

*Reduktion des Anhydro-tetrahydroaglykons XVI mit Natriumborhydrid.* 54 mg der kristallinen Substanz in 3 ml Methanol wurden mit 28 mg Natriumborhydrid versetzt. Die Lösung wurde langsam auf 55° erwärmt und 45 Min. bei dieser Temperatur stehengelassen. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 10 ml 1N Salzsäure und extrahierte 3mal mit je 10 ml Äthylacetat. Die mit 1N Natronlauge und Wasser gewaschenen Auszüge hinterliessen beim Eindampfen ein farbloses Harz, das nach 2maliger Destillation bei 95° im Hochvakuum kristallin erstarrte (42 mg). Durch Resublimation im Hochvakuum wurde die Verbindung XVII in farblosen Kristallen vom Smp. 91–92° erhalten. IR.-Absorptionsspektrum (in Nujol):  $\nu_{max}$  3545(m), 1724(s)  $cm^{-1}$ .

$C_{20}H_{38}O_4$  Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 70,17 H 10,25%

*Bestimmung des abgespaltenen Kohlendioxids bei der sauren Hydrolyse.* In einem Rundkölbchen mit Rückflusskühler wurde unter Durchleitung von kohlendioxid-freiem Stickstoff ein Gemisch von Schwefelsäure-Eisessig-Wasser-(1:5:4) 2 Std. erhitzt. Darauf wurde die eingewogene Substanz (30–80 mg) zugegeben und weitere 2–3 Std. erhitzt. Während der zweiten Erhitzungsperiode wurden an den Rückflusskühler zwei spezielle mit Hähnen abschliessbare Kühlfallen angeschlossen, von welchen die erste mit Trockeneis-Aceton und die zweite mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Die Menge des in der zweiten Kühlfalle aufgefangenen Kohlendioxids wurde durch die Messung des Partialdruckes bestimmt<sup>28)</sup>. Gef. Narbomycin 1,06, Dihydronarbomycin 1,12 und Anhydro-dihydroaglykon E 0,86 Mol. Kohlendioxid.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

#### SUMMARY

By degradation experiments and analysis of the chemical properties and spectra of the degradation products, the constitution III has been established for the antibiotic *narbomycin*<sup>2)</sup>.

Organisch-Chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

<sup>28)</sup> Als Kühlfallen und Apparatur zur Messung des Partialdruckes dienen Teile der Apparatur zur Bestimmung von <sup>14</sup>C nach R. C. ANDERSON, Y. DELABARRE & A. A. BOTHNER-BY, *Analyt. Chemistry* 24, 1298 (1952).

### 3. Direkte Umwandlung der Verdünnungsenergie von Lösungen in elektrische Energie durch ultra-feinporige Membranen

von Werner Kuhn und Peter Läger

(14. X. 61)

#### 1. Qualitatives, sowie ungefähre Grösse der an intra-nicht-permutierenden Membranen zu erwartenden Effekte

Wenn zwei Lösungen verschiedener Zusammensetzung über eine Membran miteinander in Berührung gebracht werden, so sind, wie kürzlich gezeigt wurde<sup>1)</sup>, besondere Effekte zu erwarten, wenn der Durchmesser der in der Membran vorhandenen Poren extrem klein, d. h. von ungefähr der gleichen Grösse wie der Durchmesser der in den Lösungen vorhandenen Molekeln wird. Die besonderen Effekte beruhen darauf, dass eine solche Membran, wie wir uns ausdrückten, *intra-nicht-permutierend* durchlässig wird, d. h. in solcher Weise durchlässig, dass Molekeln

<sup>1)</sup> W. KUHN & A. RAMEL, *Helv.* 42, 293 (1959); W. KUHN, H. J. KUHN, D. H. WALTERS, H. MAJER & H. EGLIN, *Experientia* 15, 275 (1959).

eines Stoffes A sowie Molekeln eines Stoffes B zwar in die Poren der Membran eintreten und sich in der Achsenrichtung der Poren frei von einem Ende der Pore zum anderen bewegen können, in solcher Weise jedoch, dass sie innerhalb der Poren nicht miteinander Platz wechseln können<sup>2)</sup>. In solchen Fällen ist vorauszusehen, dass ein Materietransport durch die Poren in der Weise stattfindet, dass sich der Porenhalt *als Ganzes* nach der einen oder anderen Seite verschiebt, und dass in dieser Weise ein etwa hinsichtlich des Stoffes A von links nach rechts vorhandener Konzentrationsabfall dazu verwendet werden kann, um einen Stoff B, für welchen ein umgekehrtes Konzentrationsgefälle vorliegt, gegen das Konzentrationsgefälle zu transportieren [sogenannter aktiver Transport].

Auf Grund dieser Überlegungen und im Anschluss an frühere (vorläufige) Beobachtungen wurden mit ultra-feinporigen Membranen weitere Versuche angestellt, in solcher Weise, dass ein gleichzeitiger (und gekoppelter) Transport mehrerer Stoffe durch Kapillaren von molekularen Dimensionen erzeugt wurde. Eine solche Anordnung, an welcher ein an das Vorhandensein *sehr* feiner Poren gebundener Effekt beobachtet wurde, ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Diese Anordnung enthält als wesentliche Bestandteile eine Porenmembran M, bei welcher die Porenwand durch an der Wand festsitzende, beispielsweise negative Ionen elektrisch aufgeladen ist, während Ionen entgegengesetzten Vorzeichens, im gewählten Beispiel positive Ionen, in den Membranporen für die Elektroneutralität des von Membran und Porengelbildeten Geamstsystems sorgen.

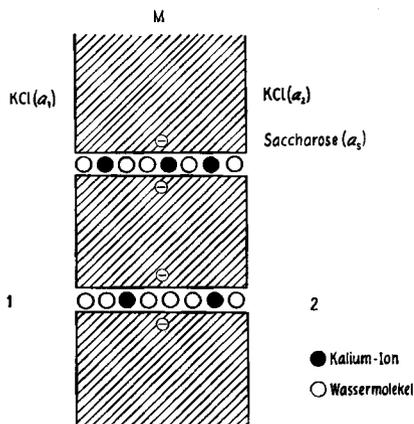


Fig. 1.

