

# K TEORII ANOMÁLNÍ OSMOSY\*

MIROSLAV TOMAN

*Výskumný ústav agrochemické technológie v Bratislave—Predmestí*

## Úvod

Roztoky elektrolytů v osmometrech s membránami nevyhovujícími požadavku semi-permeability, tedy vedle rozpouštědla propouštějící více nebo méně i ionty elektrolytu, jeví obecně t. zv. *anomální osmosu*, t. j. zjištěný tlak v osmometru neodpovídá Van't Hoffovu vzorci:

$$P = i \cdot R \cdot T \cdot c, \quad (1)$$

kde  $i$  je t. zv. Van't Hoffův koeficient (pro neelektrolyty 1, pro uni-univalentní elektrolyty 2 atd.),  $R$  plynová konstanta,  $T$  absolutní teplota,  $c$  koncentrace v molech. Odchylky od ideálního chování, odpovídajícího vzorci (1), mohou podle podmínek pokusu mítí obojí znaménko. Poněvadž dále velikost odchylek od ideálního chování je značná, může „anomální osmotický tlak“ být jak značně vyšší, než odpovídá vzorci (1), tak i značně nižší, dokonce i záporný! Osmotické jevy v živých buňkách — miniaturních osmometrech — mohou samozřejmě jen přibližně odpovídati vzorci (1); proto každý příspěvek k výkladu odchylek komplikovanějších systémů od ideálního chování se jednoduchého osmometru může být zároveň příspěvkem k řešení některých dosud nejasných biologických problémů biofyzikálního rázu.

V předložené práci autor vychází ze známých zákonitostí iontové výměny v jednoduchých systémech, aplikuje je na systém složitější a po důkazu, že dosud uznávaná teorie Söllnerova je zčásti nesprávná, upozorňuje na některé zajímavé a zvláště pro biologii důležité jevy, proti původně sledovaným jednoduchým zákonitostem kvalitativně nové.

## I. Rovnovážný stav v systému měnič — roztok

Pro další úvahy důležité závislosti si nejlépe objasníme tak, že se pokusíme vyšetřiti poměry v systému obsahujícím jednak zředěný roztok uni-univalentního elektrolytu (na př. KCl), jednak částici typického měniče iontů, na př. měniče kationtů s funkční skupinou—SO<sub>3</sub>H na jádře vázanou. Měniče kationtů tohoto druhu jsou vlastně umělé pryskyřice, vzniklé kondensací formaldehydu s vhodnou arylsulfonovou kyselinou. Vzniklá pryskyřice nese na svém prostorovém uhlovodíkatém mřížoví na jádrech vázané sulfoskupiny. Ve styku s vodou částice botná; částice, vniklé do dutin prostorového mřížoví ve vodě, oddisociují H<sup>+</sup>-ionty. Ionty v dutinách prostorového mřížoví jsou volně pohyblivé a hlavně *nahraditelné* ionty jiného druhu (ovšem stejného znaménka).

\* Práce je částí přednášky *Teorie iontové výměny a její význam pro řešení některých agrochemických problémů*, která byla plánována pro politicko-odborné školení v Banskej Štiavnici 1952 a nebyla přednesena pro onemocnění autora.

Uvažujme tedy měniče částici v H<sup>·</sup>-formě (při —SO<sub>3</sub>' skupinách jsou H<sup>·</sup>-ionty), kterou vneseme do velmi značného množství roztoku KCl, tak značného, že množství H<sup>·</sup>-iontů v částici je zanedbatelné vůči množství K<sup>·</sup>-iontů v celém objemu roztoku. Poměry v systému na začátku myšlenkového pokusu a po dosažení rovnováhy si označíme schematicky takto:

druh iontu	částice měniče				roztok		
	-SO <sub>3</sub> '	H <sup>·</sup>	K <sup>·</sup>	Cl'	K <sup>·</sup>	Cl'	H <sup>·</sup>
jeho normalita začátkem pokusu	<i>A</i>	<i>A</i>	∅	∅	<i>c</i>	<i>c</i>	prak- tický ∅
po dosažení rovnováhy	<i>A</i>	prak- tický ∅	<i>x</i>	<i>x</i> — <i>A</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	prak- tický ∅

Veličinu *A*, udávající normalitu sulfoskupin v roztoku v dutinách iontoměniče, můžeme nazývat *kapacitou* měniče.

