

Membrane Phenomena

Diskussionstagung der Faraday Society

Nottingham, 10.—12. April 1956

Synthetische Membranen

R. SCHLÖGL, Göttingen: *Die Bedeutung der Konvektion bei Transporterscheinungen in Porenmembranen.*

Bei der Behandlung von Transporterscheinungen in Membranen nach der Thermodynamik irreversibler Prozesse können die einzelnen Teilchenflüsse aufgespalten werden in eine allen Teilchensorten gemeinsame Konvektion und in Flüsse relativ zum gemeinsamen Schwerpunkt. Die Konvektionsgeschwindigkeit stellt eine zusätzliche unbekannte Größe dar; daher benötigt man als weitere Relation die hydrodynamische Kräftebilanz. Die Abseparierung des Konvektionsterms hat sich bei theoretischen und experimentellen Untersuchungen (z. B. anomale Osmose und Stromfluß durch Austauschermembranen) bewährt. Ein von Kirkwood¹⁾ eingeschlagener Weg zur Gewinnung linearer Ansätze zwischen Flüssen und „Kräften“ wurde aus dieser Perspektive kritisch diskutiert.

M. NAGASAWA und I. KAGAWA, Nagoya (Japan): *Membranpotentiale an einer Ionenaustauschermembran.*

An der Kationenaustauschermembran Nepton CR-51 wurden Konzentrationspotentiale mit NaCl, Na₂SO₄ und Natriumpolyvinylsulfat gemessen. Durch entsprechende Wahl von vier empirischen Konstanten lassen sich die erhaltenen Werte gut einer Gleichung für das Membranpotential anpassen, die die Vorräte aus dem Modell einer Membran mit starren, zylinderförmigen Poren nicht festgelegter Porengrößenverteilung entwickelt haben. Unstimmigkeiten in der theoretischen und experimentellen Behandlung wurden in der Diskussion von G. Scatchard scharf kritisiert.

F. BERGSMAN und A. J. STAVELMAN, Delft: *Bi-ionische Potentiale.*

Bi-ionische Potentiale an verschiedenen handelsüblichen Membranen wurden mit den Ionenpaaren Ag⁺/H⁺, Na⁺/Ag⁺, Na⁺/H⁺ und Na⁺/K⁺ gemessen. Mit Hilfe der von Sollner²⁾ und Wyllie³⁾ angegebenen Gleichung kann aus den Potentialen das Verhältnis der Überführungszahlen der beteiligten durchtrittsfähigen Ionen in der Membran berechnet werden. Die direkte Messung des Verhältnisses der Überführungszahlen führt jedoch zu Werten, die mit den aus Potentialmessungen berechneten nur schlecht übereinstimmen. Als mögliche Ursache für die Abweichungen wird der Transport von Lösungsmitteln durch die Membran angegeben. — In der Diskussion wies K. Sollner darauf hin, daß an Kolloidmembranen geringer Durchlässigkeit die genannten Abweichungen nicht auftreten. Als weitere wahrscheinliche Ursachen für die Abweichungen wurden genannt: das Auftreten von Film-Kinetik bei den Potentialmessungen (F. Helfferich) und bei den Überführungsmessungen (A. M. Peers) sowie die zu niedrige Kapazität einiger Membranen (F. Helfferich).

G. SCATCHARD, Cambridge/Mass. (USA) und F. HELFFERICH, Göttingen: *Der Einfluß der Rührung in Zellen mit Ionenaustauschermembranen.*

Untersucht wurde der Einfluß der Rührung auf das Membranpotential in Konzentrationszellen, bi-ionischen Zellen und in Zellen mit Membranen, die anfänglich Ionen enthalten, die in den Lösungen nicht vertreten sind. In Systemen, die zwei Kationen verschiedener Wertigkeit enthalten, können große Potentialunterschiede bis über 80 mV und Vorzeichenumkehr des Potentials bei Änderung der Rührbedingungen auftreten. Es muß angenommen werden, daß die Konzentration an den Phasengrenzen Membran/Lösung sich von denen im Inneren der Lösungen unterscheiden können. Die quasi-thermodynamische Behandlung, die von der allgemeinen Gleichung für die EMK einer Zelle ausgeht, gestattet in den meisten Fällen die Berechnung der Phasengrenzkonzentrationen aus den experimentellen Potentialwerten.