*Anordnung zur Beobachtung von Ultrafeinporeneffekten*

Die Membran soll links an eine wässrige KCl-Lösung mit der KCl-Aktivität  $a_1$ , rechts an eine Lösung angrenzen, welche neben KCl (der Aktivität  $a_2 = a_1$ ) einen Nicht-Elektrolyten, beispielsweise Saccharose, in der Aktivität  $a_3$  enthält. Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wird die Saccharoseaktivität beispielsweise der einer 0,5M Lösung entsprechen.

<sup>2)</sup> S. auch A. L. HODGKIN & R. D. KEYNES, J. Physiol. 728, 61 (1955).

Falls die von den Fest-Ionen an der Porenwand erzeugte Ladungsdichte [bzw. das  $\zeta$ -Potential, welches sich an einer ebenen Wand ausbilden würde] genügend gross ist, so würden in den Membranporen ausschliesslich Ionen vom entgegengesetzten Vorzeichen («Gegenionen») zu treffen sein, indem Ionen, deren Ladungsvorzeichen mit dem der Membranladung übereinstimmt («Coionen») in der Pore fast völlig fehlen.

Für das Folgende wollen wir weiter annehmen, dass die in der Membran vorhandenen Poren so eng seien, dass die Membran 1. für die grösseren Molekeln des der Lösung (2) zugesetzten Nicht-Elektrolyten (Saccharose) undurchlässig und 2. für die durchtrittsfähigen Ionen und für die Wassermolekeln intra-nicht-permutierend durchlässig sei, was in diesem Falle bedeutet, dass *in* der Pore ein Platzwechsel zwischen Gegenionen und Wassermolekeln unmöglich (oder kaum möglich) ist.

Da nun in der Anordnung Fig. 1  $a_1 = a_2$  und  $a_s > 0$ , z. B.  $a_s = 0,5$  Mol/l gemacht wurde, so ist das zwangsläufige Auftreten nachfolgender Vorgänge verständlich: die Aktivität des Wassers in Lösung (2) [rechts der Membran in Fig. 1] ist (wegen  $a_s > 0$ ) kleiner als die Aktivität des Wassers in Lösung (1). Es besteht daher eine (osmotische) Tendenz für einen Wassertransport von links nach rechts. Wegen der Intra-nicht-Permutierbarkeit von Wasser und Gegenionen in der Pore ist aber mit dem Wassertransport ein Transport von Gegenionen gekoppelt und damit ein Elektrizitätstransport, welcher eine elektrische Aufladung der Lösung (2) gegenüber der Lösung (1) zur Folge hat in dem Sinne, dass das Vorzeichen der Aufladung von Lösung (2) mit dem der Ladung der Gegenionen übereinstimmt.

Falls bei dem gemeinsamen Transport auf 1 Val Gegenionen  $\nu$  Mol Wasser aus der Lösung 1 nach der Lösung 2 befördert werden, so ist die für den *Wassertransport* benötigte mechanische Energie gleich

$$A_w = -\nu \cdot \varphi_L RT \cdot a_s, \quad (1)$$

indem  $\nu \cdot \varphi_L$  das bei dem Transport beförderte Wasservolumen und  $RT \cdot a_s$  der osmotische Druck der Lösung (2) gegenüber der Lösung (1) ist. Falls  $E$  das Potential (in Volt) der Lösung (2) gegen die Lösung (1) und  $\epsilon$  die Ladung des Gegenions ist, sowie  $N_L$  die LOSCHMIDT'sche Zahl pro Mol, so ist entsprechend die für den Transport eines Vals der Gegenionen aus (1) nach (2) benötigte elektrische Energie  $A_g$  gleich

$$A_g = N_L \epsilon \cdot E. \quad (2)$$

Die für den Transport von Wasser und Gegenionen zusammen aufgewendete mechanische Energie  $A$  ist die Summe von (1) und (2), also

$$A = N_L \epsilon \cdot E - \nu \varphi_L \cdot RT a_s. \quad (3)$$

Solange  $A < 0$  ist, steht für die Überwindung der Reibungswiderstände beim Transport von Wasser und Gegenionen eine mechanische Energie zur Verfügung. Der Transport verschwindet für  $A = 0$ , so dass wir für das Potential  $E$ , das in der Anordnung Fig. 1 entstehen wird, erhalten:

$$E = \frac{\nu \varphi_L \cdot RT a_s}{N_L \epsilon}. \quad (4)$$

Wenn noch  $\varphi_g$  das von einem Val Gegenionen in der Lösung beanspruchte Volumen ist, so ist offenbar, da auf 1 Val Gegenionen  $\nu$  Mol Lösungsmittel kommen,

die Konzentration  $c_g$  des Gegenions in der die Kapillare erfüllenden Flüssigkeit gleich

$$c_g = \frac{1}{\varphi_g + \nu \varphi_L}, \quad (5)$$

oder näherungsweise für  $\nu \varphi_L \gg \varphi_g$ :

$$c_g \approx \frac{1}{\nu \varphi_L}, \quad (5a)$$

so dass wir anstelle von (4) auch schreiben können

$$E = \frac{RT}{N_L \epsilon} \frac{a_s}{c_g} \frac{\nu \varphi_L}{\varphi_g + \nu \varphi_L}, \quad (6)$$

oder näherungsweise für

$$\nu \varphi_L \gg \varphi_g \quad (6a)$$

$$E = \frac{RT}{N_L \epsilon} \frac{a_s}{c_g}. \quad (6b)$$

Wenn die elektrische Ladung in Coulomb und das Potential  $E$  in Volt gemessen wird, so ist  $N_L \epsilon = 96500$  und  $RT$  für  $T = 293^\circ \text{K}$  gleich  $8,31 \cdot 293 = 2,43 \cdot 10^3$  Joule, so dass wir auf Grund von (6b) erhalten

$$E = \frac{2,43 \cdot 10^3}{96500} \frac{a_s}{c_g} = 25,2 \frac{a_s}{c_g} 10^{-3} \text{ Volt}. \quad (7)$$

