

Osmose an permeablen Membranen

I. Der Lösungsmittel-Einfluß auf den STAVERMANN-Effekt*

Von

HANS-GEORG ELIAS**

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule München
und Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen
Hochschule Zürich

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 2. November 1960)

The influence of the solvent on the osmotic pressure at permeable membranes at starting conditions was investigated for a polymer homologue series of poly (ethylene oxides) in acetone, methanole, benzene, dimethyl formamide, water, dioxane, formamide and benzyl alcohole at cellophane 600 and glass membranes. The prediction of STAVERMAN was confirmed experimentally that the osmotic pressure at permeable membranes should be lower than the value calculated by the thermodynamics of reversible processes even if no solute has been permeated through the membrane. In addition, it was found that the STAVERMAN effect is for a given system the higher, the lower the solvent viscosity. The solvent influence was explained by the impulse transfer mechanism near permeable walls.

Furthermore it is shown that the specific permeability of solvent $G \cdot \eta$ is diminishing with increasing mole refraction of solvent thus pointing on an interchange mechanism of solvent molecules and cellulose segments.

1. Einleitung und Problemstellung

Nach den Ableitungen der Thermodynamik reversibler Prozesse ist bei Messungen an für das Gelöste durchlässigen Membranen zu

* Aus der Habilitations-Schrift „Osmotische Messungen an permeablen Membranen“, ETH Zürich, 1960. Die Arbeit kann bei der Bibliothek der ETH eingesehen werden.

** Neue Anschrift: Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich (Schweiz).

erwarten, daß mit fortschreiten der Zeit wegen der zunehmend stärkeren Permeation sich die Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden Seiten der Membran und damit der meßbare osmotische Druck laufend verringert. Durch geeignete Methoden sollte man jedoch den osmotischen Druck der Anfangskonzentration im Anfangszustand (zur Zeit null) und damit den wahren osmotischen Druck messen können, der der in Lösung befindlichen Teilchenzahl zuzüglich der Wechselwirkungseffekte entspricht.

STAVERMAN¹ konnte jedoch auf Basis der Thermodynamik irreversibler Prozesse theoretisch zeigen, daß bei permeablen Membranen durch den Entropietransport der meßbare osmotische Druck auch dann geringer gegenüber dem aus Molekulargewicht, Virialkoeffizienten und Konzentration berechenbaren gefunden werden sollte, wenn zur Zeit der Messung noch keine gelöste Substanz durch die Membran permeiert ist.

Hinweise auf die Gültigkeit dieser Vorhersage wurden von STAVERMAN, PALS und KRUISSINK²; ÅLVANG und SAMUELSON³ und ALLEN und PLACE⁴ gefunden, ohne daß jedoch alle Fehlerquellen wie Einflüsse der Polymolekularität, verschiedene Kammervolumina und Absorption in der Membran ausgeschlossen werden konnten. RITSCHER und ELIAS⁵ schlossen bei ihren Versuchen den Einfluß all dieser Effekte und einiger weiterer meßtechnischer (vgl. ⁶) aus und konnten zeigen, daß die Vorhersagen von STAVERMAN tatsächlich experimentell bestätigt werden können. Bei den von diesen Autoren an einer polymerhomologen Reihe von Polyäthylenglykolen in Dimethylformamid an Cellophan 600- und Glas-Membranen⁷ durchgeführten Messungen wurde ferner eine Anomalie der Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten osmotischen Drucke π/c beobachtet. Die Größe dieser Anomalie schien dabei vom System Polymer-Membran-Lösungsmittel abzuhängen. In

¹ A. J. STAVERMAN, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **70** (1951) 344.

² A. J. STAVERMAN, D. T. F. PALS and CH. KRUISSINK, *J. Polymer Sci.* **23** (1957) 57.

³ F. ÅLVANG and O. SAMUELSON, *J. Polymer Sci.* **24** (1957) 353.

⁴ P. W. ALLEN and M. A. PLACE, *J. Polymer Sci.* **26** (1957) 386.

⁵ TH. A. RITSCHER und H.-G. ELIAS, *Makromolekulare Chem.* **30** (1959) 48.

⁶ H.-G. ELIAS, TH. A. RITSCHER und F. PATAT, *Makromolekulare Chem.* **27** (1958) 1.

⁷ H.-G. ELIAS and TH. A. RITSCHER, *J. Polymer Sci.* **28** (1958) 648; *Rev. gén. Caoutchouc* **35** (1958) 1073.

einer weiteren Arbeit konnte dann von ELIAS und MÄNNER⁸ gezeigt werden, daß der STAVERMAN-Effekt nicht additiv ist und bei gleichem Zahlenmittel des Molekulargewichtes auch stark von der Breite der Molekulargewichtsverteilung beeinflusst wird.

Die Systemspezifität ließ einen Lösungsmittleinfluß vermuten, über dessen Größe und Richtung in der vorliegenden Arbeit berichtet wird.

2. Experimentelle Durchführung

2.1 Charakterisierung der Substanzen

Als Modellsubstanzen wurden Polyäthylenglykole verschiedenen Molekulargewichtes verwendet, da diese bei geeigneter Herstellung recht molekular-einheitlich sind und sich zudem in einer Vielzahl von Lösungsmitteln lösen. Die Substanzen waren teils Handelspräparate, teils Labormuster der Fa. Farbwerke Hoechst AG., Werk Gendorf (Bezeichnung AG)*.

Die Gewichtsmittel des Molekulargewichtes \bar{M}_w wurden über Lichtstreuungsmessungen ermittelt und über Sedimentationsgeschwindigkeits- und Diffusionsmessungen kontrolliert. Das Zahlenmittel des Molekulargewichtes wurde über OH-Zahl-Analysen bestimmt. Für experimentelle Einzelheiten siehe^{5,9}. Die einzelnen Meßwerte sind in Tab. 1 gegenübergestellt.

Tabelle 1. *Molekulargewichte der untersuchten Polyäthylenglykole*

Bezeichnung	Gewichtsmittel des Mol.-Gew.		Zahlenmittel des Mol.-Gew.
	\bar{M}_w (Lichtstr.)	\bar{M}_{sD} (Sed. und Diff.)	\bar{M}_n (Endgruppen-Best.)
AG 4000	4300	4350	3900
AG 10000	10100	—	12000
AG 20000	23800	26100	16000

Zur Charakterisierung der Lösungsmittelgüte wurden bei 25°C Viskositäts- und Diffusionsmessungen ausgeführt, da eine direkte Bestimmung der 2. Virialkoeffizienten über Streulichtmessungen wegen der manchmal zu geringen Brechungsindexinkremente nicht immer möglich war.

