

42. Über die quantitative Verwandlung von chemischer in mechanische Energie durch homogene kontraktile Systeme II

Gleichgewicht und Elastizitätsmodul bei aus Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol bestehenden Gelfäden. Formulierung des teinochemischen Prinzips und Anwendung auf die Polyacrylsäure-Polyvinylalkohol-Fäden.

von **W. Kuhn, G. Ebner, H. J. Kuhn** und **D. H. Walters**

(14. XII. 60)

In einer vorangehenden, als Teil I bezeichneten Arbeit¹⁾ wurden die Herstellung und eine Reihe von Eigenschaften von homogenen, aus Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol bestehenden Folien beschrieben, mit deren Hilfe eine Verwandlung von chemischer in mechanische Energie in ähnlicher Weise möglich ist, wie mit Hilfe von früher beschriebenen, quergestreiften, aus denselben Substanzen bestehenden Systemen²⁻⁷⁾. Die in Teil I beschriebenen Untersuchungen bezogen sich insbesondere auf den *Quellungsgrad*, welchen verschieden stark vernetzte, sowie in verschiedenem Grade neutralisierte Folien in $10^{-3}N$ NaCl-Lösung als Einbettungsflüssigkeit annehmen und auf *das pH*, welches dabei der Einbettungsflüssigkeit durch die Folie (wiederum in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad und Vernetzungsgrad) erteilt wird. Als Übergang zu den beim mechanischen Dehnen auftretenden *Gleichgewichtsänderungen* wurden auch die *Volumänderungen* festgestellt, welche bei der mechanischen Dehnung der mit der Einbettungsflüssigkeit im Austauschgleichgewicht stehenden Gelfäden eintreten.

Um die mit Hilfe der homogenen Folien zustandezubringende Umwandlung von chemischer in mechanische Energie zu präzisieren und experimentell zu verfolgen, ist es notwendig, diese Beobachtungen, insbesondere die Messungen über die bei einer Änderung des Neutralisationsgrades zu beobachtende Längenänderung der nicht belasteten Folien, durch *eine quantitative Beobachtung des Elastizitätsmoduls* zu ergänzen, sowie insbesondere durch *eine Messung der bei mechanischer Dehnung der Folien erfolgenden pH-Änderung des Einbettungsmediums*.

1) W. KUHN, G. EBNER, H. J. KUHN & D. H. WALTERS, *Helv.* **43**, 502 (1960). Berichtigung: Auf S. 504, Zeile 7, lies „weniger als“ anstelle von „etwa“.

2) W. KUHN, *Angew. Chem.* **70**, 58 (1958); *Nature* [London] **182**, 762 (1958).

3) W. KUHN, A. RAMEL & D. H. WALTERS, *Chimia* **12**, 123 (1958); *Angew. Chem.* **70**, 314 (1958).

4) W. KUHN, A. RAMEL & D. H. WALTERS, *Symposium 4th Congress on Biochemistry*, Vol. IX, 174–209, Wien 1958 (Pergamon Press, London).

5) W. KUHN, *Makromolekulare Chemie* **35**, 2. Sonderband, 200 (1960).

6) W. KUHN, A. RAMEL, D. H. WALTERS, G. EBNER & H. J. KUHN, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **1**, 540–592 (1960).

7) W. KUHN, H. J. KUHN, D. H. WALTERS & G. EBNER, *Z. Elektrochem.* **64**, 658 (1960).

1. Elastizitätsmodul von teilweise neutralisierten, aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure bestehenden Gelfäden

Für die Messung der mechanisch-elastischen Eigenschaften, sowie der im nächstfolgenden Abschnitt zu beschreibenden pH-Änderungen des Einbettungsmediums wurden die Folien, deren Polyacrylsäureanteil zu 10 bzw. zu 20% neutralisiert worden war, in einer zylindrischen Messzelle mit 10^{-3} N NaCl-Lösung ins Quellungs- und Ionenaustauschgleichgewicht gebracht. Die Messzelle war so dimensioniert, dass das Volumen der Einbettungsflüssigkeit etwa 100mal grösser war als das Volumen der ungedehnten, mit der Einbettungsflüssigkeit im Gleichgewicht befindlichen Lamelle.

Es hat dies zur Folge, dass bei einer mechanischen Dehnung der Lamelle beispielsweise auf das *Doppelte*, einer Dehnung, bei welcher nach den in Teil I beschriebenen Beobachtungen der Querschnitt der Lamelle konstant, das Volumen der Lamelle also durch Wasseraufnahme aus der Einbettungsflüssigkeit verdoppelt wird, die in der Einbettungsflüssigkeit vorhandene Salzkonzentration (10^{-3} Mol/l) *praktisch genommen ungeändert* bleibt. Bei *anderer* Wahl der Volumenverhältnisse wäre es (vgl. unten Fig. 2) notwendig gewesen, durch zusätzliche Massnahmen die Konstanz der Salzkonzentration in der Einbettungsflüssigkeit sicherzustellen.

Zur Messung der Längenänderung wurde das untere Ende der in der gefüllten Messzelle befindlichen Lamelle festgehalten, während auf das obere Ende mit Hilfe einer über eine Laufrolle geführten Schnur und eines Gewichts ein Zug ausgeübt wer-

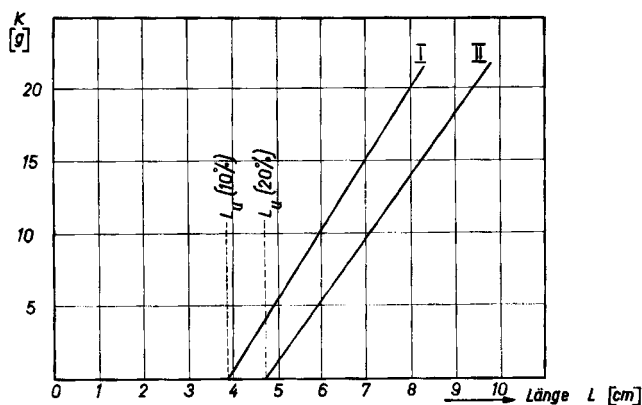


Fig. 1. Beziehung zwischen Länge L und Kraft K bei mechanischer Dehnung einer teilweise neutralisierten, aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure bestehenden, in einer 10^{-3} N NaCl-Lösung befindlichen Lamelle

Die Vernetzung war herbeigeführt durch Erhitzen der trockenen Lamelle während 30 min auf 110° ; der Gesamtgehalt der Folie an Polyacrylsäure betrug $2,4 \cdot 10^{-5}$ Grundmol Polyacrylsäure. *Kurve I.* Polyacrylsäureanteil der Folie zu 10%, mit NaOH neutralisiert. Mittelwert aus 7 Messungen. Länge L_u der mechanisch nicht belasteten Folie 3,86 cm; Querschnitt a_u^2 der nicht belasteten Folie $\sim 0,49 \cdot 0,012 = 5,9 \cdot 10^{-3}$ cm²; $E' a^2 = 1,90 \cdot 10^4$ dyn.

Kurve II. Dieselbe Folie, der Polyacrylsäureanteil jedoch zu 20% mit NaOH neutralisiert. Mittelwert aus 3 Messungen. Länge L_u der nicht belasteten Folie 4,70 cm; Querschnitt a_u^2 der nicht belasteten Folie $9,35 \cdot 10^{-3}$ cm². $E' a^2 = 1,76 \cdot 10^4$ dyn. Hiernach war die für die Änderung des Neutralisationsgrades der in der Folie enthaltenen Polyacrylsäure von 10% auf 20% erforderliche Menge NaOH gleich $\Delta n = 2,4 \cdot 10^{-6}$ Mol. Die mit der Änderung des Neutralisationsgrades von 10% auf 20% verbundene Längenänderung der nicht belasteten Folie war gleich

$$\Delta L_u = 4,70 - 3,86 = 0,84 \text{ cm. Es war damit } \Delta L_u / \Delta n = 0,84 / 2,4 \cdot 10^{-6} = 0,35 \cdot 10^6 \text{ cm/Mol.}$$

Der Unterschied der Grösse $E' a^2$ für die zu 20% und die zu 10% neutralisierte Folie war $\Delta(E' a^2) = (1,90 - 1,76) \cdot 10^4 = 1,4 \cdot 10^3$ dyn.

den konnte. Die durch die Belastung hervorgebrachte Längenänderung wurde mit Hilfe eines optischen Präzisionsmikrometers mit einer Genauigkeit von 0,05 mm gemessen. Die Ergebnisse der Messungen an einer bestimmten Folie sind in Fig. 1 wiedergegeben. Als Ordinate ist die auf die Folie ausgeübte Zugkraft K , als Abszisse die Länge L aufgetragen. Kurve I zeigt die Ergebnisse für eine Folie, deren Gehalt an Polyacrylsäure zu 10%, Kurve II für dieselbe Folie, wenn deren Gehalt an Polyacrylsäure zu 20% neutralisiert war.