In dieser Gleichung ist, woran erinnert sei,  $a_s$  die Aktivität des in der Lösung (2) enthaltenen Nicht-Elektrolyten (in unserem Falle Saccharose,  $a_s = 0,5 \text{ Mol l}^{-1}$ ) und  $c_g$  die Konzentration der Gegenionen in der Kapillare. Diese Grösse ist *nicht* gleich der in den Lösungen (1) und (2) vorgegebenen Konzentration  $c_1$  bzw.  $c_2$  an  $\text{K}^+$ -Ionen oder  $\text{Cl}^-$ -Ionen, sondern *grösser* als diese; es ist sogar möglich, eine gewisse Abschätzung für  $c_g$  anzugeben: in der *sehr* engen Pore herrscht ein Potential, welches *ungefähr* dieselbe Grösse haben wird wie das  $\zeta$ -Potential, welches an der Grenzfläche zwischen der Lösung und einer aus der Membrangerüstsubstanz hergestellten ebenen Wand auftreten würde. Nun ist an einem Orte (etwa im Innern der Kapillare), an welchem gegenüber einem weitentfernten, in der Lösung (1) oder (2) liegenden Punkte ein Potential  $\psi$  vorhanden ist, die Konzentration  $c^+$  an positiven Ionen gleich

$$c^+ = c_1 e^{-\epsilon_0 \psi / kT} \quad (8a)$$

und die Konzentration an negativen Ionen gleich

$$c^- = c_1 e^{+\epsilon_0 \psi / kT}, \quad (8b)$$

und somit das Verhältnis der Konzentrationen

$$c^+ / c^- = e^{-2 \epsilon_0 \psi / kT}, \quad (9)$$

wenn  $\epsilon_0$  die Ladung eines Protons bedeutet. Wenn daher, wie wir angenommen haben, in der in der Membranpore befindlichen Flüssigkeit praktisch genommen nur die zu den Fest-Ionen entgegengesetzt geladenen Gegenionen vorkommen sollen, wenn beispielsweise

$$c^+ / c^- = 100 \quad (9a)$$

(Beispiel)

sein soll, so muss zufolge von (9)

$$e^{-2 \epsilon_0 \psi / kT} = 100 = e^{4,6},$$

oder (für  $T = 293^\circ\text{K}$ )

$$\psi = -4,6 \frac{2,43 \cdot 10^3}{2 \cdot 96500} = -2,3 \cdot 2,52 \cdot 10^{-2} = -5,8 \cdot 10^{-2} \text{ Volt} \quad (10)$$

[nach (9) für das Beispiel (9a)]

sein; d. h.: wenn in der in der Pore enthaltenen Flüssigkeit die Gegenionen 100mal häufiger als die Coionen sind, so herrscht in der Pore gegenüber der Lösung (1) oder (2) ein Potential im Betrage von etwa 0,06 Volt; das ist eine Grösse, welche nach dem was wir über die  $\zeta$ -Potentiale wissen, möglich und leicht realisierbar ist. Ausserdem ist dann nach (8a) und (8b) die Konzentration der Gegenionen in der Kapillare 10mal grösser, die der Coionen 10mal kleiner als in der Aussenlösung. Wenn also  $c_1 = 0,1$  Mol/l die Konzentration in der Aussenlösung ist, so wäre in unserem Beispiel [wenn  $c^+/c^-$  im Innern der Kapillare = 100 ist]  $c_g = 1$  Mol/l. Wenn das  $\zeta$ -Potential der die Membran aufbauenden Substanz gleich  $-0,07$  Volt wäre, so wäre entsprechend  $c_g = 0,1 \cdot e^{0,07 \cdot 96500/2,43 \cdot 10^3} = 0,1 \cdot 32 = 3,2$  Mol/l.

Mit  $a_s = 0,5$  Mol/l erhalten wir dann aus (7) mit  $\psi = -0,058$  Volt:

$$E = 25,2 \cdot (0,5/1) \cdot 10^{-3} = 12,6 \cdot 10^{-3} \text{ Volt}, \quad (11a)$$

(Beispiel)

und mit  $\psi = -0,07$  Volt:

$$E = 25,2 \cdot (0,5/3,2) \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Volt} \quad (11b)$$

(Beispiel)

*Direkte Umwandlung der Verdünnungsenergie einer Nicht-Elektrolyt-Lösung in elektrische Energie.* Die Feststellung, dass der durch den Saccharosegehalt der Lösung (2) veranlasste Wassertransport durch die intra-nicht-permutierende Membran bei gleichem KCl-Gehalt der Lösungen (1) und (2) den Aufbau einer Potentialdifferenz  $E$  und einen bei dieser Potentialdifferenz stattfindenden Transport von Gegenionen zur Folge hat und die der Erreichung dieses  $E$ -Wertes entsprechende Gleichheit der Absolutwerte von Gleichungen (1) und (2) *bedeutet offensichtlich, dass es mit Hilfe der ultra-feinporigen Membran direkt möglich ist, die der Verdünnung der Saccharoselösung entsprechende freie Energie (Gleichung 1) quantitativ in elektrische Energie (Spannung mal Elektrizitätsmenge, Gleichung 2) umzuwandeln.* Die Umwandlung der freien Energie der Verdünnung in elektrische Energie ist im Falle von Ionenlösungen, d. h. bei den elektrischen Konzentrationsketten, wohl bekannt. Was bei der Anordnung Fig. 1 grundsätzlich *neu* ist, liegt darin, dass hier die *mit der Verdünnung einer Nicht-Elektrolyt-Lösung* (z. B. einer Saccharoselösung) *verbundene freie Energie in direkter Weise in elektrische Energie umgesetzt wird.* Es ist uns nicht bekannt, dass eine solche direkte Umsetzung der Verdünnungsenergie von Nicht-Elektrolyt-Lösungen in elektrische Energie bisher verwirklicht worden wäre.

*Direkte Verwendung der Verdünnungsenergie einer Nicht-Elektrolyt-Lösung zur Erzeugung von aktivem Ionentransport.* Eine andere Aussage, welche sich aus der durch den Zusatz eines Nicht-Elektrolyten zu Lösung (2) in Fig. 1 bewirkten Potentialverschiebung  $E$  (Gleichung (7)) ergibt, betrifft die Möglichkeit, mit einer kleinen Abänderung an der Anordnung in Fig. 1 *die Verdünnung der Rohrzuckerlösung für einen aktiven Ionentransport* durch die ultra-feinporige Membran auszunützen. Wenn wir in Fig. 1 zunächst  $a_s = 0$  und die KCl-Aktivität  $a_2 > a_1$  machen, so ist, wenn

die Porenwand negativ aufgeladen und die Pore nur für  $K^+$ -Ionen durchlässig ist, die Lösung (2) gegen die Lösung (1) negativ aufgeladen, und zwar mit einem Potential

$$(E_2 - E_1)_{a_s=0} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (12)$$

Ein Potential vom selben Betrage, aber mit umgekehrten Vorzeichen tritt auf, wenn die Porenwand positiv aufgeladen und die Poren infolgedessen nur für  $Cl^-$ -Ionen durchlässig sind.

