

# Reaktion und Reaktionsgleichgewicht beim Polyvinylalkohol-Cu<sup>++</sup>-Muskel

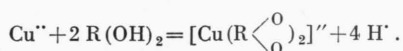
Von W. KUHN und I. TOTH

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel  
(Z. Naturforsch. **18 a**, 112—118 [1963]; eingegangen am 20. Oktober 1962)

Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Zugabe von Cu<sup>++</sup>-Salzen zu verdünnten wäßrigen Lösungen von Polyvinylalkohol bildet sich eine Komplexverbindung.

Die Bildung des Komplexes ist mit dem Auftreten eines Absorptionsmaximums bei  $\lambda = 2600 \text{ \AA}$  verbunden. Dies gestattet, die Gleichgewichtskonstante der Reaktion und insbesondere die pH-Abhängigkeit des Gleichgewichts durch Messung der Lichtabsorption mit Hilfe eines UV-Spektrometers festzustellen. Auf Grund der beobachteten pH-Abhängigkeit ergibt sich als Reaktionsgleichung die Beziehung



Dieser Reaktionsgleichung gemäß werden bei der Reaktion eines Cu<sup>++</sup> mit in Wasser gelöstem Polyvinylalkohol 2 Gruppen zu einer, ein gemeinsames Cu enthaltenden Gruppierung vereinigt, so daß zwei ursprünglich getrennte Gruppierungen  $-\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})-$  miteinander valenzmäßig verbunden werden. In verdünnter Lösung von Polyvinylalkohol wird damit eine Ringbildung oder Selbstvernetzung einzelner Makromoleküle, in konzentrierter Lösung eine Fremdvernetzung unter Gelbildung, in einer gequollenen Polyvinylalkoholfolie eine Kontraktion der Folie durch Bildung zusätzlicher Vernetzungspunkte herbeigeführt. Die Selbstvernetzung in hoch verdünnter und die Fremdvernetzung in konzentrierter Polyvinylalkohollösung kann durch Messung der Viskositätsänderung festgestellt und (im Falle der hoch verdünnten Lösung) quantitativ interpretiert werden.

Die in einer anderen Arbeit festgestellte Tatsache, daß beim mechanischen Dehnen einer teilweise kontrahierten, mit dem Einbettungsmedium in Berührung stehenden Polyvinylalkoholfolie eine Abgabe von Cu<sup>++</sup> ans Einbettungsmedium, also eine Verschiebung des Komplexbildungsgleichgewichts, stattfindet (teinochemische Beziehung), wird in einfacher Weise verständlich gemacht. Sie ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz und der experimentellen Tatsache einer Lösungsmittelaufnahme des Gels beim mechanischen Dehnen.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Umwandlung von chemischer in mechanische Energie durch kontraktile Systeme<sup>1-9</sup> sind kürzlich die reversiblen Kontraktionen und Dilatationen untersucht worden, welche man beobachten kann, wenn bei in Wasser gequollenen Polyvinylalkoholfolien durch Zugabe von Cu<sup>++</sup>-Salzen eine Polyvinylalkohol-Cu<sup>++</sup>-Komplexbildung herbeigeführt bzw. wenn durch Entzug von Cu<sup>++</sup> die Komplexbildung rückgängig gemacht wird<sup>8,9</sup>. Es konnte gezeigt werden, daß mit Hilfe dieses Systems in quantitativer Weise mechanische Energie erzeugt werden kann aus der freien Energie der Verdünnung einer Cu<sup>++</sup>-Ionen-Lösung

oder auch (indem das System als Redox-System verwendet wird) aus der freien Energie von Redox-Vorgängen wie etwa aus der Verbrennung von H<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O.

Für die Deutung der bei diesen Kontraktionen und Dilatationen sich abspielenden Vorgänge ist eine Kenntnis der bei der Einwirkung von Cu<sup>++</sup> auf Polyvinylalkohol eintretenden chemischen Reaktion von Interesse. Es soll darum über solche Untersuchungen berichtet werden. Insbesondere werden sich aus der mit der Komplexbildung verbundenen Änderung der optischen Absorption Rückschlüsse auf das Ausmaß der Komplexbildung in Abhängigkeit

<sup>1</sup> W. KUHN, Makromol. Chem. **35**, 2. Sonderband, 200 [1960], daselbst weitere Literatur.