Pro vypočtení neznámé *x* je vhodné použít Donnanův [3] způsob, vypracovaný sice pro systémy, obsahující mezi dvěma roztoky membránu, pro jeden z přítomných iontů neprůchodnou. Podstatná však není přítomnost membrány, nýbrž to, že jeden z iontů nemůže volně difundovat — což je samozřejmé pro sulfogrupy, pevně vázané na prostorovém mřížoví měniče. Donnanovo odvození se zakládá na tom, že musí být dodrženy v obou roztocích jednak podmínka elektroneutality (počet nábojů aniontů roven počtu nábojů kationtů), jednak podmínka rovnováhy (za rovnovážného stavu je práce, vykonaná při velmi malé zvrtné změně v systému, rovna nule). Prvá podmínka je zřejmě dodržena, druhá se použije k výpočtu *x*. Předpokládejme, že převedeme velmi malé množství *a* mol KCl z roztoku do částice měniče. Práce při tom vykonaná *L* bude pak:

$$L = \alpha RT \cdot \lg \frac{c}{x} + \alpha RT \cdot \lg \frac{c}{x-A} = 0, \quad (2)$$

kde první člen značí práci, vykonanou při převodu K<sup>·</sup>-iontů, druhý opět při převodu Cl'-iontů. Z rovnice (2) jednoduchou úpravou obdržíme:

$$x^2 - A \cdot x + c^2 = 0 \quad (3)$$

a z toho

$$x = \frac{A}{2} + \sqrt{\frac{A^2}{4} + c^2}, \quad A - x = -\frac{A}{2} + \sqrt{\frac{A^2}{4} + c^2}. \quad (4a, b)$$

Pro koncentrace  $[K^+]$  resp.  $[Cl^-]$  v měničích z toho plyne, že při  $c \ll A$   $[K^+] \doteq A$ ,  $[Cl^-] \doteq 0$ , kdežto pro  $c \gg A$  (prakticky možné jen v některých přirozených látkách se slabým charakterem iontoměniče) platí  $[K^+] \doteq c$ ,  $[Cl^-] \doteq c$ .

Mezi částicemi měniče a roztokem jsou tedy za rovnovážného stavu rozdíly v koncentracích iontů, přibližně popisované vzorci (4a, b). (Přibližně, poněvadž vzorce byly odvozeny za předpokladu ideality roztoků; přesné vzorce by se dostaly po nahrazení normalit aktivitami.) Sečteme-li jak v částici měniče, tak v roztoku přítomné volně pohyblivé (tedy osmoticky působivé) ionty, pak dospějeme po dosazení do známého vzorce pro osmotický tlak:

$$P = RT (c_1 - c_2) \quad (5)$$

k závěru, že koncentrace osmoticky účinných částic je uvnitř částice vždy větší než v roztoku a tedy uvnitř částice musí být tekutina pod tlakem:

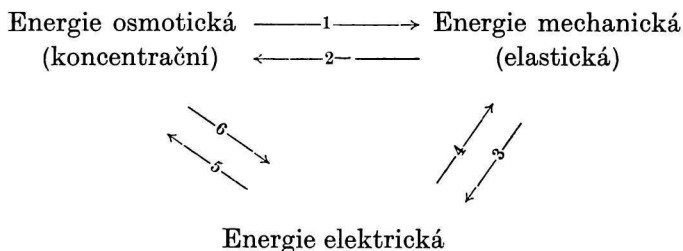
$$P = RT (2x - A - 2c). \quad (6)$$

Tento tlak pro  $c \gg A$  se blíží nule, kdežto v případě  $c \ll A$  se blíží maximální možné hodnotě  $P = RTA$ .

Tento tlak musí za rovnovážného stavu být vyrovnáván tlakem opačného směru a stejné velikosti. Prostorové mřížové částice měniče není ovšem tuhé, má případ od případu větší nebo menší stupeň elasticity. Osmotický rozdíl, popisovaný vzorcem (6), způsobí sice osmotický transport vody dovnitř částice, avšak jen potud, pokud se zvětšením objemu částice nenapne prostorové mřížové částice natolik, že vyrovná tlak daný osmotickým rozdílem. Zatím jsme tedy dospěli pro náš systém k závěru, že vedle energie koncentrační (osmotické) hraje v něm určitou úlohu i elastická energie prostorového mřížové částice.

V myšlenkovém pokuse je možno pokračovati ještě dále. Kdybychom uvažovali v částici měniče a v roztoku vnořené elektrody, reversibilní na př. co do  $K^+$ -iontů, pak by měl být mezi nimi naměřen potenciální rozdíl; poněvadž však systém je v rovnováze, musí být potenciální rozdíl mezi oběma elektrodami nulový. Tento rozpor je jen zdánlivý; dá se vyložit lehkotak, že při rozhraní částice měniče a roztoku je lokalizován skok elektrického potenciálu, číselně rovný potenciálnímu rozdílu mezi elektrodami našeho „koncentračního článku“, ale opačného znaménka, takže mezi elektrodami nelze naměřiti potenciální rozdíl, což je ve shodě se stávající rovnováhou. Částice našeho měniče kationtů mají vůči roztoku záporný náboj; při jejich povrchu je lokalizována elektrická dvojitost.

Poněvadž energetické rozdíly všech tří dosud uvedených druhů jsou na sobě závislé, můžeme jejich vztah znázorniti tímto schematem:



Rovnováha v systému měnič-roztok je rovnováha dynamická; ionty a molekuly vody jsou v neustálém pohybu; můžeme tedy předpokládati, že vzájemně přeměny energií, označené ve schematu páry šipek 1, 2—3, 4—5, 6, neustále probíhají, ale v obou směrech stejnou měrou. Jestliže v takovémto systému změněme některou z výchozích podmínek, na př. zvýšíme náhle koncentraci roztoku, pak se tato změna projeví ve změnách hladin všech zúčastněných forem energie. Pomůckou, podle které můžeme kvalitativně předpovědět, jak bude systém na změnu „reagovat“, je pravidlo Le Chatelier-Braunovo [6]; důsledky změny budou minimální možné. Kdybychom na místě jednorázového zásahu uvažovali serii zásahů téhož druhu nebo kontinuální narušování rovnovážného stavu, pak bychom stejně očekávali reakci systému ve smyslu pravidla Le Chatelier-Braunova. Systém, pro který můžeme předpokládat neustálé narušování rovnováhy, musí mít ovšem poněkud komplikovanější prostorové uspořádání než naše jednoduchá částice měniče v roztoku elektrolytu. V dalším ukážeme, že v komplikovanějších systémech se objevují kvalitativně nové jevy, m. j. jev anomální osmosy s některými dalšími důsledky.

## II. Anomální osmosa

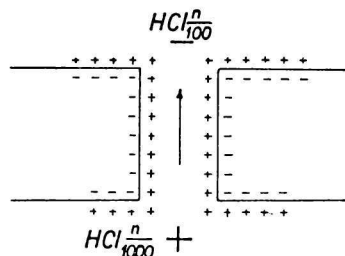
Anomální osmosa, zmíněna již v úvodu, byla pozorována již r. 1835 Dutrochettem a byla předmětem studia řady pracovníků ze starší doby (Graham 1854) i z doby novější (Girard 1908, Bartell 1914 a n., Söllner 1930 [7], 1932 [8]). Teorie Söllnerova je uznávána a uváděna do poslední doby v dílech zaměřených speciálně na aplikace fyzikální chemie v biologii (Höber 1947, Crafts, Currier & Stocking 1949, ruský překlad 1951).

Již Graham vyslovil domněnku, že jev anomální osmosy v sobě zahrnuje elektroosmotický transport vody membránou. (Bližší o elektroosmose a příbuzných jevech v učebnici Velíšek 1952.) Tento názor je dále propracován v teorii Bartellově; podle něho je směr abnormálního proudu tekutiny v pórech membrány osmometru dán:

- a) potenciálním rozdílem mezi oběma roztoky při membráně,
- b) znaménkem náboje stěny póru v membráně.

Bartell uvažuje zjednodušený modelový systém s jediným pórem v membráně (resp. mnoha póry stejného rozměru); i v tom případě, kdy oba roztoky komunikují ojedinělým pórem v membráně, je možná anomální osmosa; pór v membráně je tak zároveň „generátorem“ i „spotřebičem“ elektrické energie (obr. 1).

Obr. 1. Mezi dvěma roztoky kyseliny solné, oddělenými membránou, vzniká potenciální rozdíl. Má-li stěna pórů membrány permutoidní charakter, pak vzniká v pórech vřové silové pole, které způsobuje „elektroosmotický tlak“, event. „elektroosmotické proudění“ tekutiny v pórech.



Söllner stejně jako jeho předchůdci vykládá anomální osmosu jako důsledek elektroosmotického tlaku, vznikajícího v pórech membrány. Zavádí do teorie nově myšlenku, že je nutno uvažovati membránu nehomogenní, s úseky o rozdílných světlostech pórů. Mezi dvěma různými roztoky, oddělenými membránou charakteru iontoměniče, je elektrický potenciální rozdíl. Hodnota tohoto potenciálního rozdílu je závislá na složení roztoků i na vlastnostech membrány; kolísá mezi dvěma extrémními hodnotami: mezi hodnotou t. zv. difusního potenciálu a t. zv. membránového potenciálu. V případě membrány s velmi širokými póry, zvláště má-li materiál membrány velmi nízkou hustotu nábojů na vnitřních povřích pórů, je dán potenciální rozdíl jen složením roztoků, není ovlivňován přítomností membrány. Jedná se tedy o prostý difusní potenciál, v případě roztoků jediného uni-univalentního elektrolytu, odpovídající vzorci:

$$E = \frac{u - v}{u + v} \cdot 58 \text{ mV} \cdot \log \frac{c_1}{c_2} \quad (\text{při } 20^\circ \text{ C}), \quad (7)$$

kde  $u$  je pohyblivost kationtu,  $v$  pohyblivost aniontu,  $c_1, c_2$  koncentrace obou roztoků. V případě dvou roztoků HCl, jejichž koncentrace by byly v poměru 1 : 10, bychom obdrželi potenciální rozdíl asi 34 mV; zředěnější roztok by měl vůči koncentrovanějšímu kladný náboj.

V případě membrány s velmi jemnými póry, zvláště má-li materiál membrány vyhraněný charakter iontoměniče, tedy vysokou hustotu náboje na jednotku plochy stěny póru, nezávisí potenciální rozdíl mezi oběma roztoky na pohyblivostech iontů uni-univalentního elektrolytu, nýbrž jen na poměru koncentrací obou roztoků, při čemž jeho znaménko je určováno znaménkem náboje na stěně póru. V oboru středních a nízkých koncentrací platí pro tento t. zv. membránový potenciální rozdíl vzorec:

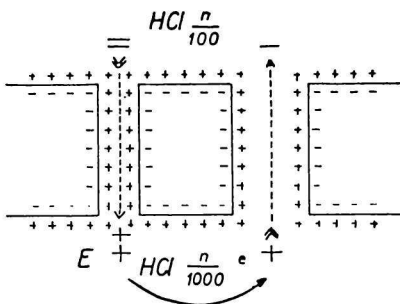
$$E = \frac{RT}{F} \cdot \lg \frac{c_1}{c_2} = 58 \text{ mV} \cdot \log \frac{c_1}{c_2} \quad (\text{při } 20^\circ \text{ C}).$$

(Vzorec lze lehce odvodit dosazením ze vzorců 4a, b do Nernstovy formule pro koncentrační článek.) V případě membrány s jemnými póry má zředěnější roztok náboj opačný náboji stěn membrány.

Söllner správně uzavírá, že při úseku membrány s úzkými póry budou jiné poměry než při úseku membrány s póry širokými. V dalších úvahách se však dopouští velmi vážné chyby, což lze nejlépe ukázati na příkladu uváděném samotným Söllnerem.

Uvažujme dva roztoky o různé koncentraci (na př.  $n/100$  HCl a  $n/1000$  HCl), které jsou odděleny navzájem membránou o záporném náboji stěn pórů; póry jsou různého průměru. Schematické znázornění systému je na obr. 2b (jde o Söllnerův modelový systém, uváděný v [7]).

Podle Söllnera se „dynamický“ potenciální rozdíl mezi oběma roztoky při úseku membrány s úzkými póry blíží hodnotě 58 mV, kdežto při úseku s póry širokými je bližší hodnotě 34 mV. Söllner z toho (správně) uzavírá, že v systému vzniká anomální pozitivní osmosa; domnívá se (chybně), že větší potenciální rozdíl při úseku membrány s úzkými póry má za následek elektroosmotický



Obr. 2. Podle Söllnera je generátorem elektrické energie úzký pór v membráně; jím vytvářený elektrický potenciální rozdíl je spotřebováván v širokém póru na elektroosmotické proudění. Tekutina proudí v pórech membrány ve směru čárkovaných šipek. — Námitky proti Söllnerovu názoru jsou uvedeny v textu.

transport tekutiny *širokými póry* směrem do *koncentrovanějšího* roztoku. Úzké póry v membráně jsou tedy podle Söllnera „generátorem“ elektrické energie, kdežto „spotřebičem“ jsou úzké póry. Proti tomuto názoru, na první pohled zcela věrohodnému, lze namítnouti toto:

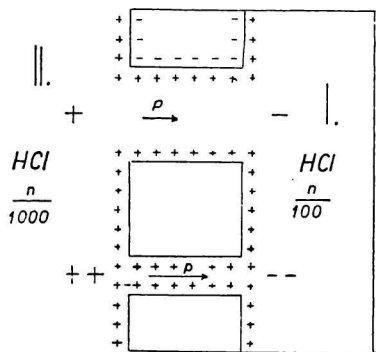
Má-li tekutina proudit udaným směrem širokým pórem, pak musí spotřebovávaná energie být stále dodávána (podle Söllnera úzkým pórem). Vzhledem k tomu, že jde o roztoky, ve kterých je vedení elektriny sprostředkováváno pohybem iontů i s jejich hydratačními obaly, musila by tekutina v úzkém póru proudit směrem opačným (obr. 2). K tomu však není žádný důvod, jediná možnost vzniku takového proudění by bylo působení cizí vnější síly — která však v systému není přítomna! Ve skutečnosti jsou v úzkém póru podmínky pro vznik proudění směrem právě opačným.

V Söllnerově systému má tekutina v *obojím* druhu pórů tendenci proudit směrem do koncentrovanějšího roztoku pod vlivem elektrického pole, vzniklého

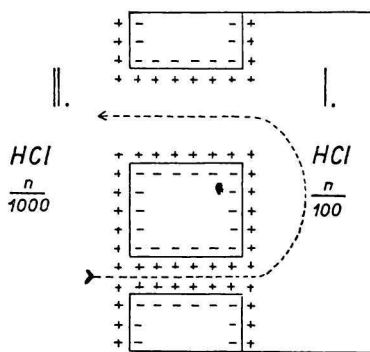
sečtením polí nábojů fixovaných na stěnách póru a pole daného potenciálním rozdílem mezi oběma roztoky. Na tekutinu v obojím druhu pórů působí elektroosmotický tlak *stejného* znaménka; pro velikost tohoto elektroosmotického tlaku platí (přibližně, poněvadž odvozen za některých zjednodušujících předpokladů — sr. Velíšek) známý vzorec:

$$P = \frac{2DE\zeta}{\pi \cdot r^2}, \quad (8)$$

kde  $\zeta$  je t. zv. elektrokinetický potenciál dvojvrstvy na stěnách póru,  $E$  potenciální rozdíl mezi roztoky na obou stranách membrány,  $D$  dielektrická konstanta a  $r$  poloměr póru.



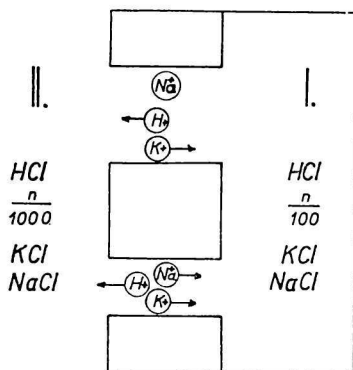
Obr. 3a. Za použití Bartellovy představy o vzniku anomální osmosy a známé nepřímé závislosti elektroosmotického tlaku na čtverci poloměru póru usoudíme, že v úzkých pórech membrány Söllnerova modelového systému bude vznikat daleko větší elektroosmotický tlak než v pórech širokých.



Obr. 3b. Nutným důsledkem toho pak v daném systému bude proudění tekutiny směrem na obrázku naznačeným, tedy právě opačně než předpokládá Söllner.

Vzhledem k vyšší hodnotě  $E$  při úseku membrány s jemnými póry, zvláště však vzhledem k nepřímé závislosti tlaku na čtverci poloměru póru, musíme uzavíratí, že v úzkých pórech bude na tekutinu působit značně vyšší elektroosmotický tlak než v pórech širokých, a to stejným směrem (obr. 3a). Tyto tlaky ovšem nejsou v rovnováze, podobně jako by nebyly v rovnováze písty v hydraulickém lisu, kdyby na jednotku plochy tenkého pístu působila síla větší než na jednotku plochy širokého pístu. Podobně jako v hydraulickém lisu je široký píst vytlačován, je v našem systému vytlačována tekutina směrem do zředěnějšího roztoku — tedy *směrem právě opačným než předpokládá* Söllner (obr. 3b). Jeho výklad zřejmě odporuje nejzákladnějším principům fyziky.

Söllnerova myšlenka o nehomogenitě membrány je však plodná; je schopna dalšího rozvinutí, ke kterému si Söllner uzavřel cestu svým chybným výkladem mechanismu anomální osmosy.



O br. 3c. Za poměrů podobných jako byly znázorněny na obr. 3a, b, ale za přítomnosti K<sup>+</sup> a Na<sup>+</sup> v systému, budou úzkými póry „výměnou“ za H<sup>+</sup>-ionty transportovány Na<sup>+</sup> a K<sup>+</sup> do prostoru I, kdežto v širokých otvůrcích může nastat případ, že jen rychle pohyblivé K<sup>+</sup>-ionty budou transportovány do prostoru I, kdežto málo pohyblivé kat-ionty Na<sup>+</sup> budou „strhávány“, „vyplavovány“ do prostoru II („třídící efekt“).

Důležitosti elektrokinetických jevů v chemii i biologii je si vědomo mnoho badatelů; o jejich důležitosti v biologii se zmiňuje na př. Velíšek [9]: „Tak ve fyziologii je možno četné životní funkce buňky vysvětlovat pomocí potenciálního rozdílu, který vystupuje na stykové ploše buněčné stěny a přilehlé kapaliny. Studie o protoplasmě, jejíž podstatou je hmota v koloidním stavu, zapadají do rámce obecné nauky o koloidním stavu hmoty, pro kterou je elektrokinetický potenciál důležitou pomůckou při četných výzkumech.“ Ovšem pokud je velmi důležitý jev anomální osmosy vykládán chybně podle Söllnera, není divu, že budou biologové projevovat nedůvěru k pracem, z podobných pochybných teorií vycházejícím, nebo je jen nekriticky přejímajícím. (Sr. zmínku v Maximovově předmluvě k ruskému vydání [2].)

V dalším úseku práce se zmíním o jednom zajímavém důsledku, který má dvojsměrné proudění v membráně v systému popsaného druhu.

### III. „Třídící efekt“

Je známé, že při difusi elektrolytu vznikající elektrický potenciální rozdíl nezůstává bez vlivu na všechny ostatní v roztoku přítomné ionty. Klasické příklady toho druhu uvádí na př. Duclaux [4]. Na př. při difusi HCl v roztoku KCl nastává transport K<sup>+</sup>-iontů směrem opačným, než difundují ionty kyseliny solné. V průběhu difuze vzniká v roztoku, kde byly původně K<sup>+</sup>-ionty rovnoměrně rozděleny, koncentrační spád K<sup>+</sup>-iontů. Tento jev je možno interpretovati jako důsledek existence difusního potenciálního rozdílu mezi roztokem (HCl + KCl) a roztokem KCl. Podobné jevy nastávají i při difusi elektrolytů membránami (sr. příklady uváděné v [5]).



Kdybychom uvažovali podobný modelový systém, jako byl znázorněn na obr. 3a, b, avšak s tím rozdílem, že by se jednalo o roztoky HCl, obsahující ekvinormální množství KCl a NaCl, dospěli bychom pro úzké póry k závěru, že důsledkem difuze jimi musí být hromadění Na<sup>+</sup> a K<sup>+</sup>-iontů v roztoku I. Nejjednodušší cesta, jak k tomuto závěru dospět, je tato:

Podle vzorců (4a, b) jsou v dutinách měniče kationtů přítomny (jsou-li roztoky velmi nebo středně zředěné) prakticky jen kationty. V úzkých pórech našeho systému je tedy převaha H<sup>+</sup>-iontů nad Cl<sup>-</sup>-ionty, poněkud menší převaha H<sup>+</sup>-iontů nad Cl<sup>-</sup>-ionty je v širokých pórech. HCl proniká membránou směrem svého koncentračního spádu. Oba roztoky musí zůstat elektroneutrální; elektroneutrálnost je zachována jednak tak, že membránou prodifunduje prakticky zároveň H<sup>+</sup>-ion s Cl<sup>-</sup>-iontem, jednak tak, že se *vymění* H<sup>+</sup>-ion z membrány za Na<sup>+</sup> nebo K<sup>+</sup>-ion ze zředěnějšího roztoku. Výsledek je, že v roztoku I. se hromadí K<sup>+</sup> a Na<sup>+</sup>-ionty na místě původně přítomných H<sup>+</sup>-iontů. Vzhledem k tomu, že Na<sup>+</sup>-ion se svým hydratačním obalem je větší a méně pohyblivý než K<sup>+</sup>-ion, je možno oprávněně předpokládati, že výměna H<sup>+</sup>—K<sup>+</sup> bude pravděpodobnější a tedy častější než výměna H<sup>+</sup>—Na<sup>+</sup>, takže K<sup>+</sup>-ion bude hromaděn poněkud více než Na<sup>+</sup>-ion. V širokých pórech jsou poměry složitější. Vedle zmiňované „výměny“ se uplatňuje proudění tekutiny jako důležitý faktor. Na ionty K<sup>+</sup> a Na<sup>+</sup>, přítomné v širokých pórech, působí elektrické pole; pod vlivem tohoto elektrického pole se mají pohybovat směrem do koncentrovanějšího roztoku HCl rychlostmi úměrnými jejich pohyblivostem a potenciálnímu spádu. Poněvadž však tekutina v širokých pórech, jak bylo uvedeno, proudí opačným směrem, budou oba druhy kationtů strhovány tímto prouděním. Jestliže rychlost proudění tekutiny v širokých pórech označíme  $v$ , pak může nastat případ, že

$$|v_{\text{Na}^+}| < |v| < |v_{\text{K}^+}|,$$

čili *v širokých pórech bude rychleji pohyblivý kation transportován směrem do roztoku I, kdežto málo pohyblivý kation do roztoku II (!)*. Tento „třídící efekt“ je schematicky naznačen na obr. 3c. Působení popsaného mechanismu má za následek poměrně daleko vyšší hromadění K<sup>+</sup>-iontu v systému, než by mohl způsobit mechanismus uvažovaný pro úzké póry.

Popisované obousměrné proudění tekutiny v pórech membrány nezůstává ovšem bez vlivu na hodnoty elektrických potenciálních spádů v obou druzích pórů. V úzkých otvůrech se elektrická energie spotřebovává na elektroosmotické proudění tekutiny; vznikající hydrostatický tlak v uzavřeném prostoru I, přemáhající elektroosmotický tlak v širokém póru, dává nutně vzniknout dalšímu potenciálnímu rozdílu (proudový potenciál, streaming potential), který se s původním elektrickým potenciálním rozdílem v širokých pórech

sčítá. Tyto změny mohou mít za následek jen zbrzdění obojího proudění, nikoli změny jeho směru (které by znamenaly, že důsledek byl větší než jeho příčina).

Doposud byly uvažovány systémy, které dříve nebo později dospějí k právěmu rovnovážnému stavu. Uvedené vývody nabývají zvláštní význam pro biologii, jsou-li aplikovány na systémy otevřené, schopné dospěti k t. zv. pohybové rovnováze (steady state, harmony, Fließgleichgewicht) a které jsou vhodnými modely biologických systémů. Aplikace vývodů z tohoto sdělení na biologické problémy, zvláště na problém aktivního příjmu iontů a na otázky vodního režimu rostlin (ve smyslu bodů udaných Alexejevem [1] bude předmětem další práce.

### Souhrn

Po všeobecné zmínce o důležitosti anomální osmosy bylo v první kapitole ukázáno, že rovnovážný stav na iontoměničích zahrnuje rovnováhu mezi energií osmotickou, mechanickou (elastickou) a elektrickou. Vliv zásahu do systému se projeví ve změně hladin všech zúčastněných forem energie podle Le Chatelier-Braunova pravidla. Anomální osmosa se projevuje na membránách permutoidní povahy, nevyhovujících požadavku semipermeability. Bylo ukázáno, že dosud uznávaná teorie Söllnerova odporuje nejzákladnějším principům fyziky. Tak na př. směr proudění tekutiny v Söllnerově systému č. 1. musí mít právě opačný směr, než se domnívá Söllner. Pro systémy druhu Söllnerových systémů lze dedukovat, že difuze jednoho elektrolytu nehomogenní permutoidní membránou může mít za následek vysoce selektivní hromadění rychle pohyblivých iontů současně v systému přítomných. V úzkých pórech membrány proudí tekutina směrem do koncentrovanějšího roztoku, kdežto širokými póry je vytlačována opačným směrem. Málo pohyblivé kationty, přítomné v těchto širokých pórech, jsou strhávány proudem tekutiny, kdežto rychle pohyblivé se mohou pod vlivem spádu elektrického potenciálu v póru pohybovat proti proudu tekutiny. Autor se domnívá, že tento „třídící efekt“ má značnou důležitost pro interpretaci některých dosud neuspokojivě vyložených jevů aktivního příjmu iontů rostlinnými buňkami a vodního režimu rostlin. Rozvedení dosavadních vývodů bude předmětem další práce.

### К ТЕОРИИ АНОМАЛЬНОГО ОСМОЗА

М. ТОМАН

*Институт агрохимической технологии, Братислава*

#### Выводы

После общей заметки о важности аномального осмоса, в первой главе указывается, что равновесное состояние на ионитах включает равновесие между осмотической, механической (эластической) и электрической энергиями. Влияние изменения внешних

условий системы проявляется изменением уровней всех участвующих видов энергии по правилу Ле Шателье — Брауна. Аномальный осмос происходит на перепонках пермитоидной природы, не удовлетворяющих требованию полупроницаемости. Показано, что до сих пор принятая теория Селлнера противоречит самым основным принципам физики. Так например направление течения жидкости в системе Селлнера № 1 должно быть обратное направлению, предполагаемому Селлнером. Для систем типа Селлнера можно сделать вывод, что диффузия одного электролита через неомогенную пермитоидную перепонку может вызывать селективное накопление быстро движущихся ионов, находящихся одновременно в системе. В узких порах мембраны жидкость течет в направлении к более концентрированному раствору, а в широких порах она выдавливается в обратном направлении. Мало подвижные катионы, находящиеся в этих широких порах, увлекаемы струей жидкости, а быстро движущиеся катионы, вследствие градиента электрического потенциала могут двигаться против течения жидкости. По мнению автора этот «сортировочный эффект» значительно важный для интерпретации некоторых, до сих пор неудовлетворительно объясненных явлений активного притока ионов растительными клетками и водного режима растений.

*Получено в редакции 16-го октября 1952 г.*

## ZUR THEORIE DER ANOMALEN OSMOSE

Miroslav Toman

*Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava*

### Zusammenfassung

Nach einer allgemeinen Erwähnung über die Wichtigkeit der anomalen Osmose wurde im ersten Kapitel gezeigt, dass im Gleichgewichtszustande der Ionenaustauscher das Gleichgewicht zwischen der osmotischen, mechanischen (elastischen) und elektrischen Energie mitinbegriffen ist. Ein Eingriff in dieses System äussert sich in der Niveauänderung aller beteiligten Energieformen nach der Regel von Le Chatelier und Braun. Anomale Osmose zeigt sich auf Membranen permutoider Art, welche der Forderung von Semipermeabilität nicht entsprechen. Es wurde gezeigt, dass die bis jetzt anerkannte Theorie von Söllner den grundlegenden Prinzipien der Physik widerspricht. So muss z. B. die Stromrichtung der Flüssigkeit in Söllners System Nr 1 gerade die umgekehrte Richtung haben als die von Söllner angenommene. Für Systeme der Söllner'schen Art kann man deduzieren, dass die Diffusion eines Elektrolyten durch eine nicht homogene permutoide Membrane eine hoch selektive Anhäufung von schnellen zu gleicher Zeit im System anwesenden Ionen zu Folge haben kann. In den engen Poren der Membrane strömt die Flüssigkeit in die konzentriertere Lösung, während sie durch die breiten Poren in die gegensätzliche Richtung verdrängt wird. Die wenig beweglichen, in diesen Poren anwesenden Kationen werden von der Strömung mitgerissen, während sich die schnellen Kationen unter dem Einfluss des elektrischen Potentialgefälles in der Pore nur gegen den Flüssigkeitsstrom fortbewegen können. Der Autor ist der Ansicht, dass dieser „Sortiereffekt“ von Wichtigkeit für die Interpretierung einiger noch ungenügend geklärten Erscheinungen der aktiven Ionenaufnahme durch Pflanzenzellen und des Wasserregimes der Pflanzen ist. Eine breitere Bearbeitung dieser Ausführungen wird der Gegenstand einer weiteren Arbeit sein.

*In die Redaktion eingelangt den 16. X. 1952*

### LITERATURA

1. Alexejev A. M., *Voprosy vodnogo režima rastenij*, Problemy botaniki I, Moskva, Leningrad 1950.
2. Crafts A., Currier Ch., Stocking K., *Voda i jejo značenije v žizni rastenij*, Moskva 1951.
3. Donnan F. G., *Ztschr. f. Elektrochemie* 17, 572 (1911).
4. Duclaux J., *Traité de chimie physique appliquée à la biologie*, Paris 1938.

5. Höber R., *Physical Chemistry of Cells and Tissues*, London 1947.
6. Kirejev V. A., *Kurs fizičeskoj chemii*, Moskva, Leningrad 1951.
7. Söllner K., *Ztschr. f. Elektrochemie* 36, 36, 234 (1930).
8. Söllner K., Grollmann A., *Ztschr. f. Elektrochemie* 38, 274 (1932).
9. Velišek J., *Elektroforesa a zjevny inverzní*, Praha 1952, 46.

Došlo do redakcie 16. X. 1952