Wenn anschliessend  $a_s > 0$  gemacht wird, so tritt das in (7) angegebene Potential hinzu, und zwar mit positivem Vorzeichen, wenn die Porenwand negativ, und mit negativem Vorzeichen, wenn sie positiv aufgeladen ist. Das Gesamtpotential wird, wenn die Porenwand negativ aufgeladen ist, gleich der Summe von (6) und (12) bzw. von (6b) und (12), und wenn für diese Abschätzung die Aktivitäten gleich den Konzentrationen gesetzt werden:

$$(E_2 - E_1)_{a_s \neq 0} = - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} + \frac{RT}{F} \frac{a_s}{a_g} \quad (13a)$$

und, wenn die Porenwand positiv aufgeladen ist:

$$(E_2 - E_1)_{a_s \neq 0} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} - \frac{RT}{F} \frac{a_s}{a_g}. \quad (13b)$$

Das Gesamtpotential an der Membran verschwindet, gleichgültig ob die Membran positiv oder negativ aufgeladen ist (vorausgesetzt, dass  $a_g$  in (13a) und (13b) je gleich gross ist), wenn

$$\ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{a_s}{a_g} \quad (14)$$

ist. Das unter der Bedingung (14) eintretende Verschwinden des gesamten an der Membran liegenden Potentials bedeutet, dass ein Stromtransport mit dem Arbeitsaufwand 0 unter Transport von  $K^+$ -Ionen bzw.  $Cl^-$ -Ionen aus der hinsichtlich  $KCl$  verdünnten Lösung (1) nach der hinsichtlich  $KCl$  konzentrierteren Lösung (2) stattfinden kann, wenn  $a_s > 0$  ist; oder auch: *die freie Energie, welche der Verdünnung der Saccharoselösung entspricht, kann durch Anwendung der intra-nicht-permutierenden Membran für einen aktiven Transport von  $K^+$ -Ionen,  $Cl^-$ -Ionen oder von beiden verwendet werden.* Damit von einer *quantitativen* Ausnützung der Verdünnungsenergie der Saccharoselösung für den aktiven Transport gesprochen werden kann, ist es selbstverständlich notwendig, aber auch hinreichend, dass das Potential der in Fig. 1 angedeuteten Anordnung durch die Beziehung (6) bzw. (7) tatsächlich beschrieben wird.

Die nachstehend beschriebenen Versuche werden zeigen, dass es gelingt, das in den Gleichungen (6) und (7) angegebene Potential, in roher Näherung wenigstens, mit ultra-feinporigen Membranen zu erhalten. Die Versuche wurden mit geeigneten Kollodium-Membranen durchgeführt; es ist bekannt, dass derartige Membranen unter gewissen Bedingungen eine sehr feine Porenstruktur besitzen<sup>3)</sup>.

## 2. Versuche unter Benützung von feinporigen Kollodium-Membranen

a) *Membranen.* Die Membranen stellten wir her durch Eintrocknen einer Lösung von Kollodiumwolle (Nitrocellulose der Firma HERCULES, USA; Typ RS 30-40 sec) in Amylacetat. 2 ml der Lösung von 0,3% Gehalt (0,3 g in 100 ml Lösung) wurden auf Glasplatten von  $10 \times 10$  cm

<sup>3)</sup> K. SOLLNER, J. physical Chemistry 49, 171, 265 (1945).

ausgegossen und über Nacht an einem staubfreien Ort eintrocknen gelassen. Die trockene Kolloid-Schicht wird dem Rand entlang eingeritzt und kann dann durch langsames schräges Eintauchen der Glasplatte in Wasser auf die Wasseroberfläche abgestreift werden. Von dort wird sie auf einen Plexiglasträger (siehe Fig. 3) übertragen. Die so hergestellten Membranen zeigen lebhafte Interferenzfarben; ihre Dicke wurde durch Auswägen eines Stückes von bekannter Fläche gemessen, sie beträgt im Mittel ca.  $0,3 \mu$ . Die Porenwand der in dieser Weise hergestellten Membran trägt (wie bekannt ist) von Natur aus eine negative Ladung, indem das Kolloidium eine gewisse Anzahl freier Carboxylgruppen enthält, so dass nach Abspaltung der positiven Ionen eine negative Ladung auf dem Kolloidium zurückbleibt.

Zur Herstellung elektropositiver Membranen<sup>4)</sup> wurden die auf Plexiglasträger aufgezogenen Kolloidium-Membranen 15 h in eine 1-proz. Lösung von Polyvinylpyridin- $C_2H_5Br$  in 96-proz. Äthanol eingelegt, danach kurz mit Äthanol gespült und getrocknet. Kolloidium quillt in Äthanol ziemlich stark auf, so dass für den Polyelektrolyten Gelegenheit zum Eindringen in die Membran gegeben ist. Am Schluss wurden die Membranen 3 h lang in 0,1N KCl-Lösung gelegt, welche nachher bei den Potentialmessungen das Aussenmedium der Membran bildete.

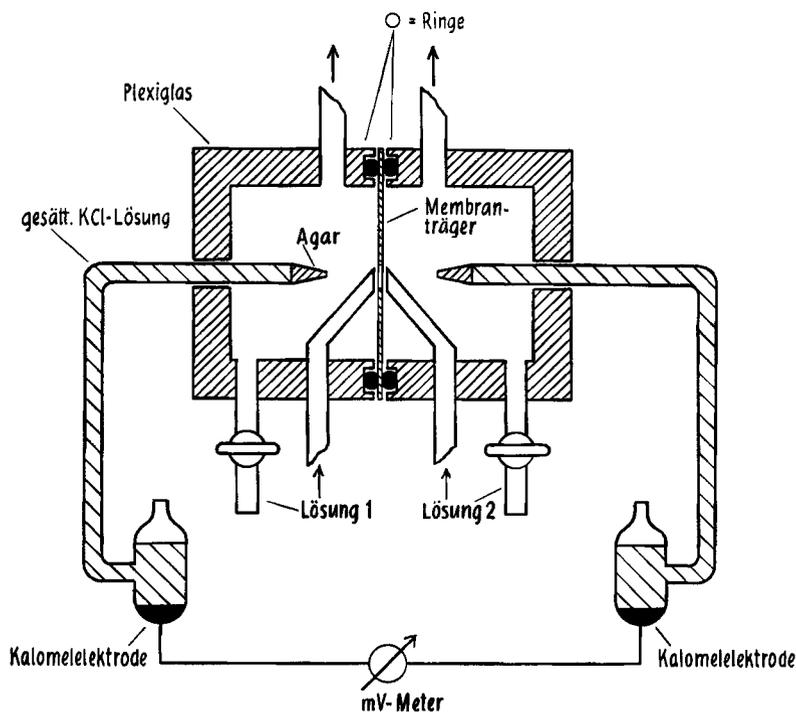


Fig. 2.