Ergebnis: Den Kurven I und II von Fig. 1 entnimmt man, dass sowohl bei 10-prozentiger wie bei 20-prozentiger Neutralisierung (der in der Folie enthaltenen Polyacrylsäure) und bis zu 100-prozentiger Dehnung innerhalb der Messfehler ein *linearer* Zusammenhang zwischen der dehnenden Kraft K und der Länge L besteht.

Bezeichnen wir mit n die Anzahl der Grammolekeln der im Versuchskörper vorhandenen, durch NaOH *neutralisierten* Polyacrylsäure, so besagt die Linearität der Kurven I und II von Fig. 1, dass der bei konstantem n genommene Differentialquotient

$$\left(\frac{\partial K}{\partial L}\right)_n \quad (1)$$

bei festgewähltem n praktisch genommen nicht von L , wohl aber von dem gewählten n -Wert abhängt. Im allgemeinen Falle würde der Differentialquotient (1) sowohl von n als auch von L abhängen.

Wenn wir mit L_u die Länge des bei gewähltem n -Wert mechanisch *nicht gedehnten* Fadens und mit a_u^2 den Querschnitt des Fadens bezeichnen, so kann die Linearität der Kurve in Fig. 1 auch durch die Bemerkung festgehalten werden, dass ein über einen erheblichen Wertbereich von L konstanter Wert eines Elastizitätsmoduls E' existiert, wenn E' definiert wird durch die für eine Dehnung bei konstantem n geltende Beziehung:

$$K = E' a_u^2 \frac{L - L_u}{L_u} \quad (2)$$

(Spezialfall)

oder auch, gemäss (1)

$$\left(\frac{\partial K}{\partial L}\right)_n = \frac{E' a_u^2}{L_u}, \quad (2a)$$

(gültig im Spezialfall Gleichung (2))

Durch die Bezeichnung E' in (2) und (2a) haben wir angedeutet, dass das hier definierte Modul *nicht* das gewöhnliche Elastizitätsmodul ist. Es handelt sich, wie nochmals hervorgehoben sei, bei der in (1) und (2) betrachteten Kraft K um die elastische Rückstellkraft eines mit der Einbettungsflüssigkeit laufend im Quellungs- und pH-Gleichgewicht stehenden Fadens, also eines Fadens, welcher bei der mechanischen Dehnung gegebenenfalls Lösungsmittel aus der Einbettungsflüssigkeit aufnimmt, je nach der Poissonschen Zahl (relative Querkontraktion), welche einen positiven oder negativen Wert oder auch praktisch genommen den Wert 0 besitzen kann. Nach Teil I¹⁾, Abschnitt II, ist für den teilweise neutralisierten Polyacrylsäure-Polyvinylalkohol-Faden die Poissonsche Zahl μ tatsächlich praktisch genommen gleich Null, für die gar nicht neutralisierten Folien dagegen negativ.

Bei einer Änderung der Zahl n der in der Folie enthaltenen Anzahl von Grammolekeln *neutralisierter* Polyacrylsäure, d.h. beim Übergang von Kurve I zu Kurve II

in Fig. 1, ändert sich sowohl die Länge L_u (Länge der mechanisch nicht belasteten Folie) als auch deren Querschnitt a_u^2 . Aus der Legende zu Fig. 1 entnimmt man, dass für die bei diesem Versuch verwendete Folie gilt:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n}\right)_{K=0} = 0,35 \cdot 10^8 \text{ cm Mol}^{-1} \quad (3a)$$

(Spezialfall der bei dem Versuche Fig. 1 verwendeten Folie)

und

$$\frac{\partial}{\partial n} (E' a^2) = -\frac{1,4 \cdot 10^8}{2,4 \cdot 10^{-6}} = -5,8 \cdot 10^8 \text{ dyn Mol}^{-1}. \quad (3b)$$

(Spezialfall der bei dem Versuche Fig. 1 verwendeten Folie)

Wir bemerken, dass bei dem früher beschriebenen, quergestreiften System, der Querschnitt a^2 bei allen chemischen und mechanischen Änderungen konstant bleibt, so dass zwischen den beim quergestreiften und homogenen System zugrundelegenden Definitionen und Konstanten zum Teil grosse Unterschiede auftreten.

2. pH-Änderung des Einbettungsmediums bei mechanischer Dehnung der teilweise neutralisierten Gelfäden

Die messbare Verschiebung des Gleichgewichtes einer chemischen Reaktion, an welcher die Gelsubstanz beteiligt ist, durch mechanische Dehnung, und die Voraussage der Grösse der durch mechanische Dehnung bewirkten Gleichgewichtsverschiebung, ist erstmals am quergestreiften pH-Muskel durchgeführt worden^{2,4,6}). Eine solche Gleichgewichtsverschiebung, d.h. eine pH-Änderung im Einbettungsmedium als Folge einer mechanischen Dehnung wird auch beim homogenen pH-Muskel beobachtet. Die Messung erfolgt im wesentlichen in der von KUHN, RAMEL, WALTERS, EBNER & KUHN für die Messung beim quergestreiften System beschriebenen Apparatur⁶); diese war, wie im Abschnitt 1 erwähnt, so dimensioniert, dass das Volumen der Folie etwa 100 mal kleiner war als das Volumen der als Einbettungsflüssigkeit vorhandenen 10^{-3} N NaCl-Lösung, deren pH mit Hilfe einer Mikro-Glaselektrode, Typ 202, und eines Polymeron pH-Meters, Typ 42 B, unter Verwendung einer gesättigten Kalomelektrode als Bezugslektrode gemessen wurde.

Bei der Dehnung einer zu 10% neutralisierten homogenen Folie auf das 1,7fache der Länge der nichtbelasteten Folie erfolgte eine Verschiebung der am pH-Meter abzulesenden EMK um 8 mV, was einer Erhöhung der Wasserstoffionenaktivität der Einbettungsflüssigkeit um 0,14 pH-Einheiten, genauer gesagt einer Erniedrigung des pH der Einbettungsflüssigkeit von 5,2 auf 5,06 entspricht. Um diese pH-Änderung an 100 ml der Einbettungsflüssigkeit herbeizuführen, würden wir $2,41 \cdot 10^{-7} \text{ Mol H}^+$ -Ionen benötigen. Da 1 ml des gequollenen, zu 10% neutralisierten Gels nach den Angaben von Teil I, Abschnitt 3, ungefähr $5 \cdot 10^{-4} \text{ Grundmol Polyacrylsäure}$ enthält, entsprechen die zur Veränderung des pH der Einbettungsflüssigkeit benötigten H^+ -Ionen einer Belastung des Neutralisationsgrades α der im Gel enthaltenen Polyacrylsäure mit $\Delta\alpha = 2,4 \cdot 10^{-7} / 5 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-4}$. Man erkennt, dass dies eine gegenüber dem beim Versuch vorhandenen α ($\alpha = 0,1$) *winzige* Verschiebung darstellt. Wir können daher die folgende Überlegung mit guter Näherung unter Zugrundelegung der Annahme durchführen, dass der Neutralisationsgrad α der im Gel enthaltenen Polyacrylsäure, bzw. die Zahl n der im Gel enthaltenen Grammolekeln an neutralisierter

Polyacrylsäure, bei der mechanischen Dehnung *ungeändert* bleiben. Würde das Volumen der pro ml des Gels vorhandenen Einbettungsflüssigkeit anstatt etwa 100 ml einige hundert Liter betragen, so würde die soeben besprochene Voraussetzung oder Näherung *nicht* zulässig sein.

Man bemerkt, dass das Volumen der Einbettungsflüssigkeit so *gross* war, dass die mit der Dehnung des Gels verbundene Wasseraufnahme des Gels die Salzkonzentration der Einbettungsflüssigkeit unverändert liess und so *klein*, dass die mit der Dehnung des Gels verbundene H^+ -Ionenabgabe an die Einbettungsflüssigkeit klein gegenüber der Pufferkapazität des Gels war.

3. Teinochemisches Prinzip^{5,7)}

a) *Definitionen.* Es lässt sich auf Grund der angegebenen Versuchsdaten zeigen, dass mit Hilfe auch des homogenen pH-Muskels eine quantitative Verwandlung von chemischer in mechanische Energie möglich ist. Um dies zu zeigen, werden wir zuerst die wesentlichen, für solche Energieumwandlungen gültigen Beziehungen begründen und formulieren, und zwar in etwas allgemeinerer Form als dies bisher⁷⁾ geschehen ist. Wir werden diese Beziehungen anschliessend auf die für die experimentelle Prüfung mittels des pH-Muskels geeignete speziellere Form bringen.

