

This paper is in a collection of

“Historic Papers in Electrochemistry”

which is part of

**Electrochemical Science and Technology Information
Resource (ESTIR)**

(<http://electrochem.cwru.edu/estir/>)

Bu

Wilson Anney
TP250
.Z6
Jahrg. 17
1911

ZEITSCHRIFT
für
Elektrochemie
und
angewandte physikalische Chemie.

Herausgegeben
von der
Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

und geleitet von

Professor Dr. P. ASKENASY
in Karlsruhe i. B.

17. Jahrgang 1911.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

200 und 208⁰ übergangen. Der Rest zersetzte sich unter starker Quecksilberabscheidung. Die 7 g wurden noch mehrmals fraktioniert und so ein zwischen 200 und 205⁰ siedendes Oel erhalten, welches die Zusammensetzung der Dimethylvaleriansäure hatte.

Analyse: C 64,3 H 10,3
berechnet für C₇H₁₄O₂: „ 64,6 „ 10,8.

6. Versuche zur Reduktion von γ -Oxyvaleriansäure, Valerolakton und Dimethylvalerolakton.

Die sämtlichen Versuche wurden in schwefelsaurer Lösung mit Quecksilberkathoden in dem früher¹⁾ beschriebenen Elektrolyseur mit 25 qcm Kathodenfläche, 50 bis 60 ccm Kathodenflüssigkeit bei 5 Amp. und 20 bis 25⁰ angestellt und $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde fortgesetzt.

Zu den Versuchen mit Oxyvaleriansäure wurden 5 g Valerolakton mit 2,5 g Natriumhydroxyd nach Neugebauer²⁾ in oxyvaleriansaures Natron verwandelt und mit Wasser auf 10 ccm verdünnt. Diese wurden in den Kathodenraum des Elektrolyseurs gebracht, stark gekühlt und mit 40 ccm stark gekühlter 20 prozentiger Schwefelsäure versetzt, wobei die Temperatur nicht über 0⁰ stieg. Es kristallisierte etwas Natriumsulfat aus, das sich aber während der alsbald in Gang gesetzten Elektrolyse infolge der Temperatursteigerung rasch wieder löste. Nach den über die Laktonbildung aus γ -Oxyvaleriansäure vorliegenden Geschwindigkeitsmessungen³⁾ darf angenommen werden, daß während der etwa halbstündigen Dauer der Elektrolyse in der Hauptsache unveränderte Oxsäure vorhanden war.

Die Versuche mit Valerolakton wurden mit 10 g Substanz, gelöst in 20 prozentiger Schwefelsäure zu 50 ccm, ausgeführt. Das Dimethylvalerolakton (5 g) wurde in 25 ccm Alkohol

gelöst und mit 60 prozentiger Schwefelsäure auf 60 ccm gebracht.

Bei allen Versuchen wurden von Zeit zu Zeit die während einer Minute aus dem Elektrolyseur und aus einem, im gleichen Stromkreis befindlichen Wasserstoffvoltmeter entweichenden Gasmengen abgefangen und verglichen. Bei allen drei Substanzen war die Differenz bei den meisten Ablesungen 0 und überstieg niemals die möglichen Versuchsfehler $\pm 0,2$ ccm¹⁾ (hier 0,25 bis 0,5⁰/₁₀ des Stromes). Es tritt also unter den gewählten Bedingungen, welche sich zur Reduktion von Lävulinsäure und Dimethylävulinsäure zu den entsprechenden Fettsäuren als günstig erwiesen haben, keine nachweisbare Reduktion der drei Stoffe ein.

Zusammenfassung.

1. Lävulinsäure und Dimethylävulinsäure werden in alkalischer Lösung durch Elektrolyse an Bleikathoden nicht zu Fettsäuren, sondern zu den entsprechenden Oxy-säuren oder Laktonen reduziert.

2. In saurer Lösung, sowohl an Blei-, als an Quecksilberkathoden wird Lävulinsäure in der Hauptsache zu Valeriansäure reduziert, während α -Dimethylävulinsäure auch hier viel Lakton liefert.

3. Oxyvaleriansäure, Valerolakton und α -Dimethylvalerolakton werden bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung unter Bedingungen, welche zur Reduktion der Lävulinsäuren zu Fettsäuren geeignet sind, nicht angegriffen.

4. Die elektrolytische Reduktion der Lävulinsäuren führt also unter den von uns gewählten Bedingungen nicht über die Oxsäuren oder Laktone.

(Eingegangen: 1. Juni.)

1) Nur bei den Versuchen mit Oxyvaleriansäure, bei welchen die Kathodenflüssigkeit vor Beginn unter 0⁰ abgekühlt war, waren im Anfang die Differenzen größer, und zwar entwich aus dem Elektrolyseur mehr als aus dem Voltmeter. Sobald die Temperatur annähernd konstant geworden, verschwanden die Differenzen.

1) Z. f. Elektroch. 8, 282 (1902).

2) Lieb. Ann. 227, 101 (1885).

3) Henry, Zeitschr. f. physik. Chemie 10, 114 (1892).

THEORIE DER MEMBRANGLEICHGEWICHTE UND MEMBRANPOTENTIALS BEI VORHANDENSEIN VON NICHT DIALYSIERENDEN ELEKTROLYTEN.

EIN BEITRAG ZUR PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN PHYSIOLOGIE.

Von F. G. Donnan.

Im folgenden soll ein Versuch gemacht werden, die Ionengleichgewichte zu skizzieren, welche bei Anwesenheit einer für gewisse Ionen (und die entsprechenden undissoziierten Salze) nicht durchlässigen Membran entstehen müssen¹⁾.

Solche Gleichgewichte besitzen eine große Wichtigkeit sowohl für die Theorie der Dialyse und der Kolloide, wie für den Mechanismus der Zellen und die allgemeine Physiologie¹⁾.

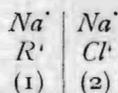
1) Vergl. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 71 (1890).

1) Der grundsätzliche Inhalt dieser Arbeit wurde im Dezember 1910 vor der Londoner Physiological Society vorgetragen.

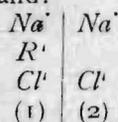
Um die Theorie dieser Erscheinungen möglichst klar zu machen, sollen in der vorliegenden Abhandlung nur einige sehr einfache Fälle behandelt werden, welche jedoch genügen werden, um die quantitative Natur der betreffenden Gleichgewichte anzudeuten.

Wir betrachten zuerst ein Salz NaR und setzen voraus, daß die Membran (im folgenden immer durch eine vertikale Linie angedeutet) für das Anion R' (und das undissoziierte Salz NaR) undurchlässig, für alle anderen hier in Betracht kommenden Ionen und Salze durchlässig ist. Die Ursache dieser Undurchlässigkeit sowohl wie den inneren Mechanismus der Membranwirkung überhaupt lassen wir zuerst beiseite. Es genügt, zu bemerken, daß die vermeintliche Undurchlässigkeit vielleicht nur eine sehr kleine Diffusionsgeschwindigkeit in der Membran bedeutet. Die zu besprechenden Gleichgewichte würden dann in letzter Linie keine wahren Gleichgewichte sein, doch werden sie praktisch wie theoretisch realisierbar sein, wenn die betreffenden Diffusionsgeschwindigkeiten genügend klein im Vergleich mit denjenigen der anderen Salze und Ionen sind.