## Zelle für Potentialmessungen

b) *Messzelle*. Die Messzelle bestand aus zwei identischen Plexiglaskammern, zwischen denen der Membranträger eingespannt war (siehe Fig. 2 und 3). Während der Messungen konnten die Kammern mit der jeweils verwendeten Lösung durchgespült werden, wobei der Strom der eintretenden Flüssigkeit auf beiden Seiten direkt auf die Membran gerichtet wurde. Die Ableitung der Potentiale geschah durch Kalomel-Elektroden, welche über KCl-Brücken mit den Lösungen verbunden waren. Zur Potentialmessung verwendeten wir ein KNICK-mV-Meter mit einer Ablesgenauigkeit von 0,1 mV. Sämtliche Zuleitungen waren abgeschirmt.

<sup>4)</sup> M. H. GOTTLIEB, R. NEIHOFF & K. SOLLNER, *J. physical Chemistry* 67, 154 (1957).

c) *Messungen.* Die linke Kammer der Messzelle wurde stets von 0,1N KCl-Lösung durchströmt; auf der rechten Seite konnten nacheinander verschiedene Lösungen vorgelegt werden. Zu Beginn der Messungen an einer Membran wurden zunächst beide Seiten mit 0,1N KCl gespült, bis sich das Potential null bis auf höchstens 0,2 mV eingestellt hatte. Alle Potentiale erreichten nach 20 Min. einen auf mindestens 0,2 mV konstanten Wert. Sämtliche verwendeten Substanzen waren vom Reinheitsgrad *puriss.* oder *pro analysi.*

Nachdem auf diese Weise sichergestellt war, dass die Membran keinerlei von der Herstellung herrührende Asymmetrie-Potentiale erzeugt, wurde als nächste vorbereitende Massnahme zwecks Prüfung der Membran auf das Vorhandensein einer vorzugsweisen Kationen- oder Anionen-Durchlässigkeit in die rechte Kammer der Messzelle anstatt einer 0,1N KCl-Lösung eine (keine Saccharose enthaltende) 0,01N KCl-Lösung eingeführt und darauf das sich einstellende sogenannte «charakteristische Konzentrationspotential» festgestellt. Bei genügend grosser Membranladung, d. h. dann, wenn in den Membranporen praktisch nur Gegenionen und fast keine Coionen vorhanden sind, müsste das zu beobachtende Potential den bei 20°C für reine Kationen- (bzw. für reine Anionen-)Durchlässigkeit zu erwartenden Wert von 55,1 mV besitzen. Die bei den einzelnen verwendeten Membranen tatsächlich beobachteten Potentiale sind in Spalte 2 der Tabelle angegeben. Diese Potentiale liegen beträchtlich unterhalb des theoretisch möglichen Maximalwertes. Dies ist bei den sehr dünnen Membranen durchaus zu erwarten; ein Abfall der Ionenselektivität von Kolloidum-Membranen beim Übergang zu geringen Dicken ist tatsächlich bei anderer Gelegenheit bereits festgestellt worden<sup>5)</sup>. Selbstverständlich sind diejenigen Membranen, bei welchen das in Spalte 2 verzeichnete Potential den grössten Absolutwert besitzt, als am besten selektiv zu betrachten; die mit diesen Membranen erzielten weiteren Ergebnisse müssen daher als besonders signifikant angesehen werden.

Nach Abschluss dieser Messung wurde in die rechte Kammer der Messzelle an Stelle der 0,01N KCl-Lösung zunächst wieder 0,1N KCl-Lösung gebracht und das (zu erwartende) Absinken des Potentials auf Null festgestellt. Anschliessend wurde die eigentlich interessierende Lösung, d. h. eine Lösung, welche hinsichtlich KCl 0,1N und *gleichzeitig* hinsichtlich Saccharose 0,5M war, eingeführt, und es wurde das Potential dieser Lösung gegen die links der Membran befindliche 0,1N KCl-Lösung gemessen. Die Ergebnisse sind für einige der benützten Membranen in Spalte 3 der Tabelle angegeben. Die Spalten 4 und 5 enthalten entsprechende Messungen, bei welchen der 0,1N KCl-Lösung rechts der Membran 0,5 Mol Glycerin bzw. 0,5 Mol Harnstoff pro Liter (anstelle von Saccharose) zugesetzt war.

d) *Ergebnis.* Den in der Tabelle angeführten, sowie weiteren, in der Tabelle nicht verzeichneten Versuchen ist insgesamt folgendes zu entnehmen: Während man in dem Falle, dass sich links und rechts der Membran je eine 0,1N KCl-Lösung befindet, erwartungsgemäss das Potential Null beobachtet [in der Tab. *nicht* eingetragen], erhält man, wenn die KCl-Lösung rechts der Membran durch eine 0,5M Lösung von Saccharose in 0,1N KCl ersetzt wird, ein Potential im Betrage von etwa 6 mV. Dabei ist das Potential auf derjenigen Seite, auf der sich der Nicht-Elektrolyt befindet, bei Verwendung einer positiv geladenen (für Cl<sup>-</sup>-Ionen selektiv durchlässigen) Membran negativ, im Falle einer negativ geladenen (für K<sup>+</sup>-Ionen selektiv durchlässigen) Membran positiv. Qualitativ dasselbe Ergebnis (mit etwas kleineren Absolutwerten der gemessenen Potentiale) erhält man, wenn der rechts der Membran eingesetzten 0,1N KCl-Lösung 0,5 Mol/l Glycerin oder Harnstoff anstelle von Saccharose zugesetzt werden. Man erkennt, dass das Vorzeichen und sogar der ungefähre Betrag übereinstimmt mit dem, was nach Abschnitt 1, insbesondere Gleichung

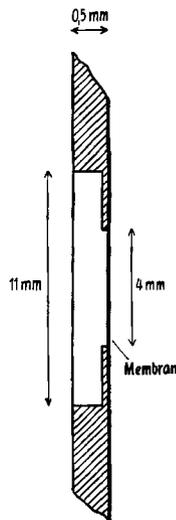


Fig. 3.