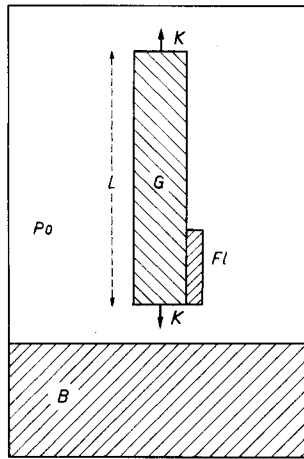


Fig. 2. Gequollener Gelstreifen G (Länge L und Querschnitt a^2) in Berührung mit einer kleinen Menge von Einbettungsflüssigkeit Fl (deren Menge bis auf Null herabgesetzt werden kann)

G (und Fl) stehen hinsichtlich des Lösungsmittels mit dem im Verhältnis zu G grossen Bade B im Gleichgewicht, so dass der Lösungsmittelpartialdruck p_0 bei allen Zustandsänderungen des Gels konstant bleibt.

Die Länge L des Gelstreifens kann durch über Fl zuzuführende teinochemisch aktive Substanzen oder durch eine in der Längsrichtung des Streifens wirkende Kraft K geändert werden.

Wir betrachten eine homogene, kontraktile Lamelle, welche dauernd im Gleichgewicht mit einer Einbettungsflüssigkeit (Fl in Fig. 2) steht. Bei einer willkürlich als Bezugszustand gewählten Zusammensetzung von Einbettungsflüssigkeit und Lamelle wird letztere, wenn unbelastet, eine Länge L_{u,n_1} oder kurz L_u und einen Querschnitt a_{u,n_1}^2 oder kurz a_u^2 besitzen (Punkt f Fig. 3). Die unbelastete oder die mit einem Zug

Wir haben schon hervorgehoben, dass bei einer rein mechanischen Dehnung des pH-Muskels Wasseraus der Einbettungsflüssigkeit aufgenommen wird, also eine Substanz, deren Aktivität unter den gewählten Voraussetzungen (10^{-3} N NaCl-Lösung als Einbettungsmedium) konstant gehalten wird. Es zeigt sich, dass die Beteiligung solcher Substanzen (deren Aktivität definitionsgemäss [oder *de facto*] konstant gehalten wird) bei den physikalischen und chemischen Zustandsänderungen ebenso wichtig ist wie die Beteiligung der in Gleichung (4) angedeuteten teinochemisch aktiven Substanzen, deren Zusatz (d.h. deren Aktivitätserhöhung) die chemische Längenänderung hervorruft. *Die Gesamtheit derjenigen Stoffe, deren Aktivität konstant gehalten wird, soll als das Lösungsmittel bezeichnet werden*⁸⁾. Eine grosse Menge des Lösungsmittels sei im Bad B in Fig. 2 vorgegeben, welches mit dem Gelstreifen G über den Dampfraum (und evtl. über die Einbettungsflüssigkeit Fl) im Gleichgewicht steht. Das Volumen der Einbettungsflüssigkeit Fl sei klein gegenüber dem Volumen des Gelstreifens und soll je nach den Umständen auch gleich null gemacht werden können. Dieser Anordnung gemäss werden das Gel G (sowie die eventuell vorhandene Einbettungsflüssigkeit Fl) und das Bad B bei allen zu betrachtenden isothermen Zustandsänderungen einen konstanten, gemeinsamen Dampfdruck p_0 hinsichtlich des Lösungsmittels besitzen. Wenn bei einer mechanischen oder chemischen Längenänderung des Gels eine Volumenänderung des Gels eintritt, so wird das für diese Volumenänderung erforderliche Lösungsmittel aus dem grossen Volumen (B in Fig. 2) über den Dampfraum bezogen.

Im übrigen bemerken wir, dass im so definierten System durch dn , [bzw. durch den Unterschied zwischen n und dem für den Bezugspunkt charakteristischen Wert n_1] die Zusammensetzung des Gelfadens hinsichtlich sämtlicher teinochemisch aktiver Substanzen festgelegt ist. Wir werden infolgedessen gemäss Fig. 3 die Grösse n als die für die Zusammensetzung und L als die für den Dehnungszustand des Fadens charakteristische Variable benützen. Durch n und L sind also auch der jeweilige Querschnitt (a^2) sowie die Rückstellkraft K und die in der Einbettungsflüssigkeit Fl (Fig. 2) vorzufindende Aktivität $a_1, a_2 \dots a_n$ der teinochemisch aktiven Stoffe festgelegt.

Wird die Längenänderung dL der mit der Kraft K belasteten Folie durch Zuführung von teinochemisch aktiven Substanzen gemäss Gleichung (4) herbeigeführt, so muss die Variable n um

$$dn = \left(\frac{\partial n}{\partial L} \right)_{K = \text{const}} \cdot dL = \gamma \cdot dL \quad (6)$$

vergrössert werden. Im allgemeinen wird γ für einen unbelasteten und für einen mit einer konstanten Kraft K belasteten Faden sonst gleicher Zusammensetzung, also etwa für die Zustandspunkte f und w in Fig. 3 nicht übereinstimmen.

Die Kraft, welche auf den mit der Einbettungsflüssigkeit im Gleichgewicht befindlichen Faden ausgeübt werden muss, um die Länge desselben auf dem für den Zu-

⁸⁾ Die Auswahl der Komponenten, deren Aktivität konstant gehalten wird, kann bei einem aus denselben Bestandteilen gebildeten System in *verschiedener Weise* getroffen werden. Ohne dass die Eigenschaft des Systems, ein künstlicher Muskel zu sein, verloren geht, ist es grundsätzlich möglich, *alle* Aktivitäten der im System beteiligten Komponenten *bis auf eine* konstant zu halten. Es bleibt, wenn man dies tut, in Gleichung 4 nur *eine* teinochemisch aktive Substanz übrig, während alle übrigen Bestandteile, da ihre Aktivität konstant gehalten wird, dem Lösungsmittel zuzurechnen sind. Konkrete Beispiele für die dadurch entstehende Mannigfaltigkeit werden für den Fall des pH-Muskels im Text in Abschnitt 5 besprochen.

standspunkt w (Fig. 3) charakteristischen Wert L_w zu halten, können wir mit K_w bezeichnen. Die Kraft beim *selben Wert von n* , jedoch bei einer von L_w wenig verschiedenen Länge L wird entsprechend gleich sein

$$K = K_w + \left(\frac{\partial K}{\partial L} \right)_n (L - L_w). \quad (7)$$

Die in der Nähe des Zustandspunktes w in Fig. 3 bei einer rein mechanischen Dehnung des Gels um den Betrag dL eintretende (in der Einbettungsflüssigkeit Fl (Fig. 2) festzustellende) Änderung der Aktivitäten $a_1, a_2 \dots a_i$ der in Gleichung (4) genannten Substanzen beschreiben wir für die erste, zweite bis i -te Substanz durch den Ansatz

$$da_1 = a_1 \beta_1 \cdot dL, \quad \text{usw.},$$

oder, wenn wir zum Ausdruck bringen, dass die Aktivitätsänderung einer rein *mechanischen* Längenänderung zugeordnet ist, bei welcher *keine* teinochemisch aktiven Substanzen zugeführt werden, für die also n konstant ist:

$$\left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial L} \right)_n = \beta_1; \quad \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial L} \right)_n = \beta_i. \quad (8)$$

Die in Gleichung (8) eingeführten, für die Aktivitätsänderung bei der Dehnung charakteristischen Parameter β_1, \dots, β_i werden grundsätzlich von L und n etwas abhängen. Es wird also beispielsweise für in der Nähe von L_w und n_w liegende Werte von L und n für β_1 gelten

$$\beta_1 = \beta_{1, L_w, n_w} + \frac{\partial \beta_1}{\partial L} (L - L_w) + \frac{\partial \beta_1}{\partial n} (n - n_w), \quad (8a)$$

Wir werden von der Abhängigkeit gemäss (8a) zunächst keinen Gebrauch machen.

b) *Quantitative Beziehungen zwischen den für das mechanische und für das teinochemische Verhalten charakteristischen Parameter.* Wir zeigen jetzt, unter etwas allgemeineren Voraussetzungen als es in bisherigen Betrachtungen geschehen ist, dass *zwischen den für das mechanische Verhalten und den für die teinochemischen Gleichgewichtsänderungen kennzeichnenden Grössen quantitative Beziehungen bestehen*⁹⁾. Zu diesem Zwecke bringen wir die Lamelle in der Vorrichtung (Fig. 2) aus dem Zustande w (Fig. 3) in den Zustand e (Fig. 3), einmal durch direkte mechanische Deformation bei konstantem n (Weg III in Fig. 3) und ein andermal auf dem Wege I und II (Fig. 3), d.h. dadurch, dass wir die Lamelle bei konstanter Belastung (Kraft K_w) durch chemische Einwirkung vom Zustandspunkt w in den Zustandspunkt b bringen, wobei sich n von n_1 auf n_2 ändert, und dass wir anschliessend bei konstant gehaltener Länge L_e durch die inverse chemische Reaktion die Grösse n von n_2 auf n_1 zurückbringen und dabei beachten, dass die Aktivitäten, welche z.B. für den Übergang von h_2 nach g_2 an dem auf der Länge L_e gehaltenen Faden benötigt werden, *verschieden* sind von den Aktivitäten, welche für den Übergang von g nach h an dem unter der konstanten Belastung K_w stehenden Faden einzusetzen waren. Wir erhalten die gesuchte Beziehung dadurch, dass wir die auf dem Wege III benötigte mechanische Energie gleichsetzen der Summe der auf dem Wege I + II benötigten mechanischen *und chemischen* Energien.

