

### 107. Zweierlei $E$ -Module von Gelen

( $E$ -Modul bei Dehnung ohne und mit laufender Aufnahme von  
Quellungsmittel aus dem Einbettungsmedium)

von **Werner Kuhn**

(24. III. 61)

#### 1. Dehnung von Gelen ohne und mit Aufnahme von Quellungsmittel aus dem Einbettungsmedium

Ein Gelstreifen, welcher mit einer Einbettungsflüssigkeit von gegebener Zusammensetzung ins Gleichgewicht gesetzt worden ist, kann in zwei verschiedenen reversiblen Weisen einer Dehnung unterworfen werden:

1. Es kann der Probekörper aus dem Einbettungsmedium herausgenommen und sodann einer mechanischen Belastung unterworfen werden, bei welcher das Gewicht des Versuchskörpers konstant bleibt und nur die Form, d. h. Länge und Querschnitt des Körpers geändert wird.

Sei  $L_1$  die Länge und  $a_1^2$  der Querschnitt des im Quellungs-gleichgewicht befindlichen, unbelasteten Versuchskörpers,  $L_2$  und  $a_2^2$  die Länge und der Querschnitt des ohne weiteren Kontakt mit dem Einbettungsmedium mit einer Kraft  $\mathfrak{R}$  in der Längsrichtung gedehnten Versuchskörpers. Es ist dann, wenn  $(L_2 - L_1)/L_1 \ll 1$  ist, der (gewöhnliche) Elastizitätsmodul gegeben aus der Beziehung

$$\mathfrak{R} = E a_1^2 (L_2 - L_1)/L_1 = E a_1^2 \Delta L/L_1, \quad (1)$$

während die POISSON'sche Zahl  $\mu$  [Quotient aus relativer Querkontraktion und relativer Dehnung] definiert ist durch

$$(a_1 - a_2)/a_1 = \mu (L_2 - L_1)/L_1. \quad (2)$$

Für hoch elastische, in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln gequollene Gele ist bei schwachen Dehnungen im allgemeinen das Volumen

$$V_2 = a_2^2 L_2 \quad (3)$$

sehr nahe gleich dem Volumen

$$V_1 = a_1^2 L_1. \quad (3a)$$

Unter Berücksichtigung von (2) gilt für schwache Dehnungen allgemein:

$$V_2 = a_1^2 \left(1 - \mu \frac{\Delta L}{L}\right)^2 \cdot L_1 \left(1 + \frac{\Delta L}{L}\right) = V_1 \left[1 + \frac{\Delta L}{L} (1 - 2\mu)\right], \quad (3b)$$

und somit für hochelastische, gequollene Gele:

$$V_2 \simeq V_1 \quad \text{oder} \quad \mu \simeq 0,5. \quad (3c)$$

Die anhand dieser Gleichungen beschriebene Dehnung von  $L_1$  auf  $L_2$  ist vollkommen reversibel und die mechanische Energie für den Übergang von  $L_1$  auf  $L_2$  gleich

$$\mathcal{A} = E a_1^2 (L_2 - L_1)^2/2L_1 = E a_1^2 (\Delta L)^2/2L_1. \quad (4)$$

2. Eine mechanische Dehnung desselben Probekörpers kann in der Weise vorgenommen werden, dass der Versuchskörper in der Einbettungsflüssigkeit, mit welcher er ins Gleichgewicht gesetzt wurde, verbleibt und laufend mit derselben im Gleichgewicht steht. Es zeigt sich, dass in solchem Falle das Volumen des Versuchskörpers auch nicht annähernd konstant bleibt, indem die Längenänderung mit einer unter Umständen bedeutenden Aufnahme oder Abgabe von Quellungsmittel aus dem Einbettungsmedium verbunden ist. Es hat sich gezeigt, dass solche unter Änderung des Quellungsgrades erfolgende Längenänderungen von besonderer Bedeutung sind bei der durch kontraktile Systeme zustande gebrachten Umwandlung von chemischer in mechanische Energie<sup>1-3</sup>), indem hier die kontraktile Lamellen sowohl bei mechanisch als auch bei chemisch hervorgebrachten Längenänderungen in der Regel in der Einbettungsflüssigkeit verbleiben.

