substanzdurchtritts durch die Membran das gleiche leistet. Dabei ist zu bemerken, dass zur Herleitung dieses Satzes keine Näherungen gebraucht wurden; er gilt also streng für alle Vorgänge, die gemäss den Gleichungen (4)–(8) ablaufen. Der Satz beruht im wesentlichen darauf, dass in unser Diffusionsproblem nur zwei unabhängig vorzugebende Konzentrationen (c_0 und c_a) eingehen. Deshalb ist es möglich, die Transformation (10) anzugeben, aus der dann der Äquivalenzsatz folgt.

6. Erweiterung der Ansätze und Ergebnisse. Im Hinblick auf die Versuche an der Lunge, insbesondere wegen Komplikationen, die bei Kohlensäure als diffundierender Substanz auftreten, haben wir die Ansätze und Ergebnisse der Abschnitte 1–5 noch zu erweitern. Während in der Gasphase nur CO_2 -Molekeln vorhanden sind, liegen in der wässrigen Lösung von Kohlensäure die Molekel- bzw. Ionen-Arten CO_2 , HCO_3' , H_2CO_3 und CO_3'' (evtl. noch weitere) vor, die mit verschiedenen Geschwindigkeiten ineinander übergehen. Permeationsfähig ist aber nur die Form CO_2 , während die übrigen Formen nicht in den äusseren Raum (Gasraum) übertreten können (siehe auch⁸⁾). Wir dürfen also nicht mehr im bisherigen Sinn von der «diffundierenden Substanz A» sprechen; vielmehr müssen wir im Prinzip für jede einzelne Form der Kohlensäure ein System (4)–(8) anschreiben und dabei die «chemischen Ströme» mit in Rechnung setzen. Unter unseren Versuchsbedingungen genügt es jedoch, die zwei Formen CO_2 und HCO_3' , die gemäss



reagieren, zu berücksichtigen⁹⁾.

⁷⁾ U und P hängen allerdings noch von der Durchströmungsgeschwindigkeit w ab.

⁸⁾ L. DETTLI, F. GRÜN & K. BUCHER, *Helv. physiol. pharmacol. Acta* **13**, 32 (1955).

⁹⁾ C. FAURHOLT, *J. Chim. phys.* **21**, 400 (1924); F. J. W. ROUGHTON, *Harvey Lectures* 1943, p. 105; J. MEIER & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **40**, 907 (1957).

Wir bezeichnen im folgenden mit $c(r, z) = c(\xi)$ die Konzentration von CO_2 und mit $c'(r, z) = c'(\xi)$ die Konzentration von HCO_3' im Innenraum. Wir erhalten dann statt (4):

$$\left\{ \begin{array}{l} D_F \Delta c - w(r) \frac{\partial c}{\partial z} - kc + k'c' = 0 \\ D'_F \Delta c' - w(r) \frac{\partial c'}{\partial z} + kc - k'c' = 0 \end{array} \right\} (\xi \in J), \quad (27)$$

wo D'_F die Diffusionskonstante von HCO_3' in der Flüssigkeit, k und k' die Umsetzungsgeschwindigkeiten von CO_2 und HCO_3' bezeichnen¹⁰). Die Randbedingung (5) wird nun

$$c(r, z_0) = c_0, \quad c'(r, z_0) = c'_0 \quad (0 \leq r < \varrho). \quad (28)$$

Da im Reservoir das Gleichgewicht der Komponenten ungestört ist, gilt dabei

$$kc_0 - k'c'_0 = 0. \quad (29)$$

Dementsprechend können wir auch schreiben

$$\left\{ \begin{array}{l} c_0 = \frac{k'}{k+k'} C_0 = \varphi C_0, \\ c'_0 = \frac{k}{k+k'} C_0 = (1-\varphi) C_0, \end{array} \right. \quad (30)$$

wobei C_0 die totale Carbonatkonzentration im Reservoir ist und φ den bereits in einer früheren Arbeit eingeführten «permeationsfähigen Anteil» des Carbonats bezeichnet. Für (6)–(8) erhalten wir

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial c'}{\partial z} = 0 \quad (\xi \in T), \quad (31)$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial c'}{\partial r} = 0 \quad (\xi \in W), \quad (32)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D_F \frac{\partial c}{\partial r} = -\frac{D_M}{\delta} \left[\frac{c(\varrho, z)}{l_1} - l_2 c_a \right] \\ \frac{\partial c'}{\partial r} = 0 \end{array} \right\} (\xi \in M). \quad (33)$$

Durch (27) und (30)–(33) ist nun ein neues Diffusionsproblem eindeutig beschrieben. Wir nehmen an, dass es wie das Problem (4)–(8) genau eine Lösung besitzt, und führen eine zu (10) analoge Transformation durch; wir setzen

$$\left\{ \begin{array}{l} c(\xi) = lc_a + (c_0 - lc_a) v(\xi), \\ c'(\xi) = \frac{k}{k'} [lc_a + (c_0 - lc_a) v'(\xi)]. \end{array} \right. \quad (34)$$

Damit wird (27) zu

$$\left\{ \begin{array}{l} D_F \Delta v - w(r) \frac{\partial v}{\partial z} - k(v - v') = 0 \\ D'_F \Delta v' - w(r) \frac{\partial v'}{\partial z} + k'(v - v') = 0 \end{array} \right\} (\xi \in J). \quad (35)$$

¹⁰) k und k' hängen dabei von den Konzentrationen von H^+ und H_2O ab.