Die Konzentrationsabhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten und η_{sp}/c -Werte sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Interessanterweise wurde

* Herrn Dr. TORNO, Farbwerke Hoechst, sei auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der Proben und Endgruppen-Analysen gedankt.

⁸ H.-G. ELIAS und E. MÄNNER, Makromolekulare Chem. **40** (1960) 207.

⁹ H.-G. ELIAS, Habilitations-Schrift. ETH Zürich 1960.

bei den Messungen am Polyäthylenglykol AG 4000 in Methanol bei höheren Konzentrationen das von uns schon früher aufgezeigte¹⁰⁻¹² Minimum in den $D_c = f(c)$ -Kurven gefunden.

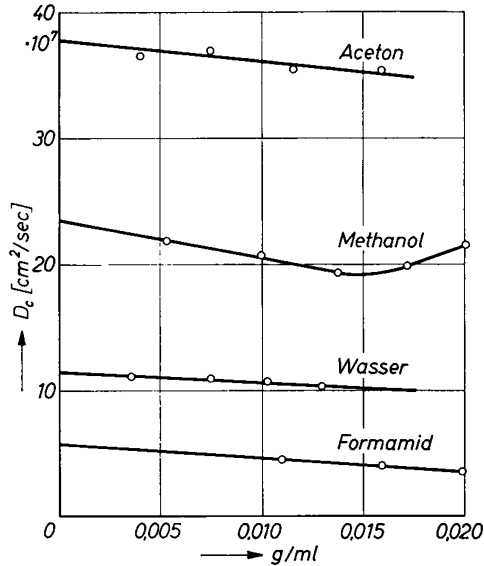


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Polyäthylenglykol AG 4000 in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°C

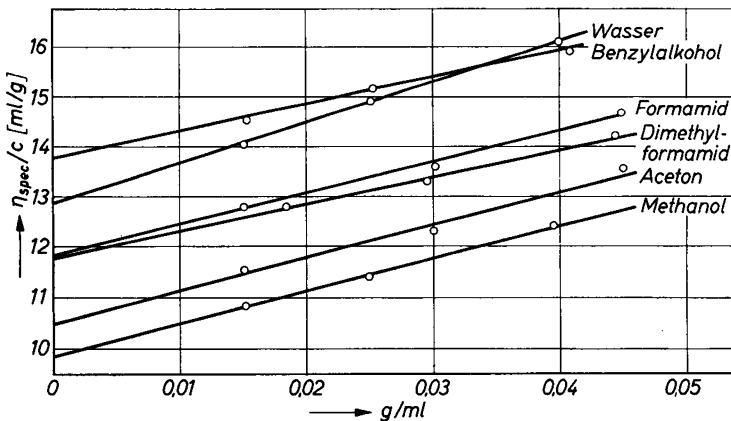


Abb. 2. Viskositätsmessungen am Polyäthylenglykol AG 4000 in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°C

¹⁰ H.-G. ELIAS, Makromolekulare Chem. 27 (1958) 261.

¹¹ F. PATAT und H.-G. ELIAS, Naturwissenschaften 46 (1959) 322.

¹² F. PATAT und H.-G. ELIAS, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 316 (1959) 1.

Die so erhaltenen Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung D_0 und STAUDINGER-Indices $[\eta]$ sind zusammen mit den Viskositäten der reinen Lösungsmittel in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Diffusions-Koeffizienten D_0 , STAUDINGER-Indices $[\eta]$ und Virialkoeffizienten $*B$ von Polyäthylenglykolen in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25°C

Substanz	Lösungsmittel		$D_0 \cdot 10^7$ cm ² /sec	$[\eta]$ ml/g	$*B$ Atm · ml ² · g ⁻²
	Name	ϵ Poise			
AG 4000	Aceton	0,303	37,8	10,5	—
	Methanol	0,545	23,5	9,85	87
	Benzol	0,603	—	11,2	—
	Dimethylformamid	0,802	—	11,8	—
	Wasser	0,897	11,5	12,9	—
	Dioxan	1,19	—	11,9	—
	Cyclohexanon	1,99	—	9,15	—
	Formamid	3,30	5,76	11,9	—
	Benzylalkohol	5,31	—	13,8	—
AG 10000	Methanol	0,545	—	—	45
	Dimethylformamid	0,802	—	23,4	—
	Wasser	0,897	—	—	62
AG 20000	Methanol	0,545	10,7	—	46
	Dimethylformamid	0,802	—	36,0	—
	Wasser	0,897	4,85	—	—

2.2 Osmometer und Membranen

Die Messungen an den Cellophan 600-Membranen wurden mit Zweikammer-Metall-Osmometern¹³ aus Messing oder V 2 A ausgeführt, die an Glasmembranen mit Zweikammer-Glas-Osmometern* mit eingebautem Rührkern⁷. Die Steighöhen wurden über ein Vertikal-Meßmikroskop** (Skalenteilung $1 \cdot 10^{-3}$ cm) abgelesen.

Die Membranen wurden aus Cellophan 600-Folien*** ausgestanzt und in Wasser angequollen, welches sodann stufenweise durch das zur Messung verwendete Lösungsmittel ersetzt wurde.

* Fa. Wagner und Munz, München, Luisenstr. 25.

** Fa. Fuess, Berlin.

*** Fa. Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich.

¹³ H.-G. ELIAS, Chemie-Ing.-Techn. 29 (1957) 19.