Da bei der mechanischen Dehnung einer in der Einbettungsflüssigkeit verbleibenden Lamelle eine Änderung des Quellungsgrades eintritt, ist die hierbei erfolgende Zustandsänderung der Lamelle grundsätzlich verschieden von der unter 1. besprochenen Dehnung (der aus der Einbettungsflüssigkeit entfernten Lamelle<sup>1) 2) 3)</sup>). Es war darum bereits für die Beschreibung des mechanischen Verhaltens der in der Einbettungsflüssigkeit verbleibenden Lamelle ein dieser Versuchsbedingung entsprechender neuer Elastizitätsmodul, der mit  $E'$  bezeichnet wurde<sup>1) 3)</sup>, einzuführen mit der zu (1) analogen Definition:

$$\mathcal{R}' = E' a_1^2 (L_2 - L_1)/L_1 = E' a_1^2 \cdot \Delta L/L. \quad (5)$$

Entsprechend gilt für eine in der Einbettungsflüssigkeit vorgenommene Dehnung eine zu (2) analoge aber von (2) verschiedene POISSON'sche Zahl, die wir mit  $\mu'$  bezeichnen können:

$$(a_1 - a_2')/a_1 = \mu' (L_2 - L_1)/L_1. \quad (6)$$

Bei Nicht-Elektrolyt-Gelen, wie z. B. bei in Benzol gequollenem Kautschuk, sind für  $\mu'$  Werte von etwa 0,3 bis 0,4<sup>4)</sup>, bei nicht-neutralisierten Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Gelen dagegen negative Werte von beispielsweise -0,36, und bei mit NaOH neutralisierten Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Gelen Werte  $\mu' \simeq 0$  gefunden worden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> W. KUHN, A. RAMEL & D. H. WALTERS, 4th Internat. Congress Biochem., Wien 1958, Vol. 9 (1959), 174, insbes. S. 192.

<sup>2)</sup> W. KUHN, G. EBNER, H. J. KUHN & D. H. WALTERS, *Helv.* **43**, 503 (1960), insbes. S. 513.

<sup>3)</sup> W. KUHN, G. EBNER, H. J. KUHN & D. H. WALTERS, *Helv.* **44**, 325 (1961), insbes. S. 327.

<sup>4)</sup> Versuche, bei welchen eine Änderung des Quellungsgrades beim mechanischen Dehnen von in eine Flüssigkeit eingetauchten Gelen beobachtet wurde, sind, soweit uns bekannt ist, erstmals von FLORY & REHNER sowie von GEE durchgeführt worden: P. J. FLORY & J. REHNER, *J. chem. Physics* **11**, 521 (1943); **12**, 412 (1944); P. J. FLORY, *Chem. Reviews* **35**, 51 (1944); G. GEE, *Trans. Farad. Soc.* **42b**, 33 (1946). Siehe auch J. W. GIBBS, *Collected Works*, Vol. I, *Thermodynamics*, pages 184-218, Longman's Press, N. Y. 1931; W. W. BARKAS, *Trans. Farad. Soc.* **38**, 194 (1942), und «Swelling Stresses in Gels», Her Majesty's Stationary Office, London 1945; F. L. WARBURTON, *Proc. phys. Soc. (London)* **58**, 589 (1946); G. GEE, *Trans. Farad. Soc.* **42**, 585 (1946); G. GURNEY, *Proc. phys. Soc. (London)* **59**, 624 (1947); L. R. G. TRELOAR, *Proc. Roy. Soc. (London)* **200A**, 176 (1950); S. HAYASHI, *Reports on Progress in Polymer Physics, Japan* **2**, 30 (1959).

Für das Volumen  $V_2'$  des im Einbettungsmedium von  $L_1$  auf  $L_2$  gedehnten Gelstreifens gilt in Analogie zu (3b):

$$V_2' = V_1 \left[ 1 + \frac{\Delta L}{L} (1 - 2\mu') \right]. \quad (6a)$$

Ebenso ist die reversible Arbeitsleistung, welche für den Übergang von  $L_1$  auf  $L_2$  für das im Einbettungsmedium verbleibende Gel notwendig ist, analog zu (4) gleich

$$A' = E' a_1^2 (\Delta L)^2 / 2L_1. \quad (7)$$

In vielen Fällen ist die mechanische Energie (7), die bei der Dehnung oder Kontraktion der im Einbettungsmedium verbleibenden Folie auftritt, die praktisch wichtige Grösse. Es ist daher von Interesse, die Beziehungen zwischen  $E$  und  $E'$  zu kennen.