Membranträger  
(Plexiglas)

<sup>5)</sup> K. SOLLNER, J. physical Chemistry 49, 171 (1945).

chung (11a) und (11b), erwartet werden kann und muss, wenn die Membran für Kationen bzw. Anionen intra-nicht-permutierend durchlässig ist. *Es ist an der grundsätzlichen Möglichkeit, mit Hilfe solcher Membranen die bei der Verdünnung der Lösung eines Nicht-Elektrolyten anfallende freie Energie direkt in elektrische Energie umzusetzen, und auch an der Möglichkeit, diese selbe Energie für einen aktiven Salz- oder Ionen-Transport auszunützen, nicht zu zweifeln.*

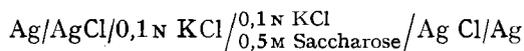
Potentiale an Kolloidium-Membranen

(l. = links, r. = rechts)

	Potentiale in mV (rechte Seite gegen linke Seite)			
	l. 0,1 N KCl r. 0,01 N KCl	l. 0,1N KCl r. 0,1N KCl 0,5M Sacchar.	l. 0,1N KCl r. 0,1N KCl 0,5M Glycerin	l. 0,1N KCl r. 0,1N KCl 0,5M Harnstoff
unbehandelte (elektronegative) Membranen				
Membran Nr. 1	+ 33,8		+ 6,5	+ 3,5
Membran Nr. 2	+ 32,0		+ 6,2	
Membran Nr. 3	+ 13,0	+ 4,1		
Membran Nr. 4	+ 17,2	+ 3,1		
mit quaternisiertem Polyvinylpyridin imprägnierte (elektropositive) Membranen				
Membran Nr. 5	- 28,3	- 6,1		- 1,2
Membran Nr. 6	- 34,5	- 8,0		- 4,2
Membran Nr. 7	- 34,5	- 4,1		
Membran Nr. 8	- 31,0	- 6,8		

### 3. Zusätzliche Bemerkungen

a) *Einfluss des Nicht-Elektrolyten auf die Aktivität der K<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen.* Es ist eine naheliegende Frage, in welchem Sinn und in welchem Ausmasse sich in den vorliegenden Versuchen die Gegenwart von 0,5 Mol/l Saccharose auf die Aktivität der in derselben Lösung (rechts der Membran in Fig. 1) in der Konzentration 0,1 Mol/l enthaltenen K<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen und damit auf das an der Anordnung zu erwartende Potential auswirken wird. D. h. es ist zu prüfen, wie weit die beobachteten Potentiale von einem *Aktivitätsunterschied* der rechts und links der Membran befindlichen 0,1N KCl-Lösungen herrühren kann. Aus den in der Literatur zu findenden Angaben ist allgemein zu entnehmen, dass in verdünnt-wässrigen Elektrolytlösungen der Zusatz eines Nicht-Elektrolyten in den in Betracht kommenden Konzentrationen einen nur geringen Einfluss auf die Ionenaktivität ausübt. Der Einfluss erfolgt dabei meist in dem Sinne, dass die Ionenaktivität erhöht wird. Um den Einfluss unter unseren Versuchsbedingungen *unmittelbar* festzustellen, wurde die EMK der folgenden Kette gemessen:



Es wurde ein Potential von -2,1 mV [Saccharose-Lösung gegen reine KCl Lösung] gefunden, was einer Erhöhung der Cl<sup>-</sup>-Ionenaktivität in der Saccharose

Lösung um 3,6% entspricht. Auch in den Glycerin- und Harnstoff-Lösungen wurde eine kleine Erhöhung der Aktivität der  $\text{Cl}^-$ -Ionen gegenüber der Aktivität einer gleich konzentrierten, von Nicht-Elektrolyten freien Lösung festgestellt. Bei alleiniger Berücksichtigung dieses Effektes würde das Potential der mit Saccharose versetzten KCl-Lösung über die für  $\text{K}^+$  durchlässige Membran in Anbetracht der unvollkommenen Ionenselektivität um ca. 1 mV negativ gegen die von Saccharose freie KCl-Lösung sein; mit umgekehrtem Vorzeichen würde dasselbe für das Potential an der für  $\text{Cl}^-$  durchlässigen Membran gelten; d. h. bei Berücksichtigung der Beeinflussung der Ionenaktivität durch den Nicht-Elektrolyten würden die *Beträge* der in der Tabelle, Kolonnen 3-5 angegebenen [vom intra-nicht-permutierenden Transport herrührenden] Potentiale je um etwa 1 mV *hinauf*zusetzen sein.

b) *Spezifischer Widerstand sowie Durchlässigkeit der feinporigen Membran für Wasser; Undurchlässigkeit für Rohrzucker.* Für die weitere Charakterisierung der beschriebenen feinporigen Membran sei angegeben, dass durch Leitfähigkeitsmessung der spezifische Widerstand der in 0,1 N KCl befindlichen Membran zu etwa  $2 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  bestimmt wurde. Da der spezifische Widerstand einer 0,1 N KCl-Lösung bei 18° ungefähr  $89 \Omega \cdot \text{cm}$  beträgt, heisst das, dass der spezifische Widerstand der Membran etwa  $2,2 \cdot 10^6$  mal so gross wie der spezifische Widerstand einer 0,1 N KCl-Lösung ist. In *sehr* roher Näherung würde man auch sagen können, dass das für die elektrolitische Stromleitung zur Verfügung stehende Porenvolumen etwa den  $10^{-6}$ ten Teil des Gesamtvolumens der Membran ausmacht.

