

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Communication préliminaire: A. GABBAI, A. MELERA, D. JANJIC & TH. POSTERNAK, *Chimia* 18, 258 (1964).
- [2] V. PREY & F. STALDER, *Liebigs Ann. Chem.* 660, 155 (1962).
- [3] F. WILLE, *Liebigs Ann. Chem.* 538, 237 (1939).
- [4] L. F. WIGGINS, *J. chem. Soc.* 1949, 1139.
- [5] O. T. SCHMIDT & H. KRAFT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 74, 33 (1941).
- [6] W. N. HAWORTH, D. HESLOP, E. SALT & F. SMITH, *J. chem. Soc.* 1944, 221.
- [7] L. M. JACKMAN & R. H. WILEY, *J. chem. Soc.* 1960, 2886; L. M. JACKMAN, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon, London, 124 (1959).
- [8] B. HELFERICH & W. KLEIN, *Liebigs Ann. Chem.* 450, 219 (1926).
- [9] V. PREY & A. ASZALOS, *Mh. Chem.* 92, 146 (1961).
- [10] R. KUHN & K. DURY, *Liebigs Ann. Chem.* 564, 32 (1949); *ibid.* 571, 53 (1951).
- [11] N. F. BLAU & C. G. STUCKWISCH, *J. org. Chemistry* 22, 83 (1957).

923. Ionenbrücken in makromolekularen Netzwerken

von Hans J. Kuhn und W. Gerhard Pohl

(6. X. 65)

1. Einleitung. – Gequollene Gelkörper, deren Gerüstsubstanz aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure besteht und die in einer wässrigen Salzlösung eingebettet sind, ändern ihre Gestalt und damit ihre Länge, wenn im Einbettungsmilieu Änderungen des pH-Wertes vorgenommen werden [1]. Gele, die chemisch erzeugte Gestaltsänderungen erleiden können, sind fähig, chemische Energie direkt in mechanische Arbeit umzuwandeln [2]. Solche Systeme, sie werden teinochemische (*τενωειν* = dehnen, strecken) Systeme [3] genannt, sind vom Standpunkt der Wärmelehre aus interessante Modelle, weil sie bisher unbekannten thermodynamischen Gesetzmässigkeiten hinsichtlich ihrer Länge als Funktion der Kraft, Molenzahlen und Temperatur folgen [4]. Die teinochemischen Polyelektrolytgele sind aber auch vom Standpunkt der statistisch mechanischen Beschreibung aus interessante Körper, weil die mitunter hohen Ladungsdichten um die Polyelektrolytmoleküle zu ungewöhnlichen physikalisch-chemischen Erscheinungen führen, die in Molekülen, welche Lebensfunktionen vermitteln, eine wesentliche Rolle spielen dürften [5]. Dabei scheinen bis heute die theoretischen Grundlagen für diese ungewöhnlichen Erscheinungen noch nicht vollständig erforscht zu sein [6].

Es ist bekannt, dass die Gestaltsänderungen von Polyelektrolytgelelen und die damit verbundenen weiteren Erscheinungen in erster Näherung mit Hilfe der DONNAN-osmotischen Gesetzmässigkeiten beschrieben werden können [7][8][9]. Wird ein polysaures Gel mit Natronlauge chemisch neutralisiert, so müssen die Na^+ -Ionen die im Gel entstehenden Carboxylat-Ionen elektrisch neutralisieren, d. h. die Na^+ -Ionen können das Gel nicht verlassen, obwohl sie darin frei beweglich sind. Die freie Beweglichkeit dieser Gegenionen erzeugt im Gel einen zusätzlichen osmotischen Druck, der so lange Quellungsmittel in das Gel diffundieren lässt, bis der osmotische Druck der Gegenionen gleich ist der Spannung, welche die Gerüstsubstanz einer Dilatation entgegengesetzt. Untersuchungen an Gelen aus Polyvinylalkohol und Polycrylsäure haben

bei kleinen Neutralisationsgraden gezeigt, dass, für diesen Fall einer relativ niedrigen Ladungsdichte der Festionen, die Gegenionen im Gel praktisch vollständig osmotisch aktiv sind [10].

Es ist weiter bekannt, dass neutralisierte Polyacrylsäure im Falle hoher Ladungsdichte der Festionen ihre Gegenionen mehr oder weniger stark zu binden vermag. Bereits KERN [11] hat bei der Messung des osmotischen Druckes von polyacrylsauren Lösungen festgestellt, dass nicht alle Na^+ -Ionen, die ein Polyacrylat-Ion neutralisieren, in der Lösung frei beweglich sein können. Diese Feststellung wurde später auf Grund von weiteren Messungen (Viskosität, Leitfähigkeit, Lichtstreuung) für viele weitere Gegenionen bestätigt [12]. Auf Grund einer modifizierten DEBYE-HÜCKEL-Theorie ist das Quellungsverhalten von Polyelektrolytgelen mit hoher Ladungsdichte der Gerüstsubstanz berechnet worden, und Polyacrylsäuregele, die mit Alkalihydroxiden neutralisiert wurden, konnten mit dieser Theorie beinahe quantitativ in ihren Quellungseigenschaften, die nicht spezifisch für die einzelnen Ionen sind, erklärt werden [13]. Es ist allerdings später festgestellt worden, dass die Titrationskurven von isotaktischen Polyacrylsäure-Lösungen für Natriumionen und Tetramethylammoniumionen verschieden sind [14]. Die Wechselwirkungen zwischen den Gegenionen und den Festionen scheinen auch durch den Radius der Gegenionen und den Durchmesser der Hydratschicht um das Polyion bestimmt zu werden [15]. Bei extrem hohen Ladungsdichten der Festionen wird die Länge des statistischen Vorzugselementes des Polyelektrolytmoleküls durch die hohen COULOMB-Felder der Festionen gestreckt [16], und gleichzeitig werden die Gegenionen infolge der grossen COULOMB'schen Kraftwirkungen an das Polyion gebunden. Diese physikalische Bindung, die Elektronenkonfigurationen des Polyions und Gegenions nicht merklich beeinflussen, d. h., man wird im Falle der physikalischen Bindung praktisch keine Änderung der UV.-Absorption beobachten können [17]. Ba^{2+} -Ionen zeigen beispielsweise eine starke Tendenz zur Kontraktion von gequollenen und neutralisierten Polyacrylsäurefolien [18] [19] oder zur Verringerung des Viskositätsvolumens von Polyacrylsäure in Lösungen; sie zeigen aber praktisch keine Verschiebung des UV.-Spektrums gegenüber Na-Polyacrylatlösungen [17]. Im Gegensatz dazu gehen Cu^{2+} -Ionen mit Polyacrylsäure eine chemische Bindung ein [20] [21] [22]; der Schrumpfung von Polyacrylsäure-Gelen bei der Zugabe von Cu^{2+} -Ionen entspricht eine für Cu^{2+} -Ionen charakteristische Verschiebung des UV.-Spektrums der Polyacrylsäure in Cu^{2+} -Ionen enthaltenden Lösung [23].