2.3. Meßtechnik

Die Durchlässigkeit der Membran für reine Lösungsmittel wurde durch den von W. KUHN¹⁴ eingeführten G -Wert

$$G = \frac{2,303 d_m f *P}{60 g F \varrho_{LM}} \text{ cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{g}^{-1} \quad (1)$$

- d_m = Dicke der Membran
 f = Querschnittsfläche der Kapillaren
 g = Erdbeschleunigung
 F = wirksame Membranfläche
 ϱ_{LM} = Dichte des Lösungsmittels

charakterisiert, wobei die $*P$ -Werte entweder aus Messungen unter dem Eigendruck der Lösungsmittelsäulen nach

$$*P = \frac{\log(\Delta h)_0 - \log(\Delta h)_t}{\Delta t} \text{ min}^{-1} \quad (2)$$

oder mit überlagertem Fremddruck p_{Man} nach

$$*P = \frac{(d(\Delta h)/dt) \cdot \varrho_{LM}}{2,303 p_{Man}} \text{ min}^{-1} \quad (3)$$

bestimmt wurden (vgl. auch ¹⁵). Der für die dynamischen Messungen benötigte K_E -Wert wurde über

$$K_E = \frac{\varrho_{LM}}{2,303 *P} = \frac{f d_m}{60 g F G} = \frac{v_E}{p_{Man}} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (4)$$

ermittelt.

Die durch den STAVERMAN-Effekt beeinflussten osmotischen Drucke π_s zur Zeit null der Osmometerfüllung wurden nach drei verschiedenen Verfahren bestimmt (vgl. dazu ¹⁵):

I. Aus der Rückextrapolation des Steighöhenabfalles nach Durchlaufen eines Maximums (Anfangsbedingung $\Delta h_A < \Delta h_{\max}$) auf die Zeit null, Auftragen der so erhaltenen Δh_{exp} -Werte gegen die Zeit Δt_{\max} zum Erreichen des Steighöhenmaximums und Extrapolation auf $\Delta t_{\max} = 0$. Die so erhaltenen Werte werden $(\Delta h_{\text{exp}})_0$ genannt.

II. Aus der Einstellgeschwindigkeit ohne Fremddruck (Anfangsbedingung $\Delta h_A < \Delta h_{\max}$, $p_{Man} = 0$).

¹⁴ W. KUHN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 (1951) 207.

¹⁵ H.-G. ELIAS, Chemie-Ing.-Techn., im Druck.

III. Aus der Durchtrittsgeschwindigkeit des Lösungsmittels durch die Membran in eine Lösung unter der Wirkung eines überlagerten Fremddruckes bei der Steighöendifferenz $\Delta h_A = 0$.

Die osmotischen Drucke wurden dabei aus den Meßwerten der beiden letzten Verfahren II und III über

$$\pi_o = \Delta h \cdot \rho_{LM} + h_{Lsg} \cdot \Delta \rho + p_{Man} + K_E \cdot v \quad \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (5)$$

berechnet. h_{Lsg} gibt dabei die Steighöhe der Lösung über der Membranzmitte an¹⁶. Verfahren III konnte selbstverständlich nur bei den starren Glasmembranen durchgeführt werden, nicht aber bei den einen schwachen Balloneffekt aufweisenden Cellophanmembranen⁶. Dieser geringe Balloneffekt beeinträchtigt bei richtiger Osmometerkonstruktion die Meßwerte nach dem Verfahren II nicht¹⁵. Der Ausgleich des Nachlaufs und der Temperatur wurde über die Flüssigkeitsbilanz bestimmt¹³. Soweit an den Glasmembranen nachgeprüft, waren die erhaltenen osmotischen Drucke unabhängig von der Rührgeschwindigkeit (< 100 U/min).

An anderer Stelle konnte gezeigt werden, daß die nach dem Verfahren I erhaltenen $(\Delta h_{\text{exp}})_0$ -Werte mit dem nach dem Verfahren II gewinnbaren Δh_v -Werten identisch sind, sofern man die bei zu schnellem Einströmen des Lösungsmittels (zu kleine Δt_{max} -Werte) auftretenden anomalen Osmosen nicht berücksichtigt¹⁵. Über diese anomalen Osmosen wird in einer weiteren Arbeit¹⁷ berichtet.

Zur Kontrolle wurde gelegentlich die Konzentration der Lösung nach beendeter Messung gegen die der Ausgangslösung in einem Differentialrefraktometer gemessen, die Abweichungen waren in der Regel weit geringer als 2⁰/₁₀.

3. Ergebnisse

3.1. Durchlässigkeit und Stabilität der Membranen

Die Bestimmung der osmotischen Drucke π_s nach dynamischen Verfahren setzt voraus, daß die Membran mit dem Lösungsmittel über die gesamte Meßzeit ein stabiles Gelsystem bildet. Es dürfen also keine Quellungs- oder Entquellungserscheinungen auftreten, da durch diese nicht nur die Durchlässigkeit für das Lösungsmittel, sondern

¹⁶ G. V. SCHULZ in H. A. STUART „Die Physik der Hochpolymeren“, Band II, „Das Makromolekül in Lösungen“, p. 388, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1953.

¹⁷ H.-G. ELIAS, Z. physik. Chem., siehe nachstehende Arbeit.

auch die für das Gelöste verändert wird. Bei solchen instabilen Membransystemen ist somit die Höhe des STAVERMAN-Effektes von Messung zu Messung verschieden.

Eine Untersuchung von RITSCHER und ELIAS⁵ ergab nun, daß Cellophan nur mit Wasser, Methanol und Dimethylformamid über die erforderlichen Meßzeiten stabile Gelsysteme bildet, nicht aber z.B. mit Aromaten, Aliphaten, Butanon und chlorierten Aliphaten. Es erschien jedoch wünschenswert, außer diesen drei Lösungsmitteln noch andere heranzuziehen, wozu wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit mit Dimethylformamid bzw. Methanol Formamid bzw. Benzylalkohol ausgewählt wurden. Der Einfluß des Quellungsverhaltens der Cellophan 600-Membranen in diesen Lösungsmitteln ist in Tab.3 wiedergegeben.

Aus Tab.3 geht hervor, daß die Quellung in Kalandrierrichtung (= Breite) sehr gering, stärker dagegen quer zur Kalandrierrichtung (= Länge) und außerordentlich stark in der Dicke ist. Das Quellungsverhalten ist von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden, eine Zuordnung zu den Moleküleigenschaften des Lösungsmittels kann nach den vorliegenden Daten nicht getroffen werden.