Für Gele, deren Quellung und mechanisch-elastisches Verhalten durch die kinetische Theorie der Kautschuk-Elastizität beschrieben werden kann, lässt sich, worauf hingewiesen wurde<sup>1)</sup>, die Entropieänderung insbesondere beim quergestreiften System, bei welchem  $\mu'$  künstlich gleich 0 gemacht wird, als Summe von Ausdrücken berechnen, welche für die isotrope Quellung einerseits, die volumenkonstante Dehnung andererseits angegeben worden sind<sup>5)</sup>. Es wurde ferner gezeigt, dass im Falle idealer Kautschukelastizität im Falle  $\mu' = 0$  die beim Dehnen auftretende optische Anisotropie um 1/3 kleiner ist als die bei volumenkonstanter Dehnung<sup>1)</sup>, so dass, wenn der Quotient aus Rückstellkraft und Doppelbrechung konstant ist, ein Ähnliches für den  $E$ -Modul, d. h.  $E' = 2/3 E$  für  $\mu' = 0$  gelten muss.

Im nachfolgenden soll eine allgemeine, auch für nicht ideal-kautschukelastische Stoffe gültige Beziehung zwischen  $E$  und  $E'$  hergeleitet werden.

## 2. Änderung des Dampfdruckes bei mechanischer Dehnung eines ausserhalb der Einbettungsflüssigkeit befindlichen Gelstreifens

Die Erniedrigung des Dampfdruckes (hinsichtlich des Quellungsmittels) beim Dehnen einer ausserhalb der Einbettungsflüssigkeit befindlichen Lamelle ergibt sich als Spezialfall des teinochemischen Prinzips<sup>1-3) 6-8)</sup>, wonach die mechanische Dehnung des Versuchskörpers eine Erniedrigung der Aktivität der eine Dilatation bewirkenden (bzw. eine Erhöhung der Aktivität der eine Kontraktion bewirkenden) Agenzien im angrenzenden Medium (welches in diesem Falle der Dampfraum ist) hervorruft. Die hierfür geltende quantitative Beziehung lässt sich als Spezialfall der allgemeinen teinochemischen Beziehung<sup>3) 8)</sup> auffassen und kann dementsprechend durch Spezialisierung und Anpassung der dortigen Formeln, bzw. durch Übertragung der dortigen Überlegung<sup>3) 8)</sup> gewonnen werden.

<sup>5)</sup> W. KUHN, Koll. Z. 76, 258 (1936); W. KUHN, R. PASTERNAK & H. KUHN, Helv. 30, 1705 (1947); vgl. auch FLORY & REHNER<sup>4)</sup>.

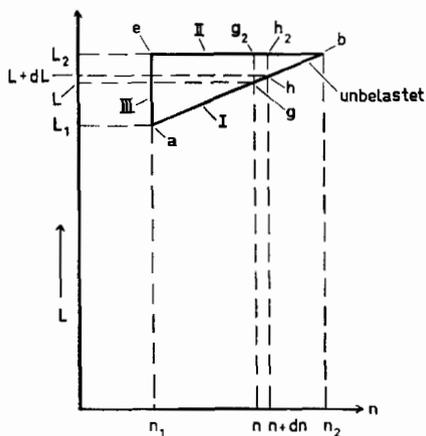
<sup>6)</sup> W. KUHN, Makromol. Chem. 35, 2. Sonderband, 200 (1960); Ind. chim. belge 1960, 791.

<sup>7)</sup> W. KUHN, A. RAMEL, D. H. WALTERS, G. EBNER & H. J. KUHN, Fortschr. Hochpolym. Forsch. 1, 540 (1960); W. KUHN, A. RAMEL & D. H. WALTERS, Size and Shape Changes of Contractile Polymers, Ed. A. Wassermann, Pergamon Press, London 1961, S. 41; W. KUHN, Nature (London) 182, 762 (1958); W. KUHN, Preprint von Symposium on Contractility, Pittsburgh 27-30. Jan. 1960, S. 14.

<sup>8)</sup> W. KUHN, H. J. KUHN, D. H. WALTERS & G. EBNER, Z. Elektrochem. 64, 658 (1960).

Die Lamelle, welche im Ausgangszustande mit Lösungs- (oder Quellungs)mittel im Gleichgewicht steht und demgemäss hinsichtlich dieses Mittels den Dampfdruck  $p_1$ , sowie die Länge  $L_1$  und den Querschnitt  $a_1^2$  besitzt, kann auf 2 Wegen von der Länge  $L_1$  auf die Länge  $L_2$  und den Querschnitt  $a_2^2$  (Gleichung 2) gebracht werden (s. Figur):

7. durch mechanische Dehnung der aus dem Einbettungsmedium entfernten Lamelle bei konstantem  $n$  (d. h. ohne Aufnahme oder Abgabe von Lösungsmittel aus der, bzw. an die Umgebung) unter Aufwendung der in Gleichung (4) angegebenen mechanischen Energie (Weg III in der Figur).