In der vorliegenden Arbeit soll die Reaktion von Silberionen mit polyacrylsauren Gelen beschrieben werden. Silberionen bewirken im Gegensatz zu allen bisher untersuchten einwertigen Ionen (Li^+ , Na^+ , K^+ , Tl^+ , NH_4^+ , NR_4^+) eine starke Kontraktion teilweise neutralisierter polyacrylsaurer Gele. Sie verhalten sich also gleich wie viele bisher untersuchte höherwertige Ionen (z. B. Ba^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Nd^{3+} , Th^{4+}). Die Silber-salze der Polyacrylsäure zeigen qualitativ charakteristische spektrale Verschiebungen der Carboxylbande im Ultravioletten (250 bis 350 nm). Diese Silberverbindungen sind sehr empfindlich, d. h., sie werden unter dem Einfluss von Licht und Luftzutritt irreversibel zerstört und es entstehen kolloidale Teilchen, die im Elektronenmikroskop¹⁾

¹⁾ Wir danken Herrn W. VILLIGER (Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Basel) für die Herstellung sehr guter Aufnahmen.

beobachtet werden können und den Folien die dem Kolloidchemiker bekannten Färbungen von Gelb bis Blau verleihen. Bei Neutralisationsgraden bis $\alpha = 0,5$ sind die Silberacrylate unter Stickstoffatmosphäre und bei Lichtausschuss stabil und können physikalisch-chemisch auf ihre Gleichgewichtseigenschaften untersucht werden.

Vor allem haben wir untersucht, welche Aussagen sich aus elastisch-mechanischen Eigenschaften ionisch vernetzter Gele gewinnen lassen. Die neuen Überlegungen werden auch auf die Kontraktion von reinen Polyvinylalkoholfolien mit Cu^{2+} angewandt, welche von W. KUHN *et al.* [24] mitgeteilt wurde.

2. Experimentelles

2.1. *Materialien.* - 2.1.1. *Polyacrylsäure* (= PAS). Die PAS wurde durch Polymerisation einer ca. 60-proz. wässrigen Acrylsäurelösung bei 20–30° unter UV.-Bestrahlung hergestellt.

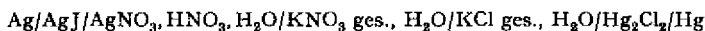
2.1.2. *Polyvinylalkohol* (= PVA). Es wurde Elvanol 72–60 der Firma E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co., Inc., Wilmington, Del., verwendet. Das viskosimetrisch bestimmte mittlere Molekulargewicht war ca. 100000.

2.1.2. *Natriumnitrat, Silbernitrat und Natriumhydroxid.* Alle Reagenzien *p.a.* (NaNO_3 , AgNO_3 MERCK AG., Darmstadt; NaOH RIEDEL-DE HAEN AG., Seelze-Hannover).

2.1.3. *Wasser.* Das verwendete Wasser wurde mit einem «Mixed bed»-Ionenaustauscher hergestellt. Seine spezifische Leitfähigkeit bei 20° war kleiner als $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

2.2. *Methoden.* - 2.2.1. *Herstellung der Folien.* Gleiche Volumina je 3,5-proz. Lösungen (Gewichtsproz.) von PAS und PVA wurden sorgfältig gemischt und die Mischung auf einer horizontalen, polierten Plexiglasplatte von 2 cm Dicke ausgegossen. Nach dem Trocknen unter atmosphärischer Luft liess sich ein ca. 0,015 cm dicker Film abziehen. Dieser wurde zwischen zwei Teflonfolien und zwei 0,8 cm dicken, vorgewärmten Glasplatten ca. 30 Minuten im Heizschrank bei 120° aufbewahrt [25].

2.2.2. *Messung der Ag^+ -Ionen-Konzentration.* Die zu bestimmenden Silberkonzentrationen lagen zwischen 10^{-3} und 10^{-4} Mol Liter $^{-1}$. Sie wurden mit Kaliumjodid potentiometrisch titriert. Folgende Messkette kam zur Anwendung:



Als Masslösung wurde eine $10^{-4}N$ KJ-Lösung verwendet. Während der Titration wurde die Lösung mit einem Magnetrührer kräftig gerührt und die Potentialänderungen mit einem METRON-Kompensator (E 388 METRON, Herisau, Schweiz) verfolgt. Der Verbrauch an Masslösung liess sich auf $\pm 0,02$ ml bestimmen.

2.2.3. *Messung des pH-Wertes.* Zur Messung des pH-Wertes wurde eine Kapillarelektroden-Messkette EA 518 (METRON) verwendet. Wenige Tropfen der Einbettungsflüssigkeit wurden in die Messkette eingesaugt, welche vorher mit Präzisionspuffern geeicht wurde: Phosphatpuffer (POLYMETRON) $\text{pH} = 6,86 \pm 0,01$, Acetatpuffer (MERCK) $\text{pH} = 4,60 \pm 0,02$.