⁹⁾ Für theoretische Betrachtungen, die auf teilweise anderem Wege ein ähnliches Ziel verfolgen siehe A. KATCHALSKY, S. LIFSON, I. MICHAELI & M. ZWICK in A. WASSERMANN, *Size and Shape Changes of Contractile Polymers*, S. 1; Pergamon Press, London 1960.

Die mechanische Energie, welche erforderlich ist, um L bei konstantem n vom Zustandspunkte w nach dem Zustandspunkte e , also von L_w auf die davon wenig verschiedene Länge L_e zu bringen, ist unter Benützung des Ansatzes (7) gleich

$$A_{III} = \int_{L_w}^{L_e} K \, dL = K_w (L_e - L_w) + \left(\frac{\partial K}{\partial L} \right)_n \frac{1}{2} (L_e - L_w)^2. \quad (9)$$

Die mechanische Energie, welche wir zuführen, wenn wir den mit der konstanten Kraft K_w belasteten Faden dadurch von L_w auf L_e dehnen, dass wir dem Faden über die Einbettungsflüssigkeit Fl (Fig. 2) die benötigte Menge an teinochemisch aktiven Reagentien (gemäss Gleichungen 4, 5 und 6) zuführen (Weg I von Fig. 3), ist offensichtlich gleich

$$A_{II} = K_w (L_e - L_w). \quad (9a)$$

Ausserdem ist bei der Durchlaufung der Wege I und II zusammen chemische Energie aufzubringen: um den konstant belasteten Faden von L auf $L + dL$ zu dehnen (Übergang vom Zustandspunkte g nach dem Zustandspunkte h in Fig. 3), sind die in Gleichung (5) angegebenen Substanzmengen, also z. B. $dn \cdot \nu_1$ mol der Substanz A_1 usw. zuzufügen, wobei nach (6)

$$dn_1 = \nu_1 \, dn = \nu_1 \gamma \cdot dL \quad \text{und entsprechend} \quad dn_2 = \nu_2 \gamma \, dL \quad \text{usw.} \quad (10)$$

sein wird. Bei der Rückführung der Zahl n von n_2 auf n_1 bei Durchlaufung der Strecke II in Fig. 3 werden beim Übergang von h_2 nach g_2 die in (10) angegebenen Anzahlen von Grammkeln *mit dem umgekehrten Vorzeichen* zuzuführen sein, und es wird dabei die Aktivität a_{1, g_2} im Zustandspunkt g_2 von der Aktivität $a_{1, g}$ im Zustandspunkt g gemäss (8) in der Weise verschieden sein, dass

$$\ln a_{1, g_2} = \ln a_{1, g} + \beta_1 (L_e - L) \quad (10a)$$

ist. Entsprechendes gilt für die weiteren in Gleichung (4) vorkommenden teinochemisch aktiven Substanzen.

Wir bemerken, dass sowohl bei der Längenänderung von g auf g_2 , von g auf b , von h_2 auf g_2 usw. auch *Querschnittsänderungen* an dem mit dem Bad im Gleichgewicht stehenden Faden stattfinden, wobei aber der Querschnitt beispielsweise im Zustandspunkt g_2 *derselbe* ist, ob g_2 von g aus durch Dehnung bei konstantem n oder von h_2 aus durch chemischen Umsatz bei konstantem L erreicht wird. Solche Querschnittsänderungen, welche bedeutungsvolle Bestandteile der betrachteten Zustandsänderungen sind und welche sich gewissermassen von selbst als Folge der am System vorgenommenen mechanischen oder chemischen Eingriffe einstellen, ändern nichts an der vollkommenen Umkehrbarkeit der betrachteten Vorgänge und an der *völligen Richtigkeit* der den Vorgängen (beispielsweise durch Gleichung (9) oder (10a)) zugeordneten Energien und Aktivitätsänderungen.

Die osmotische Arbeit, welche benötigt wird, um die in (10) angegebenen Molzahlen von der in den Zustandspunkten g_2, h_2 vorhandenen auf die in den Zustandspunkten g, h vorhandenen Aktivitäten zu bringen, ist nach (10a)

$$- dn_1 \cdot RT \ln \frac{a_{1, g_2}}{a_{1, g}} = -dn_1 RT \beta_1 (L_e - L),$$

und dies ist unter Berücksichtigung von (10) gleich

$$\left. \begin{aligned} & - \nu_1 \gamma RT \beta_1 (L_e - L) dL \\ & - \nu_2 \gamma RT \beta_2 (L_e - L) dL \\ & \dots\dots\dots \text{usw.} \end{aligned} \right\} (10b)$$

Die für die Durchlaufung der Strecke I und II zusammen zu leistende osmotische Arbeit ergibt sich durch Integration der Ausdrücke (10b) über L mit den Grenzen L_e und L_w zu

$$\left. \begin{aligned} & - \nu_1 \gamma RT \beta_1 \frac{1}{2} (L_e - L_w)^2 \\ & - \nu_2 \gamma RT \beta_2 \frac{1}{2} (L_e - L_w)^2 \\ & \dots\dots\dots \text{usw.} \end{aligned} \right\} (10c)$$

Dieselben Ausdrücke werden, wenn Glieder mit höheren als den zweiten Potenzen von $(L_e - L_w)$ vernachlässigt werden, auch erhalten, wenn für β_1 usw. anstatt der Ausdrücke (8) die Ausdrücke (8a) eingesetzt werden.

Die Summe der Ausdrücke (10c) ist offenbar:

$$A_{\text{osmot}} = - RT \frac{1}{2} (L_e - L_w)^2 \gamma \sum_i \nu_i \beta_i. \quad (11)$$

Gleichsetzung von A_{III} mit der Summe von A_{II} und A_{osmot} ergibt jetzt

$$\left(\frac{\partial K}{\partial L} \right)_n = - RT \cdot \gamma \sum_i \nu_i \beta_i \quad (12)$$

oder wegen (6)

$$\left(\frac{\partial K}{\partial L} \right)_n = - RT \left(\frac{\partial n}{\partial L} \right)_K \sum_i \nu_i \beta_i \quad (12a)$$

oder wegen (8)

$$\left(\frac{\partial K}{\partial L} \right)_n = - RT \left(\frac{\partial n}{\partial L} \right)_K \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial L} \right)_n. \quad (12b)$$

Hierin bedeuten, woran erinnert sei, $(\partial K/\partial L)_n$ die durch dL geteilte Änderung der Rückstellkraft, welche bei einer *ohne* Aufnahme oder Abgabe teinochemisch aktiver Substanzen vorgenommenen Längenänderung des unter einer mechanischen Vorspannung K stehenden Fadens um dL eintritt (beim teilweise neutralisierten pH-Muskel *ohne* Änderung des Neutralisierungsgrades der Polyacrylsäure); das ist eine Längenänderung, während welcher der Faden mit dem Einbettungsmedium im Austauschgleichgewicht steht und welche somit von einer Änderung des Fadenquerschnitts durch Aufnahme von Lösungsmittel begleitet sein wird; $(\partial \ln a_i/\partial L)_n$ bedeutet die durch dL geteilten Änderungen, welche der Logarithmus der Aktivitäten der in Gleichung (4) vorkommenden teinochemisch aktiven Substanzen bei der mechanischen Dehnung dL erfährt, und $(\partial n/\partial L)_K$ ist die, wiederum durch dL geteilte Zahl dn , mit der man die Gleichung (4) multiplizieren muss, um die zur Verlängerung des konstant mit K belasteten Fadens benötigten Stoffmengen zu erhalten. Es ist interessant, dass die Menge und Art der dem Faden zuzuführenden Substanzen, aber

nicht die Art und Weise, wie dieselben mit der im Gel vorhandenen Gerüstsubstanz in Wechselwirkung treten, in diese Gleichungen eingehen.

Die Beziehungen (12) bis (12b) sind *allgemeiner gültig* als analoge, in einer kürzlich erschienenen Arbeit⁷⁾ angegebene Beziehungen, insofern als in (12) bis (12b) die Werte von K bzw. von L und n , an welchen die in diesen Gleichungen vorkommenden Differentialquotienten genommen werden, *beliebige Punkte der n - L -Ebene von Figur 3 sein* können. Hingegen hatten sich die (im übrigen ähnlichen) kürzlich veröffentlichten Betrachtungen⁷⁾ auf den speziellen Fall $K=0$, bzw. auf den Fall sehr kleiner Werte von K (auf Orte in der Nähe der Kurve L_u in Fig. 3) bezogen. Wir kommen auf solche speziellen Fälle zurück und stellen vorerst noch fest, dass die Beziehungen (12) bis (12b) auf Grund weiterer, ebenfalls in der ganzen n - L -Ebene gültiger Beziehungen umgeformt bzw. weiterentwickelt werden können.