F. HELFFERICH, Göttingen: *Bi-ionische Potentiale.*

Der quasi-thermodynamischen Behandlung der bi-ionischen Potentiale im vorigen Vortrag wird eine Behandlung auf Grund der Nernst-Planckschen Bewegungsgleichungen in Verbindung mit der Modellvorstellung anhaftender Nernstscher Diffusionschichten („Filme“) zur Seite gestellt. Der Ansatz führt zu theo-

retischen Werten für die Phasengrenzkonzentrationen und Membranpotentiale, die mit den experimentellen Werten des vorigen Vortrags gut übereinstimmen. Die Berechnungen zeigen, daß in bi-ionischen Systemen der Einfluß der Filme auf die Ionenflüsse und das Potential („Film-Kinetik“) sehr stark sein und u. U. auch durch äußerst kräftige Rührung nicht überwunden werden kann. Die Nernst-Planckschen Gleichungen gestatten weiter die Berechnung der Konzentrationsprofile der Ionen in der Membran. Im Gegensatz zu früheren Vorstellungen^{2,3)} wird die Verteilung der Ionen im wesentlichen durch die relative Beweglichkeit der Ionen in der Membran und nicht durch die Selektivität des Membranmaterials bestimmt. Für Ionenaustauschvorgänge an Austauscherkörnern lassen die Gleichungen eine einfache Abschätzung zu, ob Film-Kinetik oder Gel-Kinetik zu erwarten ist. Es zeigt sich ferner, daß stets der Diffusionskoeffizient des in geringerer Konzentration anwesenden Ions den entscheidenden Einfluß auf die Geschwindigkeit des Austauschs ausübt. — In der Diskussion gab A. M. Peers eine der Polarographie entlehnte Grenzstrom-Methode an, mit der die Dicke der anhaftenden Filme durch unabhängige Messung bestimmt werden kann.

G. MANECKE und H. HELLER, Berlin: *Gleichzeitige Diffusion von Elektrolyten und Nichteinktrolyten durch Ionenaustauschermembranen.*

Ionenaustauscher vermögen Nichteinktrolyte in viel stärkerem Maße aufzunehmen als Elektrolyte („Ion exclusion“⁴⁾). Daher sind Ionenaustauschermembranen für Nichteinktrolyte wesentlich durchlässiger als für Elektrolyte. Dieser Effekt kann zu Anreicherungen von Elektrolyten bzw. Nichteinktrolyten ausgenutzt werden. Die theoretische Berechnung der Diffusionsflüsse führt zu folgenden Aussagen, die durch experimentelle Messungen an einer Kationenaustauschermembran mit Aceton und Formaldehyd als Nichteinktrolyten und NaCl, MgCl₂, CaCl₂, HCl und Na₂SO₄ als Elektrolyten bestätigt sind: Die Anreicherung ist umso größer, je geringer die Elektrolytkonzentration; sie ist ferner bei 1:2-wertigen Elektrolyten größer als bei 1:1-wertigen, und am geringsten bei 2:1-wertigen. — In der Diskussion berichtete K. Sollner über ähnliche Versuche, bei denen statt einer einfachen Kationenaustauschermembran eine Doppelmembran bestehend aus einem Kationenaustauscher und einem Anionenaustauscher verwendet wurde. E. Glueckauf gab an, wie an einer solchen Doppelmembran durch Anlegen eines elektrischen Felds Kationen oder Anionen verschiedener Wertigkeit voneinander getrennt werden können.