Tabelle 3. Quellung von Cellophan 600 in verschiedenen Lösungsmitteln (nach Tagen bei 25°C)

Lösungsmittel	Änderung der Abmessungen (Trockenprobe = 100)				$G \cdot 10^{13}$ cm · sec · g ⁻¹
	Dicke	Länge	Breite	Volumen	
Wasser	195	105,2	100,35	206	0,92
Formamid	170	105,7	100,85	196	0,22
Dimethylformamid	156	103,9	100,69	163	0,80
Methanol	119	102,2	100,65	122	1,40
Benzylalkohol	113	100,9	100,25	114	0,074

Tabelle 4. Durchlässigkeit von Membranen

Lösungsmittel		Viskosität η_{25} Poise	Durchlässigkeit $G \cdot 10^{13}$		spez. Durchlässigkeit $G \cdot \eta \cdot 10^{15}$	
Name	Molrefr. cm ³ /mol		Cellophan	Glas	Cellophan	Glas
Wasser	3,71	0,00 897	0,92	—	0,825	—
Methanol	8,34	0,00 545	1,40	1,80	0,763	0,980
Formamid	10,25	0,03 30	0,22	—	0,725	—
Dimethylformamid	20,01	0,00 804	0,80	0,70	0,642	0,562
Dioxan	21,76	0,01 19	—	0,371	—	0,441
Benzylalkohol	32,45	0,05 31	0,074	—	0,394	—

Wie Tab.4 zeigt, ist die „spezifische Durchlässigkeit“ $G \cdot \eta$ bei Cellophanmembranen nicht konstant, sondern nimmt mit der Molekülgröße des Lösungsmittels ab. Als Maß dafür wurde die Molrefraktion gewählt, die vom Aggregatzustand unabhängig ist und daher direkt den Raumbedarf eines einzelnen Moleküles angibt. Aus Abb.3 entnimmt man, daß eine direkte Proportionalität zwischen spezifischer Durchlässigkeit und Molrefraktion des Lösungsmittels besteht. Das Fließen von Flüssigkeiten durch Cellophan 600 (= Cellulosehydrat) geht daher nicht wie das POISEUILLE-Fließen durch ein Netzwerk von Makroporen vonstatten, wie gelegentlich geäußert wurde¹⁸, zumindest nicht bei den

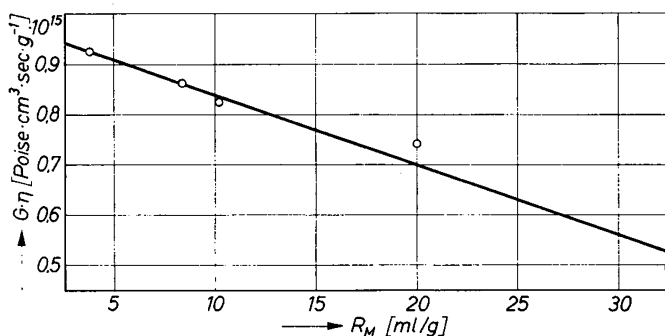


Abb. 3. Abhängigkeit der spezifischen Durchlässigkeit von Cellophan 600 — Membranen von der Molekularrefraktion des Lösungsmittels

hier untersuchten stabilen Gelsystemen. Der Lösungsmitteltransport geschieht vielmehr hauptsächlich, wenn nicht ganz, über Platzwechselprozesse im Membranmaterial und nicht über verschieden weite Poren. Die Tatsache, daß die spezifische Durchlässigkeit selbst bei sehr kleinem Platzbedarf der Lösungsmittelmoleküle nicht konstant wird, bestätigt den elektronenmikroskopischen Befund von KANIG (vgl. 7), daß die „Poren“ im Cellophan 600 Durchmesser von weniger als 20 Å haben müssen.

Eine direkte Ausmessung der Dimensionen von Glasmembranen ergab, daß zwar völlig trockene Membranen stark in Wasser aufquellen, beim Überführen von an der Luft liegenden Membranen in verschiedenen Lösungsmitteln jedoch keine Änderung des Quellungs-

¹⁸ E. I. VALKO in E. OTT „High Polymers“, Vol. 5 „Cellulose and Cellulose Derivatives“, p. 415, Interscience Publ. Inc., New York, N.Y., 1943.

zustandes bei den untersuchten Lösungsmitteln Wasser, Dimethylformamid, Methanol, Formamid und Benzylalkohol auftrat. Nach einmal erfolgter Absättigung der Oberfläche mit Wasser wird dieses also nicht mehr durch andere Lösungsmittel verdrängt, die Membran benimmt sich dann als reine Porenmembran.

Die spezifische Durchlässigkeit von Glasmembranen nimmt für die untersuchten Lösungsmittel Dioxan, Dimethylformamid und Methanol ebenfalls mit der Molrefraktion ab, die Charakteristik scheint dabei ausgeprägter als beim Cellophan zu sein (Tab.4). Leider konnten aus äußeren Gründen nicht noch weitere Lösungsmittel untersucht werden.

3.2. Zeitabhängigkeit osmotischer Drucke

Beginnt man osmotische Messungen bei geringeren Drucken als dem Anfangszustand entsprechen würde, dann wachsen mit fortschreitender Zeit die Steighöhendifferenzen an, durchlaufen ein Maximum und sinken durch die weitere Permeation wieder ab. Aus solchen Messungen versucht man häufig Schlüsse auf die Permeabilität der Membran für das Gelöste zu ziehen. Insbesondere die nach einiger Zeit auftretende Konstanz der Steighöhendifferenz wird als beweisend für die Semipermeabilität der Membran angesehen.

Abb.4 zeigt einige solcher Messungen für das Polyäthylenglykol AG 4000 in verschiedenen Lösungsmitteln. Die untersuchte Membran war C 600, der Kapillardurchmesser 2 mm, die Temperatur 25 °C, die anfängliche Steighöhendifferenz $\Delta h_A = 0$ cm. Die Konzentration war bei allen Messungen etwa gleich (0,02 %), sie betrug bei den Messungen in Methanol 0,0204 g/100 ml, bei denen in Wasser 0,0197 g/100 ml und bei denen in Formamid 0,0218 g/100 ml.

Wie aus Abb.4 hervorgeht, ist der Kurventyp zwar bei allen drei Lösungsmitteln etwa gleich, im einzelnen sind jedoch recht erhebliche Unterschiede vorhanden. So wird z. B. das Maximum bei der Lösung in Methanol schon nach 22 Stunden erreicht, nach 100 Stunden ist dagegen die Steighöhendifferenz gleich null. Beim Formamid andererseits ist das Maximum außerordentlich schwierig zu lokalisieren, es liegt bei etwa 650 Stunden (27 Tagen). Eine ungenauere Messung ohne Kathetometer nur mit graduierten Kapillaren könnte sogar eine Konstanz des osmotischen Druckes über 700 Stunden vortäuschen, also über die doppelte Zeit, die bis zum Erreichen dieser Konstanz auf $\pm 0,2$ mm erforderlich ist. Zu kurze Meßzeiten und zu ungenaue Messungen werden demnach für die immer wieder in der Literatur berichteten

Beobachtungen verantwortlich sein, daß eine Membran Teile eines molekulareinheitlichen Gelösten noch zurückzuhalten vermag (vgl. ¹⁹).

Auch die Höhe des Maximums ist bei jedem Lösungsmittel verschieden. Sie nimmt mit steigender Viskosität des Lösungsmittels zu, jedoch keineswegs proportional. Wäre nun die Viskosität reziprok proportional dem Diffusionskoeffizienten und dieser wieder proportional dem Permeationskoeffizienten, dann müßte Proportionalität zwischen maximaler Steighöhe und Viskosität vorhanden sein. Die Nichtexistenz eines solchen Verhaltens bestätigt also den weiter oben

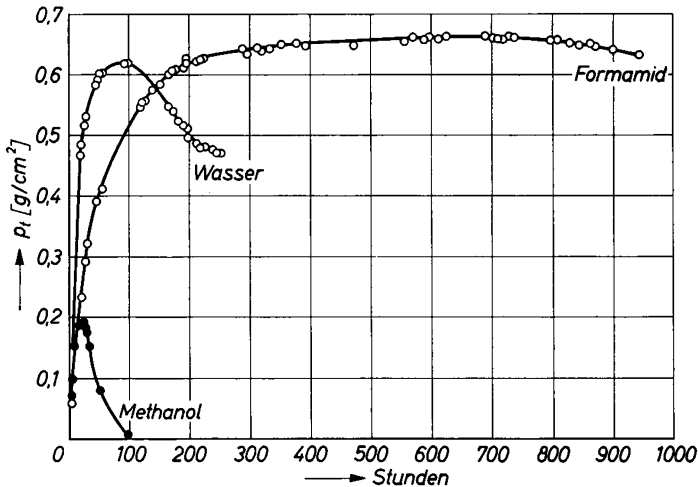


Abb. 4. Einfluß des Lösungsmittels auf die Zeitabhängigkeit osmotischer Drucke an permeablen Membranen (ca. 0,02%ige Lösungen des Polyäthylenglykols AG 4000 an Cellophan 600, siehe Text)

gezogenen Schluß, daß die Strömung durch Cellophanmembranen nicht durch Makroporen, sondern überwiegend über Platzwechselprozesse im Membranmaterial erfolgen muß.

Abb. 4 zeigt somit, daß die maximale Höhe nicht dem theoretischen osmotischen Druck entspricht. Aber auch die durch Auftragen des Logarithmus der Steighöhendifferenz gegen die Zeit durch Extrapolation auf die Zeit null erhaltenen $(p_{\text{exp}})_0$ -Werte entsprechen nicht dem theoretischen Druck. Wie Tab. 5 zeigt, in der die entsprechenden Drucke in g/cm² für die drei Versuche der Abb. 4 zusammengestellt

¹⁹ E. J. BRETON, Diss. Abstr. 18 (1958) 822, Publ. No. 25 409, ref.: Kolloid-Z. 160 (1958) 63.

Tabelle 5. Lösungsmiteleinfluß auf die osmotischen Druckwerte
(AG 4000, C 600, $r = 1$ mm, $\Delta h_A = 0$ cm)

Lösungsmittel	p_{\max}	p_{\exp}	π_{theor}	p_{\exp}/p_{\max}	p_{\exp}/π
Methanol	0,159	0,350	1,47	2,20	0,24
Wasser	0,627	0,746	1,42	1,19	0,52
Formamid	0,749	0,780	1,57	1,04	0,50

sind, liegen die p_{\exp} -Werte viel tiefer als die theoretischen osmotischen Drucke.

Aus den Beobachtungen geht hervor, daß aus derartigen Messungen keinerlei Rückschlüsse auf die Permeabilität einer Membran möglich sind. Diese wird ja üblicherweise als nur durch Membranstruktur und Molekülgröße des Gelösten bedingt angesehen, was eigentlich nur bei der mechanischen Ausfilterung kompakter, kugelförmiger Makromoleküle an relativ grobporigen Membranen zutreffen kann.

Das bei unbekanntem Substanzen einzig experimentell zugängliche Verhältnis p_{\exp}/p_{\max} kann kein Maß für die Permeabilität sein, da es nicht für alle Lösungsmittel konstant ist, sondern mit zunehmender Viskosität des Lösungsmittels abnimmt, um schließlich bei unendlich hoher Viskosität des Lösungsmittels dem Wert 1 zuzustreben. Aber auch bei unendlich hoher Viskosität des Lösungsmittels wird bei den gewählten Bedingungen zumindest bei endlichen Konzentrationen nicht der theoretische osmotische Druck erreicht, der aus dem anderweitig bekannten Zahlenmittel des Molekulargewichtes und dem 2. Virialkoeffizienten unter Berücksichtigung der Uneinheitlichkeit (vgl. ¹⁵) aus Viskositätsdaten berechnet wurde (vgl. ⁵).

Die „Permeabilität“ einer Membran für Makromoleküle hängt demnach nicht nur von der Membran bzw. dem Molekulargewicht des Gelösten ab, sondern auch noch vom Lösungsmittel und wahrscheinlich auch von der Konstitution des Polymeren. Dazu kommt, daß der Kurvenverlauf stark von der Meßanordnung abhängen kann, unter Umständen wird trotz präparativ feststellbarer Permeation des Gelösten überhaupt kein Steighöhenmaximum erreicht²⁰. Ein „Aus-testen“ von Membranen mit einer Standardlösung eines Polymeren, wie es kürzlich wieder vorgeschlagen wurde²¹, kann somit zu völlig irreführenden Ergebnissen führen, wenn die Resultate auf andere Polymere in anderen Lösungsmitteln übertragen werden.

²⁰ L. H. TUNG, J. Polymer Sci. **32** (1958) 477.

²¹ H. HELLFRTZ und H. KRÄMER, Kunststoffe **46** (1956) 450.

3.3. Konzentrationsabhängigkeit osmotischer Drucke

Die osmotischen Drucke bei den verschiedenen Konzentrationen wurden an Cellophan 600-Membranen nach den Verfahren I und II, an den Glasmembranen nach dem Verfahren III ermittelt.

Die Meßergebnisse sind in den Abb. 5 und 6 aufgetragen. Man entnimmt der Abb. 5, daß die verschiedenen Lösungsmittel an Cellophan 600 ein sehr unterschiedliches Verhalten zeigen. Während für die

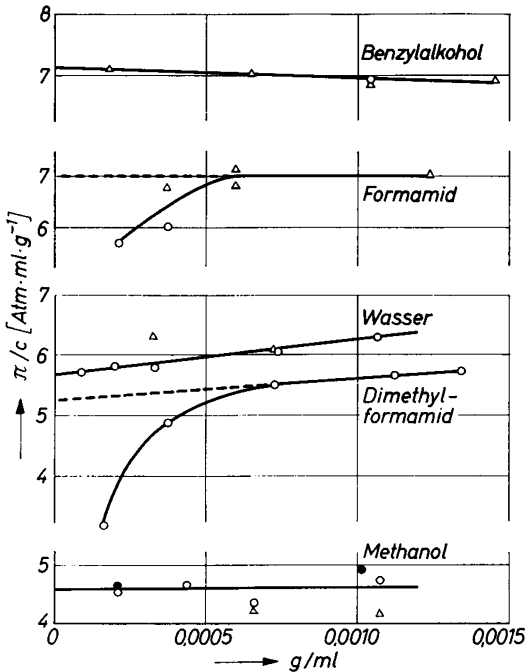


Abb. 5. Einfluß des Lösungsmittels auf die reduzierten osmotischen Drucke von Polyäthylenglykol AG 4000 an Cellophan 600. (○ Δh_{exp} [2 mm Kapillardurchmesser], ● Δh_{exp} [1,2 mm Kapillardurchmesser], Δ Δh_g)

Messungen in Methanol, Wasser und Benzylalkohol eine lineare Abhängigkeit der reduzierten osmotischen Drucke von der Konzentration auch bei sehr niedrigen Konzentrationen gefunden wurde, trat bei den Messungen in Formamid und Dimethylformamid jener progressive Abfall der reduzierten osmotischen Drucke auf, der bereits von den Messungen an Polyäthylenglykolen anderer Molekulargewichte in Dimethylformamid bekannt war ⁵.

Das Konzentrationsverhalten scheint somit entscheidend von den charakteristischen Gruppen des Lösungsmittels abzuhängen. Ohne zusätzliche Messungen kann jedoch nichts über die den Effekt bedingenden Größen ausgesagt werden.

Bei den Messungen an Glasmembranen ergab sich ein ähnliches Bild (Abb. 6). Hier wurden für Wasser, Methanol und Aceton mit abnehmender Konzentration progressive Abfälle der reduzierten osmotischen Drucke gefunden, nicht jedoch für Benzol, Dioxan und Dime-

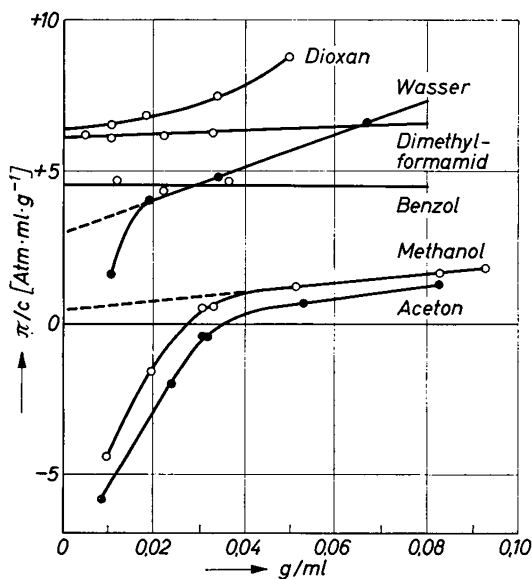


Abb. 6. Einfluß des Lösungsmittels auf die osmotischen Drucke von Polyäthylenglykol AG 4000 an Glasmembranen

thylformamid. Schon bei ca. 3%igen Lösungen traten beim Aceton und beim Methanol negative osmotische Drucke auf.

Aus der Extrapolation der Asymptoten zu höheren Konzentrationen auf die Konzentration null lassen sich die scheinbaren Molekulargewichte berechnen⁵. Sie sind zusammen mit dem STAUDINGER-Index in dem jeweiligen Lösungsmittel und der Viskosität in Tab. 6 zusammengestellt.

Aus ihr geht zunächst hervor, daß für ein und dieselbe Substanz an der gleichen Membran bei den einzelnen Lösungsmitteln verschieden hohe Molekulargewichte gefunden werden. Da an Polyäthylenglykolen in verschiedenen Lösungsmitteln praktisch gleiche Gewichtsmittel des

Molekulargewichtes gefunden wurden⁵, kann es sich bei diesem Effekt keinesfalls um die Auswirkung von in den einzelnen Lösungsmitteln unterschiedlichen Assoziationsgraden des Polyäthylenglykols handeln. Dagegen spricht auch die an den einzelnen Membrantypen gefundene unterschiedliche Größe des Effektes.

Tabelle 6. *Selektivitätskoeffizienten als Funktion des Lösungsmittels beim Polyäthylenglykol AG 4000*

Lösungsmittel	η_{LM} (cPoise)	[η] ml/g	\bar{M}_v an	
			Cellophan 600	Glas
Aceton	0,303	10,5	—	negativ
Methanol	0,545	9,85	5300	61 000
Benzol	0,603	11,2	—	5450
Dimethylformamid	0,802	11,8	4500	4100
Wasser	0,897	12,9	4300	8150
Dioxan	1,19	11,9	—	3800
Formamid	3,30	11,9	3600	—
Benzylalkohol	5,31	13,8	3400	—

Nach Tab.6 werden in der Regel um so niedrigere Molekulargewichte gefunden, je höher die Viskosität des Lösungsmittels ist. Daß dieser Befund kein Einzelfall ist, zeigten Messungen am Polyäthylenglykol AG 10000 an Glasmembranen, bei denen sich in Dimethylformamid (0,802 cP) ein Molekulargewicht von 10400 (Zehntausendvierhundert), in Methanol (0,545 cP) dagegen eines von 98000 (Achtundneunzigtausend) ergab.

Auch aus den Messungen des Anfangszustandes geht also ebenso wie aus denen der Zeitabhängigkeit osmotischer Drucke hervor, daß durch Austesten einer Membran mit einer Substanz bekannten Molekulargewichtes keineswegs bei einem einmal gefundenen „richtigen“ Molekulargewicht geschlossen werden kann, daß diese Membran nunmehr für alle Stoffe des gleichen Molekulargewichtes und höher den Selektivitätskoeffizienten 1 aufweist.

Die Unterschiede bei den osmotischen Messungen an verschiedenen Lösungsmitteln könnten durch die verschieden hohe Permeabilität des Gelösten, durch den Lösungszustand des Makromoleküls oder durch den Zustand des Membransystemes in der Umgebung des Gelösten bedingt sein. Außerdem könnte die Lösungsmittelabhängigkeit durch die Meßtechnik hervorgerufen sein. Es läßt sich jedoch zeigen, daß zumindest beim Cellophan 600 keiner dieser Einflüsse für die gefundene Lösungsmittelabhängigkeit verantwortlich zu machen ist.

Einmal kann sie nicht durch einen Verlust an Substanz durch Permeation, Adsorption oder Absorption hervorgerufen worden sein, da die Überprüfung der Konzentrationen und der osmotische Test stets ergaben, daß die Konzentrationen sich z. B. an Glasmembranen innerhalb von 8 Stunden um nicht mehr als maximal 2% änderten. Die Meßzeiten waren aber stets geringer.

Eine verschieden hohe Permeabilität für das Gelöste durch Veränderung des Membranmaterials, d. h. größere oder kleinere „Poren“ kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da an Glasmembranen bei verschiedenen Lösungsmitteln überhaupt keine Änderung des Membranzustandes gefunden wurde. Bei den Cellophanmembranen ging die Quellung auch nicht symbar mit der Viskosität des Lösungsmittels, während dies jedoch für die reduzierten osmotischen Drucke gefunden wurde.

Als Maß für den Lösungszustand des Polyäthylenglykols kann der STAUDINGER-Index angesehen werden, der ja direkt mit dem 2. Virialkoeffizienten verknüpft ist. Ein Gang des osmotisch bestimmten Molekulargewichtes mit dem STAUDINGER-Index konnte jedoch nicht gefunden werden (vgl. Tab. 6). Damit ist ausgeschlossen, daß der verschiedene Lösungszustand (z. B. verschieden hohe Solvation) die gefundene Lösungsmittelabhängigkeit hervorruft.

Es konnte ferner gezeigt werden^{15,17}, daß beim Cellophan 600 meßtechnische Effekte wie Variation des Abstandsfaktors und anomal-positive Osmose bei den benutzten Methoden keine Rolle spielen. Außerdem würde eine anomal-positive Osmose ja als um so stärker gefunden werden, je höher die Geschwindigkeit des Durchströmens, d. h. je niedriger die Viskosität ist. Gegen diese Deutung stehen die Daten der Tab. 6, nach denen besonders niedrige reduzierte osmotische Drucke gerade bei niedrigen Viskositäten und zum Teil auch Konzentrationen gefunden wurden.

Bei den Glasmembranen läßt sich jedoch nicht mit Sicherheit ausschließen, daß Teile der gefundenen Lösungsmittelabhängigkeit durch eine anomal-negative Osmose bedingt sind. Darauf deuten bereits der negative Ordinatenabschnitt bei den reduzierten osmotischen Drucken der Lösungen in Aceton und das verhältnismäßig zu hoch gefundene Molekulargewicht bei den wäßrigen Lösungen.

4. Diskussion

Nach den im Abschnitt 3.3 beschriebenen Ergebnissen hängen die auffälligen Lösungsmittelabhängigkeiten der reduzierten osmotischen

Drucke bei der Konzentration null $(\pi/c)_0$, die dem Molekulargewicht \bar{M}_s reziprok proportional sind, zumindest im Falle der Cellophanmembranen weder von meßtechnischen Effekten noch von Änderungen des Gelzustandes der Membran oder vom Lösungszustand des Gelösten ab. Der Befund, daß mit fallender Viskosität höhere Molekulargewichte gefunden werden, muß somit in dem Mechanismus der Osmose an permeablen Membranen selbst gesucht werden.

Vom Standpunkt der Thermodynamik irreversibler Prozesse ist es dabei ohne weiteres einleuchtend, daß der in der Zeiteinheit stattfindende Entropietransport um so größer ist, je geringer die Viskosität des Mediums ist. Für eine molekularkinetische Deutung muß aber offensichtlich der Mechanismus der Impulsübertragung genauer diskutiert werden, wobei eine unendlich verdünnte Lösung vorausgesetzt wird.

Hat man auf beiden Seiten einer Membran reines Lösungsmittel, so kompensieren sich die Impulse völlig: die Steighöhen­differenz im Gleichgewicht (der „osmotische Druck“) ist null. Gibt man jetzt auf die eine Seite der Membran, die zunächst als streng semipermeabel gedacht sein soll, eine Lösung, auf die andere reines Lösungsmittel, so wird im Gleichgewicht den Molekülen des Gelösten in der Nähe der Membran eine Bewegungskomponente zum Innern der Lösung zuerteilt, da die Membran für sie ja definitionsgemäß undurchlässig ist. Im Innern der Lösung erfolgt nun allerdings eine völlige Kompensation der Impulse, nicht jedoch an der Oberfläche zum freien Dampf­raum, da hier nach EUCKEN²² die alleroberste Schicht der Lösungsmittelmoleküle einseitige, nach außen gerichtete Impulse von den Molekülen des Gelösten erhält.

Natürlich erfolgt kein direkter Stoß der gelösten Teilchen mit der Wand, sondern eine zunehmend stärkere Verzögerung der Bewegung, wie dies die Versuche von CARERI (vgl. ²³) über die Selbstdiffusion in der Nähe von Wänden zeigen. Diese Verzögerung wirkt also genau so, wie die seinerzeit von JOOS²⁴ postulierten Abstoßungspotentiale. Nach den Rechnungen von FIXMAN²⁵ über den Transport von Momenten ist die Verzögerung bei gegebenem Abstand von der Wand um so größer, je höher die Viskosität und die Massen der Lösungsmittelmoleküle und je niedriger die Dichte und die Temperatur sind. Da aber bei einer

²² A. EUCKEN, Z. physik. Chem., Abt. A 168 (1933) 309.

²³ Erwähnt bei J. E. MAYER, Physics Today 11 (1958) 22.

²⁴ G. JOOS, Z. physik. chem. Unterricht 54 (1941) 65.

²⁵ M. FIXMAN, J. chem. Physics 29 (1958) 540.

semipermeablen Membran außer der sich kompensierenden Impulsübertragung durch das Lösungsmittel keine weitere Impulsübertragung durch die Membran stattfinden kann, bleibt die Impulsbilanz auf der Lösungsseite erhalten. Der osmotische Druck wird daher unabhängig von der Viskosität des Lösungsmittels gefunden.

Anders liegt die Sache bei einer permeablen Membran. Hier werden die Moleküle in unmittelbarer Nähe der Wand ja nicht völlig abgebremst, sondern können noch in die Membran eintreten und auf diese Weise durch die Membran hindurch Impulse auf die Lösungsmittelmoleküle der Lösungsmittelseite übertragen. Die so übertragene Impulsmenge geht aber für die Lösungsseite verloren. Diese Impulsmenge wird nun aber bei gegebener Masse des Gelösten, d. h. bei gleich großem Molekulargewicht, um so größer sein, je größer die Geschwindigkeit der gelösten Teilchen ist. Diese ist wiederum um so höher, je niedriger die Viskosität ist. Bei einem hochviskosen Lösungsmittel erhält man daher für die Lösungsseite einen geringeren Impulsverlust als bei einem niedrigviskosen, mit anderen Worten, der bei einer gegebenen Membran und bei gleichem Gelösten vorhandene osmotische Druck ist um so größer, je höher die Viskosität des Lösungsmittels ist.

Als Maß für die Abweichung des gemessenen osmotischen Druckes vom theoretisch zu erwartenden kann der von STAVERMAN¹ eingeführte Selektivitätskoeffizient s dienen: $\pi_s = s \cdot \pi_{theor}$. Für die Konzentration null kann man die reduzierten osmotischen Drucke durch die reziproken Molekulargewichte ersetzen. s und bei gegebenem Molekulargewicht damit auch $1/\bar{M}_s$ müssen nach den entwickelten Vorstellungen daher direkt proportional der Viskosität des Lösungsmittels sein.

In Abb. 7 ist zur Prüfung \bar{M}_s gegen $1/\eta$ für die Messungen am Polyäthylenglykol AG 4000 an Cellophanmembranen aufgetragen, da diese Auftragung eine bessere Extrapolation auf unendliche Viskosität erlaubt. Sie zeigt, daß die geforderte Proportionalität tatsächlich vorzüglich erfüllt ist. Für unendlich hohe Viskosität erhält man ein Molekulargewicht von $\bar{M}_n = 3200$.

Bei den Glasmembranen ist das Verhalten unübersichtlicher, doch nimmt auch hier im allgemeinen das gefundene Molekulargewicht mit der Viskosität des Lösungsmittels ab. Allerdings zeigen der relativ zu hoch liegende Wert für Wasser und der negative Wert für Aceton, daß die Meßwerte hier noch durch die elektrokinetischen Erscheinungen beeinflusst sind. Eine ausführliche Beschreibung der anomalen Osmosen wird an anderer Stelle gegeben¹⁷.

Außer für die Praxis der osmotischen Messung an makromolekularen Substanzen und für die kinetische Theorie osmotischer Drucke besitzen die in dieser Arbeit aufgezeigten Befunde auch erhebliches Interesse für die physiologische Chemie. Bei pflanzlichen und tierischen Zellen wurde häufig beobachtet, daß ein Transport von Substanz entgegen dem Konzentrationsgefälle stattfindet. Die Erscheinung wird „aktiver Transport“ genannt (für Literatur vgl. z.B. ²⁶). Zu ihrer Deutung sind viele verschiedene Theorien aufgestellt worden, die jedoch alle davon ausgehen, daß der osmotische Druck auch an permeablen Membranen direkt proportional der Konzentration des Gelösten ist.

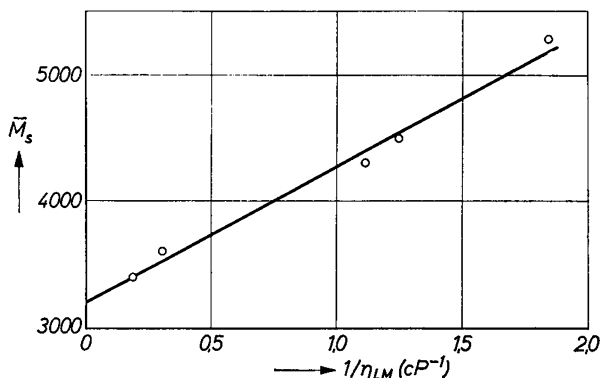


Abb. 7. Abhängigkeit der osmotischen Molekulargewichte von Polyäthylenglykol AG 4000 an Cellophan 600 von der reziproken Viskosität des Lösungsmittels

Durch den STAVERMAN-Effekt müssen aber die osmotischen Drucke an permeablen Membranen von pflanzlichen und tierischen Zellen viel geringer sein, als dem Konzentrationsunterschied unter Einbezug der klassischen thermodynamischen Wechselwirkungsglieder entspricht. Der meßbare osmotische Druck wird ferner durch die anomalen Osmosen beeinflusst. Zweifellos ist die Trägerwirkung auf diese Effekte zurückzuführen. Durch die in dieser Arbeit aufgezeigten STAVERMAN-Effekte und die anomalen osmotischen Erscheinungen¹⁷ an nichtgeladenen, permeablen Membranen eröffnen sich jedenfalls ganz neue theoretische und experimentelle Perspektiven für die Wirkungsweise biologischer Membranen.

Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

²⁶ H. NETTER. „Theoretische Biochemie“, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1959.