Da die vom Faden entwickelte kontraktile Kraft K , wie bereits erwähnt, durch n und L (Fig. 3) völlig festgelegt ist, gilt für jeden Punkt der L - n -Ebene die Beziehung

$$dK = \left(\frac{\partial K}{\partial n}\right)_L dn + \left(\frac{\partial K}{\partial L}\right)_n \cdot dL \quad (13)$$

Auf Grund dieser Beziehung wird offenbar $dK = 0$, falls

$$\left(\frac{\partial K}{\partial n}\right)_L \cdot dn = - \left(\frac{\partial K}{\partial L}\right)_n \cdot dL$$

ist, so dass also allgemein gilt

$$\left(\frac{\partial n}{\partial L}\right)_K = - \left(\frac{\partial K}{\partial L}\right)_n / \left(\frac{\partial K}{\partial n}\right)_L \quad (14)$$

Wir können diesen Wert von $(\partial n/\partial L)_K$ in (12a) einsetzen und erhalten als allgemeine, für alle Punkte der L - n -Ebene von Figur 3 gültige Beziehung

$$\left(\frac{\partial K}{\partial L}\right)_n = + RT \left(\frac{\partial K}{\partial L}\right)_n \cdot (\Sigma v_i \beta_i) / \left(\frac{\partial K}{\partial n}\right)_L$$

oder

$$\left(\frac{\partial K}{\partial n}\right)_L = RT (\Sigma v_i \beta_i) = RT \Sigma v_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial L}\right)_n \quad (15)$$

Das ist eine Beziehung, welche die an einem bei konstanter Länge L gehaltenen Faden durch einen Umsatz dn hervorgerufene Änderung der Rückstellkraft in Beziehung setzt zu den bei einer rein mechanischen Dehnung um dL in der Einbettungsflüssigkeit eintretenden Aktivitätsänderungen.

c) *Übergang zu Spezialfällen.* Im speziellen Falle des homogenen Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-pH-Muskels wurde festgestellt, dass das durch die Gleichung (2) definierte $E' a^2 = K \cdot L_u / (L - L_u)$ über einen beträchtlichen Bereich der mechanischen Dehnung konstant bleibt; d.h. dass in diesem Falle die Beziehung (2a) gilt, mit bestimmten, von n , aber praktisch nicht von L abhängigen Parametern ($E' a_u^2$) und L_u . Durch Einsetzen von (2a) in (12a) oder (12b) erhält man dann

$$\left(\frac{\partial n}{\partial L}\right)_K = - \frac{E' a_u^2}{L_u RT} \frac{1}{\Sigma v_i \beta_i} = - \frac{E' a_u^2}{L_u RT} \frac{1}{\Sigma v_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial L}\right)_n} \quad (16)$$

(gültig im Spezialfall Gleichung (2))

Für denselben Spezialfall (Gültigkeit von Gleichung (2) für die Abhängigkeit der Rückstellkraft von L) haben wir zufolge von Gleichung (2)

$$\left(\frac{\partial K}{\partial n}\right)_L = E' a_u^2 \left[\frac{-L}{L_u} \right] \frac{\partial \ln L_u}{\partial n} + \frac{L-L_u}{L_u} \frac{\partial(E' a_u^2)}{\partial n}, \quad (17)$$

(gültig im Spezialfall Gleichung (2))

und somit wegen (15)

$$RT \sum v_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial L}\right)_n = -E' a_u^2 \frac{L}{L_u^2} \frac{\partial L_u}{\partial n} + \frac{L-L_u}{L_u} \frac{\partial(E' a_u^2)}{\partial n}. \quad (18)$$

(gültig im Spezialfall Gleichung (2))

Für im Bereiche sehr kleiner Absolutwerte von K durchgeführte Dehnungen (für Zustandsänderungen, welche in der Nähe der Kurve L_u von Fig. 3 liegen) ist L_u praktisch genommen gleich der bei dem betreffenden Versuch vorhandenen Länge L des Gelfadens zu setzen, und in diesem Fall geht (16) weiter in die bereits in vorangehenden Arbeiten^{5,7)} angegebene Beziehung über:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial L}\right)_{K=0} = \frac{E' a_u^2}{RT L_u} \frac{1}{\sum v_i \beta_i} = \frac{E' a_u^2}{RT L_u} \frac{1}{\sum v_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial L}\right)_n}. \quad (19)$$

(allgemein für Zustandsänderungen im limes $K = 0$)

Wir können die Beziehung (19) links und rechts mit L_u multiplizieren. Wenn wir dann beachten, dass $L_u \cdot a_u^2$ gleich dem Volumen v_u des (ungedehnten) Probekörpers ist, so haben wir

$$\frac{1}{v_u} \left(\frac{\partial n}{\partial \ln L}\right)_{K=0} = -\frac{E'}{RT} \frac{1}{\sum v_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln L}\right)_n}. \quad (19a)$$

Wenn wir hierin $n/v = c$ und $(\partial \ln a_i / \partial \ln L)_n = \alpha_i$ setzen und berücksichtigen, dass für einen isotropen Gelstreifen $(\partial \ln v / \partial \ln L)_{K=0} = 3$ ist, so wird schliesslich:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \ln L}\right)_{K=0} + 3c = -\frac{E'}{RT} \frac{1}{\sum v_i \alpha_i}. \quad (19b)$$

[für Zustandsänderungen im limes $K = 0$]

Das ist eine Beziehung, aus welcher alle Parameter, welche von den absoluten Abmessungen des Probekörpers abhängig sind, weggefallen sind.

Auch die allgemeinen Beziehungen (11) und (15) lassen sich auf eine ähnliche Gestalt, in welcher die absoluten Abmessungen des Probekörpers nicht mehr vorkommen, umschreiben.

4. Prüfung der theoretischen Beziehungen an der Erfahrung

Für die Prüfung an der Erfahrung sollen die erhaltenen Beziehungen auf den Fall des homogenen pH-Muskels angewendet und durch Einsetzen der im vorigen mitgeteilten Zahlenwerte geprüft werden. Das mechanisch-elastische Verhalten des Systems wird durch die Beziehung (2) wiedergegeben, so dass die Beziehung (18) anzuwenden ist. Um eine chemische Dehnung der unbelasteten oder durch einen mechanischen Zug konstant belasteten, homogenen Lamelle von L auf $L + dL$ herbeizuführen, muss die Zahl der Grammolekeln der in der Lamelle enthaltenen, durch Alkali *neutralisierten* Grundmolekeln von Polyacrylsäure um dn erhöht werden. Das kann dadurch geschehen, dass der Lamelle über die Einbettungsflüssigkeit dn Mol Na^+

zugesetzt und gleichzeitig damit dn Mol H^+ -Ionen entzogen werden. Die Beziehung (18) lautet dann

$$RT \left[\left(\frac{\partial \ln a_{Na^+}}{\partial L} \right)_n - \left(\frac{\partial \ln a_{H^+}}{\partial L} \right)_n \right] = - \frac{E' a_u^2 L}{L_u^2} \cdot \frac{\partial L_u}{\partial n} + \frac{L - L_u}{L_u} \frac{\partial(E' a_u^2)}{\partial n}. \quad (20)$$

Da als Einbettungsflüssigkeit eine $10^{-3}N$ NaCl-Lösung verwendet wird, findet bei der mechanischen Dehnung keine, jedenfalls keine ins Gewicht fallende Änderung der Na^+ -Ionenaktivität des Einbettungsmediums statt; d.h., dass $(\partial \ln a_{Na^+} / \partial L)_n = 0$ gesetzt werden kann. Die Beziehung (20) lautet dann:

$$RT \left(\frac{\partial \ln a_{H^+}}{\partial L} \right)_n = \frac{E' a_u^2 L}{L_u^2} \cdot \frac{\partial L_u}{\partial n} - \frac{L - L_u}{L_u} \frac{\partial(E' a_u^2)}{\partial n}. \quad (21)$$