<sup>2</sup> W. KUHN, A. RAMEL, D. H. WALTERS, G. EBNER u. H. J. KUHN, Fortschr. Hochpolymer. Forsch. **1**, 540 [1960], daselbst weitere Literatur.

<sup>3</sup> W. KUHN, Industrie Chimique Belge **1960**, 791; Triangel **5**, 37 [1961].

<sup>4</sup> W. KUHN, H. J. KUHN, D. H. WALTERS u. G. EBNER, Z. Elektrochem. **64**, 658 [1960].

<sup>5</sup> D. H. WALTERS, W. KUHN u. H. J. KUHN, Nature, Lond. **189**, 381 [1961].

<sup>6</sup> W. KUHN, G. EBNER, H. J. KUHN u. D. H. WALTERS, Helv. Chim. Acta **43**, 502 [1960]; **44**, 325 [1961].

<sup>7</sup> V. I. VOROBYEV, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **137**, 972 [1961]. — A. KATCHALSKY, S. LIPSON, I. MICHAELI u. M. ZWICK, in WASSERMANN, Size and Shape of Contractile Polymers, Pergamon Press, London 1960, S. 1.

<sup>8</sup> W. KUHN, Kolloid-Z. **182**, 40 [1962].

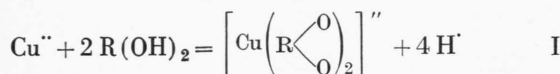
<sup>9</sup> W. KUHN, Gazz. Chim. Ital. **92**, 951 [1962].



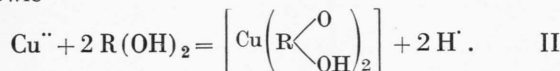
vom  $p_H$  ergeben und daraus weitere, die Reaktionsgleichung betreffende Folgerungen. Es sei hier erwähnt, daß die Tatsache einer chemischen Bindung von Cu<sup>II</sup>-Ionen durch Polyvinylalkohol in Lösung in Gegenwart von etwas Alkali bereits vor einigen Jahren qualitativ durch SAITO und OKUYAMA<sup>10</sup> beschrieben wurde, wobei eine Abhängigkeit der Bindung des Cu<sup>II</sup> von gleichzeitig vorhandenem Ammoniak festgestellt, eine  $p_H$ -Abhängigkeit aber nicht untersucht wurde.

### 1. Diskussion möglicher Reaktionsgleichungen

Für die Komplexbildungsreaktion zwischen Cu<sup>II</sup>-Ionen und Polyvinylalkohol kamen aus Gründen der Analogie mit bekannten Reaktionen besonders in Frage die Reaktionsgleichungen



sowie



Es könnten weitere Möglichkeiten hinzugefügt werden.

Als Mittel zur Herbeiführung einer Entscheidung wurde die  $p_H$ -Abhängigkeit der mit der Komplexbildungsreaktion verbundenen Farbänderung vom bekannten Blau der Cu<sup>II</sup>-Ionenlösung zu einem für die Komplexverbindung charakteristischen Gelbgrün benutzt (Übergang von Kurve 1 zu Kurve 6 von Abb. 1).

Bezeichnen wir mit  $C$  die in einer vorgegebenen Lösung vorhandene Cu-Totalkonzentration, mit  $[\text{Cu}^{II}]$  und  $[\text{Cu}(\text{RO}_2)_2]^{II}$  die Cu<sup>II</sup>-Ionen- und die Cu-Komplex-Konzentration im Falle von I, so ist offenbar

$$[\text{Cu}^{II}] + \left[ \text{Cu} \left( \text{R} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right)_2 \right]^{II} = C \quad (1)$$

und, wenn der relative Anteil des zum Komplex umgesetzten, in der Lösung enthaltenen Kupfers gleich  $\alpha$  gesetzt wird:

$$\left[ \text{Cu} \left( \text{R} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right)_2 \right]^{II} = \alpha \cdot C; \quad [\text{Cu}^{II}] = (1 - \alpha) \cdot C \quad (2)$$