Für (28) erhalten wir

$$v(r, z_0) = 1, \quad v'(r, z_0) = 1 \quad (0 \leq r < \varrho), \quad (36)$$

wobei wir noch (29) verwendet haben. Aus (31) und (32) wird

$$\frac{\partial v}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial v'}{\partial z} = 0 \quad (\xi \in T), \quad (37)$$

$$\frac{\partial v}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial v'}{\partial r} = 0 \quad (\xi \in W). \quad (38)$$

Endlich folgt für die Randbedingung an der Membranoberfläche

$$\left\{ \begin{array}{l} D_F \frac{\partial v}{\partial r} = - \frac{D_M}{\delta l_1} v \\ \frac{\partial v'}{\partial r} = 0 \end{array} \right\} \quad (\xi \in M). \quad (39)$$

Durch die Transformation (34) haben wir wiederum erreicht, dass c_0 und c_a im System (35)–(39) nicht mehr auftreten; es gelten daher auch hier die Folgerungen des Abschnitts 4. Zunächst folgt aus (9) und der ersten der Gleichungen (34) für den Durchtritt

$$q = 2 \pi \varrho \frac{D_M}{\delta l_1} (c_0 - lc_a) \int_{\alpha}^{\beta} v(\varrho, z) dz \quad (40)$$

Setzen wir analog zu oben

$$V = 2 \pi \varrho \frac{D_M}{\delta l_1} \int_{\alpha}^{\beta} v(\varrho, z) dz \quad (41)$$

und berücksichtigen wir die erste der Gleichungen (30), so ergibt sich die (18) entsprechende Formel

$$q = (\varphi C_0 - lc_a) V. \quad (42)$$

Es gilt somit auch im Fall zweier miteinander reagierender Substanzen ein Äquivalenzsatz. Der Satz gilt jedoch im allgemeinen nicht, wenn wir in (42) auch die Konzentration der abströmenden Lösung einführen. An sich könnten wir – analog wie in Abschnitt 4 die Gleichung (18) – (42) erweitern zu

$$q = \left(\frac{\bar{c}(z_0) + \bar{c}(z_1)}{2} - lc_a \right) \frac{2 V}{\bar{v}(z_0) + \bar{v}(z_1)}, \quad (43)$$

wo $\bar{c}(z_0)$ und $\bar{c}(z_1)$ die mittleren Konzentrationen der Lösung an Permeationsfähigem bei z_0 und bei z_1 sind. Diese Konzentrationen sind verschieden von den totalen Konzentrationen C_0 und C_1 , die wir im Reservoir und in der abtropfenden Lösung experimentell bestimmen. An der Stelle z_0 gilt

$$\bar{c}(z_0) = \varphi C_0. \quad (44)$$

An der Stelle z_1 gilt jedoch die analoge Beziehung im allgemeinen nicht. Da nur CO_2 , nicht aber HCO_3' durch die Membran in den Aussenraum diffundiert, ist die Lage des chemischen Gleichgewichts zwischen diesen beiden Formen der Kohlensäure verschoben; vor allem ist dies in der Nähe der Membran der Fall, in schwächerem Mass jedoch auch an der Stelle z_1 . Die Grösse der Verschiebung hängt von den Daten der Anordnung, der Durchströmungs-

geschwindigkeit und dazu noch von den angelegten Konzentrationen ab. Näherungsweise können wir aber setzen

$$\bar{c}(z_1) \simeq \varphi C_1. \quad (45)$$

Diese Beziehung ist um so besser erfüllt, je grösser – für feste angelegte Konzentrationen – k und k' und die Länge des Ablaufrohres sind und je kleiner die Durchströmungsgeschwindigkeit ist. Aus (44) und (45) folgt dann durch Einsetzen in (43)

$$q \simeq H \cdot T^{11}), \quad (46)$$

wobei wir abkürzend

$$H = \varphi \frac{C_0 + C_1}{2} - lc_a \quad (47)$$

und

$$T = \frac{2V}{\bar{v}(z_0) + \bar{v}(z_1)} \quad (48)$$

gesetzt haben.

Falls die oben formulierten Bedingungen erfüllt sind, so dass (45) gilt – und nur dann –, so gilt der Äquivalenzsatz ebenfalls in der erweiterten Form, unbeschadet dessen, dass in der Nähe der Membran das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Formen der Kohlensäure durchaus verschoben ist.

Wir haben an anderer Stelle über Versuche an isolierten Lungen berichtet, die wir unter Benützung der Formel (46) auswerteten¹²⁾. Entsprechende Versuche an Lungenmodellen sind in Arbeit. Sie sollen abklären, ob die hier entwickelten Beziehungen zur Beschreibung der Experimente genügen oder ob noch andere, hier nicht betrachtete Mechanismen für den Substanztransport in den durchströmten Anordnungen bestehen.

Zusammenfassung

Das Verhalten einer kühlerartigen, durchströmten Diffusionsanordnung mit ortsabhängigen Konzentrationen wird untersucht und dabei zunächst gezeigt, dass, falls nur eine einzige diffundierende Substanz vorhanden ist, ein Äquivalenzsatz gilt: Die beim «Kühler» auftretenden Erscheinungen entsprechen denen einer angebbaren einfachen Diffusionsanordnung, bestehend aus zwei durch eine Membran getrennten Räumen, in denen die Konzentrationen ortsunabhängig sind. Anschliessend wird diskutiert, unter welchen Voraussetzungen der Satz gilt, falls mehrere diffundierende Substanzen vorliegen, die sich gegenseitig ineinander umwandeln.

Physikalisch-Chemische Anstalt der Universität Basel

¹¹⁾ Diese Beziehung ist mit der früher ²⁾, p. 148) ohne Beweis angegebenen Formel (3) gleichwertig. Die dort benützten Grössen R und K sind gleich $T \cdot l$ bzw. H/l .

¹²⁾ K. BUCHER, L. DETTLI & F. GRÜN, *Experientia* **10**, 230 (1954), sowie weitere Arbeiten.