J. S. MACKIE und P. MEARES, Aberdeen: *Adsorption und Diffusion von Äthanol in einer Kationenaustauschermembran.*

An einer Ionenaustauschermembran Zeo-Karb 315 (beladen mit Na⁺ bzw. H⁺) wurde die Aufnahme von Äthanol aus verdünnten wäßrigen Lösungen und der Diffusionsfluß des Äthanol gemessen. Entsprechend der für die Diffusion von Elektrolyten abgeleiteten Theorie⁵⁾ wird der Diffusionsfluß aus den Adsorptionsdaten unter Verwendung einer empirischen Beziehung für die Aktivitätskoeffizienten und Berücksichtigung der Konvektion in der Membran berechnet; als Diffusionskoeffizient des Äthanol in der Membran wird dabei der Wert in wäßriger Lösung geteilt durch das Quadrat des „Umfangsfaktors“ eingesetzt. Es zeigt sich, daß die experimentellen Diffusionsflüsse nur 62 bis 69% der berechneten betragen. Die Abweichung wird durch eine starke Lokalisierung eines Teils der Äthanol-Molekeln an den Kohlenwasserstoff-Ketten im Inneren des Austauschers erklärt. — R. Schlögl wies in der Aussprache darauf hin, daß die Konvektion in der Membran nicht allein durch den osmotischen Druckunterschied zwischen beiden Lösungen, sondern auch durch elektrische Felder (Diffusionspotential) und Druckgradienten in der Membran hervorgerufen wird.

R. NEIHOFF und K. SOLLNER, Bethesda/Md. (USA): *Unterschiedliche Permeation von Ionen durch Porenmembranen.*

Durch eine Ionenaustauschermembran, die eine Lösung des Gegenions L von einer Lösung der Gegenionen A und B trennt, findet ein Austauschfluß von A und B gegen L statt. Das Verhältnis der Flüsse ϕ_A und ϕ_B der Gegenionen A und B hängt vom Verhältnis der Beweglichkeiten von A und B in der Membran, vom Verhältnis der Aktivitäten von A und B in der Lösung und von der Selektivität des Membranmaterials ab. Bei Kenntnis des Aktivitätsverhältnisses a_A/a_B kann das Verhältnis der Flüsse

¹⁾ J. G. Kirkwood in J. T. Clarke: Ion Transport across Membranes; Academic Press, New York 1954, S. 119.

²⁾ K. Sollner, J. phys. Chem. 53, 1211 u. 1226 [1949].

³⁾ M. R. J. Wyllie, ebenda 58, 67 [1954].

⁴⁾ R. M. Wheaton u. W. C. Bauman, Ind. Engng. Chem. 45, 228 [1953].

⁵⁾ J. S. Mackie u. P. Meares, Proc. Roy. Soc. [London] A 232, 498 [1955].

σ_A/σ_B aus dem bi-ionischen Potential einer Zelle berechnet werden, in der die Membran sich zwischen Lösungen der Gegenionen A und B befindet. Die Voraussagen der Theorie werden an Kationen- und Anionen-Austauschermembranen auf Kolloidum-basis mit einer großen Zahl inwertiger Ionen bestätigt. Falls das Membranmaterial hohe Selektivität aufweist, kann das Verhältnis der Flüsse bei vergleichbaren Aktivitäten a_A und a_B extreme Werte annehmen. Hierin wird eine mögliche Erklärung für die bevorzugte Aufnahme gewisser Ionen durch lebende Zellen gesehen.

J. W. LORIMER, E. I. BOTERENBROOD und J. J. HERMANS, Leiden: *Transporterscheinungen in Ionenaustauschermembranen*.

Die Thermodynamik irreversibler Prozesse (für „diskontinuierliche Systeme“) wird konsequent auf ein System angewendet, das aus einer Ionenaustauschermembran zwischen zwei Lösungen besteht. An einer aus Natrium-carboxymethylcellulose und Viskose hergestellten Membran und KCl als Elektrolyt wurden bisher bestimmt: Überführungszahlen von K^+ und Wasser, Leitfähigkeiten und Konzentrationspotentiale. Es zeigt sich, daß der Transport von Lösungsmitteln zum Konzentrationspotential beiträgt und daß die Beweglichkeit von K^+ in der Membran stark von der Konzentration abhängt. Die Übereinstimmung zwischen direkt gemessenen und aus Potentialmessungen berechneten Überführungszahlen ist gut.

A. DESPIČ und G. J. HILLS, London: *Elektroosmose in geladenen Membranen*.

Die bei Anlagen eines elektrischen Feldes durch eine Membran transportierte Lösungsmittelmenge wird aufgespalten in den sog. elektroosmotischen Anteil und das Hydratwasser der gleichzeitig überführten Gegenionen. Die Größe der Anteile kann berechnet werden aus Messungen der Selbstdiffusionskoeffizienten (radioaktiv) und der Äquivalentleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Festionenkonzentration und vom Wassergehalt. Die Vortr. verwenden einen schwach sauren Austauscher aus vernetzter Polymethacrylsäure in Form von Stäben und Na^+ als Gegenion. Die Festionenkonzentration wird durch das p_H , der Wassergehalt durch partielle Entwässerung eingestellt. Als Hydratzahl für Na^+ ergibt sich 8 bis 9. — G. Schmid wandte sich in der Diskussion gegen die benutzte Definition des Begriffs Elektroosmose, die im Gegensatz zur bislang üblichen den Hydratwassertransport nicht einschließt.

K. S. SPIEGLER, R. L. YOEST und M. R. J. WYLLIE, Pittsburgh/Pa. (USA): *Elektrische Potentiale an porösen Packungen und Membranen*.

Behandelt wurden Konzentrationspotentiale und Leitfähigkeiten an Packungen aus Austauscherkörnern. Zur Berechnung der elektrischen Eigenschaften der Packung eignet sich ein einfaches Ersatzschaltbild, das aus drei parallel geschalteten Widerständen besteht; die Widerstände stellen die drei möglichen Wege für den Stromtransport dar: 1) ausschließlich durch die die Körner umgebende Lösung, 2) durch alternierende Schichten von Lösung und Austauscher, und 3) ausschließlich durch die sich berührenden Austauscherkörner. In verdünnten Lösungen ist die Leitfähigkeit des Austauschermaterials groß gegenüber der der Lösung und daher der Widerstand 3 klein gegenüber den anderen; in konzentrierten Lösungen überholt die Leitfähigkeit der Lösung die des Austauschers und der Widerstand 1 wird klein. Aus Messung der Leitfähigkeit der Packung in Abhängigkeit von der Konzentration kann unter vereinfachenden Annahmen das elektrische Potential der Packung berechnet werden. Die Übereinstimmung mit experimentellen Werten ist erstaunlich gut. Derartige Packungen können als Modell für Membranen mit „Leaks“ angesehen werden, d. h. Membranen mit mikroskopischen Rissen oder Bezirken äußerst geringer Festionenkonzentration.

T. R. E. KRESSMAN und F. L. TYE, London: *Einfluß der Stromdichte auf den Transport von Ionen durch Austauschermembranen*.

Unter Bedingungen, die den technischen Elektrodialyseverfahren zur Entsalzung von Wasser möglichst nahe kommen, wird die Stromausbeute in Abhängigkeit von der Stromdichte untersucht. In einer fünfzelligen Apparatur wird 0,1 n NaCl-Lösung in der Mittelzelle etwa zur Hälfte entsalzt. Die Mittelzelle ist durch „Permaplex“-Kationen- und Anionen-Austauschermembranen gegen die mit 1 n NaCl gefüllten Nachbarzellen abgeschirmt. Die Stromausbeute hat bei ca. 5 mA/cm² ein Maximum und sinkt bei Steigerung wie bei Verringerung der Stromdichte. ab. Die Vortr. wiesen nach, daß das Absinken der Ausbeute bei steigender Stromstärke auf die Beteiligung von H^+ - und OH^- -Ionen am Stromtransport durch die Membranen zurückgeht. Dieser Effekt tritt auf, weil bei hoher Stromdichte die Membran-

oberflächen an Na^+ bzw. Cl^- verarmen, die nicht rasch genug durch Konvektion und Diffusion nachgeliefert werden. Durch gründliche Rührung läßt sich die Stromausbeute auch bei hohen Stromdichten (35 mA/cm²) bis nahezu auf den Maximalwert bei 5 mA/cm² steigern. Das Absinken der Stromausbeute bei Übergang zu sehr geringen Stromdichten wird damit erklärt, daß die Diffusion von NaCl aus den Nachbarzellen durch die Membranen sich dann neben der elektrodialytischen Entsalzung bemerkbar macht.

D. HUTCHINGS und R. J. P. WILLIAMS, Oxford: *Einige Verwendungsmöglichkeiten für Elektroden mit Ionenaustauschermembranen*.