$n$  - Anzahl der im Gel enthaltenen Mole Lösungsmittel

*Überführungsmöglichkeiten einer Lamelle von der Länge  $L_1$  und dem Querschnitt  $a_1^2$  auf die Länge  $L_2$  und den Querschnitt  $a_2^2$*

2. In zwei Schritten [I und II in der Figur], nämlich: Schritt 1: Erhöhung des Quellungsgrades und damit der Länge der unbelasteten Lamelle von  $L_1$  auf  $L_2$  unter Aufnahme von  $n_2 - n_1$  Mol Lösungsmittel, herbeigeführt durch Steigerung des Lösungsmittelpartialdruckes von  $p_1$  auf einen passenden Wert  $p_2$  [Wegstrecke I in der Figur]; Schritt 2: Es wird der auf die Länge  $L_2$  gebrachten Lamelle bei konstant gehaltener Länge ( $L_2$ ) Lösungsmittel entzogen bis Punkt e der Figur erreicht ist.

Um auf dem Wege I, d. h. durch isotrope Quellung, von  $L$  nach  $L + dL$  zu gelangen (von Punkt g nach Punkt h in der Figur), muss das Volumen des Gels durch Zufuhr von Lösungsmittel aus dem Einbettungsmedium erhöht werden um den Betrag  $dV = V_1 (1 + dL/L)^3 - V_1 \approx 3 V_1 dL/L$ ; das entspricht, wenn  $\varphi_L$  das Molvolumen des Lösungs- oder Quellungsmediums ist,

$$dn = \frac{dV}{\varphi_L} = 3 \frac{V_1}{\varphi_L} \frac{dL}{L} \quad (8)$$

Grammolekeln Lösungsmittel. Dasselbe Volumen und damit dieselbe Anzahl von Grammolekeln Lösungsmittel müssen dem Gelstreifen entnommen werden, wenn wir bei Durchlaufung der Wegstrecke III von  $h_2$  nach  $g_2$  gelangen wollen. Tatsächlich entsprechen die Verbindungslinien  $a \rightarrow e$ ,  $g \rightarrow g_2$  und  $h \rightarrow h_2$  je einer Dehnung des

aus der Einbettungsflüssigkeit entfernten Gelstreifens, so dass in den Punkten  $g$  und  $g_2$  derselbe Lösungsmittelgehalt des Gels vorliegt.

Es sei nun

$$d \ln p = \beta \cdot dL \tag{8a}$$

die Änderung des Logarithmus des Dampfdruckes des Gelstreifens, wenn derselbe bei konstantem Lösungsmittelgehalt (also ausserhalb der Einbettungsflüssigkeit) um den Betrag  $dL$  gedehnt wird. Die Verschiebung im Logarithmus des Dampfdruckes beim Übergang von  $h$  nach  $h_2$  in Fig. 1 ist dann gleich

$$\ln \frac{p_{h_2}}{p_h} = \beta (L_2 - L) . \tag{8b}$$

Nun war beim Übergang von  $g$  nach  $h$  die in (8) angegebene Zahl von Grammmolekeln des Lösungsmittels vom Drucke  $p_h$  einzusetzen; dieselbe Anzahl wird beim Übergang von  $h_2$  nach  $g_2$ , jedoch mit dem Drucke  $p_{h_2}$ , vom Gel abgegeben. Um die Strecke von  $g$  nach  $h$  und von  $h_2$  nach  $g_2$  durchlaufen zu können, ist es also notwendig, die in (8) angegebene Anzahl von Grammmolekeln des Lösungsmittels vom Drucke  $p_{h_2}$  auf den Druck  $p_h$  zu komprimieren. Die hierfür benötigte mechanische Energie ist, unter Berücksichtigung von (8b), gleich

$$dA = R T dn \cdot \ln \frac{p_h}{p_{h_2}} = - R T 3 \frac{V}{\varphi_L} \beta (L_2 - L) \frac{dL}{L_1} . \tag{9}$$

Die auf dem Wege *I* und *II* in der Figur insgesamt aufzuwendende mechanische Energie ergibt sich durch Integration aus (9) mit den Grenzen  $L = L_1$  und  $L_2$  zu

$$A = - R T 3 \frac{V}{\varphi_L} \beta \frac{1}{L_1} \int_{L_1}^{L_2} (L_2 - L) dL = - R T 3 \frac{V}{\varphi_L} \frac{\beta}{L_1} \frac{1}{2} (L_2 - L_1)^2 . \tag{10}$$