2.2.4. *Messung der mechanischen Eigenschaften.* Die rechteckigen Folienstreifen wurden an den beiden Schmalseiten (im neutralisierten Zustand $y \approx 2$ cm) in Klammern aus V4A-Stahl eingeklemmt. Die eine Klammer konnte am Boden des zylindrischen Gefässes fixiert werden, die andere wurde mit einem reronnen über eine Kollie mit einem Gegengewicht verbunden. Die obere Klammer hing bei Versuchen, bei denen die Folie unbelastet war, kräftefrei in der Lösung, da ihr Gewicht durch ein Gegengewicht genau kompensiert wurde. Durch Anhängen von weiteren Gewichten wurde die Folie belastet. In das Glasgefäss tauchte eine Glaskapillare, aus der zur Verdrängung der Luft und zur Rührung der Lösung Stickstoff perlte. Das System wurde in einem Thermostaten auf $25^\circ \pm 0,05^\circ\text{C}$ gehalten. Durch ein Fenster der lichtundurchlässigen Thermostatenwand wurde die Länge als Abstand zwischen den beiden Klammerrändern gemessen. Dazu wurde ein Kathetometer (WILD AG., Heerbrugg/Schweiz) verwendet, bei dem 0,01 mm geschätzt werden können. Bei Berücksichtigung aller Unsicherheiten wurden die Folienlängen auf 0,1 mm genau gemessen. Bei Belastung dehnen sich die Folien praktisch sofort, erreichen aber ihre endgültige Länge nur asymptotisch. Diese Endlänge wurde zur Berechnung der Rückstellkraft pro

cm Verlängerung verwendet. Der Querschnitt der Folie wurde aus dem gemessenen Querschnitt im trockenen Zustand und der jeweiligen Länge unter Annahme einer isotropen Quellung berechnet.

2.3. *Resultate.* - Die wichtigsten Resultate sind in Tabelle I zusammengefasst. Eine PVA-PAS-Folie (siehe 2.2.1.), die im trockenen Zustand eine Länge von $x_0 = 14,1$ cm, eine Breite von $y_0 = 0,7$ cm und eine Dicke von $z_0 \approx 0,013$ cm sowie eine Masse von 179,2 mg besass, wurde in einer $10^{-3}N$ wässrigen NaNO_3 -Lösung, der zur Neutralisation der PAS genau $5 \cdot 10^{-4}$ Mol. NaOH zugegeben wurden, in ein erstes Quellungs-gleichgewicht gebracht. Aus der Zunahme der Länge und

Tabelle I. *Kontraktion einer PAS/PVA-Lamelle mit Silberionen.* Experimentelle Daten an einer zu 40% mit NaOH neutralisierten Lamelle aus Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol in einer $10^{-3}N$ wässrigen NaNO_3 -Lösung bei der Zugabe von AgNO_3 .

1	2	3	4	5	6	7
Länge	Quellungs- grad, $Q =$ Volumen/ Trocken- volumen	Totale Sil- bermolvahl $N_{\text{Ag, tot}}$	Ag^+ -Konzen- tration im Einbettungs- milieu, $[\text{Ag}^+]_e$	Anzahl der Ag-Mole im Gel $N_{\text{Ag, Gel}}$	NO_3^- -Kon- zentration im Einbet- tungsmilieu $c_{\text{NO}_3}^0$	pH-Wert im Einbettungs- milieu pH _e $\pm 0,05$
cm $\pm 0,01$		Mol	Mol Liter ⁻¹	Mol	Mol Liter ⁻¹	
6,80	11	0	0	0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	5,50
6,10	7,95	$2 \cdot 10^{-4}$	$4,16 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	5,25
5,06	4,54	$4 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	5,00
4,48	3,15	$6 \cdot 10^{-4}$	$17,5 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	4,60
4,05	2,33	$16 \cdot 10^{-4}$	$91,8 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$14,3 \cdot 10^{-3}$	4,00

der Breite beim Quellungsvorgang wurde der Quellungsgrad der als isotrop angenommenen Folie bestimmt (Tab. I, Kolonne 2, 1. Zeile). Anschliessend wurde die Folie in die Einspannvorrichtung (2.2.4.) zur Messung der Kraft-Dehnungsbeziehung gebracht und in 120 ml einer $10^{-3}N$ wässrigen NaNO_3 -Lösung gequollen. Nun wurde die Länge der Folie bestimmt und der pH-Wert des Einbettungsmilieus gemessen (Tabelle I, Kolonne 7). Anschliessend wurde ein Dehnungsexperiment zur Bestimmung der Rückstellkraft pro cm Verlängerung $K_x/\Delta x$ (Tabelle III, Kolonne 2) durchgeführt. Der gleichen Folie wurden dann $2 \cdot 10^{-4}$ Mol. Silberionen (2 ml einer $10^{-1}N$ AgNO_3 -Lösung) zugeführt. Nachdem sich der Gleichgewichtszustand eingestellt hatte, d. h. nach etwa 10 Std., wurde neben dem pH-Wert des Einbettungsmilieus, der Länge und der Rückstellkraft pro cm noch die Konzentration der Silberionen im Einbettungsmilieu $[\text{Ag}^+]_e$ (Tab. I, Kolonne 4) bestimmt und daraus die Grammäquivalente Silber $N_{\text{Ag, Gel}}$ (Tab. I, Kolonne 5), welche die Folie aufgenommen hatte, berechnet. Dieses Verfahren wurde fortgesetzt mit den in Tab. I, Kolonne 3 angegebenen Werten der Anzahl Grammäquivalente Silber $N_{\text{Ag, tot}}$. Der Quellungsgrad wurde jeweils aus der Länge der Folie, unter der Annahme, dass die Lamellen isotrop quellen, berechnet. Die Volumenzunahmen, die an der Einbettungslösung zur Silberbestimmung notwendig waren, wurden durch Zugabe der gleichen Volumina $10^{-3}N$ NaNO_3 -Lösung ausgeglichen, so dass immer 120 ml Einbettungsflüssigkeit vorhanden waren.