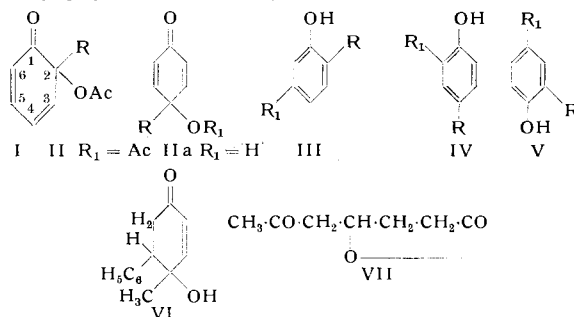
Die Verwendung von Kationenaustauschermembranen (Permaplex) zur Bestimmung von Ionenaktivitäten wird untersucht. Die Vortr. gelangen nicht zu befriedigenden Ergebnissen und bleiben gegenüber dieser Verwendung skeptisch. — In der Diskussion wurde verschiedentlich auf ermutigendere Resultate anderer Bearbeiter hingewiesen. [VB 784]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

Freiburg, am 4. Mai 1956

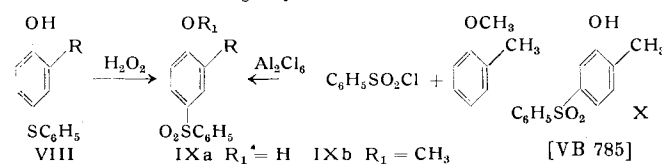
F. WESSELY, Wien: *Über die Chemie der Chinole*.

Die durch Oxydation von Phenolen mit $Pb(OCOCH_3)_4^{1)}$ relativ leicht erhältlichen Acetate der o-Chinole I (es können auch die anderen C-Atome durch Alkyl- oder Aryl-Reste besetzt sein) bzw. der p-Chinole II (es können auch die C-Atome 3 und 5 besetzt sein) zeigen als α,β -ungesättigte Ketone eine Reihe von theoretisch interessanten und auch präparativ brauchbaren Additionsreaktionen. Bei der Einwirkung von metallorganischen Verbindungen ($R_1 = Me$) liefert I Phenole der allgemeinen Konstitution III; aus II entstehen mit Grignard-Verbindungen Phenole IV mit Li-organischen Verbindungen neben IV auch Phenole des Typs V. Der Reaktionsmechanismus²⁾ wurde aufgeklärt und auch gezeigt, daß bei der Verwendung der freien Chinole ein Zugang in die Reihe der hydroaromatischen Verbindungen möglich ist. So kann z. B. aus IIa ($R = CH_3$) mit C_6H_5MgBr die Verbindung VI erhalten werden.



Die Versuche aus den o-Chinolacetaten die freien Chinole zu erhalten, um auch hier einen Weg in die hydroaromatische Reihe zu erschließen scheiterten, da andere eigentümliche Reaktionen bei den Versuchen durch saure oder alkalische Verseifung die Acetyl-Gruppe abzuspalten eintreten. Aus der Vielfalt der experimentellen Ergebnisse³⁾ wurde die Einwirkung von 0,2 n NaOH in der Hitze auf I ($R = CH_3$) näher besprochen. Es bilden sich zwei Verbindungen: eine Monocarbonsäure $C_{14}H_{16}O_4$ (enthält ein Phenol-OH und eine CO-Gruppe), deren Konstitution noch nicht völlig aufgeklärt ist und eine Verbindung der Konstitutionsformel VII, die durch Abbau und Synthese bewiesen wurde.

Während die meisten Additionsreaktionen an die o-, bzw. p-Chinolacetate durch eine primäre 1,2- bzw. 1,4-Addition an das konjugierte System $C=C-C=O$ ihre Erklärung finden, beobachtet man bei der Einwirkung von C_6H_5SH auf I ($R = CH_3$ oder C_6H_5) die Bildung von Reaktionsprodukten³⁾, denen die Konstitution VIII zukommt. Diese wird durch Synthese von IXb auf dem angedeuteten Weg bewiesen. VIII ist also formal ein 1,5-Additionsprodukt. Addition von $C_6H_5SO_2H$ an I ($R = CH_3$) führt aber wieder unter 1,4-Addition zum Sulfon X, dessen Konstitution ebenfalls durch eine eindeutige Synthese bewiesen wurde.



¹⁾ Z. B. Mh. Chem. 85, 69 [1954]. ²⁾ Z. B. Mh. Chem. 87, 24 [1956]. ³⁾ Unveröffentlicht.