Gleichsetzung der auf dem ersten und zweiten Wege aufgewendeten mechanischen Energie [Gleichsetzung von (4) und (10)] liefert sofort:

$$E a_1^2 = - 3 R T \frac{L a_1^2}{\varphi_L} \beta \tag{11}$$

oder

$$\beta = \left( \frac{\partial \ln p}{\partial L} \right)_n = - \frac{E \varphi_L}{3 R T L} . \tag{11a}$$

Wir beachten, dass wir nach (8) auch schreiben können:

$$\left( \frac{\partial n}{\partial L} \right)_{p=0} = 3 \frac{V}{L \cdot \varphi_L} = \frac{3 a_1^2}{\varphi_L} , \tag{11b}$$

womit (11a) übergeht in

$$\left( \frac{\partial n}{\partial L} \right)_{p=0} = \frac{- E a_1^2}{R T L \cdot \beta} . \tag{11c}$$

Die Beziehung (11a) gibt die gesuchte Beziehung zwischen dem *E*-Modul und der bei der Dehnung [der aus dem Einbettungsmedium entfernten Lamelle] eintretenden Dampfdruckerniedrigung wieder. Die Dampfdruckerniedrigung ist direkt proportional dem *E*-Modul, dagegen unabhängig von der POISSON'schen Zahl  $\mu$ .

Die Beziehung (11c) ist interessant wegen ihrer engen Beziehung zu einer allgemeinen für teinochemisch aktive Systeme geltenden Beziehung [ Zitat <sup>8)</sup>, dortige Beziehung (8) und (8a)]. Es sei bemerkt, dass in (11c) der Elastizitätsmodul *E* vorkommt, während in der Formel (8) und

(8a) von <sup>8)</sup> anstatt  $E$  der Modul  $E'$  auftritt. Der Unterschied hängt damit zusammen, dass in der vorliegenden Betrachtung das Lösungsmittel die teinochemisch aktive Substanz ist, d. h. der Stoff, dessen Aktivitätsänderung eine Längenänderung des nicht belasteten Gelfadens bewirkt. Wenn man diesen Unterschied berücksichtigt und, so wie es in den vorangehenden Arbeiten<sup>3) 8)</sup> geschehen ist, für die Wegstrecke I (Figur) definitionsmässig einen konstanten Gehalt des Gelfadens an teinochemisch aktiver Substanz zugrundelegt und unter  $\beta = (\partial \ln a / \partial L)_n$  den Differentialquotienten der hierbei erfolgenden Aktivitätsänderung der teinochemisch aktiven Substanz versteht, so ist (11 a) inhaltlich mit (8) und (8 a) von Zitat<sup>8)</sup> gleichbedeutend.

Im Anschluss an die erstmals im Falle des quergestreiften pH-Muskels durchgeführte Begründung der teinochemischen Beziehung<sup>1)</sup> und im Anschluss an die Formulierung des allgemeinen Prinzips<sup>6)</sup> sind Bemühungen für eine allgemeine thermodynamische Begründung dieser Beziehungen insbesondere von A. KATCHALSKY und Mitarbeitern unternommen worden<sup>9)</sup>. Die formal etwas anders durchgeführte Betrachtung führt ebenfalls zu den teinochemischen Beziehungen, und es sei daher auch auf diese Arbeit, in welcher unter anderem ebenfalls der Unterschied zwischen  $E$  und  $E'$  festgestellt wird, hingewiesen.

### 3. Beziehung zwischen $E$ und $E'$

Bei der Dehnung des aus dem Einbettungsmedium entfernten Probekörpers von  $L_1$  auf  $L_2$  hat sich das Volumen desselben von  $V_1$  [Gleichung 3a] auf  $V_2$  [Gleichung 3b] geändert, und es ist der Logarithmus des Dampfdruckes des Gelstreifens gemäss (11 a) gesunken von

$$\ln p \text{ auf } \ln p - \frac{E \varphi_L}{3 R T L} \cdot dL. \quad (12)$$

Hätten wir das Gel in Berührung mit dem Einbettungsmedium von  $L_1$  auf denselben Wert  $L_2$  gedehnt, so wäre eine Volumenänderung von  $V_1$  (Gleichung 3a) auf  $V_2'$  (Gleichung 6a) erfolgt und es wäre  $\ln p$  konstant geblieben. Dies besagt, dass der ausserhalb des Einbettungsmediums auf  $L_2$  gedehnte und auf dieser konstanten Länge festgehaltene Versuchskörper, wenn er mit einer Atmosphäre steigenden Lösungsmitteldampfdruckes in Berührung gebracht wird, Lösungsmittel aufnimmt; und zwar wird er das der Differenz von Gleichung 3b und Gleichung 6a entsprechende Volumen aufnehmen, wenn der Logarithmus des Dampfdrucks von dem in (12) rechts angegebenen Werte auf  $\ln p$  ansteigt. Es ist also vor auszusehen, dass ein linearer Anstieg des Logarithmus des Dampfdrucks um den Wert  $E \varphi_L dL / (3 R T L)$  stattfindet, wenn dem zunächst ausserhalb der Einbettungsflüssigkeit gedehnten Versuchskörper bei konstanter Länge  $L_2 = L_1 + \Delta L$  das Lösungsmittelvolumen (6a) minus (3b), d. h.