3. *Theorie der teichochemischen Vernetzungsgleichgewichte.* - Wie in der Einleitung erwähnt wurde und wie aus Spalte 1 der Tab. I ersichtlich ist, kontrahieren sich Polyacrylsäuregele unter bestimmten Bedingungen bei Zusatz von Silberionen. Die mechanisch-elastischen Eigenschaften der silberhaltigen Gele unterscheiden sich von denen der silberfreien. Aus der an gedehnten Gelfolien gemessenen Rückstellkraft soll mit Hilfe der dynamischen Theorie der Kautschukelastizität [27] [28] die Konzentration der Vernetzungspunkte berechnet werden. Wir wählen zur Beschreibung des Zustandes unseres zweiphasigen Systems (Gel + Einbettungsflüssigkeit) die freie

Enthalpie («GIBBS-Energie») $G(T, P, N_{\alpha})$. Die GIBBS-Energie können wir in guter Näherung in drei Summanden aufspalten

$$G = G_e + G_g + G_{Dg} \quad (3.1)$$

Der erste Summand G_e hängt ausser von Druck und Temperatur nur von den Molenzahlen $N_{\alpha e}$ der chemischen Komponenten des Einbettungsmilieus ab, der zweite G_g von Druck, Temperatur und den Molenzahlen $N_{\alpha g}$ der chemischen Komponenten im Gel. Der dritte Summand bedarf einer näheren Erläuterung. Die innere Energie einer gasförmigen und flüssigen Phase bleibt konstant, wenn man bei konstanten Bedingungen die Gestalt der Phase ändert, z. B. eine bestimmte Menge Wasser bei konstanter Temperatur und konstantem Druck aus einem quaderförmigen Gefäss in ein anderes quaderförmiges Gefäss von kleinerem Querschnitt und grösserer Höhe bringt. Besitzt man einen quaderförmigen Festkörper (z. B. Gelstück), mit dem man genau dieselbe Gestaltsänderung (bei konstantem Volumen) durch Dehnen erreicht, so ändert sich dabei offensichtlich die innere Energie des Festkörpers. Man kann diesen Deformationsbeitrag F_{Dg} zur HELMHOLTZ-Energie eines Gels, dessen Gerüstsubstanz aus statistischen Knäueln aufgebaut ist, angeben:

$$F_{Dg} = \frac{RT}{2} \sum_i B_i \left[\left(\frac{x}{x_i} \right)^2 + \left(\frac{y}{y_i} \right)^2 + \left(\frac{z}{z_i} \right)^2 \right]. \quad (3.2)$$

In (3.2) bedeuten B_i die Grammäquivalente elastisch unabhängiger Einheiten [29], welche gebildet wurden, als das Gel eine definierte Gestalt einnahm, die durch ein quaderförmiges Volumenelement der Länge x_i , der Breite y_i und der Dicke z_i beschrieben werde [30]. Im deformierten Zustand nimmt die gleiche Gelmasse ein Volumenelement der Länge x , der Breite y und der Dicke z ein. Die Deformationsenergie F_{Dg} ist direkt proportional der Wärmeenergie RT , besitzt also entropischen Charakter [31] [32]. Wir setzen für kondensierte Phasen und Atmosphärendruck F_{Dg} näherungsweise gleich G_{Dg} und erhalten

$$G = G_e + G_g + \frac{RT}{2} \sum_i B_i \left[\left(\frac{x}{x_i} \right)^2 + \left(\frac{y}{y_i} \right)^2 + \left(\frac{z}{z_i} \right)^2 \right]. \quad (3.3)$$

Vor kurzem hat STAVERMAN [29] auf Grund einer Abzählung der möglichen Relaxationsmechanismen eines vernetzten Geles dargelegt, dass die Anzahl der elastisch unabhängigen Einheiten B_i gleich ist der Differenz aus der Anzahl der Grammäquivalente der vorhandenen Netzbogen minus der Anzahl der Grammäquivalente der vorhandenen Netzpunkte. Im Folgenden vernachlässigen wir die Anzahl der freien Kettenenden und nehmen an, dass pro Vernetzungspunkt zwei neue Netzbogen gebildet werden, d. h. die Vernetzungsstellen sollen vierzählig sein. Nach der STAVERMAN'schen Betrachtungsweise ist unter diesen Voraussetzungen die Anzahl der elastisch unabhängigen Einheiten gleich der Anzahl der Vernetzungsstellen.

Für isotherm-isobare virtuelle Veränderungen der Zustandsvariablen eines insgesamt abgeschlossenen Systems (Gel und Einbettungsmilieu) muss die Änderung der GIBBS-Energie und die am System geleistete Arbeit gleich sein. Wir müssen beachten, dass nicht alle Zustandsvariablen, wie Länge x , Breite y , Dicke z der Gelfolie, die Molenzahlen $N_{\alpha g}$ der im Gel enthaltenen Komponenten sowie Druck und Temperatur voneinander unabhängig sind. Das Gelvolumen $V = x y z$ ist mit den Molenzahlen

zahlen $N_{\alpha g}$ und den Partialvolumina $\phi_{\alpha g}$ der Komponenten durch folgende Beziehung verknüpft:

$$V = x y z = \sum_{\alpha} N_{\alpha g} \phi_{\alpha g}. \quad (3.4)$$

Wenn Ionen mit den Ladungen $z_{\alpha} \cdot e$ (e = Elementarladung) im Gel vorhanden sind, so gilt infolge der elektrischen Neutralität im Gel:

$$\sum_{\alpha} N_{\alpha g} \cdot z_{\alpha} = 0. \quad (3.5)$$

Für die zur Diskussion stehenden virtuellen Veränderungen ist das gesamte System chemisch abgeschlossen. Es sind deshalb die Molenzahlen $N_{\alpha g}$ im Einbettungsmilieu plus die Molenzahlen $N_{\alpha l}$ im Gel für jede Komponente konstant:

$$N_{\alpha l} + N_{\alpha g} = N_{\alpha \text{tot}} = \text{const.} \quad (3.6)$$