Das ist eine Gleichung, welche die bei einer mechanischen Längenänderung dL eintretende Änderung der Wasserstoffionenaktivität des Einbettungsmediums in Beziehung setzt zu den für den pH-Muskel charakteristischen Konstanten L_u ; $\partial L_u / \partial n$; $\partial(E' a_u^2) / \partial n$ usw., und zwar, was für das folgende wichtig ist, auch für Längenänderungen, welche bei von L_u merklich verschiedenen L -Werten erfolgen. Die pH-Verschiebung, welche im Einbettungsmedium eintritt, wenn L von L_{u,n_1} auf L_e [Fig. 3] gedehnt wird, ist dementsprechend gleich

$$\begin{aligned} \ln a_{H^+,L_e} - \ln a_{H^+,L_{u,n_1}} &= \frac{E' a_u^2}{RT L_u^2} \cdot \frac{\partial L_u}{\partial n} \int_{L_{u,n_1}}^{L_e} L dL - \frac{1}{RT L_u} \frac{\partial(E' a_u^2)}{\partial n} \int_{L_{u,n_1}}^{L_e} (L - L_u) dL = \\ &= \frac{E' a_u^2}{RT L_u^2} \frac{\partial L_u}{\partial n} \frac{1}{2} [L_e^2 - L_{u,n_1}^2] - \frac{1}{2} \frac{\partial(E' a_u^2)}{\partial n} \frac{(L_e - L_{u,n_1})^2}{RT L_u}. \end{aligned} \quad (21a)$$

Die Potentialänderung ΔE am pH-Meter, welche der in (21a) angegebenen Änderung der Wasserstoffionenaktivität entspricht, ist bekanntlich mit $\ln a_{H^+,L_e} - \ln a_{H^+,L_u}$ verknüpft durch die Beziehung

$$\Delta E = \frac{RT}{F} [\ln a_{H^+,L_e} - \ln a_{H^+,L_u}]$$

und, wenn ΔE in mV angegeben und $T \sim 295^\circ$ gesetzt und (21a) berücksichtigt wird:

$$\Delta E_{mV} = 25,2 \left[\frac{1}{2} \frac{E' a_u^2}{RT} \frac{\partial L_u}{\partial n} \frac{(L_e - L_u)(L_e + L_u)}{L_u^2} - \frac{1}{2} \frac{1}{RT} \frac{\partial(E' a_u^2)}{\partial n} \left(\frac{L_e - L_u}{L_u} \right)^2 L_u \right]. \quad (21b)$$

In Fig. 4 ist nun das aus (21b) berechnete ΔE_{mV} für die zu 10% neutralisierte, homogene, aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure bestehende Folie unter Benützung der in der Legende von Fig. 1 und in Gleichung (3a) und (3b) mitgeteilten Zahlenwerte als Funktion von L_e/L_u wiedergegeben. Für einen Streckungsgrad $L_e/L_u = 1,7$ ergibt sich, wie auch aus Fig. 4 zu entnehmen ist, ein Wert des Potentials $\Delta E_{mV} = 7,13$ mV. Vergleicht man diese Zahl mit dem in Abschnitt 2 erwähnten, experimentell gefundenen Wert von 8 mV, so sieht man, dass der experimentelle Wert mit dem aus der Beziehung (21b) berechneten innerhalb der Genauigkeit der experimentellen Messungen übereinstimmt. Es ist damit (21b) bzw. (18), damit aber auch (15) und die damit gleichwertige Beziehung (12) bis (12b), d.h. die quantitative Umwandlung von chemischer in mechanische Energie durch den homogenen pH-Muskel experimentell bestätigt.

Man sieht beiläufig, dass das zweite Glied in der eckigen Klammer von (21b) und damit auch das zweite Glied auf der rechten Seite von (21a), (21), (18) und (17) einer

höheren Näherung (quadratisches Glied in $L_e - L_u$) entspricht. Das zweite Glied trägt im vorigen Beispiel etwa 10% zum Gesamteffekt bei. Seine Vernachlässigung würde gegenüber dem experimentellen Wert einen etwas zu kleinen ΔE -Wert ergeben.

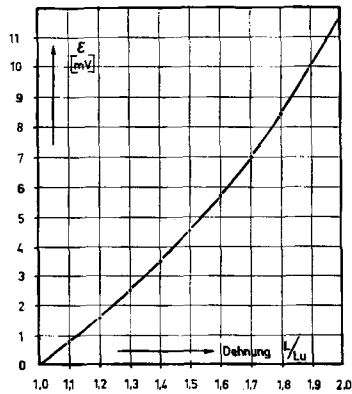


Fig. 4. Elektromotorische Kraft als Folge der pH-Änderung bei mechanischer Dehnung einer zu 10% neutralisierten, aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure bestehenden, in $10^{-3}N$ NaCl-Lösung befindlichen Lamelle

Als Ordinate ist die mit Hilfe Gleichung (21 b) berechnete elektromotorische Kraft E (in Millivolt) als Funktion des Dehnungsgrades (L/L_u) eingetragen.

5. Besondere und allgemeine Hinweise

a) *Näherung für mittlere (von L_u mässig stark abweichende) Werte von L .* Wenn wir auf der rechten Seite von (18) den zweiten Summanden weglassen, erhalten wir die bei mittleren, von L_u nicht stark abweichenden Werten von L gut brauchbare Beziehung:

$$RT \sum \nu_1 \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial L} \right)_n = - \frac{E' a_u^2 L}{L_u^2} \frac{\partial L_u}{\partial n}. \quad (22)$$

(gültig im Spezialfall Gleichung (2) für von L_u nicht extrem abweichende Werte von L)

In der Grenze $L = L_u$ geht diese Beziehung in die allgemein gültige Beziehung (19) über.

b) *Im speziellen Falle des pH-Muskels gültige zusätzliche Näherung.* Im Falle des pH-Muskels erhalten wir nun zur weiteren Vereinfachung der Beziehung (19) eine interessante, aber rohe Näherung auf Grund der Überlegung, bzw. des Ansatzes, dass die Heraufsetzung der Anzahl n der im Gelstreifen (Länge L und Querschnitt a^2) enthaltenen, durch NaOH neutralisierten Grundmole Polyacrylsäure um den Betrag dn , die Konzentration der im Gel enthaltenen Na^+ -Ionen um den Betrag $dn/(La^2)$ und damit den osmotischen Druck der im Gel enthaltenen Na^+ -Ionen-Lösung um $RT \cdot dn/(La^2)$ heraufsetzt. Indem wir diese Steigerung der auf die Flächeneinheit im Sinne einer Expansion des Gels wirkenden Kraft mit der Wirkung einer entsprechenden mechanischen, die Expansion bewirkenden Kraft gleichsetzen, erhalten wir für die durch die Änderung dn veranlasste Änderung der auf den Streifen vom Querschnitt a^2 wirkenden kontraktiven Kraft

$$\left(\frac{\partial K}{\partial n} \right)_L \cdot dn = - a^2 RT dn/(La^2). \quad (23)$$

Wir erhalten dann durch Einsetzen in die allgemeine Beziehung (15)

$$-\frac{RT}{L} = RT \sum v_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial L} \right)_n$$

oder

$$-\sum v_i \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln L} \right)_n = 1. \tag{24}$$

(pH-Muskel; rohe Näherung)

Das ist eine Beziehung, in welcher die mechanisch-elastischen Kenngrößen (E' -Modul usw.) nicht und die durch die Längenänderung bewirkten (im Einbettungsmedium FI Figur 2 festzustellenden) Aktivitätsänderungen *ausschliesslich* vorkommen.

Falls beim pH-Muskel eine $10^{-3}N$ NaCl-Lösung als Einbettungsmedium gewählt wird, ist, wie in Abschnitt 4 auseinandergesetzt wurde, $(\partial \ln a_{Na^+} / \partial L)_n = 0$. Die Beziehung (24) lautet dann

$$\left(\frac{\partial \ln a_{H^+}}{\partial \ln L} \right)_n = 1, \tag{24a}$$

(pH-Muskel in $10^{-3}N$ NaCl-Lösung, rohe Näherung)

oder integriert:

$$\ln [a_H]_{L_e} - \ln [a_H]_{L_u} = \ln L_e - \ln L_u \tag{24b}$$

bzw.

$$[a_H]_{L_e} / [a_H]_{L_u} = L_e / L_u. \tag{24c}$$

(pH-Muskel in $10^{-3}N$ NaCl-Lösung als Einbettungsmedium, rohe Näherung)

Für den quergestreiften pH-Muskel wurde vor einiger Zeit eine Überlegung angestellt, welche indessen auch für den *homogenen* pH-Muskel gilt, sofern der *Querschnitt* beim mechanischen Dehnen unverändert bleibt. (Diesbezügliche experimentelle Beobachtung beim homogenen pH-Muskel siehe *l. c.* I, Abschnitt 11.) Nach jener Betrachtung ist die Beziehung (24c) und damit auch (24a) für den in $10^{-3}N$ NaCl-Lösung befindlichen pH-Muskel *eine Folge des Donnan-Gleichgewichts zwischen dem Gelinnern und der Aussenlösung*: Beim mechanischen Dehnen des Gels wird $[Na^+]_{Gel}$ im Verhältnis L_u/L_e herunter-, und damit $[Na^+]_{aussen}/[Na^+]_{Gel}$ im Verhältnis L_e/L_u heraufgesetzt; dabei bleibt der Dissoziationsgrad der im Gel enthaltenen Polyacrylsäure und damit $[H^+]_{Gel}$ beim Dehnen konstant. Wegen der allgemeinen Donnan-Beziehung $[Na^+]_{aussen}/[Na^+]_{Gel} = [H^+]_{aussen}/[H^+]_{Gel}$ folgt sofort, dass bei der Dehnung $[H^+]_{aussen}$ um den Faktor L_e/L_u heraufgesetzt wird.