$$\Delta n = V_1 \frac{\Delta L}{L} 2 (\mu - \mu') \frac{1}{\varphi_L} \quad (13)$$

Mole Lösungsmittel zugefügt werden.

Wenn dieses Lösungsmittel mit einem Dampfdruck  $p$  zur Verfügung steht und wenn der Anstieg des Logarithmus des im Gel vorhandenen Dampfdruckes bei dieser Lösungsmittelzufuhr linear vom Werte (12) auf  $\ln p$  erfolgt, so ist die mechanische Energie, welche mit der Lösungsmittelzufuhr (13) verbunden ist, gleich<sup>10)</sup>

$$A_2 = - R T \Delta n \cdot \frac{1}{2} \frac{E \varphi_L}{3 R T L} \Delta L = - \frac{E}{3 L} (\Delta L)^2 (\mu - \mu') a_1^2. \quad (14)$$

<sup>9)</sup> A. KATCHALSKY, S. LIFSON, I. MICHAELI & M. ZWICKY in «Size and Shape Changes of Contractile Polymers», Ed. A. Wassermann, Pergamon Press, London 1961, S. 1.

<sup>10)</sup> Das bei der Zufuhr der in (13) angegebenen Lösungsmittelmenge *im Mittel* vorhandene  $\Delta \ln p$  ist gleich der Hälfte der in (12) angegebenen, *zu Beginn* der Lösungsmittelzufuhr vorhandenen Differenz.

Wir stellen nun fest, dass die Dehnung gemäss Gleichung (1) und die nachfolgende Zufuhr von Lösungsmittel zum gedehnten, auf der Länge  $L_2$  gehaltenen Gelstreifen gemäss (14) insgesamt denselben Endzustand [mit Hilfe derselben Ausgangsmaterialien] herbeiführt wie eine unmittelbare Dehnung des in der Einbettungsflüssigkeit befindlichen Gels gemäss Gleichung (7). Es muss daher gelten:

$$E a_1^2 \frac{(\Delta L)^2}{2L} - \frac{E a_1^2}{3L} (\Delta L)^2 (\mu - \mu') = E' a_1^2 \frac{(\Delta L)^2}{2L_1}$$

oder

$$E' = E \left[ 1 - \frac{2}{3} (\mu - \mu') \right] \quad (\text{allgemein}). \quad (15)$$

Nun haben wir gesehen, dass für stark gequollene Gele praktisch genommen  $\mu = 0,5$  gesetzt werden kann. Mit dieser Vereinfachung geht (15) über in

$$E' = E \frac{2}{3} (1 + \mu') \quad (16)$$

(für stark gequollene Gele, bei welchen  $\mu = 0,5$  ist).

Man erkennt sofort, dass (16) für den Fall  $\mu' = 0$  [Fall, dass die Querkontraktion gleich 0, der Querschnitt beim Dehnen des in der Einbettungsflüssigkeit befindlichen Gelstreifens konstant] ist, in

$$E' = \frac{2}{3} E \quad (16a)$$

übergeht. Die Beziehung (16) und noch mehr die Beziehung (15) ist somit die teinochemisch begründete Verallgemeinerung der auf Grund der Theorie der Kautschukelastizität für einen Spezialfall erhaltenen Beziehung (16a).

#### 4. Verallgemeinerung der Beziehungen betreffend Änderung des Dampfdruckes bei der mechanischen Dehnung von Gelen

Aus der vorstehenden Beziehung (1) folgt offenbar

$$\left( \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial L} \right)_n = \frac{E a^2}{L}, \quad (17)$$

wobei der Index  $n$  andeutet, dass es sich um eine Dehnung handelt, bei welcher die Anzahl  $n$  von Grammolekeln des im Gel befindlichen Lösungsmittels konstant gehalten wird. Auf Grund von (17) kann anstelle von (11c) geschrieben werden:

$$\left( \frac{\partial n}{\partial L} \right)_{\mathfrak{R}=0} = - \left( \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial L} \right)_n / (RT \cdot \beta). \quad (18)$$