Da die virtuelle Änderung der GIBBS-Energie minus der nach aussen geleisteten Arbeit für Gleichgewichtszustände verschwindet, muss unter Berücksichtigung der Bedingungen (3.4) und (3.5) mit den LAGRANGE'schen Faktoren π und ψ die folgende Variation verschwinden:

$$\delta \left[G - \pi \left(V - \sum_{\alpha} N_{\alpha g} \phi_{\alpha g} \right) - \psi \sum_{\alpha} N_{\alpha g} z_{\alpha} \right] - (K_x \delta x + K_y \delta y + K_z \delta z) = 0. \quad (3.7)$$

Für die Variation (3.7) sind die Grössen $N_{\alpha g}$, x , y und z unabhängige Variable. Aus (3.7) erhält man durch Ableitung nach $N_{\alpha g}$ mit den chemischen Potentialen $\mu_{\alpha g}$ und $\mu_{\alpha l}$ und Beziehung (3.6) für jede Komponente, die in beiden Phasen vorhanden ist, die DONNAN-Beziehung [33]

$$\mu_{\alpha g} + \pi \phi_{\alpha g} - \psi z_{\alpha} = \mu_{\alpha l}. \quad (3.8)$$

Aus der Variationsbedingung (3.7) erhält man mit der Relation (3.3) die mechanischen Gleichgewichtsbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\delta G}{\delta x} - \pi \frac{\delta V}{\delta x} &= RT \sum_i B_i \frac{x}{x_i^2} - \pi y z - K_x \\ RT \sum_i B_i \frac{y}{y_i^2} &- \pi z x - K_y \\ RT \sum_i B_i \frac{z}{z_i^2} &- \pi x y - K_z \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

Wird eine Folie in der x -Richtung gedehnt, so muss man eine Kraft K_x in der x -Richtung aufwenden, die Kräfte in der y -Richtung und in der z -Richtung sind hingegen null. Aus der zweiten Gleichung des Systems (3.9) kann man daher für ein ebenes Dehnungsexperiment den LAGRANGE'schen Multiplikator π , den «Dinnendruck» berechnen und in der ersten Gleichung des Systems (3.9) einsetzen. Man erhält für die Kraft, die in der Richtung der Dehnung aufzuwenden ist:

$$K_x = -\frac{RT}{x} \sum_i B_i \left[\left(\frac{x}{x_i} \right)^2 - \left(\frac{y}{y_i} \right)^2 \right]. \quad (3.10)$$

Im unbelasteten Zustand $K_x = 0$ hat die Lamelle die Länge x_u und die Breite y_u . Bei Belastung mit einer kleinen Kraft K_x hat sie die Länge $x = x_u (1 + \epsilon)$ und die Breite $y = y_u (1 - \nu \epsilon)$. Es bedeuten ϵ die relative Verlängerung $\Delta x/x_u \ll 1$, ν die Poisson'sche Zahl (beschreibt die Querkontraktion bei Belastung). ν hat je nach den

Bedingungen, unter denen die Gele gedehnt werden, Werte zwischen 0,5 und -1 . Mit diesen Angaben erhält man aus (3.10) die Beziehung

$$K_x = 2RT(1 + \nu) \Delta x \sum_i B_i \frac{1}{x_i^2}. \quad (3.11)$$

Wenn die Zahlenwerte der Längen x_i alle bekannt sind, ist es möglich, aus Gleichung (3.11) mit Hilfe von elastischen Messungen die Anzahl der Vernetzungspunkte B_i zu berechnen. Durch Vernetzung im trockenen Zustand werden in einem Gel B_0 Vernetzungspunkte bei der Länge x_0 gebildet. Im gequollenen Zustand entstehen durch Ionenbrücken, wobei die Ionen reversibel mit dem Gelgerüst reagieren sollen, zusätzlich B_v Vernetzungspunkte bei der Länge x_v im unbelasteten Zustand. In diesem speziellen Fall erhält man aus (3.11):

$$K_x = 2(1 + \nu) RT \left[\frac{B_0}{x_0^2} + \frac{B_v}{x_v^2} \right] \cdot \Delta x. \quad (3.12)$$

Vor einiger Zeit sind Lamellen aus Polyvinylalkohol, die in einem Acetatpuffer (pH = 5,9) gequollen waren, mit Kupfer(II)-Ionen zur Kontraktion gebracht worden [24]. Die elastischen Messungen an diesen Systemen sind in Tab. II zusammengestellt. In der ersten Kolonne finden sich die Längen der unbelasteten PVA-Cu-Folien. In der zweiten Kolonne ist die Rückstellkraft pro Längeneinheit der Verlängerung angegeben. Die Poisson'sche Zahl dieser Systeme wurde nicht bestimmt, wir können aber abschätzen, dass die geladenen Kupfer-Polyvinylalkohol-Gele sich etwa wie die PAS/PVA-Silber-Gele verhalten werden und daher eine Poisson'sche Zahl $\nu \approx 0,1$ besitzen werden. Wir können nun mit $RT = 2,43 \cdot 10^{10} \cdot \text{erg Mol}^{-1}$ ($t = 20^\circ$) die durch die Kupferionen bedingten Anzahlen der elastisch unabhängigen Einheiten

Tabelle II. Kontraktion von PVA-Lamellen durch Kupferionen. Bestimmung der Anzahl der elastisch unabhängigen Einheiten B_v , die in Polyvinylalkohollamellen durch Cu^{2+} -Ionen zusätzlich erzeugt werden.

1	2	3	4
Länge	Rückstellkraft pro cm Verlängerung	Anzahl der elastisch unabhängigen Einheiten	Anzahl der Kupfermole im Gel
x_0 cm	$K_x/\Delta x$ dyn cm ⁻¹	B_0 Mol	$N_{\text{Cu, Gel}}$ Mol
6,46	2944	0	0
5,30	5260	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-6}$
4,56	6280	$1,30 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$
4,32	7050	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$1,61 \cdot 10^{-6}$
4,26	8040	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$1,70 \cdot 10^{-6}$

B_v ausrechnen (Kolonne 3, Tab. II). Die analytisch bestimmte Anzahl der Kupferionen in den verschiedenen Gelen ist in Kolonne 4 der Tab. II angegeben. Der Vergleich von Kolonne 4 mit Kolonne 3 zeigt, dass, abgesehen von recht grossen Schwankungen, die nach der heutigen Theorie der Kautschukelastizität berechneten Anzahlen der elastisch unabhängigen Einheiten tatsächlich gut mit der Anzahl der Vernetzungspunkte übereinstimmt. Es ist damit an einem ersten Beispiel gezeigt, dass die STAVERMAN'schen Überlegungen [29] den experimentellen Tatsachen entsprechen.

Mit den mechanischen Messungen an Silberpolyacrylatgelen (Tab. III, Kolonne 2) und mit Hilfe der Beziehung (3.12) wurden die in Tab. III, Kolonne 3 angegebenen Anzahlen der Vernetzungspunkte in den untersuchten polyacrylsauren Gelen berechnet. Der Vergleich mit Kolonne 4 der Tab. III, wo die analytisch bestimmten Anzahlen der Grammäquivalente Silber in den Gelen angegeben sind, zeigt, dass in diesem Fall nicht alles vom Gel aufgenommene Silber zu einer zusätzlichen Vernetzung beiträgt. Speziell bei kleinen Silbergehalten (2. Zeile der Tab. III) haben nur etwa 3% der vom Gel aufgenommenen Ag^+ -Ionen als Vernetzungsreagentien reagiert, trotzdem hat die Länge der Lamellen um mehr als 10% abgenommen. Bei hohen Silbergehalten im Gel (5. Zeile der Tab. III) sind etwa 47% des vom Gel absorbierten Silbers als Silberbrücken vorhanden.

Tabelle III. Silberbrücken in P.A.S./P.V.A.-Lamellen. Bestimmung der Anzahl von Vernetzungstellen, die in Gelen aus Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol durch Silberionen zusätzlich gebildet werden.

1	2	3	4
Länge	Rückstellkraft pro cm Verlängerung $\pm 2\%$	Anzahl Ver- netzungspunkte	Anzahl der Silbermole im Gel
x_0 cm	$K_s/\Delta x$ dyn cm ⁻¹	B_v Mol	$N_{\text{Ag, Gel}}$ Mol
6,80	$12,1 \cdot 10^4$	0	0
6,10	$12,5 \cdot 10^4$	$0,027 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
5,06	$27,4 \cdot 10^4$	$0,72 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
4,48	$46,3 \cdot 10^4$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
4,05	$90,0 \cdot 10^4$	$2,35 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$

4. Diskussion. - Die wohlbekannten DONNAN-Beziehungen [33] [34] [35], die im letzten Abschnitt mit Hilfe der Methode der LAGRANGE'schen Multiplikatoren π und ψ hergeleitet wurden, sind für die chemischen und mechanischen Gleichgewichtseigenschaften von gequollenen Gelen wesentlich. Die üblichen Herleitungen [35] der DONNAN-Beziehungen werden durch die vorstehenden Betrachtungen etwas verallgemeinert. Es sind nämlich in den Beziehungen (3.8) die chemischen Potentiale μ_α Funktionen von Druck, Temperatur und den Molenzahlen, d. h., es sind in der Beziehung (3.8) keine thermodynamischen Modellvorstellungen über die Abhängigkeit des chemischen Potentials von Druck, den Konzentrationen und den äusseren elektrischen Potentialen notwendig. Es ist allerdings nur möglich, die Beziehung (3.8) einfach zu diskutieren, wenn die mittleren Aktivitäten der Ionen im Gel und im Einbettungsmilieu und die Verteilungskoeffizienten der Salze und Neutralstoffe zwischen den Phasen als Funktion von Temperatur, Konzentrationen und Spannungen als bekannt angenommen werden können. Es ist weiter nur bei einer Kenntnis der Aktivitäten möglich, den Binnendruck π und das DONNAN-Potential pro Äquivalentladung ψ aus experimentellen Daten zu berechnen. Die DONNAN-Erscheinungen sind oft mit Hilfe von statistisch-mechanischen Modellen beschrieben worden. Weil aber diese Modelle von Fall zu Fall verschieden sind, müssen auch die angegebenen Quellungsdruicke in Ionenaustauschern [36] [37] verschieden sein von den mit Hilfe des Modelles

der dynamischen Kautschukelastizität nach den Gleichungen (3.9) berechneten Binnendruck π .

Nach Beziehung (3.11) ist die Rückstellkraft K_x makromolekularer Netzwerke proportional zum Ausdruck eins plus der Poisson'schen Zahl ($1 + \nu$) des betrachteten Systems. Dieser Faktor ist bis heute immer mit $3/2$ angegeben worden [38], obwohl seit langem bekannt ist, dass gequollene Gele bei der Dehnung Lösungsmittel aufzunehmen vermögen [39] [40] und dass demnach die Poisson'sche Zahl kleiner als $1/2$ sein muss. Da die Rückstellkraft proportional zum Elastizitätsmodul E ist, kann man aus Gleichung (3.11) ablesen, dass bei verschiedenen äusseren Bedingungen (z. B. bei verschiedenen Voluminhalten des Einbettungsmilieus), die zu verschiedenen Poisson'schen Zahlen für das Gel führen, der Torsionsmodul $G = E/1 + \nu$ eine Invariante wird (solange sehr kleine relative Verlängerungen am Gel vorgenommen werden). Eine solche Invarianz des Torsionsmoduls gegenüber der Wahl von bestimmten äusseren Bedingungen ist vor einiger Zeit [26] auf Grund einer thermodynamischen Betrachtung allgemein postuliert worden.

Die Resultate der elastischen Messungen an den Polyvinylalkohollamellen, die mit Kupferionen zusätzlich vernetzt werden, sind von W. KUHN *et al.* [24] in Hinsicht auf die elastische Wirksamkeit der Vernetzungspunkte untersucht worden, und es wurde vermutet, dass die damals berechnete geringe elastische Wirksamkeit der Kupferionen vornehmlich auf die Bildung von kleinen Ringen [41] zurückzuführen sei. Die in dieser Arbeit durchgeführte Analyse der gleichen Messungen [24] nach den Vorstellungen von JAMES und GUTH [31] sowie von STAVERMAN [29] ergibt, wie wir gesehen haben, eine Übereinstimmung der berechneten mit der analytisch bestimmten Anzahl der Kupfervernetzungen (Tab. II). Diese beiden Aussagen stehen nicht im Widerspruch zueinander. Wenn nämlich ein Netzbogen mit einem vierzähligen Vernetzungspunkt reagiert und als Produkt ein Ring im ursprünglichen Netzbogen gebildet wird, so liegen nach der Vernetzung drei Netzbogen vor; d. h., es haben sich auch in diesem Fall pro Netzbogen zwei neue Netzbogen gebildet, und daher ist pro Vernetzungspunkt eine elastisch unabhängige Einheit entstanden.

Die grossen Schwankungen, die nach Tab. II zwischen den berechneten und den analytisch bestimmten Kupfernetzstellen gefunden werden, führen wir auf die extrem langen Einstellungen der mechanischen und chemischen Gleichgewichte, die wir auch an den Netzwerken mit Silberbrücken beobachtet haben, zurück. Es ist auch möglich, dass diese Schwankungen auf die Bildung von Kristallisationskeimen von Kupfer-Polyvinylalkoholaten um die bestehenden Vernetzungspunkte zurückzuführen sind. Ein solcher Kristallisationskeim würde als einzelner, aber mehrzähliger Vernetzungspunkt zu zählen sein und wäre in der Abzählung nach Abschnitt 3 nicht mit dem richtigen Gewicht berücksichtigt worden.

Nach Tab. I beobachten wir eine Kontraktion der Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol enthaltenden Lamellen von 6,8 auf 6,1 cm, wenn der Lamelle $1,5 \cdot 10^{-4}$ Gramm-äquivalente Silber zugeführt werden. Nach Tab. III werden in diesem Falle allerdings nur etwa 3% der Silberionen zusätzliche Vernetzungspunkte bilden. Aus der Zunahme der Rückstellkraft von $12,1 \cdot 10^4$ dyn cm^{-1} auf $12,5 \cdot 10^4$ dyn cm^{-1} würde man mit Hilfe von Gleichung (3.12) und der Theorie der Quellung von Netzwerken [42] eine Verkürzung von weniger als 1% erwarten. Im Falle der Silberionen wird man vermuten, dass im Gel Mono- oder Diacrylatkomplexe gebildet werden, da bekannt ist,

dass die Silberionen relativ stabile Ionenbindungen mit organischen Anionen eingehen. Beispielsweise besitzt die Dissoziationskonstante von Silberacetat den pK-Wert $pK = 0,73$ [43]. Wenn die Anzahl der Acrylat-Ionen durch Bildung von etwas Silbermonoacrylat verkleinert wird, nimmt die Anzahl der Festionen im Gel ab. Infolge der elektrischen Neutralität muss dann auch die Anzahl der DONNAN-osmotisch aktiven Gegenionen abnehmen. Demzufolge vermindert sich der DONNAN-osmotische Druck im Gel, und die Rückstellkraft der Gerüstsubstanz vermag Lösungsmittel aus dem Gel zu pressen, und die Lamelle verkürzt sich dabei.

Bei höheren Gesamtgehalten an Silber entstehen im Gel Vernetzungskomplexe des Silbers mit der Gerüstsubstanz der Lamelle. Blindversuche zeigen, dass reine Polyvinylalkohol-Lamellen nicht mit Silberionen reagieren. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass in den PAS/PVA-Lamellen die Silberionen zwei Acrylsäure-Netzbogen verbinden. Die Struktur des Vernetzungskomplexes ist uns bis heute unbekannt; möglicherweise entsteht ein Disilberdiacrylatkomplex. Die Tatsache, dass die Auswertung der Messergebnisse, z. B. der pH-Wert des Einbettungsmilieus, nur über die DONNAN-Beziehungen (3.8) möglich ist, erschwert die Auswertung der Messergebnisse beträchtlich. Eine interessante Eigenschaft der Silberionen in den Lamellen aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure scheint trotz den Unsicherheiten der Berechnung qualitativ gesichert: Mit zunehmender Konzentration der Silberionen im Einbettungsmilieu nimmt die Konzentration der freien Silberionen im Gel nur bis zu einem maximalen Konzentrationswert zu; bei hohen Konzentrationen der Silberionen im Einbettungsmilieu gibt es Bedingungen, unter denen die Silberionenkonzentration im Gel abnimmt, wenn die Konzentration der Silberionen im Einbettungsmilieu zunimmt. Es scheint uns daher möglich zu sein, dass ein solches Verhalten derjenigen Polyelektrolytgele, deren Gerüst durch Ionenbrücken zusätzlich vernetzt ist, als einfaches Modell für die regulierenden Eigenschaften von biogenen Proteinen verwendet werden kann. Somit könnte die Polyacrylsäure, die als Modell des Eiweisses von STAUDINGER [44] synthetisiert wurde, ein weiteres Mal die Rolle als Vermittler zwischen chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften übernehmen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds, der die Mittel für die vorliegende Untersuchung bereitstellte. Der eine von uns (W.G.P.) dankt dem BATTILLE-Memorial Institute, Columbus, Ohio, Carouge-Genève für die Verleihung eines grosszügigen Stipendiums.

ZUSAMMENFASSUNG

Makromolekulare Netzwerke aus teilweise neutralisierter Poly(acrylsäure) und Poly(vinylalkohol), die in einer verdünnten, wässrigen NaNO_3 -Lösung gequollen sind, verkürzen sich bei der Zugabe von Silbernitrat. Die vor kurzem verbesserte dynamische Theorie der Kautschukelastizität wurde vorerst an reinen vernetzten Poly(vinylalkohol)-Folien, die mit Cu^{2+} -Ionen zusätzlich vernetzt wurden, quantitativ bestätigt. Durch Anwendung derselben Theorie auf die Silberionenkontraktion von Folien aus Poly(acrylsäure) und Poly(vinylalkohol) erhält man Aussagen über den Kontraktionsmechanismus. Neben einem Vernetzungskomplex mit den Carboxylgruppen bilden die Ag^+ -Ionen auch nicht vernetzende Monoacrylatkomplexe mit der Gelsubstanz.

Universität Basel
Physikalisch-Chemisches Institut

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. KUHN, B. HARGITAY, A. KATCHALSKY & H. EISENBERG, *Nature (London)* **165**, 514 (1950).
[2] W. KUHN & B. HARGITAY, *Experientia* **7**, 1 (1951).
[3] W. KUHN, *Makromol. Chem.* **35**, 200 (1960).
[4] H. J. KUHN, *J. physical Chemistry*, in Vorbereitung.
[5] A. KATCHALSKY, *Progress in Biophysics* **4**, 1 (1954).
[6] S. A. RICE & M. NAGASAWA, *Polyelectrolyte Solutions*, Academic Press, London and New York, 1961.
[7] H. R. PROCTER & J. R. WILSON, *J. chem. Soc.* **109**, 307 (1916).
[8] W. KUHN & B. HARGITAY, *Z. Elektrochem.* **55**, 490 (1951).
[9] P. J. FLORY, *J. chem. Physics* **21**, 162 (1953).
[10] W. KUHN, G. EBNER, H. J. KUHN & D. H. WALTERS, *Helv.* **43**, 502 (1960); **44**, 325 (1961).
[11] W. KERN, *Z. physikal. Chem.* **187 (A)**, 249 (1938).
[12] P. DOTY & G. EHRLICH, *Ann. Rev. Physical Chemistry* **3**, 81 (1952).
[13] A. KATCHALSKY & I. MICHAELI, *J. Polymer Sci.* **15**, 691 (1955).
[14] V. A. KARGIN, *Vysokomol. soedin.* **3** (1961); englische Übersetzung *Polymer Sci. USSR* **3**, 34 (1961).
[15] A. IREGAMI, *J. Polymer Sci. (A)* **2**, 907 (1964).
[16] F. HARRIS & S. A. RICE, *J. physical Chemistry* **58**, 725, 733 (1954).
[17] M. MANDEL, *Symp. Macromolecular Chemistry*, Preprint P 365, Prag 1965.
[18] W. G. POHL, unveröffentlicht.
[19] A. KATCHALSKY & M. ZWICK, *J. Polymer Sci.* **16**, 221 (1955).
[20] H. P. GREGOR, L. B. LUTTINGER & E. M. LOEBL, *J. physical Chemistry* **56**, 34 (1955).
[21] H. P. GREGOR, L. B. LUTTINGER & E. M. LOEBL, *J. physical Chemistry* **59**, 366 (1958).
[22] J. V. McLAREN, J. D. WATTS & A. GILBERT, *Symp. Macromolecular Chemistry*, Preprint P 230, Prag 1965.
[23] A. M. KOTLIAR & H. MORAWETZ, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3692 (1958).
[24] W. KUHN, I. TOTZ & H. J. KUHN, *Makromol. Chem.* **60**, 77 (1963).
[25] W. KUHN & M. THÜRKAUF, *Kolloid-Z.* **184**, 114 (1962).
[26] W. KUHN, S. MÜLLER, H. J. KUHN & A. EISENBERG, *Makromol. Chem.* **62**, 40 (1963).
[27] E. WÖHLISCH, *Verh. physiol.-med. Ges. Würzb. N.F.* **51**, 53 (1926).
[28] K. H. MEYER, *Biochem. Z.* **208**, 23 (1929).
[29] A. J. STAVERMAN, *Mechanical Properties of Polymers*, Int. Symposium Macromolecular Chemistry, Prag 1965, Main lecture.
[30] H. M. JAMES & E. GUTH, *J. chem. Physics* **11**, 455, 472 (1943); **15**, 651, 699 (1947); **21**, 1039 (1953).
[31] E. GUTH & H. MARK, *Mh. Chem.* **65**, 93 (1935).
[32] W. KUHN, *Kolloid-Z.* **68**, 2 (1934).
[33] G. F. DONNAN, *Z. Elektrochem.* **17**, 572 (1911).
[34] Siehe z. B. J. A. KILCHENER, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Bd. 2, J. O'M. BOCKRIS, ed. Butterworths, London 1959.
[35] Siehe z. B. J. TH. G. OVERBEEK, *Progress in Biophysics* **6**, 57 (1956).
[36] H. P. GREGOR, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 642 (1951).
[37] G. E. BOYD & B. A. SOLDANO, *Z. Elektrochem.* **57**, 162 (1953).
[38] Siehe z. B. P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca 1952.
[39] P. J. FLORY & J. REHNER, *J. chem. Physics* **12**, 412 (1944).
[40] G. GEE, *Trans. Farad. Soc.* **42**, 585 (1946).
[41] W. KUHN & H. MAJER, *Makromol. Chem.* **18**, 239 (1956).
[42] P. J. FLORY & J. REHNER, *J. chem. Physics* **11**, 512, 521 (1953).
[43] J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH & L. G. SILLEN, *Stability Constants*, Chem. Soc. London 1958.
[44] H. STAUDINGER, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Berlin 1932, S. 540.