Um die *Durchlässigkeit der Membran für Wasser* festzustellen, wurde der durch eine  $0,3 \mu$  dicke, positiv geladene Membran erfolgende Austausch von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  gegen  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  festgestellt, wenn links der Membran eine 0,1 N Lösung von KCl in einem Wasser, das zu 13,0% aus  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  bestand und rechts der Membran eine 0,1 N Lösung von KCl in gewöhnlichem Wasser (mit 0,2%  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) angebracht wird. Es zeigte sich, dass unter den genannten Bedingungen in 3 h ( $= 1,08 \cdot 10^4$  s)  $1,31 \cdot 10^{-2}$  Mol  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  pro  $\text{cm}^2$  der Membran von links nach rechts übertreten; bei Berücksichtigung der Selbstdiffusionskonstanten von Wasser ( $D = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )<sup>6)</sup> wäre beim beschriebenen Konzentrationsgefälle in einer ruhenden Wasserschicht von  $0,3 \mu$  Dicke in derselben Zeit ein Durchtritt von 64,0 Mol  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  zu erwarten. Dies heisst, dass der Diffusionswiderstand der Membran für den Durchtritt von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (oder  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) etwa  $5 \cdot 10^3$  mal grösser als der Diffusionswiderstand einer entsprechenden Schicht reinen Wassers ist. Der Vergleich mit den oben für den elektrischen Widerstand angegebenen Zahlen zeigt, dass das Verhältnis des Widerstandes der *Membran* als Medium zum Widerstand eines wässrigen Mediums für den Transport von Ionen wesentlich (etwa 500 mal) grösser als für den Transport von Wasser ist. Es ist wahrscheinlich, dass dies dadurch bedingt ist, dass es in der Membran sehr viele Poren gibt, die für Wasser noch durchlässig, für Ionen aber bereits undurchlässig sind.

Ein Durchtritt von Saccharose konnte unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht nachgewiesen werden.

c) *Ausbleiben des durch Nicht-Elektrolyte erzeugten Potentials bei Benützung von Membranen mit relativ weiten Poren.* Die Feststellung ist von Interesse, dass Kolloidum-Membranen von gleicher Dicke, aber etwas grösserer Porendimension den

<sup>6)</sup> J. H. WANG, J. Amer. chem. Soc. 73, 4181 (1951).

in Abschnitt 2 beschriebenen Effekt *nicht* zeigen. Man kann z. B. lösungsmittelfreie Kollodium-Membranen erhalten, indem man einen Tropfen einer Lösung von Kollodium in Amylacetat auf einer Wasseroberfläche sich ausbreiten und dann eintrocknen lässt. Die so gewonnenen Membranen scheinen gröbere Poren zu besitzen, indem ihr elektrischer Widerstand wesentlich kleiner als der Widerstand der in Abschnitt 2 beschriebenen Membranen ist. Der spezifische Widerstand beträgt bei diesen (in 0,1 N KCl-Lösung befindlichen) Membranen etwa  $2 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  gegenüber  $2 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  bei den auf den Glasplatten eingetrockneten Membranen. Diese gröbere Poren enthaltenden Membranen geben in der Vorrichtung und Anordnung von Fig. 1 und 2 *kein* Potential. Ebenso erhält man bei Zusatz von Saccharose zu Lösung (2) von Fig. 1 kein Potential, wenn als Membran beispielsweise eine aus gleichen Teilen Polyvinylalkohol und K-Polyacrylat bestehende Folie verwendet wird. Eine solche Folie ist für  $\text{K}^+$ -Ionen, nicht aber für  $\text{Cl}^-$ -Ionen durchlässig und gibt, wenn KCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen rechts, bzw. links der Membran angebracht werden, in *vollkommener* Weise das für die Konzentrationskette vorausgehende Potential. Selektive Durchlässigkeit einer Membran entweder für  $\text{K}^+$ -Ionen oder für  $\text{Cl}^-$ -Ionen ist also *eine notwendige, aber keinesfalls hinreichende Bedingung* für das Auftreten eines durch Zusatz eines Nicht-Elektrolyten in der Anordnung von Fig. 1 oder 2 zu erzielenden Potentials. *Es ist notwendig, dass die Membranen ultra-feinporig sind.*

d) *Notwendigkeit der Annahme intra-nicht-permutierender Membranen.* Von grosser Wichtigkeit für die Kinetik und Thermodynamik der benützten Membranen ist die Frage, ob die in Abschnitt 1 zugrunde gelegte Annahme, dass in den engen Kapillaren Wasser und  $\text{K}^+$ -Ionen (oder Wasser und  $\text{Cl}^-$ -Ionen) *intra-nicht-permutierend* verschiebbar sind, wirklich *notwendig* ist, oder ob das erhaltene Ergebnis auch unter Zugrundelegung der gewohnten Ansätze für Strömungs- und Diffusions-Transport in Kapillaren gedeutet werden könnte.

Wenn eine Lösung, in welcher 0,5 Mol Saccharose und 0,1 Mol KCl pro Liter enthalten sind, mit einer Lösung, welche 0,1 Mol KCl pro Liter, aber keine Saccharose enthält, über eine kreiszylindrische Pore vom Radius  $r_p$  und der Länge  $L$  verbunden ist, wobei

$$r_p \leq r_s \quad (15)$$

sein muss ( $r_s$  = Radius der Saccharosemolekel), damit die Membran für Saccharose undurchlässig, für Wasser und die Ionen dagegen durchlässig ist, so ist es tatsächlich *denkbar*, dass unter der wasseranziehenden Wirkung der saccharosehaltigen Lösung eine POISEUILLE'sche Strömung in der Kapillare entsteht, durch welche die in der Kapillare enthaltene Flüssigkeit unter Mitnahme der  $\text{K}^+$ -Ionen (allgemein unter Mitnahme der in der Kapillare befindlichen Gegenionen) in Richtung auf die saccharosehaltige Lösung befördert wird. Das wäre eine Erklärung, welche der bekannten Deutung des Strömungspotentiales in Poren von kleinem (aber gegenüber den Molekelradien grossem) Radius entsprechen würde. Ist  $\bar{u}$  die mittlere POISEUILLE'sche Strömungsgeschwindigkeit in der Kapillare und  $E'$  das entstehende Strömungspotential, so müsste nach Erreichung des Potentiales  $E'$  kein weiterer Transport von  $\text{K}^+$ -Ionen mehr stattfinden, d. h. es müsste die Wanderungsgeschwindigkeit  $u_{\text{K}^+}$  der  $\text{K}^+$ -Ionen unter Wirkung des Potentialgefälles  $E'/L$  entgegengesetzt gleich der