Diese Beziehung lässt sich, wie hier bemerkt sei, dahin verallgemeinern, dass sie nicht nur für  $\mathfrak{R} = 0$ , sondern auch für einen beliebig gewählten Wert von  $\mathfrak{R}$  Gültigkeit hat. D. h. es gilt allgemeiner für einen beliebigen Punkt der  $n, L$ -Ebene der Figur, S. 930:

$$\left( \frac{\partial n}{\partial L} \right)_{\mathfrak{R}=\text{const}} = - \left( \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial L} \right)_n / (RT \cdot \beta). \quad (19)$$

In ähnlicher Weise von (18) durch Übertragung einer früher<sup>8)</sup> beschriebenen Überlegung auf den vorliegenden Fall erhalten wurde, kann die Verallgemeinerung (19) durch Übertragung der anschliessend<sup>9)</sup> gegebenen Verallgemeinerung bewiesen werden.

Es sei angefügt, dass auf Grund der Beziehungen (18) und (19) weitere, für die Gele interessante Aussagen erhalten werden können. Es gilt nämlich [siehe l. c.<sup>9)</sup>, dortige Gleichung (14)] allgemein:

$$\left( \frac{\partial n}{\partial L} \right)_{\mathfrak{R}} = - \left( \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial L} \right)_n / \left( \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial n} \right)_L. \quad (20)$$

In (19) eingesetzt ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial n}\right)_L = RT \cdot \beta = RT \left(\frac{\partial \ln p}{\partial L}\right)_n. \quad (21)$$

Die Änderung der Rückstellkraft, welche eintritt, wenn dem auf der Länge  $L$  konstant gehaltenen Gelfaden  $dn$  Grammolekeln Lösungsmittel zugefügt werden, wird durch diese Beziehung mit der Dampfdruckänderung, welche der bei mechanischer Dehnung des (aus dem Lösungsmittel entfernten) Gelfadens eintritt, in Beziehung gesetzt.

Auf Grund von (11a) können wir die Grösse  $\beta$  in (21) durch den  $E$ -Modul ersetzen und erhalten:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial n}\right)_L = -\frac{E \varphi_L}{3 L}. \quad (21a)$$

Hier ist die Änderung der Rückstellkraft, welche eintritt, wenn dem auf der Länge  $L$  konstant gehaltenen Gelfaden  $dn$  Grammolekeln Lösungsmittel zugeführt werden, zum  $E$ -Modul des aus dem Lösungsmittel entfernten Gelfadens in Beziehung gebracht. Eine weitere Aussage erhalten wir hieraus, wenn wir beachten, dass  $da$ , d. h. die Änderung der Querabmessung  $a$  des auf der Länge  $L$  konstant gehaltenen Gelfadens, mit der Anzahl  $dn$  der zugeführten Grammolekeln Lösungsmittel zusammenhängt, indem gilt:

$$(dn)_L = \frac{2 a L}{\varphi_L} (da)_L. \quad (21b)$$

Die Beziehung (21 a) kann daher auch geschrieben werden:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial a}\right)_L = -\frac{2 \cdot E}{3} a, \quad (21c)$$

oder auch:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial a^2}\right)_L = -\frac{E}{3}. \quad (21d)$$

Hier ist die Änderung der Rückstellkraft, welche eintritt, wenn der Querschnitt des bei konstanter Länge gehaltenen Gelfadens durch Zufuhr von Lösungsmittel geändert wird, mit der besagten Querschnittsänderung und dem  $E$ -Modul des aus der Lösung entfernten Gelstreifens in Beziehung gesetzt.

Es ist bemerkenswert, dass diese einfachen, für die Rückstellkraft und die Lösungsmitteltension von Gelen geltenden Beziehungen aus der thermodynamischen Betrachtung, also unabhängig von Voraussetzungen über die Natur der Zusammenhaltkräfte in den Gelen, begründet werden können und gültig sein müssen. In einer nachfolgenden Mitteilung sollen insbesondere die Aussagen über die Lösungsmittel-Dampfdrucktension auf Grund solcher Überlegungen erweitert werden.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Wenn ein Gelstab in einem Lösungsmittel, welches als Dampf von bestimmtem Partialdrucke  $p$  vorgegeben sein kann, die Länge  $L_1$  und einen Querschnitt  $a_1^2$  besitzt, so ist eine Dehnung des Stabes in zweierlei Weise möglich: 1. in der Weise, dass der Stab bei konstantem Gehalt an Lösungsmittel gedehnt (oder komprimiert) wird, eine Messung, welche den «gewöhnlichen» Elastizitätsmodul  $E$  und die gewöhnliche Poisson'sche Zahl  $\mu$  liefert, und 2. in der Weise, dass der Partialdruck  $p$  des Lösungs- oder Quellungsmittels in dem mit dem Stab in Berührung befindlichen Medium konstant gehalten wird, so dass der Stab bei der Deformation Lösungsmittel aus der Umgebung aufnehmen oder an dieselbe abgeben wird. Der Modul des «eingetauchten» Stabes wird mit  $E'$ , die Poisson'sche Zahl mit  $\mu'$  bezeichnet.