Die Tatsache, dass die Beziehung (24c) für den in $10^{-3}N$ NaCl-Lösung befindlichen pH-Muskel einerseits als Ergebnis einer Betrachtung des *Donnan-Gleichgewichts*, gleichzeitig und davon unabhängig auch aus der teinochemischen Beziehung (15) unter Benützung der kinetischen Beziehung (21) gewonnen und verstanden werden kann, zeigt, wie nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch bei den chemisch beeinflussbaren kontraktile Gelen *die durch Dehnung bewirkte Verschiebung chemischer Gleichgewichte effektiv und streng mit den mechanisch-elastischen Eigenschaften verknüpft ist*.

c) *Abänderung der hinsichtlich der Aktivitäten in der Einbettungsflüssigkeit getroffenen Festsetzungen*. Es ergibt sich ein *weiterer Hinweis* aus der Bemerkung, dass die Beziehung (21) und damit auch (24) nicht nur für den in $10^{-3}N$ NaCl-Lösung als Ein-

bettungsflüssigkeit befindlichen, Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure enthaltenden Gelstreifen, sondern allgemein dann gilt, wenn die Ionenstärke der den pH-Muskel umgebenden Einbettungsflüssigkeit klein gegenüber der Ionenstärke im Innern des (teilweise neutralisierten) Gelstreifens ist. Die Gültigkeit von (23) und (24) muss also insbesondere auch gelten, wenn als Einbettungsflüssigkeit von NaCl (von Neutralsalz) freies Wasser verwendet wird. Die Betrachtung der Ionisierungsgleichgewichte im Gel und der Donnan-Gleichgewichte zeigt für den quergestreiften, und in gleicher Weise auch für den bei einem mittleren Neutralisierungsgrade befindlichen homogenen pH-Muskel, dass in diesem Falle (Einbettungsflüssigkeit frei von Neutralsalz) bei der mechanischen Dehnung des Gelstreifens nicht nur eine Änderung der H^+ -Ionen-Aktivität, sondern auch eine Änderung der Na^+ -Ionen-Aktivität im Einbettungsmedium stattfindet, und zwar in solcher Weise, dass

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln a_{H^+}}{\partial L} \right)_n &= \frac{1}{2L}; & \text{also } \left(\frac{\partial \ln a_{H^+}}{\partial \ln L} \right)_n &= \frac{1}{2}, \\ \left(\frac{\partial \ln a_{Na^+}}{\partial L} \right)_n &= -\frac{1}{2L}; & \text{also } \left(\frac{\partial \ln a_{Na^+}}{\partial \ln L} \right)_n &= -\frac{1}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Bei Betrachtung des Umstandes, dass hier $\nu_H = -1$, $\nu_{Na} = +1$ ist, ersieht man aus (25), dass die Beziehung (24) auch in diesem Falle erfüllt ist. Es zeigt dieses Beispiel, dass in Fällen, in denen die eine Dehnung des Gels bewirkende Reaktion durch Gleichung (4) gegeben ist, die Werte $(\partial \ln a_i / \partial \ln L)_n$ durchaus noch davon abhängen, bei wie vielen oder bei welchen Substanzen von Gleichung (4) die Aktivitäten durch spezielle Bedingungen festgehalten werden. Weiter zeigt es sich, dass dabei in gewissen Fällen, wie beim pH-Muskel, $\sum \nu_i \partial \ln a_i / \partial L$ in genau zu umschreibenden Grenzen gegen Änderungen in der Zusammensetzung der Einbettungsflüssigkeit invariant ist.

d) *Abänderung der für die Aktivität des Quellungsmittels getroffenen Festsetzung.* Bei den im vorigen beschriebenen Versuchen und bei den entsprechenden theoretischen Betrachtungen wurde die Bedingung gesetzt, dass sich die kontraktile Lamelle bei allen chemischen und mechanischen Längenänderungen stets durch Aufnahme oder Abgabe von Lösungsmittel mit dem grossen Bade *B* Fig. 2 ins Gleichgewicht setzt. Am pH-Muskel kann die grosse praktische Bedeutung dieser (an sich willkürlichen) Bedingung mit Deutlichkeit klar gemacht werden: Wir können, in Abweichung von Figur 2, die mechanische Dehnung eines homogenen pH-Muskels in der Weise vornehmen, dass die Lamelle mit der Länge L_u aus dem Bade herausgenommen und dann (ohne Kontakt mit Einbettungsflüssigkeit und Bad *B*) mechanisch gestreckt wird. Experimentell (und auch theoretisch) zeigt sich aber, dass bei dieser mechanischen Dehnung (ohne Aufnahme von Flüssigkeit aus *B*) keine pH-Änderung eintritt⁶⁾. (Experimentelle Messung des pH beispielsweise mit Hilfe einer Pt-Elektrode, welche mit dem etwas Chinhydron enthaltenden Gel zur Berührung gebracht wird.) Wie im vorigen erwähnt und früher⁶⁾ ausführlich gezeigt wurde, ist in der Tat auf Grund der Donnan-Beziehungen die bei der mechanischen Dehnung des homogenen oder quergestreiften pH-Muskels in der Einbettungsflüssigkeit auftretende pH-Änderung *ursächlich* mit der beim Dehnen des Gels auftretenden Volumenänderung verknüpft. Ebenso zeigt es sich, dass Zusatz von Alkali oder Säure (Änderung der im Gel enthaltenen Menge an durch NaOH neutralisierter Polyacrylsäure) an den aus der Einbettungsflüssigkeit entfernten Gelen keine Längenänderung bewirkt. Das bedeutet,

dass für den pH-Muskel, welcher nicht die Möglichkeit hat, sein Volumen durch Aufnahme von Lösungsmittel aus der Einbettungsflüssigkeit zu ändern

$$\left(\frac{\partial \ln a_H}{\partial L}\right)_n = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial L}{\partial n}\right) = 0. \quad (26)$$

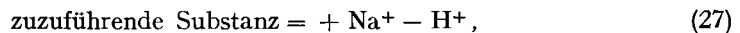
(gültig bei einem aus der Einbettungsflüssigkeit entfernten pH-Muskel) wird.

Es würde zwar die Beziehung (12b) erfüllt, aber eine Verwandlung von chemischer in mechanische Energie nicht durchführbar sein. Nur dann, wenn der Zusatz von Alkali einerseits, die mechanische Dehnung andererseits unter solchen Bedingungen vorgenommen wird, dass das Gel die Möglichkeit hat, den Quellungsgrad durch Aufnahme von Lösungsmittel aus dem Bade *B* zu ändern, werden beim pH-Muskel die in (25), (26) genannten Quotienten von Null verschieden.

Das zeigt, dass die anhand von Figur 2 beschriebene Bedingung des *ständigen* Gleichgewichtes mit dem Bade *B* eine für die Wirkung des kontraktilen Systems *wesentliche* Festsetzung war. Wie gesagt, ist es möglich, Dehnungen und Substanzzusätze bei konstantem Volumen des Gels durchzuführen und dabei auftretende Längenänderungen usw. festzustellen. Es gelten dann zu (12b) und (15) analoge Beziehungen, jedoch mit Zahlenwerten, welche *gänzlich* verschieden sind von den Zahlenwerten, welche für das mit dem Lösungsmittel im stetigen Quellungs-gleichgewicht stehende System gelten. (Es ist für die Dehnung des pH-Muskels bei konstantem Volumen nach (26) $(\partial \ln a_H / \partial \ln L)_n = 0$, für die Dehnung des mit $10^{-3}N$ NaCl-Lösung im Gleichgewicht befindlichen pH-Muskels dagegen nach (24a) $(\partial \ln a_H / \partial \ln L)_n = 1$.)