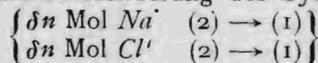
Denken wir uns, daß wir zuerst an der einen Seite der Membran eine Lösung von NaR haben, an der anderen Seite eine Lösung von $NaCl$:



Das $NaCl$ wird dann von (2) nach (1) diffundieren. Schließlich bekommen wir einen Gleichgewichtszustand:



Bei diesem Gleichgewichte ist die für die isotherme umkehrbare Ueberführung eines Mols Na' von (2) nach (1) nötige Arbeit ebenso groß, wie die durch die entsprechende isotherme, umkehrbare Ueberführung eines Moles Cl' gewinnbare Arbeit. Mit anderen Worten, wir betrachten die folgende unendlich kleine isotherme und umkehrbare Aenderung des Systems:



Die hierdurch gewinnbare Arbeit (Abnahme der freien Energie) ist Null, deshalb:

$$\delta n \cdot RT \log \frac{[Na']_2}{[Na']_1} + \delta n \cdot RT \log \frac{[Cl']_2}{[Cl']_1} = 0$$

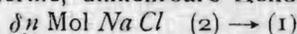
oder

$$[Na']_2 \cdot [Cl']_2 = [Na']_1 \cdot [Cl']_1 \quad (1)$$

wo die eckigen Klammern molare Konzentrationen bedeuten. Bei der Ausrechnung der für diese virtuelle Aenderung des Systems nötigen Arbeit brauchen wir keine Rücksicht auf einen

etwaigen Potentialunterschied zwischen (1) und (2) zu nehmen, weil ebensoviel positive wie negative Elektrizität übergeführt wird.

Im obigen haben wir die Gültigkeit der van't Hoff'schen osmotischen Gesetze für die Ionen vorausgesetzt (wobei natürlich das Vorhandensein von verdünnten Lösungen angenommen wird). Wir können nun das Gleichgewicht auch in bezug auf undissoziiertes $NaCl$ untersuchen, d. h. wir können die unendlich kleine isotherme, umkehrbare Aenderung:



($NaCl =$ undissoziiertes Salz)

betrachten. Sollten wir nun die Gültigkeit der van't Hoff'schen Gesetze auch für das undissoziierte Salz annehmen, so müßte

$$\delta n \cdot RT \log \frac{[NaCl]_2}{[NaCl]_1} = 0$$

oder

$$[NaCl]_1 = [NaCl]_2$$

sein.

Diese Gleichung, in Verbindung mit der vorigen würde dann zu der für jede Lösung gültigen Beziehung:

$$[Na'] \cdot [Cl'] = \text{konst. } [NaCl]$$

führen, was bekanntlich nicht der Fall ist (wenn wir die Arrheniussche Methode der Messung des Dissoziationsgrades als richtig ansehen).

Die Erklärung dieser Schwierigkeit liegt wohl darin, daß die van't Hoff'schen Gesetze für das undissoziierte Salz in solchen Fällen nicht gültig sind, so daß Gleichgewicht an beiden Seiten der Membran in bezug auf undissoziiertes $NaCl$ nicht notwendig zu der Gleichung $[NaCl]_1 = [NaCl]_2$ führt.

Kehren wir nun zur Gleichung (1) zurück. Da im allgemeinen $[Na']_1$ und $[Na']_2$ nicht gleich sein werden, so werden auch im allgemeinen $[Cl']_1$ und $[Cl']_2$ verschieden sein¹⁾. Um einen besseren Ueberblick über das allgemeine Bild dieser Erscheinung zu erhalten, wollen wir die Sache noch weiter vereinfachen und die folgenden zwei Voraussetzungen machen:

1. Vollständige elektrolytische Dissoziation von NaR und $NaCl$.
2. Gleiche Volumina Flüssigkeit an beiden Seiten der Membran.

Wir können dann die Sache wie folgt darstellen:

¹⁾ Da beim Gleichgewicht sowohl NaR wie $NaCl$ in (1) vorhanden sind, so wird im allgemeinen

$$[Na']_1 > [Cl']_1$$

sein. Aus Gleichung (1) folgt:

$$[Cl']_2 = [Na']_1 [Cl']_1$$

so daß:

$$[Cl']_2 > [Cl']_1$$

Das heißt, im Falle gut dissoziierter Salze wird die Konzentration von $NaCl$ in (2) größer als (1) sein, wenn Gleichgewicht vorhanden ist.

Ursprünglicher Zustand.		Gleichgewichtszustand.			
Na ⁺ R ⁻	Na ⁺ Cl ⁻	Na ⁺ R ⁻ Cl ⁻	Na ⁺ Cl ⁻		
c_1	c_1	$c_1 + x$	c_1	x	$c_2 - x$
(1)	(2)	(1)	(2)	(2)	

Die algebraischen Symbole bedeuten die molaren Ionenkonzentrationen. Dann ist $\frac{x}{c_2} \cdot 100$ die prozentuale Menge von NaCl, welche von (2) nach (1) diffundiert, und $\frac{c_2 - x}{c_2}$ das beim Gleichgewicht vorhandene Verteilungsverhältnis von NaCl zwischen (2) und (1).

Gleichung (1) gibt in diesem Falle die Beziehung:

$$(c_1 + x)x = (c_2 - x)^2,$$

oder

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2},$$

woraus folgt:

$$\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{c_1 + 2c_2},$$

$$\frac{c_2 - x}{c_2} = \frac{c_1 + c_2}{c_2}.$$

Ist c_2 klein im Vergleich mit c_1 , dann kann man schreiben:

$$\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{c_1}, \quad \frac{c_2 - x}{c_2} = \frac{c_1}{c_2}.$$

Nehmen wir z. B.:

$$\frac{x}{c_2} = \frac{1}{100} c_1,$$

Dann ist

$$\frac{x}{c_2} = \frac{1}{100},$$

oder es diffundiert nur 1% des ursprünglich vorhandenen NaCl von (2) nach (1).

Ist dagegen c_1 klein im Vergleich mit c_2 , so folgt:

$$\frac{x}{c_2} = \frac{1}{2} \quad \text{und} \quad \frac{c_2 - x}{c_2} = 1,$$

wie man natürlich erwarten würde.

Die folgende kleine Zahlentabelle wird das Erscheinungsbild veranschaulichen:

Ursprüngliche Konzentration von NaR in (1)	Ursprüngliche Konzentration von NaCl in (2)	Ursprüngliches Verhältnis von NaR zu NaCl	Prozent NaCl von (2) nach (1) hingewandert	Verteilungsverhältnis von NaCl zwischen (2) und (1)
c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{100x}{c_2}$	$\frac{c_2 - x}{c_2}$
0,01	1	0,01	49,7	1,01
0,1	1	0,1	47,6	1,1
1	1	1	33	2
1	0,1	10	8,3	11
1	0,01	100	1	99

Das hier betrachtete Gleichgewicht ist natürlich unabhängig von unserer speziellen Voraus-

setzung, daß das NaCl anfangs nur in der Flüssigkeit (2) vorhanden war. Im Falle eines wirklich umkehrbaren Gleichgewichtes muß die Verteilung des NaCl dieselbe sein, wenn es anfangs nur in der Flüssigkeit (1) anwesend war.

Wie man nach der obigen Tabelle sieht, ist die Wirkung des nicht dialysierenden, elektrolytisch dissoziierten NaR eine recht merkwürdige. Obwohl die Membran an und für sich völlig permeabel für NaCl ist, kann eine genügende Konzentration von NaR diese Permeabilität in einer Richtung fast vollständig aufheben.

Dieses Resultat läßt sich nun wie folgt allgemein ausdrücken. Die Anwesenheit zu einer Seite einer Membran einer nicht dialysierenden, elektrolytisch dissoziierten Substanz kann bei genügend großer relativer Konzentration derselben eine zweite elektrolytisch dissoziierte, völlig dialysierbare Substanz mit gemeinsamem Ion von dieser Seite in hohem Grade verdrängen oder ihren Durchtritt zu dieser Seite in hohem Grade verhindern. Das Merkwürdige dieser Erscheinung springt in die Augen, wenn man sie vom Standpunkte der scheinbaren Permeabilität der Membran aus betrachtet. Denn, zurückkehrend zu unserem konkreten Beispiel, ist die relative Konzentration von NaR an der Seite (1) genügend groß, so wird das NaCl in hohem Grade von (1) nach (2) „vertrieben“, während andererseits das NaCl fast gar nicht von (2) nach (1) hindurchtreten kann. Dadurch erlangt die Membran eine scheinbare einseitige Permeabilität für das sonst leicht und völlig dialysierbare NaCl.

Solche Erscheinungen müssen eine große Rolle in der Physiologie spielen. Die nicht dialysierenden Kationen und Anionen der elektrolytisch dissoziierten Eiweißsalze sowie anderer Salze werden die Verteilung zwischen Zelle und umgebender Flüssigkeit von anderen Elektrolyten stark modifizieren können.

Als Beispiele von elektrolytisch dissoziierten Alkalisalzen, welche nicht oder nur sehr langsam durch eine Membran von Pergamentpapier dialysieren, kann man die Alkalisalze von vielen hochmolekularen Säuren, wie die Eiweißsäuren, die höheren Fettsäuren, viele Farbstoffsäuren (wie z. B. Kongorotsäure) usw., nennen. In der Tat haben Versuche mit Kongorot, welche im hiesigen Laboratorium von den Herren A. B. Harris und Dr. B. Novikoff ausgeführt worden sind, die in der vorübergehenden Theorie vorausgesehene ungleiche Verteilung von NaCl schon bestätigt¹⁾. In solchen Fällen, d. h. bei den Alkalisalzen der Eiweißsäuren, den Seifen

1) Diese und ähnliche Versuche, welche die Theorie der Membranen beim Vorhandensein von nicht dialysierenden Substanzen betreffen, werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

und den Farbstoffen sind die Verhältnisse, wegen der kolloidalen Natur dieser Substanzen, natürlich nicht so einfach wie sie in der vorhergehenden Theorie angenommen wurden. Man könnte wohl einfachere Verhältnisse finden, wie z. B. im Falle der Membranen von Cupri- oder Zinkferrocyanid, welche für gewisse Salze praktisch impermeabel sind¹⁾.

Einfluß der ungleichen Verteilung auf die Messung des osmotischen Druckes.

Es folgt aus dem Vorigen, daß man keine unmittelbare Messung des osmotischen Druckes von NaR bei Vorhandensein von $NaCl$ machen kann, da die ungleiche Verteilung von $NaCl$ einen Gegendruck hervorrufen muß.

Betrachten wir wieder den vereinfachten Fall vollständiger elektrolytischer Dissoziation und gleicher Volumina zu jeder Seite der Membran.

Der wahre osmotische Druck (P_0) von NaR wird gegeben durch die Gleichung:

$$P_0 = 2 c_1 \cdot RT.$$

Nennen wir P den von dem $NaCl$ herrührenden Gegendruck, dann ist

$$P = 2 (c_2 - x - x) RT.$$

Der beobachtete osmotische Druck:

$$P_1 = P_0 - P = 2 RT \{c_1 - (c_2 - 2x)\} = 2 RT (c_1 - c_2 + 2x),$$

woraus

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2}$$

folgt, weil

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}.$$

Ist c_1 klein gegen c_2 , so wird $P_1 = \frac{1}{2} P_0$. Ist aber c_2 klein gegen c_1 , so wird $P_1 = P_0$, wie man erwarten würde.

Die folgende kleine Tabelle erläutert das Gesagte:

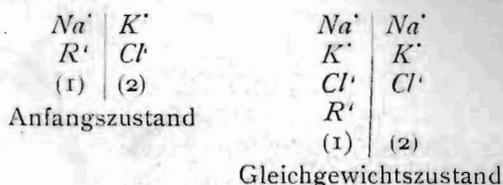
$\frac{c_2}{c_1}$	$\frac{P_1}{P_0}$
0,1	0,92
1	0,67
2	0,60
10	0,52

Wegen der ungleichen Verteilung wird deshalb ein Zusatz von einem Elektrolyten mit gemeinsamem Ion den beobachteten Druck einer elektrolytisch dissoziierten, nicht dialysierenden Substanz herabsetzen. Die Versuche von Herrn Harris über Kongorot haben diesen Schluß bestätigt.

1) Vergl. Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie 10, 255, (1892); Walden, ibid. 10, 699 (1892).

Der Fall eines Elektrolyten mit keinem gemeinsamen Ion.

Betrachten wir nun z. B. den Fall, wo zuerst an einer Seite der Membran nur NaR , an der anderen nur KCl vorhanden ist. KCl wird dann hindurchdiffundieren, es kann aber jetzt auch $NaCl$ in entgegengesetzter Richtung durch die Membran gehen. Wir können das wie folgt darstellen:



Wir haben nun dreierlei Arten von isothermen umkehrbaren Variationen des Systems:

1. $\left\{ \begin{array}{l} \delta n \text{ Mol } Na' \quad (1) \rightarrow (2) \\ \delta n \text{ Mol } K' \quad (2) \rightarrow (1) \end{array} \right\}'$

deshalb:

$$\delta n \cdot RT \log \frac{[Na']_1}{[Na']_2} + \delta n \cdot RT \log \frac{[K']_2}{[K']_1} = 0,$$

woraus folgt:

$$\frac{[Na']_1}{[Na']_2} = \frac{[K']_1}{[K']_2} \quad (2)$$

2. $\left\{ \begin{array}{l} \delta n \text{ Mol } Na' \quad (1) \rightarrow (2) \\ \delta n \text{ Mol } Cl' \quad (1) \rightarrow (2) \end{array} \right\}'$

deshalb:

$$\frac{[Na']_1}{[Na']_2} = \frac{[Cl']_2}{[Cl']_1} \quad (3)$$

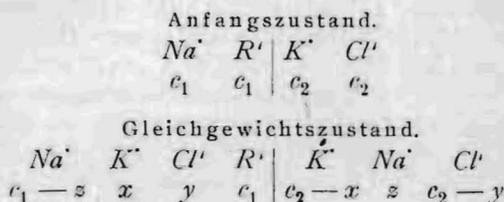
3. $\left\{ \begin{array}{l} \delta n \text{ Mol } K' \quad (1) \rightarrow (2) \\ \delta n \text{ Mol } Cl' \quad (1) \rightarrow (2) \end{array} \right\}'$

deshalb:

$$\frac{[K']_1}{[K']_2} = \frac{[Cl']_2}{[Cl']_1} \quad (4)$$

Aus irgendeinem Paar dieser Gleichungen folgt die dritte, so daß sie nur zwei unabhängige Beziehungen liefern.

Wir wollen nun, wie vorher, den vereinfachten Fall betrachten [vollständige Dissoziation aller Salze, gleiche Volumina von (1) und (2)]. Wir können dann den Anfangs- und Gleichgewichtszustand in folgender Weise darstellen:



Zwischen x , y und z besteht dann die Beziehung $z = x - y$.

Die Gleichgewichtsbedingungen liefern die Gleichungen:

$$\frac{c_1 - (x - y)}{x - y} = \frac{x}{c_2 - x} \quad (a)$$

$$\frac{c_1 - (x - y)}{x - y} = \frac{c_2 - y}{y} \quad (b)$$

woraus folgt:

$$\frac{x}{c_2 - x} = \frac{c_2 - y}{y}$$

oder $x + y = c_2$.

Durch Substitution in (a) und (b) findet man leicht:

$$x = \frac{(c_1 + c_2) c_2}{c_1 + 2c_2},$$

$$y = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2},$$

$$\frac{x}{c_2 - x} = \frac{x}{y} = \frac{c_1 + c_2}{c_2}$$

Wir bekommen dann die Beziehungen:

$$\frac{[Na^+]_1}{[Na^+]_2} = \frac{[K^+]_1}{[K^+]_2} = \frac{[Cl']_2}{[Cl']_1} = \frac{c_1 + c_2}{c_2} = r.$$

Ist c_2 klein gegen c_1 , dann wird $r = \frac{c_1}{c_2}$ sein, während $r = 1$, wenn c_1 klein gegen c_2 ist. Die folgende Tabelle zeigt die Verhältnisse:

$\frac{c_1}{c_2}$	r
1	2
10	11
100	101

Betrachten wir z. B. den Fall $\frac{c_1}{c_2} = 100$, $r = 101$.

Diese Verteilung läßt sich wie folgt ausdrücken:

1. 99 $\frac{0}{100}$ des ursprünglich in (2) vorhandenen K^+ diffundiert zu (1).
2. Nur 1 $\frac{0}{100}$ des ursprünglich in (2) vorhandenen Cl' diffundiert zu (1).
3. Nur 1 $\frac{0}{100}$ des ursprünglich in (1) vorhandenen Na^+ diffundiert zu (2).

Das Resultat einer im Vergleich mit der Konzentration von KCl relativ großen Konzentration von NaR ist deshalb die Verteilung der Ionen K^+ und Cl' in hohem Grade und in entgegengesetztem Sinne zu modifizieren. Das K^+ wird zum größten Teil bei dem NaR bleiben oder zu ihm hinüberdiffundieren, während das Cl' das gerade entgegengesetzte Verhalten zeigen wird. Denkt man sich nämlich, daß das KCl ursprünglich in (1) vorhanden war, so läßt sich die betrachtete Verteilung auch wie folgt ausdrücken:

1. Nur 1 $\frac{0}{100}$ des K^+ diffundiert zu (2).
2. 99 $\frac{0}{100}$ des Cl' diffundiert zu (2).
3. Nur 1 $\frac{0}{100}$ des Na^+ diffundiert zu (2).

Als schließliches Resultat dieser Betrachtungen können wir folgendes aussprechen: Ist zu einer Seite einer Membran eine elektrolytisch dissoziierte Substanz mit nicht dialysierbarem Anion in genügend großer, relativer Konzentration vorhanden, so wird sie das Kation eines zweiten, ganz verschiedenen (und sonst völlig dialysierbaren) Elektrolyten scheinbar stark „anziehen“, das Anion desselben in gleichem Maße scheinbar „vertreiben“. Die Worte Kation und Anion in dieser Aussprache können natürlich umgetauscht werden.

Diese, gleich wie die früher behandelten, Teilungsverhältnisse können für den Mechanismus der Zellwirkung von großer Wichtigkeit sein. Bedeutet z. B. (1) das Innere der Zellen, (2) die äußere Flüssigkeit, und enthält (1) das elektrolytisch dissoziierte, nicht dialysierbare Salz NaR (wo z. B. $R =$ ein Eiweißanion), so würde nach dem früher Gesagten dann der Eintritt von z. B. $NaCl$ in die Zellen aus der Außenflüssigkeit (bei relativ kleiner $NaCl$ -Konzentration in derselben) in hohem Grade verhindert werden. Wäre aber z. B. KCl in der Außenflüssigkeit vorhanden, so würde das Kalium derselben (wieder bei relativ kleiner Konzentration von KCl in der Außenflüssigkeit) in hohem Maße von den Zellen „angezogen“ und dort sozusagen „verankert“ werden¹⁾.

Diese speziell ausgewählten und besonders einfachen, mehr „idealen“ Beispiele werden schon genügen, um die Wichtigkeit solcher Gleichgewichte für die Theorie der Membranen (und deshalb wohl auch der Zellen) darzustellen. In Wirklichkeit, bei der Betrachtung der Erscheinungen der Physiologie, hätte man viele andere Dinge, wie den kolloidalen Zustand verschiedener Substanzen, die Adsorption usw., mit zu berücksichtigen. Doch wird eine Diskussion der einfachen Ionengleichgewichte und Ionenverteilungen immerhin eine wichtige Vorarbeit sein.

Hydrolytische Zersetzung von Salzen durch die Wirkung einer Membran.

Wir können nun die Frage aufstellen: was wird geschehen, wenn zu einer Seite der Membran eine Lösung von NaR , zu der anderen Seite reines Wasser vorhanden ist?

Das Na^+ wird bestrebt sein, durch die Membran hindurchzugehen, was aber nur möglich ist, wenn gleichzeitig aus dem Wasser herührende OH^- -Ionen mitdiffundieren. Die Verhältnisse lassen sich wie folgt darstellen:

¹⁾ Bei relativ großer KCl -Konzentration wird $[Na^+]_1 = [Na^+]_2$ sein, d. h. die früher nicht dialysierenden Na^+ -Ionen werden aus der Zelle „ausgesogen“.

Na^+	Reines Wasser	Na^+	Na^+
R^+		H^+	
(1)	(2)	R^+	OH^-
Anfangszustand		(1)	(2)

Gleichgewichtszustand

Die Lösung (1) wird sauer. Die durch die Ueberführung von Na^+ -Ion gewinnbare Arbeit wird durch die auf die Ueberführung von OH^- -Ion aufwendbare Arbeit bald aufgehoben, wodurch ein Gleichgewichtszustand entsteht.

Die isotherme, umkehrbare Variation des Systems:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta n \text{ Mol } Na^+ \quad (1) \rightarrow (2) \\ \delta n \text{ Mol } OH^- \quad (1) \rightarrow (2) \end{array} \right\}$$

führt dann zu der Gleichung:

$$\delta n \cdot RT \log \frac{[Na^+]_1}{[Na^+]_2} + \delta n \cdot RT \log \frac{[OH^-]_1}{[OH^-]_2} = 0,$$

woraus folgt:

$$\frac{[Na^+]_1}{[Na^+]_2} = \frac{[OH^-]_2}{[OH^-]_1} \dots \dots (5)$$

Um die Verhältnisse möglichst einfach zu gestalten, wollen wir zuerst die folgenden Voraussetzungen machen:

1. Vollständige elektrolytische Dissoziation aller vorhandenen Elektrolyten (außer natürlich H_2O). Wir nehmen deshalb an, daß R^+ das Anion einer starken Säure ist.
2. Gleiche Volumina von (1) und (2).
3. Daß die in (1) entstehende H^+ -Konzentration bzw. die in (2) entstehende OH^- Konzentration beim Gleichgewicht verhältnismäßig groß im Vergleich mit den entsprechenden Ionenkonzentrationen des reinen Wassers ist.

Unter diesen Voraussetzungen lassen sich die Anfangs- und Endzustände des Systems in folgender Weise formulieren:

Anfangszustand		Endzustand					
Na^+	R^+	Reines Wasser	Na^+	H^+	R^+	Na^+	OH^-
c_1	c_1	(Wasser)	$c_1 - x$	x	c_1	x	x
(1)	(2)		(1)			(2)	

Gleichung (5) liefert dann die Beziehung:

$$\frac{c_1 - x}{x} = \frac{x}{[OH^-]_1}$$

Wir haben auch

$$x \cdot [OH^-]_1 = K_w$$

Elimination von $[OH^-]_1$ gibt

$$x^3 = K_w(c_1 - x).$$

Ist x klein gegen c_1 , so folgt die sehr einfache Beziehung:

$$x = \sqrt[3]{K_w c_1}$$

Wie man sieht, führt diese Gleichung zu sehr kleinen Werten von x , welche mit Zu-

nahme von c_1 nur relativ langsam zunehmen¹⁾. Die folgende kleine Tabelle zeigt ungefähr die Natur der Resultate bei 25° ($K_w = 10^{-14}$).

c_1	x	$\frac{100 \cdot x}{c_1}$
0,01	$5 \cdot 10^{-6}$	0,05 %
0,1	$1 \cdot 10^{-5}$	0,01 %
1	$2 \cdot 10^{-5}$	0,002 %

In diesem Falle ist der Wert von $\frac{x}{c_1}$, d. h.

der durch die Anwesenheit der Membran verursachte hydrolytische „Zersetzungsgrad“ von NaR nur sehr klein. Durch Vergrößerung des Volumens von (2) im Vergleich mit demjenigen von (1) könnte man diese Hydrolyse natürlich steigern. Wäre z. B. das Volumen von (2) v -mal größer als dasjenige von (1), so wäre der Gleichgewichtszustand wie folgt zu formulieren:

Na^+	H^+	R^+	Na^+	OH^-
$c_1 - x$	x	c_1	$\frac{x}{v}$	$\frac{x}{v}$

was zu den Gleichungen

$$x^3 = K_w v^2 (c_1 - x)$$

bzw. (wenn x klein gegen c_1 ist)

$$x = \sqrt[3]{K_w v^2 c_1}$$

führt. Ist z. B.

$$v = 100, c_1 = 0,1,$$

dann wird x von der Größenordnung 10^{-4}

bzw. $\frac{100 \cdot x}{c_1}$ von der Größenordnung 10^{-1} sein²⁾.

Auch andere Umstände können zu größeren „Zersetzungsgraden“ Anlaß geben, wie z. B. eine sehr kleine Löslichkeit der Säure HR , oder eine kleine Dissoziationskonstante derselben. Wir wollen den letzten Fall kurz betrachten, d. h. wir wollen die elektrolytische Dissoziation der Säure HR bei Anwesenheit überschüssiger R^+ -Ionen als sehr klein annehmen. Es sei k_a = Dissoziationskonstante von HR .

Der Gleichgewichtszustand (wieder gleiche Volumina von (1) und (2) der Einfachheit wegen angenommen) läßt sich nun in leicht ersichtlicher Weise wie folgt formulieren:

Na^+	OH^-	HR	R^+	Na^+	OH^-
$c_1 - x$	$y - x$	y	$c_1 - y$	x	x
(1)			(2)		

Die Dissoziationsgleichgewichte in (1) führen zu den Gleichungen

$$\begin{aligned} (y - x) \cdot [H^+]_1 &= K_w \\ (c_1 - y) \cdot [H^+]_1 &= k_a y, \end{aligned}$$

woraus folgt

1) Wie man daraus sieht, kann eine kleine Alkalität diese Membranhydrolyse vollständig aufheben.

2) Ungleiche Volumina von (1) und (2) lassen sich bei den früheren Rechnungen in ähnlicher Weise behandeln.

$$\frac{c_1 - y}{y - x} = \frac{k_a}{K_w} y \quad (6)$$

Nach (5) ist

$$\frac{c_1 - x}{x} = \frac{x}{y - x} \quad (7)$$

Die Gleichung (7) gibt

$$y = \frac{c_1 x}{c_1 - x} \quad (8)$$

und

$$x = \frac{c_1 y}{c_1 + y} \quad (9)$$

Die Substitution dieses Wertes von x in (6) führt zu der Gleichung

$$\frac{k_a}{K_w} y^3 + y^2 = c_1^2 \quad (10)$$

während die Substitution des Wertes von y aus (8) in der Gleichung (6) zu

$$x^3 = \frac{K_w}{k_a} (c_1 - x)(c_1 - 2x) \quad (11)$$

führt.

Ist x klein gegen c_1 (z. B. x nicht größer als $\frac{c_1}{100}$), so erhält man in erster Annäherung die Beziehung

$$x^3 = \frac{K_w}{k_a} c_1^2 \quad (12)$$

In diesem Falle wird y in erster Annäherung gleich x sein, d. h.

$$[OH]_1 = (y - x)$$

sehr klein sein.

Zur Erläuterung von (12) können wir für ein paar Beispiele die angenäherte Rechnung ausführen. Es seien

$$c_1 = 1, K_w = 10^{-14}$$

$$k_a = 10^{-5}; x = 10^{-3}, 100x = 0,1,$$

$$k_a = 10^{-8}; x = 10^{-2}, 100x = 1.$$

Früher (S. 577) fanden wir für

$$c_1 = 1, 100x = 0,002.$$

Diese Beispiele zeigen, wie die durch die Membran verursachte „Hydrolyse“ des Salzes NaR mit der Schwäche der Säure HR zunimmt.

Solche Erscheinungen müssen bei der Dialyse (dialytische Reinigung) und der Messung des osmotischen Druckes von elektrolytisch dissoziierten, nicht dialysierenden Substanzen eine wichtige Rolle spielen. Im Falle des Kongorots hat Herr A. B. Harris im hiesigen Laboratorium gefunden, daß bei der Dialyse desselben eine fortwährende „Membranhydrolyse“ stattfindet. Will man dieses verhindern, oder konstante Werte des osmotischen Druckes erhalten, so muß man dem Außenwasser eine kleine Menge von $NaOH$ hinzufügen¹⁾. Im Falle des Kongorots scheint die kleine Löslichkeit der

1) Die Anwesenheit von Kohlensäure im Außenwasser wird hingegen, wegen des Herabsetzens der OH' -Konzentration, die Membranhydrolyse vergrößern.

Kongorotsäure oder irgendeiner Verbindung (vielleicht auch einer festen Lösung) derselben eine Rolle zu spielen, denn mit dem Hinausdiffundieren von $NaOH$ geht im Osmometer oder Dialysator eine kolloidale Ausscheidung Hand in Hand.

Diese Membranhydrolyse muß auch eine Rolle spielen bei der Dialyse von vielen anderen „elektrolytischen Kolloiden“, wie z. B. den Seifen, den Salzen von Eiweißanionen und Eiweißkationen usw.

Daß im Falle einer schwachen Säure, wo schon ohne Membran eine meßbare Hydrolyse stattfindet, die Anwesenheit der Membran, selbst bei gleichen Volumina von (1) und (2) eine bedeutend größere „Membranhydrolyse“ bewerkstelligt, läßt sich leicht beweisen. Nehmen wir z. B. den Fall

$$k_a = 10^{-8}, c_1 = 1.$$

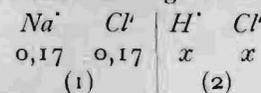
Wäre dieselbe Menge von NaR in dem ganzen Volumen (d. h. im $V_1 + V_2$) ohne Membran vorhanden, so würde der Hydrolysegrad x durch die Gleichung

$$\frac{x^2}{1 - x} \cdot \frac{c_1}{2} = \frac{K_w}{k_a} = 10^{-6}$$

gegeben sein. Daraus folgt $100x = 0,14\%$, während wir früher in diesem Falle $x = 1\%$ gefunden haben.

Selbst wenn R das Anion einer starken, leicht löslichen Säure ist, kann eine „automatische“ Regulierung der H' - oder OH' -Konzentration zu größeren Werten der Membranhydrolyse führen. Diese automatische Regulierung kann in bekannter Weise durch die Anwesenheit von schwachen Säuren und Basen (oder Gemischen ihrer primären und sekundären Ionen) in genügender relativer Konzentration erzielt werden.

Als Beispiel sei zur Seite (1) der Membran eine einprozentige $NaCl$ -Lösung vorhanden, welche wir als automatisch praktisch neutral gehalten denken. Diesmal wollen wir die Annahme machen, daß das Cl' -Ion, jedoch nicht das Na' -Ion, durch die Membran hindurchgehen kann. Beim Gleichgewicht muß dann eine schwache Lösung von HCl an der anderen Seite (2) der Membran entstehen. Wird die $NaCl$ -Konzentration und die Neutralität der Lösung (1) fortwährend aufrecht erhalten, und sehen wir das $NaCl$ und HCl in erster Annäherung als völlig dissoziiert an, so läßt sich das Gleichgewicht wie folgt formulieren:



Aus der Gleichung

$$\frac{[Cl']_1}{[Cl']_2} = \frac{[H']_2}{[H']_1}$$

folgt dann

$$x^2 = 0,17 \cdot 10^{-7}$$

d. h. x wird von der Größenordnung 10^{-4} sein.

Wird nun auf irgendeine Weise, z. B. durch das Vorhandensein einer schwachen amphoteren Base, die Konzentration der H^+ -Ionen in der Lösung (2) etwas herabgedrückt, so kann die beim Gleichgewicht in (2) vorhandene Konzentration der „totalen“ oder „potentiellen“ (d. h. der mit gewissen Indikatoren analytisch titrierbaren) Säure viel größer als 10^{-4} sein. Nehmen wir z. B. an, daß die H^+ -Konzentration in (2) nur auf den Wert 10^{-6} steigt, und nennen wir x jetzt die beim Gleichgewicht in (2) vorhandene „totale“ HCl -Konzentration, so hat man

$$x \cdot 10^{-6} = 0,17 \cdot 10^{-7}$$

d. h. x wird von der Größenordnung 10^{-2} sein.

Solche zwar nur ganz rohe und orientierende Betrachtungen könnten vielleicht für das Problem der Magensaftacidität von Bedeutung sein.

Das Umgekehrte der Membranhydrolyse läßt sich leicht in ähnlicher Weise behandeln. Ist z. B. anfangs an der Seite (1) die nicht dialysierende Säure HR , an der Seite (2) die äquivalente Menge von $NaOH$ vorhanden, so muß das $NaOH$ zum größten Teil zu (1) hinüberdiffundieren, wo es zur Bildung des nicht dialysierenden Salzes NaR weitgehend verbraucht wird.

Der entstehende Gleichgewichtszustand läßt sich dann gleich wie bei den vorhergehenden Fällen behandeln. Mit Pergamentpapier als Membran und $HR =$ z. B. Kongorotsäure, Kasein usw. kann man solche Fälle leicht experimentell realisieren. Erst durch Zutritt des Alkalis und Bildung des Salzes entsteht ein messbarer osmotischer Druck. Viele Fälle der Aufquellung oder Plasmolyse durch Alkalien und Säuren sind auf diese Weise zu erklären, d. h. durch die Anwesenheit innerhalb der Zellen von kolloiden, wohl wesentlich amphoteren Säuren bzw. Basen (Eiweißstoffe), welche, obwohl sie selbst keinen bzw. nur einen sehr kleinen osmotischen Druck ausüben, jedoch nicht dialysierende Salze bilden können, die zum Teil elektrolytisch dissoziiert sind und einen bedeutenden osmotischen Druck besitzen.

Ueber die beim Gleichgewicht existierenden Potentialdifferenzen.

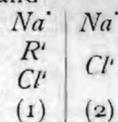
(Membranpotentiale.)

Bei den im vorigen betrachteten Gleichgewichten wird zwischen den durch die Membran getrennten Lösungen eine bestimmte Potentialdifferenz existieren, welche sich leicht berechnen läßt 1).

1) Ueber den etwas ähnlichen Fall zweier nicht vollständig mischbarer flüssiger Phasen vergl. Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie 19, 529 (1896).

Wir können diese Potentialdifferenz der beim Gleichgewicht vorhandenen ungleichen Konzentration der Ionen an den beiden Seiten der Membran zuschreiben.

Betrachten wir zuerst den S. 573 behandelten Gleichgewichtszustand



Es seien π_1 und π_2 die Potentiale (für positive Elektrizität) der Lösungen (1) bzw. (2).

Wird die Menge $F \delta n$ positiver Elektrizität von (2) nach (1) isotherm und umkehrbar übergeführt, so sind bei dieser Variation die folgenden Arbeitsmengen zu berücksichtigen.

a) Zunahme von freier elektrischer Energie $= F \delta n (\pi_1 - \pi_2)$.

b) Es wird $p \delta n$ Mol Na^+ -Ion von (2) nach (1), und gleichzeitig $q \delta n$ Mol Cl^- -Ion von (1) nach (2) übergeführt, wo notwendig $p + q = 1$. Die dadurch gewinnbare Arbeit beträgt

$$p \delta n \cdot RT \log \frac{[Na^+]_2}{[Na^+]_1} + q \delta n \cdot RT \log \frac{[Cl^-]_1}{[Cl^-]_2}$$

Es muß deshalb

$$F \delta n (\pi_1 - \pi_2) = p \delta n \cdot RT \log \frac{[Na^+]_2}{[Na^+]_1}$$

$$+ q \delta n \cdot RT \log \frac{[Cl^-]_1}{[Cl^-]_2}$$

sein, woraus folgt, da

$$\frac{[Na^+]_2}{[Na^+]_1} = \frac{[Cl^-]_1}{[Cl^-]_2} = \lambda,$$

und

$$p + q = 1,$$

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{F} \log \lambda^1).$$

Bei Zimmertemperatur (18°) ist

$$\frac{RT}{F} = 0,058,$$

wenn \log Dezimallogarithmus bedeutet, und E in Volt gemessen wird.

Für den S. 574 betrachteten vereinfachten Fall ist

$$\lambda = \frac{x}{c_2 - x} = \frac{c_2 - x}{c_2 + x},$$

wo

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}$$

Wir bekommen deshalb in diesem Falle

$$E = \pi_2 - \pi_1 = 0,058 \log \frac{c_1 + c_2}{c_2}$$

$$= 0,058 \log \left(1 + \frac{c_1}{c_2} \right).$$

1) Bei diesen wie bei den anderen später behandelten Fällen kommt man zu demselben Resultat, wenn man das Gleichgewicht einer einzigen Art von diosmierendem Ion betrachtet.

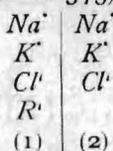
Ist c_2 klein gegen c_1 , so folgt

$$E = 0,058 \log \frac{c_1}{c_2}$$

Ist umgekehrt c_1 klein gegen c_2 , so konvergiert E gegen Null. Die folgende Tabelle zeigt den Verlauf von E .

$\frac{c_1}{c_2}$	E
1	+ 0,017
10	+ 0,060
100	+ 0,116
1000	+ 0,174

Aehnliche Rechnungen lassen sich bei den anderen Fällen ausführen. Betrachten wir das Gleichgewicht (siehe S. 575)



und führen wir wieder $\delta n F$ Coulomb positiver Elektrizität von (2) nach (1). Es entsteht dann die freie elektrische Energie

$$\delta n \cdot F (\pi_1 - \pi_2)$$

Seien nun $p \delta n$ Mol Na^+ -Ion und $q \delta n$ Mol K^+ -Ion von (2) nach (1), $s \delta n$ Mol Cl^- -Ion von (1) nach (2) gleichzeitig übergeführt, wo

$$p + q + s = 1.$$

Die verfügbare osmotische Arbeit beträgt

$$\delta n \cdot RT \left\{ p \log \frac{[Na^+]_2}{[Na^+]_1} + q \log \frac{[K^+]_2}{[K^+]_1} + s \log \frac{[Cl^-]_1}{[Cl^-]_2} \right\}$$

oder

$$\delta n \cdot RT \log \lambda,$$

da beim Gleichgewichte

$$\frac{[Na^+]_2}{[Na^+]_1} = \frac{[K^+]_2}{[K^+]_1} = \frac{[Cl^-]_1}{[Cl^-]_2} = \lambda.$$

Daraus folgt

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{F} \log \lambda.$$

Für den S. 576 betrachteten vereinfachten Fall ist

$$\lambda = \frac{c_2}{c_1 + c_2},$$

so daß

$$E = \pi_2 - \pi_1 = 0,058 \log \left(1 + \frac{c_1}{c_2} \right).$$

Wie vorher, konvergiert E gegen Null, wenn c_1 klein gegen c_2 wird, während

$$E = 0,058 \log \frac{c_1}{c_2},$$

wenn c_2 klein gegen c_1 wird.

Bei dem S. 577 betrachteten membranhydrolytischen Gleichgewichte folgt in ganz ähnlicher Weise

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{F} \log \lambda,$$

wo

$$\frac{[Na^+]_2}{[Na^+]_1} = \frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} = \frac{[OH^-]_1}{[OH^-]_2} = \lambda.$$

Für den vereinfachten Fall (S. 577) haben wir

$$\lambda = \frac{x}{c_1 - x}.$$

In diesem Falle, wenn x klein gegen c_1 ist, hat man

$$\lambda = \frac{x}{c_1} = \frac{\sqrt[3]{K_w c_1}}{c_1}$$

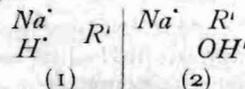
und deshalb

$$E = \pi_2 - \pi_1 = 0,058 \log \frac{c_1}{\sqrt[3]{K_w \cdot c_1}}.$$

Daraus berechnen sich bei 25° die Werte

c_1	E
1	+ 0,30
0,01	+ 0,19

Betrachten wir nun den Fall, wo zwei verschieden konzentrierte Lösungen von NaR durch die Membran getrennt sind. Nach den im vorigen entwickelten Prinzipien entsteht das Gleichgewicht



wenn ursprünglich $[Na^+]_1 > [Na^+]_2$ ist.

Beim Gleichgewicht ist dann

$$\frac{[Na^+]_1}{[Na^+]_2} = \frac{[OH^-]_2}{[OH^-]_1} = \frac{[H^+]_1}{[H^+]_2} = \lambda.$$

Es folgt deshalb wie vorher

$$E = \pi_2 - \pi_1 = 0,058 \log \lambda^1).$$

Könnten wir nun solche Gleichgewichte und Gleichgewichtspotentiale im Falle von einfachen Salzen, deren Dissoziationsverhältnisse gut bekannt sind, experimentell realisieren, so würden sie für die Theorie der Flüssigkeitsketten sowie für die Praxis der elektrochemischen Messungen von Wichtigkeit sein.

Wären z. B. zwei verschieden konzentrierte Lösungen von $K_4Fe(CN)_6$ oder $Cu(NO_3)_2$ durch eine Membran von Cupriferrrocyanidgel getrennt, so könnte man die dadurch entstehenden Potentialdifferenzen mit einiger Sicherheit berechnen²⁾.

Der Fall von zwei verschieden konzentrierten Lösungen von z. B. Kongorot, Natriumkaseinat,

1) Wie man sieht, wirkt die Membran sozusagen wie eine metallische Elektrode. Man kommt zu derselben Formel, wenn man das Gleichgewicht der Na^+ -Ionen allein betrachtet und keine Membranhydrolyse annimmt.

2) Es wären auch andere einfache, nicht diosmierende Salze in solchen Fällen zu verwenden. Vergl. Tamman (l. c.) und Walden (l. c.).

Natriumpalmitat usw. mit einer Membran von Pergamentpapier bietet großes Interesse, obwohl unsere Kenntnis der Ionenkonzentrationen solcher Salze nicht sehr genau ist¹⁾.

Die im vorhergehenden erörterten Membranpotentiale müssen nun eine große Bedeutung für die Physiologie haben. Wir wissen, daß im Bau der Organismen wie in der lebenden Materie überhaupt Membranen überall vorkommen. Es ist kaum zu zweifeln, daß an solchen Membranen die hier behandelten Gleichgewichte und Potentiale existieren und eine wichtige Rolle spielen. Die weitere Verfolgung dieser Erscheinungen könnte schließlich z. B. einen Beitrag zu der

1) Untersuchungen über alle diese Punkte sind im hiesigen Laboratorium schon im Gange.

noch ganz mysteriösen Wirkungsart der Nerven liefern. Es ließ sich vielleicht auch eine Erklärung für die elektrischen Organe der „elektrischen“ Fische auf ähnliche Weise finden.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine quantitative Theorie der Membrangleichgewichte aufgestellt, welche bei Anwesenheit von nicht dialysierenden Elektrolyten entstehen.

2. Es werden Formeln für die in solchen Fällen entstehenden Membranpotentiale gegeben.

3. Es wird auf die Wichtigkeit solcher Gleichgewichte und Potentialdifferenzen für die Physiologie hingewiesen.

Muspratt Laboratory of Physical and Electrochemistry, University of Liverpool. Mai 1911.

WISSENSCHAFTLICHE ÜBERSICHTEN.

FORTSCHRITTE DER PHOTOCHEMIE IN DEN JAHREN 1909 UND 1910.

Von A. Byk.

Das folgende Referat schließt sich an den ersten Bericht über den gleichen Gegenstand in der Z. f. Elektroch.¹⁾ an. Es wird mit geringen Abänderungen auch diesmal wieder die damals gewählte Einteilung zugrunde gelegt.

Qualitativer Ablauf photochemischer Reaktionen.

Wir beginnen mit den subtilsten chemischen Aenderungen, denjenigen, welche den Molekularzustand betreffen. Kümmell und Wobig²⁾ haben durch Dichtebestimmungen nach der Methode von Dumas gezeigt, daß das Chlor im Lichte eine um etwa $1\frac{0}{10}$ größere Dichte besitzt als im Dunkeln. Es soll sich hierbei um eine Aufnahme von Teilen des Gases durch die Glaswand im Lichte handeln. Die Aenderung des Molekularzustandes wäre also hiernach eine nur scheinbare.

Zu einer umfangreichen Polemik hat die Behauptung von Bordier und Nogier Anlaß gegeben, daß der Geruch in der Nähe einer brennenden Quarzquecksilberlampe nicht vom Ozon herrühre, sondern einer direkten Einwirkung der Elektrizität auf die Nervenenden zuzuschreiben sei. Hiergegen wenden sich einstimmig F. Fischer³⁾, E. van Aubel⁴⁾ sowie F. M. G. Johnson und D. McIntosh⁵⁾. Das Licht kann aber nicht allein ozonisieren, sondern auch desozonisieren. Einen hierher gehörigen

Fall hat Eva von Bahr¹⁾ behandelt. Sie fand, daß die desozonisierende Wirkung in starkem Maße vom Drucke abhängig ist, und zwar wächst sie mit abnehmendem Druck. Zur Erklärung wird angenommen, daß bei höherem Druck die Zusammenstöße der Moleküle eine Dämpfung der intramolekularen Schwingungen ergeben, während bei niederem Druck die ungedämpften Schwingungen leicht einen Zerfall des Moleküls veranlassen.

Eine Gruppe von photochemischen Gasreaktionen, die an kohlenstoffhaltigen Körpern, hat ein erhebliches physiologisches Interesse, sofern die Vorgänge bei der Assimilation damit zusammenhängen. Berthelot und Gaudechon²⁾ haben die Wirkung der Quarzquecksilberlampe auf einige kohlenstoffhaltige Gase untersucht. Acetylen und Cyan geben feste Polymere. Kompliziertere Reaktionen treten bei gemischten Gasen ein³⁾. Cyan gibt mit O_2 im Lichte CO_2 und N_2 . Es wird bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen (die Arbeit ist gerade zu der Zeit erschienen, als der Halleysche Komet die Erdbahn passierte), daß Cyan, wenn es etwa in die Erdatmosphäre eindringen sollte, schon in den oberen Schichten durch die Wirkung des dort sehr starken ultravioletten Lichtes verbrannt werden dürfte. Eigentümlich ist, daß Wasserstoff, der durch photochemische Spaltung aus NH_3 entsteht, reaktionsfähiger ist als molekularer. Er verbrennt nämlich im Gegensatz zu diesem mit Sauerstoff im Lichte der Quecksilberlampe

1) Z. f. Elektroch. **15**, 331 (1909).

2) Z. f. Elektroch. **15**, 252.

3) Physik. Zeitschr. **10**, 453; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **42**, 2228.

4) Compt. rend. **149**, 983.

5) Journ. of the American Chemical Society **31**, 1146.

1) Ann. d. Physik [4] **33**, 598.

2) Compt. rend. **150**, 1169.

3) Compt. rend. **150**, 1327.