Zunächst wird gezeigt, dass bei der mechanischen Dehnung des aus dem Lösungsmittel entfernten Stabes um einen Beitrag  $dL$  eine Abnahme des Lösungsmittel-Partialdruckes in einer (minimal ausgedehnten) mit dem Gelstabe in Berührung befindlichen Atmosphäre vom Betrage  $\Delta \ln p = -\Delta L \cdot E \cdot \varphi_L / (3 RT L)$  eintritt.

Wenn der ohne Kontakt mit dem Lösungsmittel von  $L$  auf  $L + \Delta L$  gedehnte Stab nachträglich bei konstant gehaltener Länge mit Lösungsmittel (Partialdruck  $p$ ) in Berührung gebracht wird, findet eine Aufnahme von Lösungsmittel unter Vergrößerung der Querdimension statt. Die diesen Vorgängen entsprechende (negative) freie Energie kann aus  $\Delta \ln p$ ,  $\mu$  und  $\mu'$  berechnet werden. Sie steht ihrerseits mit der Differenz  $E - E'$  in Beziehung, wobei sich ergibt, dass allgemein  $E' = E [1 - 2(\mu - \mu')/3]$  sein muss.

Die Beziehung für die beim Dehnen (innerhalb des Einbettungsmedium) erfolgende Dampfdruckerniedrigung lässt sich verallgemeinern und zu quantitativen Aussagen verwenden betreffend die Veränderung, welche die Rückstellkraft eines auf konstanter Länge gehaltenen Gelfadens erfährt, wenn der Querschnitt durch Entfernen von Lösungsmittel (durch teilweises «Trocknen» bei konstanter Länge) geändert wird.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

## 108. Zur Struktur der ATP-Komplexe zweiwertiger Kationen Hydratisierung des Zentralions

von H. Brintzinger

(24. III. 61)

Adenosintri-phosphat (ATP) geht in biochemische Umsetzungen bekanntlich<sup>1)</sup> nicht als freies Anion, sondern in Form seiner Komplexe mit zweiwertigen Metallionen ein. Die Komplexbildung zwischen ATP und verschiedenen physiologisch bedeutsamen Metallionen ist deshalb in letzter Zeit des öfteren Gegenstand von Untersuchungen gewesen; über Gleichgewichtskonstanten<sup>2-5)</sup> sowie Auf- und Abbau-geschwindigkeiten<sup>6)</sup> solcher Komplexe liegen präzise Angaben vor. Die bei der Bearbeitung verschiedener Probleme<sup>5) 7)</sup> sich stellende Frage, welche Struktur den Komplexen zwischen ATP und den verschiedenen Metallionen zukommt, ist hingegen nicht abgeklärt.

Von einigen Autoren wird vermutet, dass zweiwertige Metallionen, wie z. B.  $Mg^{2+}$ , in ihren ATP-Komplexen zwischen N-7 und Amino-N des Purinkerns einerseits und

<sup>1)</sup> H. G. HERS, *Biochim. biophysica Acta* 8, 424 (1952); N. C. MELCHIOR & J. B. MELCHIOR, *J. biol. Chemistry* 231, 609 (1958); M. LARSSON-RAZNIKIEWICZ & B. G. MALMSTRÖM, *Arch. Biochem. Biophysics* 92, 94 (1961).

<sup>2)</sup> A. E. MARTELL & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 39, 653 (1956).

<sup>3)</sup> G. WEITZEL & T. SPEER, *Z. physiol. Chem.* 313, 212 (1958).

<sup>4)</sup> E. WALAAS, *Acta chem. scand.* 12, 528 (1958).

<sup>5)</sup> H. BRINTZINGER & S. FALLAB, *Helv.* 43, 43 (1960).

<sup>6)</sup> H. DIEBLER, M. EIGEN & G. G. HAMMES, *Z. Naturforsch.* 15b, 554 (1960).

<sup>7)</sup> H. BRINTZINGER, B. PRIJS & H. ERLÉNMEYER, *Experientia* 16, 468 (1960).