Entsprechende Bemerkungen gelten, wie kürzlich gezeigt wurde, für andere teinochemisch aktive Systeme, insbesondere für den Redox-Muskel^{2,3,4,6}) und den Ionenausfällungsmuskel^{6,7}). Die Angabe der Art und Weise, wie die Beziehungen zwischen den kontraktilen Fäden und dem Quellungs-mittel geregelt sind [Beispiel gemäss Fig. 2], ist eine für die Zahlenwerte der bei den Zustandsänderungen auftretenden Parameter grundlegende Sache.

e) *Ganzzahligkeit oder Nichtganzzahligkeit der in der Substanzgleichung (4) auftretenden Zahlenkoeffizienten.* Durch die Diskussion der beim pH-Muskel übersichtlichen Verhältnisse erhalten wir eine weitere Aussage, die *Substanzmengen* betreffend, welche zur Erzeugung einer Dehnung dL dem Faden *G* (Fig. 2) über die Einbettungsflüssigkeit zugeführt werden müssen (Gleichung 4): Für den in einer *verdünnten* Einbettungsflüssigkeit befindlichen Faden, also dann, wenn die Ionenstärke im Einbettungsmedium klein gegenüber der Ionenstärke im Gel ist, lautet die für eine chemische Dehnung des Gelfadens charakteristische Stoffgleichung, also die rechte Seite von Gleichung (4):



d.h. es musste dem Gelfaden über die Einbettungsflüssigkeit *F* (Fig. 2) ein Mol Na^+ -Ionen zugeführt und dafür ein Mol H^+ -Ionen entzogen werden. Es war also $\nu_{\text{Na}} = 1$; $\nu_{\text{H}} = -1$. Es stimmt diese Aussage mit guter Näherung, solange und insofern die eben erwähnte Voraussetzung zutrifft, dass die Ionenstärke im Gel gross gegenüber der Ionenstärke im Einbettungsmedium ist. (In diesem Falle ist nämlich die Cl^- -Ionenkonzentration im Gel unter allen Umständen *sehr* klein und unabhängig vom Dehnungsgrad usw. des Gels.) Wenn aber die Voraussetzung betreffend die Ionenstärken

nicht mehr zutrifft, so treten bei einer mechanischen Dehnung des Gelstreifens oder bei einer Änderung des Neutralisationsgrades auch Cl⁻-Ionen aus der Einbettungsflüssigkeit ins Gel über. In diesem Falle werden beim mechanischen Dehnen des Gels auch Änderungen der Cl⁻-Ionenaktivität im Einbettungsmedium stattfinden. Man sieht, dass in diesem allgemeineren Falle, je nach den gewählten zusätzlichen Bedingungen, die Gleichung (27) und dementsprechend auch die Gleichungen (12), (15) usw. zu ergänzen sind, und man bemerkt, dass dabei die auf die verschiedenen, dem System zuzuführenden Substanzen bezüglichen Proportionalitätsfaktoren ν_i in Gleichung (4) keine ganzen Zahlen zu sein brauchen. Ganze Zahlen liegen nur in einfachen Fällen, z. B. bei dem in verdünnter Lösung befindlichen pH-Muskel vor.

f) *Grundsätzliche Unabhängigkeit der das Elastizitätsmodul bedingenden Zusammenhaltmechanismen von den die chemischen Längenänderungen bewirkenden chemischen Umsetzungen.* Nach Gleichung (6) und (16) ist

$$\gamma = \left(\frac{\partial n}{\partial L} \right)_K = - \frac{E' a^2}{L_0 RT} \frac{1}{\Sigma \nu_i \beta_i}, \quad (28)$$

d.h. es ist die für eine chemische Längenänderung dL gemäss Gleichung (4) und (5) benötigte Substanzmenge dn quantitativ verknüpft mit dem «Elastizitätsmodul» E' und mit den bei einer mechanischen Längenänderung eintretenden Aktivitätsänderungen. Auf Grund hiervon liegt die Frage nahe, ob die Existenz und Grösse des E' -Moduls irgendwie modellmässig von den bei der chemischen Längenänderung eintretenden Vorgängen mitbetroffen wird. Selbstverständlich kann eine Beeinflussung des E' -Moduls durch die chemische Umsetzung vorliegen; aber es ist interessant zu sehen, dass trotz der quantitativen Beziehung (28) ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den Zusammenhaltmechanismen, welche den E' -Modul bedingen, und der für die chemischen Längenänderungen massgebenden Substanzgleichung nicht zu bestehen braucht.

Um dies einzusehen, nehmen wir, etwa im System Fig. 2, an, dass E' durch Zuschaltung eines die Dehnung des Gelstreifens erschwerenden zusätzlichen Zusammenhaltmechanismus, etwa durch Zuschaltung einer Stahlfeder erhöht, beispielsweise verdoppelt wird, während die chemische Zusammensetzung des Gelstreifens und damit insbesondere die Werte $\beta_i = (\partial \ln a_i / \partial L)_n$ unverändert bleiben.

Diese Parallelschaltung der Stahlfeder bewirkt in unserem Beispiel eine Verdoppelung der für eine chemische Dehnung des Gelstreifens benötigten Substanzmenge, also eine Verdoppelung von $(\partial n / \partial L)_{K = \text{konst.}}$. Die gleichzeitige Verdoppelung von $(\partial n / \partial L)_{K = \text{konst.}}$ und von E' lässt aber, wie man sofort sieht, die Richtigkeit der Gleichung (28) unangetastet. Die ganze Betrachtung aber zeigt, dass zwischen den Werten von $(\partial n / \partial L)_K$ und dem Modul E' kein modellmässiger Zusammenhang zu bestehen braucht. Es wird darum nie möglich sein, aus $(\partial n / \partial L)_K$ oder aus den Werten von β_i auf die Art und Weise wie das Elastizitätsmodul zustandegebracht wird, zu schliessen, wie wohl gerade durch Gleichung (28) ein quantitativer Zusammenhang zwischen diesen Grössen sicher gestellt wird.

Dieser Hinweis auf die grundsätzliche relative Unabhängigkeit von E' und $(\partial n / \partial L)_K$ schliesst andererseits nicht aus, dass, so wie es in Abschnitt 5b gezeigt wurde, E' und $(\partial n / \partial L)_K$ in einem konkreten Falle auf Grund eines Modelles (Verhalten des räumlichen Netzwerkes beim pH-Muskel) berechnet werden kann.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden bei teichochemisch aktiven Systemen allgemeine und quantitative Beziehungen begründet zwischen den für die chemische Erzeugung von Längenänderungen erforderlichen *Stoffmengen*, dem *Elastizitätsmodul* und der *Verschiebung chemischer Gleichgewichte*, welche beim mechanischen Dehnen solcher Systeme auftritt. Die allgemeinen Beziehungen werden auf den Fall der homogenen, Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure enthaltenden Gele (homogener pH-Muskel) spezialisiert und angewendet.

Es werden der Elastizitätsmodul solcher Gelfäden in Abhängigkeit vom Neutralisierungsgrade der im Gel enthaltenen Polyacrylsäure, sowie die pH-Änderung, welche bei der mechanischen Dehnung der teilweise neutralisierten Gelfäden im Einbettungsmedium auftritt, gemessen und mit den aus den theoretischen Betrachtungen folgenden Beziehungen verglichen.

Es zeigt sich, dass die quantitativen Beziehungen innerhalb der Messfehler für den homogenen pH-Muskel erfüllt sind, so dass auch mit Hilfe des homogenen pH-Muskels eine quantitative und reversible Verwandlung von chemischer in mechanische Energie möglich ist.

Physikalisch-chemisches Institut
der Universität Basel

43. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XXXV. Gleichzeitige Anreicherung von ^{15}N , ^{17}O und ^{18}O durch Rektifikation von Stickoxyd¹⁾

von K. Clusius, K. Schleich und M. Vecchi

(15. XII. 60)

1. Die abnorm grossen Trennfaktoren bei den Dampfdrucken der isotopen Stickstoffmonoxyde $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ sind in vorangehenden Arbeiten ausführlich behandelt worden²⁻⁴⁾. Sie rufen geradezu nach der Ausarbeitung eines Verfahrens zur gleichzeitigen Gewinnung der schweren Isotope des Stickstoffs und Sauerstoffs. Mit kleinen gläsernen Rektifikationssäulen wurde bereits eine vielversprechende Anreicherung von ^{15}N durch Tieftemperaturdestillation von Stickoxyd erreicht⁵⁾. Man durfte hoffen, dass die schweren Sauerstoffisotope sich analog verhalten würden, wofür allerdings der Beweis noch ausstand. Auch war die Frage noch nicht angeschnitten worden, ob und wie sich die verschiedenen isotopen Stickoxyde bei der Rektifikation gegenseitig stören. Will man nämlich die Isotope zweier Elemente zugleich in Form einer ihrer Verbindungen trennen, so liegt bei einer zweiatomigen Molekel ein quaternäres Gemisch vor, wenn jedes der beiden Elemente zwei

¹⁾ Tieftemperaturforschung XXXIV (irrtümlich steht dort XXXIII): Helv. 44, 98 (1961).

²⁾ K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. 41, 1342 (1958).

³⁾ K. CLUSIUS, M. VECCHI, A. FISCHER & U. PIESBERGEN, Helv. 42, 1975 (1959).

⁴⁾ K. CLUSIUS, K. SCHLEICH & M. VECCHI, Helv. 42, 2654 (1959).

⁵⁾ K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. 42, 232 (1959); K. CLUSIUS & M. VECCHI, Helv. 42, 1921 (1959).