POISEUILLE'schen Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{u}$  in der Kapillare werden. Ist  $r_K$  der Ionenradius des  $K^+$ -Ions,  $\varepsilon$  dessen Ladung und  $\eta$  die Viskosität des Wassers, so wird

$$u_{K^+} = \frac{\varepsilon E'}{6 \pi \eta L r_K}. \quad (16)$$

Andererseits wäre die POISEUILLE'sche Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{u}$ , wenn an der Kapillare vom Radius  $r_p$  und der Länge  $L$  ein Druckgefälle  $P$  (im Falle einer 0,5 M Saccharoselösung ungefähr gleich  $10^7$  dyn cm<sup>-2</sup>) liegt, daraus zu bestimmen, dass

$$\pi r_p^2 \bar{u} = \frac{\pi}{8} \frac{P r_p^4}{L \eta} \quad \text{oder} \quad \bar{u} = \frac{P r_p^2}{8 L \eta} \quad (17)$$

ist. Die Gleichsetzung von (16) und (17) ergibt dann:

$$\frac{\varepsilon E'}{6 \pi r_K} = \frac{P r_p^2}{8} \quad (18)$$

und, wenn wir beiderseits mit  $N_L$  (LOSCHMIDT'sche Zahl) multiplizieren:

$$96500 \cdot E' = N_L P r_p^2 \cdot r_K \frac{3 \pi}{4}. \quad (18a)$$

Unter Einsetzung des Wertes  $P \simeq 10^7$  dyn cm<sup>-2</sup> erhalten wir, wenn wir die Energie auf beiden Seiten in Joule ausdrücken:

$$E' = \frac{3 \pi}{4} \cdot 10^{-6} N_L r_K^3 \left( \frac{r_p}{r_K} \right)^2. \quad (18b)$$

Setzen wir hierin für  $r_K$  den hydrodynamischen Radius des Kalium-Ions ein:

$$r_K = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

und

$$\left( \frac{r_p}{r_K} \right) \simeq 2,5,$$

d. h. den Porendurchmesser etwa 2,5mal so gross wie den Durchmesser eines  $K^+$ -Ions [um dem Umstand Rechnung zu tragen, dass die Pore für  $K^+$  und Wasser durchlässig, für Saccharose dagegen nicht mehr durchlässig sein muss), so erhalten wir aus (18b):

$$E' \simeq 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ V} = 0,16 \text{ mV}. \quad (18c)$$

Das ist ein Betrag, welcher um einen Faktor 40 bis 50 kleiner ist als das tatsächlich beobachtete, und um einen ähnlichen Faktor kleiner als das in Abschnitt 1 berechnete Potential.

Das bedeutet, dass durch die beschriebenen Versuche der intra-nicht-permutierende Charakter der Transportbewegungen in den sehr feinen Poren wahrscheinlich gemacht ist.

e) *Besonderheiten des Stofftransportes in intra-nicht-permutierenden Membranen.* Bei strenger Verwirklichung der Intra-nicht-Permutierbarkeit würde eine Translationsbewegung beispielsweise eines  $K^+$ -Ions in Richtung der Kapillarenachse überhaupt nicht ohne gleichzeitige Translationsbewegung des gesamten Kapillareninhaltes in der betrachteten Richtung erfolgen können. Es wäre von einer individuellen Beweglichkeit des Ions gegen seine Umgebung keine Rede mehr. Die individuelle Beweglichkeit wäre gleich Null. Der *Translationswiderstand des Kollektives* der in der Kapillare enthaltenen Molekeln und Ionen in Richtung der Kapillarenachse wäre ungefähr gleich der *Summe* der Translationswiderstände, welche den einzelnen Molekeln (und Ionen) in der hergebrachten Weise zuzuordnen sind. In

Wirklichkeit werden wir *neben* einem *kleinen kollektiven* Widerstand der Teilchengesamtheit in Richtung der Kapillarenachse einen *grossen Einzelwiderstand* für Bewegungen einzelner Teilchen relativ zu der in der Kapillare ruhenden Gesamtheit zu unterscheiden haben. Man wird also *nicht*, wie es in bisherigen Betrachtungen üblich war, jedem Teilchen eine irgendwie zu ermittelnde private Beweglichkeit schlechthin zuordnen können, sondern es wird einer Teilchengruppe eine Gruppenbeweglichkeit zuzuordnen sein und, dieser überlagert, wird (bei teilweiser Intra-Permutierbarkeit der Teilchen) dem individuellen Teilchen eine im allgemeinen kleine, für Platzänderungen innerhalb der Gruppe gültige individuelle Beweglichkeit zukommen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

An intra-nicht-permutierenden Membranen, d. h. an Membranen, deren Poren so eng sind, dass verschiedene gelöste Stoffe, oder Lösungsmittel und gelöste Stoffe in die Poren eindringen und sich längs der Porenachse bewegen, innerhalb der Pore aber nicht miteinander Platz wechseln können, sind, wie schon früher gezeigt wurde, besondere Effekte zu erwarten. Falls die Porenwand elektrisch geladen ist, so dass nur «Gegenionen» und Lösungsmittel sich in der Pore aufhalten und bewegen können, so ist, wenn Intra-nicht-Permutierbarkeit vorliegt, die Ausbildung eines Potentials zu erwarten, wenn beispielsweise auf der linken Seite der Membran eine 0,1N KCl-Lösung angebracht wird, rechts der Membran eine Lösung, welche ausser 0,1 Mol KCl beispielsweise 0,5 Mol Saccharose pro Liter enthält. Die ungefähre Grösse des zu erwartenden Potentials wird berechnet.

Versuche unter Verwendung von ultra-feinporigen Kollodium-Membranen zeigen, dass ein solches Potential in der erwarteten Grösse [beispielsweise 6–8 mV] tatsächlich auftritt. Das Auftreten des Potentials ist gleichbedeutend mit der Möglichkeit einer direkten Verwandlung der bei der Verdünnung einer Nicht-elektrolyt-Lösung auftretenden freien Verdünnungsenergie in elektrische Energie. Es ist auch gleichbedeutend mit der Möglichkeit, die bei der Verdünnung der Nicht-elektrolyt-Lösung auftretende freie Energie für einen aktiven Ionentransport oder aktiven Salztransport [Transport von Ionen oder von Salz *gegen* ein vorhandenes Konzentrationsgefälle] direkt auszunützen.

Gröberporige Membranen, an welchen Intra-nicht-Permutierbarkeit nicht angenommen werden kann, geben das beschriebene Potential nicht.

Bei Membranen, bei welchen eine vollkommene oder teilweise Intra-nicht-Permutierbarkeit vorliegt, ist einzelnen Teilchengruppen eine (relativ grosse) Gruppenbeweglichkeit und, dieser überlagert, den einzelnen Teilchen eine (relativ kleine) individuelle Beweglichkeit gegenüber den übrigen der Gruppe angehörigen Teilchen zuzuschreiben; es genügt *nicht* (wie es sonst üblich ist), jedem einzelnen Teilchen *eine* Beweglichkeit zuzuordnen.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel