

## STROM-SPANNUNGS-MESSUNGEN AN DER $\text{BaSO}_4$ -CELLOPHAN-MEMBRAN\*

P. HIRSCH-AYALON†

Zentralinstitut für Ernährungsforschung T.N.O.,  
Utrecht, Niederlande

**Zusammenfassung**—Strom-Spannungs-Messungen sind sehr geeignet für das Studium der Permeabilität der  $\text{BaSO}_4$ -Membran für Ionen. Mit verschiedenen Kombinationen von Lösungen erhält man charakteristische  $i/E$ -Linien.

In geeigneter Versuchsanordnung setzt die  $\text{BaSO}_4$ -Membran Konzentrations-energie (vorzugsweise von  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen) direkt in elektrische Energie um. Diese Energietransformation ist, im Prinzip, thermodynamisch reversibel.

Man kann mit Hilfe der Strom-Spannungs-Messungen die Permeation einer einzelnen Ionenart messen.

Die Permeabilität der Membran für eine Ionenart (z.B.  $\text{K}^+$ ) kann weitgehend modifiziert werden. Ihre Permeabilitäten für verschiedene Ionenarten sind sehr verschieden.

**Abstract**—Current/voltage measurements are useful for the study of the permeability of the  $\text{BaSO}_4$  membrane to ions. Characteristic  $i/E$  lines have been obtained with different combinations of solutions.

In a suitable arrangement the  $\text{BaSO}_4$  membrane can transform concentration energy (of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions, preferably) directly into electrical energy. This transformation is, in principle, thermodynamically reversible.

Current/voltage measurements allow the measurement of the permeation of a single ion species. The permeability of the membrane to one ion species (eg  $\text{K}^+$ ) can be modified within a wide range. The permeabilities to different ions differ widely.

**Résumé**—Des mesures courant-tension peuvent utilement contribuer à l'étude de la perméabilité aux ions des membranes de  $\text{BaSO}_4$ . Des courbes ( $i, E$ ) caractéristiques ont été obtenues au moyen de diverses combinaisons de solutions. Avec un dispositif convenable, une membrane  $\text{BaSO}_4$  peut transformer directement en énergie électrique une énergie de concentration de  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  (principalement). Cette transformation est en principe thermodynamiquement réversible. De telles mesures permettent d'accéder à la perméation d'un ion d'une seule sorte (ex.  $\text{K}^+$ ). Elle peut être modifiée dans un champ de conditions relativement étendu. Les perméabilités d'une même membrane à différents ions s'écartent par ailleurs, assez notablement.

Die  $\text{BaSO}_4$ -Cellophan-Membran ist der Prototyp einer Gruppe von Membranen, die wir als Niederschlagsmembranen ("Precipitate-impregnated membranes") bezeichnen und die analoge Eigenschaften aufweisen (hierher gehört auch die schon lange bekannte und viel untersuchte, aber bisher nicht vollständig verstandene Kupfer-Ferrocyanid-Membran). In einer Mitteilungsserie<sup>1</sup> wurde gezeigt, dass die  $\text{BaSO}_4$ -Membran semipermeabel ist. Sie ist impermeabel für  $\text{Ba}^{2+}$ -,  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{HSO}_4^-$ -Ionen, dagegen durchlässig für andere Ionenarten und Wasser.

\* Manuskript eingegangen am 14 September 1964; der Hauptinhalt dieses Artikels wurde auf der gemeinsamen Sitzung der Arbeitsgemeinschaften für Elektrochemie der S.O.N. und der K.N.C.V. in Amsterdam am 11.1.1963 vorgetragen.

† Jetzige Adresse: Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israel.

Die molekulare Natur und Funktionsweise, welche die besonderen Permeabilitätseigenschaften dieser Art von Membranen bedingen, sind noch aufzuklären.\*

Es wurden Strom-Spannungs-Messungen an der  $\text{BaSO}_4$ -Membran in Kombination mit verschiedenen Lösungen ausgeführt um weitere Informationen über diese Systeme zu gewinnen. Wir fanden dabei im Verhalten der Membranen starke Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz. Ferner ergab sich, dass unter gewissen Bedingungen der elektrische Strom dem Transport (dem "net-flow") einer einzelnen Ionenart entspricht (mit anderen Worten dass der elektrische Strom innerhalb der Membran durch eine einzelne Ionenart getragen wird). Auf solche Weise können somit die Permeationsgeschwindigkeiten einzelner Ionenarten durch die Membran festgestellt werden. Es wurde gefunden, dass diese Permeationsgeschwindigkeiten der verschiedenen Ionenarten sehr spezifisch sind und dass auch das Verhältnis dieser Geschwindigkeiten untereinander stark abweicht von dem der Ionenbeweglichkeiten in wässriger Lösung.

Einige schon früher mitgeteilten Resultate<sup>1</sup> seien kurz angedeutet: Wenn eine Cellophanfolie zur Scheidewand gemacht wird zwischen einem Volumen  $\text{Ba(OH)}_2$ -Lösung und einem von verdünnter Schwefelsäure, dann treten besondere Erscheinungen auf, u.a. ein ungewöhnlich hohes Membranpotential. Das besondere Verhalten der so erhaltenen  $\text{BaSO}_4$ -Cellophan-Membran beruht darauf, dass diese undurchlässig geworden ist für  $\text{Ba}^{2+}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen, aber durchlässig geblieben ist für  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$ , auch z.B. für  $\text{K}^+$  und  $\text{Cl}^-$ . Diese Semipermeabilität bleibt bestehen so lange an den zwei Seiten der Membran genügend  $\text{Ba}^{2+}$ - bzw.  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen vorhanden sind. Derselbe Mechanismus, der die Niederschlagsmembran mit ihrem besonderen Verhalten entstehen liess, sorgt auch für ihre automatische Selbstregenerierung nach irgendwelchen Unterbrechungen, oder Störungen, ihrer Wirksamkeit.

Die Semipermeabilität der Membran bringt bei Anwesenheit anderer—"fremder"—permeierender Ionen die Einstellung von Donnan-Gleichgewichten mit sich; da zu beiden Seiten der Membran nicht-permeierende Ionenarten vorhanden sind, können wir hier von "doppelten Donnan-Gleichgewichten" sprechen.

Wenn keine anderen permeierenden Ionenarten anwesend sind als  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$ , dann reagiert die Membran wie eine  $\text{H}^+$ -Elektrode; das Membranpotential ist dann, in Volt:

$$\text{MP} = 0.058 (\text{pH}^{\text{I}} - \text{pH}^{\text{II}}),$$

im Falle von  $n/20 \text{ Ba(OH)}_2 \parallel n/20 \text{ H}_2\text{SO}_4$  z.B. wird dieses *ca* 0.650 V.

In diesem Artikel werden verschiedene Gruppen von Versuchen behandelt und übersichtlichkeithalber auch getrennt diskutiert.

#### VERSUCHSANORDNUNG

Strom-Spannungs-Messungen an  $\text{BaSO}_4$ -Cellophan-Membranen wurden in der in Abb. 1 skizzierten Apparatur aufgenommen. Während der Versuche wurde durch beide Kompartimente in langsamem Strom Wasserstoff geleitet.† Als stromführende Elektroden dienten 2 Platin-Wasserstoff-Elektroden, an welche eine variable Spannung angelegt wurde; in diesem Hauptstromkreis wurde die Stromstärke  $i$  gemessen. Die anzulegende, variable Spannung wurde mit Hilfe eines Spannungsteilers

\* Betr. eine vorläufige Arbeitshypothese 1, S.389.

† Dies geschah einerseits um zu rühren und den Luftsauerstoff fernzuhalten; andererseits arbeiteten wir so mit Pt,  $\text{H}_2$ -Elektroden, welche die Zusammensetzung der Lösungen nicht verändern und evtl. die Einstellung stationärer Zustände erleichtern.

(Potentiometerschaltung) einem Akkumulator entnommen. Der Spannungsabfall quer durch die Membran, das "Membranpotential"  $E$ , wurde mit Hilfe von 2, nicht stromführenden, gesättigten Kalomelelektroden gemessen. Den Kontakt derselben mit den Versuchslösungen vermittelten zwei dünne, mit der jeweiligen Versuchslösung gefüllte Kunststoff-Schläuche.

Die  $\text{BaSO}_4$ -Membranen wurden aus käuflichem Cellophan (trocken 0.1 mm dick, feucht *ca* 0.2 mm), wie früher beschrieben, hergestellt.<sup>1(1960)</sup> Sie wurden "formiert"

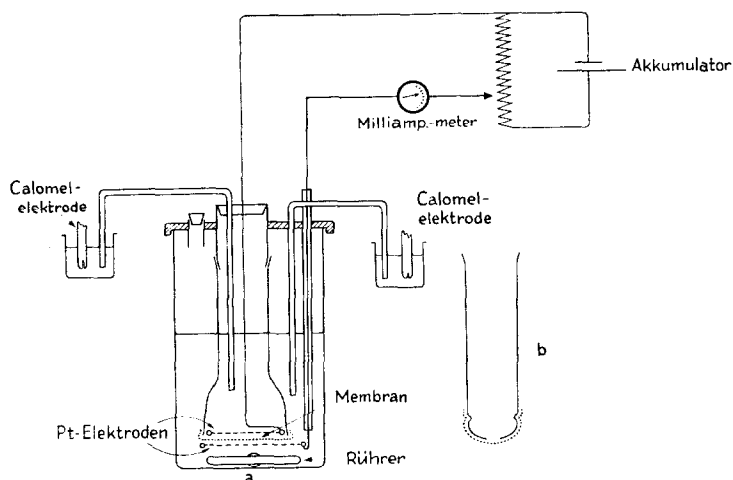


ABB. 1. Skizze der Versuchsanordnung (a). (Die Wasserstoffzu- und Abfuhrleitungen sind nicht gezeichnet).

Die exponierte Membranoberfläche konnte variiert werden durch Auswechseln des das innere Kompartiment bildenden weiten Glasrohrs gegen andere mit kleinerer unterer Öffnung (b).

durch Stehenlassen zwischen  $n/20 \text{ Ba(OH)}_2$  und  $n/20 \text{ H}_2\text{SO}_4$  bis sich ein Membranpotential von 640 bis 650 mV eingestellt hatte. Vor den Versuchen wurden sie jeweils gewaschen und zwischen den Versuchslösungen "konditioniert".

#### A. DIE ERHALTENEN STROM-SPANNUNGS-KURVEN

Von einer  $\text{BaSO}_4$ -Cellophan-Membran wurden die  $i/E$ -Kurven für die 4 möglichen Flüssigkeitskombinationen mit  $n/20$  Lösungen von  $\text{Ba(OH)}_2$  oder  $\text{BaCl}_2$  auf der einen und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{K}_2\text{SO}_4$  auf der anderen Seite aufgenommen. Das Resultat der Messungen für diese vier Fälle I–IV zeigt Abb. 2.

Als positive Stromrichtung ist in der Darstellung diejenige gewählt, die der Permeationstendenz der anwesenden Ionen entspricht, im Falle I, z.B., der Permeation der  $\text{H}^+$ -Ionen von der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Seite zur  $\text{Ba(OH)}_2$ -Seite. Die durch eine äussere EMK erzwungene Ionenbewegung in der entgegengesetzten Richtung ist dann negativ.

#### Diskussion

Im Falle I findet im Bereich etwa zwischen 0 und 900 mV keine chemische oder Konzentrations-Änderung in der Membran und den Lösungen statt (also vorläufig abgesehen von dem nach unten abbiegenden Teil der Kurve bei höheren Werten von  $E$ .)<sup>\*</sup> Die aus den Lösungen in die Membran abwandernden  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen werden an

<sup>\*</sup> Genauer: nach der schnell stattfindenden Einstellung des stationären Zustandes.

den  $H_2$ -Elektroden zur gleichen Zeit nachgeliefert, auf der einen Seite unter Bildung, auf der anderen unter Verbrauch von  $H_2$ .

Bei allen vier Flüssigkeitskombinationen sehen wir ein nicht dem Ohm'schen Gesetz entsprechendes Verhalten. Die Kurven zeigen einen flachen mittleren Teil, d.h. einen Potentialbereich in welchem kein oder nur sehr wenig Strom durch die Membran geht. Links, bei niedrigeren Werten von  $E$ , schliesst sich ein mehr oder

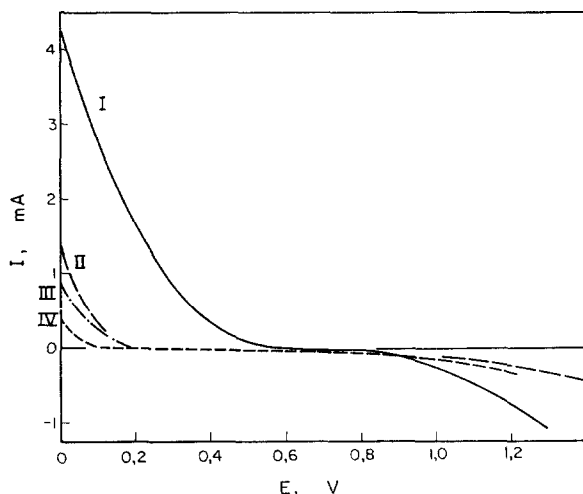


ABB. 2. Strom-Spannungs-Kurven einer  $BaSO_4$ -Membran mit verschiedenen Flüssigkeitskombinationen, nämlich mit  $n/20$  Lösungen von:

I  $Ba(OH)_2 \parallel H_2SO_4$

II  $Ba(OH)_2 \parallel K_2SO_4$

III  $BaCl_2 \parallel H_2SO_4$

IV  $BaCl_2 \parallel K_2SO_4$

Exponierte Membranfläche:  $0.79 \text{ cm}^2$

weniger steil ansteigender Kurventeil an. Dies bedeutet, dass die Membran Gleichrichterwirkung ausübt. Das flache Stück der Kurve biegt rechts, bei hohen  $E$ -Werten, nach unten um (nochmalige Gleichrichterwirkung, in umgekehrter Richtung).

Betrachten wir Fall I etwas näher. Bei Stromunterbrechung ( $i = 0$ ) stellt sich das Gleichgewichts-Membranpotential,  $MP = 0.65 \text{ V}$ , ein, welches die Diffusionstendenz der  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen kompensiert. Ist  $E > 0.65 \text{ V}$ , dann ist diese Tendenz überkompensiert, sie können nicht permeieren.  $E$  wirkt dann in Sinne der Permeation von  $Ba^{2+}$  und  $SO_4^{2-}$ ; für diese Ionen ist die Membran jedoch undurchlässig. Innerhalb eines gewissen Potentialbereiches wird also keine der anwesenden Ionenarten permeieren; dies ergibt die Gleichrichterwirkung.

Wird  $E$  kleiner als  $0.65 \text{ V}$ , dann können  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen in die Membran hineindiffundieren, wo sie sich zu  $H_2O$  vereinigen (siehe unter B). Die Kurve steigt darum unterhalb von  $0.65 \text{ V}$  an, zuerst langsam, dann steiler. Der Punkt für  $E = 0$  ist offenbar kein singulärer Punkt in mathematischem Sinne, doch ist er physikalisch bemerkenswert. In diesem Punkt haben wir eine relativ hohe Stromdichte, während die Spannung 0 ist. Der Strom wird getragen durch die permeierenden  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen. Diese sind nun völlig befreit vom Einfluss eines elektrischen Feldes und bewegen sich nur auf Grund ihres Konzentrationsgefälles in die Membran hinein.

Bei  $E$ -Werten über  $ca\ 0.9\text{ V}$  beginnt die Membran von neuem Strom durchzulassen, nun in umgekehrter Richtung als bei  $E < 650\text{ mV}$ . Dieser Strom kann nur durch einen der zwei folgenden Vorgänge—oder beide—zustande kommen:

- (a) elektrolytische Wasserzersetzung innerhalb der Membran unter Transport der gebildeten  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen entgegen ihrem Konzentrationsgefälle, nämlich von  $\text{H}^+$ - ins  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Kompartiment und von  $\text{OH}^-$ - ins  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Kompartiment.
- (b) Durchbruch von  $\text{Ba}^{2+}$  und/oder  $\text{SO}_4^{2-}$  (bzw.  $\text{HSO}_4^-$ ) unter Präzipitation von  $\text{BaSO}_4$ .

Dies bleibt noch zu untersuchen.

Es ist zu bemerken, dass die Messpunkte im linken und mittleren Teil der Kurve gut reproduzierbar sind. Im rechten, in unserem Diagramm nach unten abbiegenden Zweig der Kurve tritt dagegen zeitliche Veränderung und Hysterese ein; ihre Reproduzierbarkeit hierist unbefriedigend.

In analoger Weise wie die Kurve für Fall I sind auch die für die Fälle II–IV erhaltenen zu verstehen, mit dem Unterschied, dass in diesen Fällen bei den niedrigen  $E$ -Werten keine Wasserbildung innerhalb der Membran stattfindet, die permeierenden Ionenarten hingegen die Membran vollständig durchqueren und auf die gegenüberliegende Seite gelangen.

Der flach verlaufende Kurventeil (Bereich der Gleichrichterwirkung) ist bei den Kombinationen II–IV breiter (und flacher) als im Falle I, am breitesten im Falle IV, mit  $\text{BaCl}_2 \parallel \text{K}_2\text{SO}_4$ . Dies ist wie folgt zu erklären. Die Membran ist für den elektrischen Strom gesperrt vom Potential des Gleichgewichts (MP) an bis zu demjenigen, bei welchem die Kurve nach unten abbiegt, was bei den 4 untersuchten Kombinationen bei angenähert denselben Potentialwerten der Fall war. Das Gleichgewicht liegt jedoch in den 4 Fällen bei ganz verschiedenen  $E$ -Werten; im Falle I, z.B., bei  $0.65\text{ V}$ , im Falle IV bei  $0.16\text{ V}$ . Der flache Kurventeil muss dementsprechend bei IV breiter sein als bei I.\*

Bei einer genaueren Analyse sind noch folgende Gesichtspunkte zu beachten:

- (a) Die Beweglichkeiten von  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  sind innerhalb der Membran im Verhältnis zu denen von  $\text{K}^+$  und  $\text{Cl}^-$  noch bedeutend grösser als in Wasser.
- (b)  $\text{K}^+$  und  $\text{Cl}^-$  müssen bei der Stromleitung durch die Membran deren ganze Dicke passieren, ebenso  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  in den Fällen II und III;  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  im Falle I jedoch nur je einen Teil davon.
- (c)  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  können im Gegensatz zu  $\text{K}^+$  und  $\text{Cl}^-$  aus der wässrigen Lösung nicht erschöpfend entfernt werden, da sie aus dem Wassergleichgewicht stets nachgeliefert werden.

## B. DIE BaSO<sub>4</sub>-MEMBRAN ALS STROMERZEUGENDES ELEMENT

An der konditionierten Membran, insbesondere zwischen  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kommen bemerkenswert hohe Membranpotentiale vor, während ihr elektrolytischer Widerstand klein ist. Wenn wir die zwei Kompartimente unserer Versuchsanordnung mit Hilfe zweier geeigneter Ableitungselektroden über eine metallische Verbindung kurzschliessen, wirkt die Membran als Spannungs- und Stromquelle und man erhält

\* Im Falle IV wird es einen kleinen quantitativen Unterschied machen (in der Höhe der  $i$ -Werte) ob während der Messung reine, frisch eingefüllte Lösungen von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{BaCl}_2$  vorliegen oder ob diese sich bereits in der Richtung auf das Donnan-Gleichgewicht hin verändert haben.

in der Tat bemerkenswerte Stromstärken per  $\text{cm}^2$  Membranfläche.\* Dies wurde in schon früher beschriebenen Versuchen demonstriert.<sup>2</sup> Auch hierbei beobachten wir nichtohmsches Verhalten.

Wir haben dann einen Spezialfall der unter A behandelten Fälle vor uns. Wir sehen davon ab, hier weitere Versuche dieser Art mitzuteilen.

### *Diskussion*

Wie oben bereits für Fall I erwähnt wurde, besteht der Membranprozess hier nur im Transport von  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  durch, bzw. in die Membran, wo dann die Reaktion  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  stattfindet.†

In der Membran spielt sich dabei folgendes ab: Solange der Stromkreis nicht geschlossen ist, verhindert das Membranpotential die  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen in oder durch die Membran zu diffundieren. Wenn wir den Stromkreis schliessen, kann diese Gegen-EMK mehr oder weniger vollständig abfließen.  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  können dann von beiden Seiten her in die Membran hinein diffundieren. Irgendwo innerhalb der Membran treffen sie sich und bilden Wasser. Wenn der Zustand stationär geworden ist, müssen gleiche Mengen  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  von der betreffenden Seite her in die Membran strömen. In einer (dünnen) Zone innerhalb der Membran, in gewissen Abstand von den Oberflächen, muss die Reaktion neutral sein.

Die Bewegung von  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  aus den Aussenlösungen, wo ihre jeweilige Konzentration hoch ist, zu der Zone mit  $\text{pH} = 7$  und ihre Vereinigung zu  $\text{H}_2\text{O}$  ist der einzige energieliefernde Schritt im Gesamtprozess. Der beobachtete elektrische Strom zeigt uns den Ladungstransport durch die genannten beiden Ionenarten an, die Stromstärke misst direkt die beiden Ionenströme in elektrischen Einheiten.

Dieser Vorgang findet statt, sobald MP unter seinen Gleichgewichtswert sinkt. Wenn das Membranpotential vollständig weggenommen wird, bewegen sich die  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen ungehindert entsprechend ihrem Konzentrationsgradienten.‡ Wenn MP nur teilweise weggenommen ist, wird diese Bewegung verzögert sein durch den noch übrig gebliebenen Teil des Gegenpotentials. Der Ionenstrom wird also abhängig sein vom Grade der Depolarisation des Membranpotentials.

Die  $\text{BaSO}_4$ -Membran funktioniert hier als eine Vorrichtung, welche die Konzentrationsenergie der  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen direkt in elektrische Energie umsetzt. Das Wichtige hierbei ist, dass diese Energietransformation grundsätzlich im thermodynamischen Sinne umkehrbar ist.

### C. PERMEIEREN EINER EINZELNEN IONENART DURCH DIE MEMBRAN

Im Falle IV hatten wir eine sehr breite Potentialzone ohne nennenswerten Stromdurchgang. Wenn wir in einem solchen Versuch zu einer der beiden Versuchslösungen KCl hinzufügen, dann beobachten wir einen Stromdurchgang innerhalb dieser

\* Unter unseren Versuchsbedingungen erreichte die Stromdichte bei sehr klein werdendem äusseren Widerstand—und dementsprechend sehr kleiner Spannung—einen Grenzwert von  $4.3 \text{ mA/cm}^2$ .

† Auch hier könnten im Prinzip  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  durch Elektrodenprozesse nachgeliefert werden, sodass weder in der Membran noch in den Lösungen chemische Veränderungen aufzutreten brauchen.

‡ Wir können dies mit gutem Recht eine "freie Diffusion der Ionen" nennen: diese sind dabei auch nicht durch die hemmende Attraktion der Gegenionen gehindert, wie dies bei der sogenannten "freien Diffusion eines Elektrolyten" der Fall ist.

Potentialzone. Bei Variation der Konzentration des zugefügten KCl erhält man  $i/E$ -Linien von der Art, wie sie in Abb. 3 abgebildet sind.

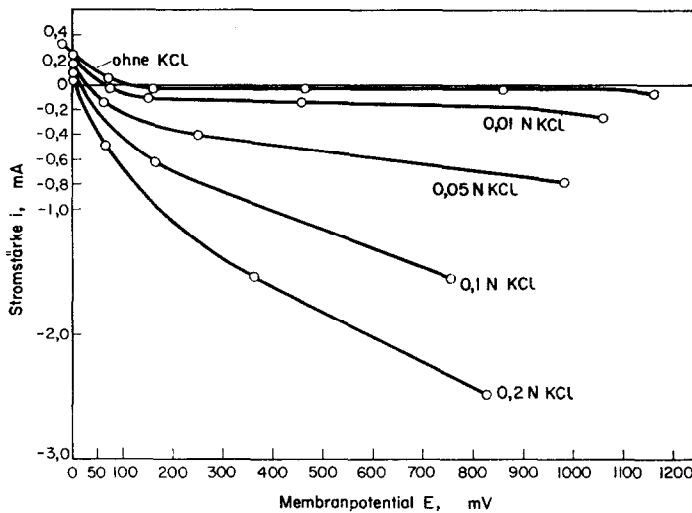


ABB. 3. Permeation von  $\text{K}^+$  durch die  $\text{BaSO}_4$ -Membran.  
 $i/E$ -Linien mit  $0,1 \text{ N BaCl}_2 \parallel 0,1 \text{ N K}_2\text{SO}_4$  nach Zugabe von KCl in verschiedenen Konzentrationen auf der Ba-Seite.

### Diskussion

In dem vorher stromlosen Potentialbereich—etwa zwischen  $0,20$  und  $1,00 \text{ V}$ —repräsentiert der Strom nun praktisch allein die Permeation der  $\text{K}^+$ -Ionen. Die  $\text{Cl}^-$ -Ionen auf der Ba-Seite können auf Grund des elektrischen Feldes die Membran nicht passieren. Die  $\text{K}^+$ -Ionen wandern im Sinne des Potentialgradienten von der Ba-Seite nach der  $\text{SO}_4$ -Seite. Dies ist praktisch das Einzige, was innerhalb des genannten Potentialgebietes an der Membran geschieht.

Wenn KCl auf der Sulfatseite zugesetzt wird, zeigt der gemessene Strom in analoger Weise praktisch allein die Permeation der  $\text{Cl}^-$ -Ionen an.\*

### D. DIE SEKUNDÄRE IONENSPEZIFITÄT

In Abb. 4 ist das Resultat einer Versuchsreihe wiedergegeben, in welcher der  $\text{BaCl}_2$  enthaltenden Lösung, unter sonst genau gleichen Bedingungen, die Chloride verschiedener Kationen zugefügt wurden. Aus den erhaltenen  $i/E$ -Linien ist zu ersehen, dass die Durchlässigkeit der Membran für  $\text{NH}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$  sehr unterschiedlich ist. Entsprechendes gilt für Anionen.

Dies wird auch durch andersartige Versuche bestätigt. Wir geben hier eine Versuchsreihe wieder, in welcher die Depressionen des Membranpotentials einer  $\text{BaSO}_4$ -Membran nach Zufügung von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$  zur sulfathaltigen Lösung unter sonst gleichen Umständen verglichen wurden. Es ist zu bemerken, dass es sich hier nicht

\* Ein durch Herrn Dr J. Block ausgeführter Versuch mit radioaktiv gekennzeichnetem Natrium bestätigte, dass in diesem Falle nur  $\text{Cl}^-$ , jedoch kein  $\text{Na}^+$  permeierte.

um Gleichgewichtssysteme handelt, sondern um Potentialablesungen, die innerhalb gewisser Zeiten nach der Salzzugabe stationär geworden waren.

TABELLE 1. ERNIEDRIGUNG DES MEMBRANPOTENTIALS AN EINER  $\text{BaSO}_4$ -MEMBRAN DURCH  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  UND  $\text{J}^-$ -ZUFÜGUNG

Die Lösungen an den beiden Seiten der Membran waren:

I: 0.025 m  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ;  $\text{pH}^{\text{I}} = 12.7$ .

II: Mischung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; totales  $\text{SO}_4$ : 0.05 m; ausserdem 0.005 m  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  enthaltend. Durch Zufügen von  $\text{NaOH}$  wurde das pH dieser Lösung variiert. In der Tabelle sind die MP-Werte für  $\text{pH}^{\text{II}} = 3.5$  angegeben.

Auf der Sulfat seite zugefügtes Salz	Abgelesene MP's in mV nach der Zugabe von	
	0.1 m	0.01 m Salz
ohne	525	525
NaCl	343	457
NaBr	410	505
NaJ	512	525

Stärkere Depression des Membranpotentials weist auf eine höhere Permeationsgeschwindigkeit hin.

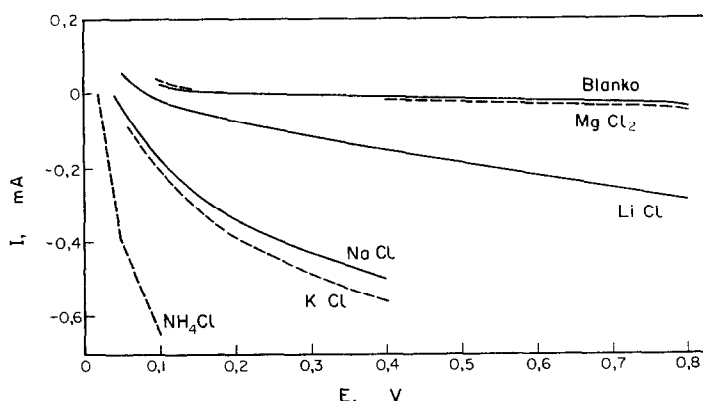


ABB. 4.  $i/E$ -Kurven einer  $\text{BaSO}_4$ -Membran bei Anwesenheit verschiedener Kationen im Ba-Kompartiment, unter übrigens gleichen Umständen. Membranfläche:  $11 \text{ cm}^2$ . Innen: 0.020 M  $\text{BaCl}_2$  mit 0.005 M Ba-Borat; Borsäure zugefügt bis  $\text{pH}_i = 8.40$  war; aussen: 0.025 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit 0.003 M Citronensäure;  $\text{NaOH}$  zugefügt bis  $\text{pH}_e = 5.50$  war.

Der Innenlösung wurden verschiedene Chloride in 0.03 n Konzentration zugefügt.

Abbildung 5 zeigt eine Versuchsreihe mit 0.1  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  gegen 0.1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in welcher auf der Ba-Seite  $\text{KCl}$  zugefügt wurde. Der pH-Unterschied ist hier viel grösser als bei den in den Figuren 3 und 4 wiedergegebenen Versuchen. Im Gegensatz zu den letzteren trat hier bei den niedrigen  $\text{KCl}$ -Konzentrationen keine  $\text{K}^+$ -Permeation ein. Eine solche findet wieder statt bei Überschreiten einer gewissen Konzentrationsschwelle für  $\text{KCl}$ . Diese Erscheinung verläuft bei verschiedenen  $\text{BaSO}_4$ -Membranen etwas verschieden.



## Diskussion

Die Unterschiede in der Permeabilität für die verschiedenen einwertigen Fremdionen sind sehr bemerkenswert. Ihre Ursache muss noch aufgeklärt werden. Wir wollen sie die *sekundäre Spezifität* der Membran nennen, zum Unterschied von ihrer primären Spezifität gegenüber den Ionen die den Niederschlag (*in casu* BaSO<sub>4</sub>) bilden.

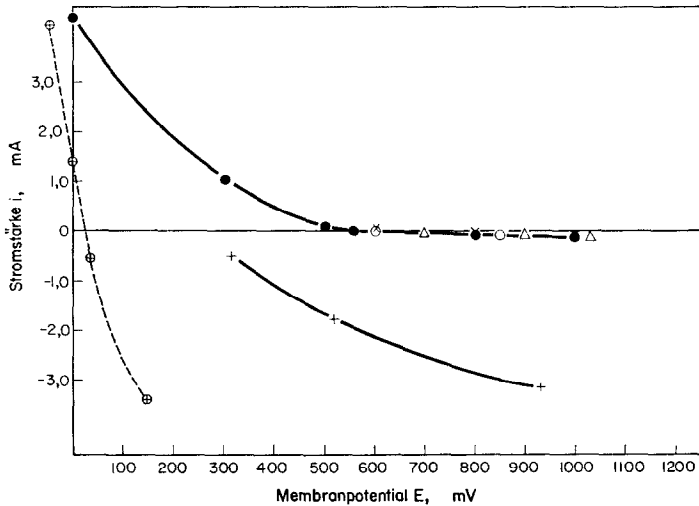


ABB. 5.  $i/E$ -Linien einer BaSO<sub>4</sub>-Membran zwischen 0.1 N Ba(OH)<sub>2</sub> und 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Zugabe von KCl

- kein KCl zugefügt
- × 0.01 N KCl auf der Ba(OH)<sub>2</sub>-Seite
- Δ 0.1 N KCl auf der Ba(OH)<sub>2</sub>-Seite
- 0.2 N KCl auf der Ba(OH)<sub>2</sub>-Seite
- + 0.5 N KCl auf der Ba(OH)<sub>2</sub>-Seite
- ⊕ 1.0 N KCl auf beiden Seiten

Sehr bemerkenswert ist ferner, dass die Permeabilitäten für Fremdionen variabel sind und weitgehend modifiziert werden können durch Variation der Versuchsbedingungen, speziell der pH-Werte und der Konzentrationen.

Man hätte erwarten können, dass die in der Richtung des Potentialgefälles permeierenden K<sup>+</sup>-Ionen sich umso schneller bewegen würden, je grösser dieses Potentialgefälle ist. Das Gegenteil ist der Fall. Zum Verständnis dieses scheinbaren Widerspruches möchten wir die folgenden Erklärungsmöglichkeiten zur Diskussion stellen.

(a) Innerhalb der Membran entsteht eine positive (und eine negative) Potentialstufe. Diese wächst mit steigendem Membranpotential. Die Aktivierungsenergie, die ein K<sup>+</sup>-Ion (bzw. ein Cl<sup>-</sup>-Ion) nötig hat um diese Potentialschwelle zu überwinden wächst dementsprechend.

Bei steigender KCl-Konzentration werden die Potentialstufen erniedrigt und dementsprechend die Permeation von K<sup>+</sup> (und von Cl<sup>-</sup>) wieder erleichtert.

(b) Erhöhtes Membranpotential begünstigt die Orientierung der Wassermoleküle

in der  $\text{BaSO}_4$ -Barriere. Eine solche teilweise Strukturierung des Wassers vermindert die Durchlässigkeit der Poren für Ionen.

Die Durchlässigkeit der Membran für andere zweiwertige Ionen als  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  ist auf jeden Fall viel kleiner als für die untersuchten einwertigen. Verschiedenartige experimentelle Resultate weisen jedoch darauf hin, dass konditionierte, aktive Membranen unter gewissen Umständen für  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  durchlässig sind. Dies würde eine echte *Ionenspezifität* der Membran vorstellen. Vorläufig muss hierbei jedoch noch der folgende Vorbehalt gemacht werden: Es ist noch nicht sicher, ob unter denselben Bedingungen, unter denen  $\text{Mg}^{2+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  permeierten, die Membran gleichzeitig vollständig undurchlässig für  $\text{Ba}^{2+}$  geblieben ist.

Eine nähere physikochemische Analyse der beschriebenen Erscheinungen wird wohl erst dann geschehen können, wenn der innere Aufbau und die Funktionsweise der  $\text{BaSO}_4$ -Membran selbst besser aufgeklärt sind. Die beschriebenen Eigenschaften werden ihrerseits vielleicht zu dieser Aufklärung beitragen können.

**Anerkennungen**—Herr J. H. Dhont und Frau A. H. Willems-Rijnders, Utrecht haben, für diese Untersuchung mit Sorgfalt eine grosse Anzahl von Messungen ausgeführt.

Besonderer Dank für das Zustandekommen dieser Untersuchungen gebührt Herrn Ir. J. Straub, Amersfoort (Niederlande).

Den Herren Prof. A. Katchalsky und Dr J. Michaeli vom Weizmann Institute of Science, Rehovoth (Israel) danke ich für anregende Diskussionen.

#### LITERATUR

1. P. HIRSCH-AYALON, *Rec. Trav. Chim.* **75**, 1064 (1956); **79**, 382 (1960); **80**, 365,376 (1961).
2. P. HIRSCH-AYALON, *Chem. Weekblad* **52**, 557 (1956); *J. Polymer Sci.* **23**, 697 (1957).