Ist noch  $[\text{H}^+]$  die Wasserstoffionenaktivität (oder Konzentration), so gilt im Falle I für das Komplex-

bildungsgleichgewicht, wenn wir die Gleichgewichtskonstante der Reaktion mit  $K_c$  bezeichnen:

$$K_c = \frac{[\text{Cu}(\text{RO}_2)_2]^{II} \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{Cu}^{II}] \cdot [\text{R}(\text{OH})_2]^2} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{R}(\text{OH})_2]^2} \quad (3)$$

Nach (3) hängt der relative Anteil des im System vorhandenen, zum Komplex umgesetzten Kupfers in charakteristischer und empfindlicher Weise von der Wasserstoffionenaktivität der Lösung ab. In einer Lösung, in welcher die Konzentration  $C$  des insgesamt vorhandenen Kupfers und die Konzentration  $[\text{R}(\text{OH})_2]$  an freiem Polyvinylalkohol konstant gehalten wird (es wurde in unserem Falle  $[\text{R}(\text{OH})_2] \gg C$  gemacht), kann

$$K_c \cdot [\text{R}(\text{OH})_2]^2 = K_I \quad (4)$$

gesetzt werden. Die Beziehung (3) ergibt dann

$$K_I = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \cdot [\text{H}^+]^4 \quad (5)$$

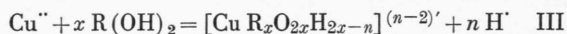
oder, logarithmiert:

$$\log \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \log K_I - 4 \log [\text{H}^+] \quad (6)$$

bzw.

$$\log \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \text{const} + 4 p_H \quad (6a)$$

Falls die stöchiometrische Gleichung der Komplexbildungsreaktion anstatt durch I durch eine Gleichung



gegeben wäre, so würden wir unter den entsprechenden Bedingungen an Stelle von (6a) erhalten

$$\log \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \text{const} + n p_H \quad (6b)$$

Es kann also aus der  $p_H$ -Abhängigkeit des Anteils  $\alpha$  des im Gleichgewicht zum Komplex umgesetzten Kupfers die Größe  $n$  in der allgemeinen Reaktionsgleichung III bestimmt werden.

### 2. Entscheidung auf Grund der $p_H$ -Abhängigkeit des Komplexbildungsgleichgewichts

Um zwischen den Möglichkeiten I und II (und weiteren Möglichkeiten gemäß III) zu entscheiden, wurde die Lichtabsorption einer wäßrigen Lösung, welche 0,098 Grundmole Polyvinylalkohol pro Liter und daneben 0,0072 Mole CuSO<sub>4</sub> pro Liter enthält, bei den  $p_H$ -Werten 5,05; 5,55; 5,63; 5,7; 5,9 und 6,0 mit Hilfe eines UV-Spektrometers im Wellenlängenbereich von 2000 bis 6000 Å bei einer Schichtdicke von 0,1 cm gemessen (Kurven 1 bis 6 der

<sup>10</sup> S. SAITO u. H. OKUYAMA, Kolloid-Z. **139**, 150 [1954].

Abb. 1). Es zeigt sich, daß beim Übergang von  $p_H = 5$  zu höheren  $p_H$ -Werten eine Absorptionsbande mit Maximum bei  $2600 \text{ \AA}$  (Wellenzahl  $38\,800$ ) auftritt. Die Intensität der bei dieser Wellenlänge auftretenden Adsorption erreicht bei  $p_H = 6$  einen oberen Grenzwert, welcher bei weiterer Erhöhung des  $p_H$  praktisch nicht mehr geändert wird. Letzteres bedeutet, daß der Bruchteil  $\alpha$  des als Komplexverbindung vorhandenen Kupfers bei  $p_H = 6$  praktisch genommen gleich 1, bei  $p_H = 5$  dagegen praktisch genommen gleich Null ist.

Aus Kurve 6 von Abb. 1 entnimmt man, daß  $I_0/I$  bei  $\lambda = 2600 \text{ \AA}$  für eine  $0,1 \text{ cm}$  lange Schicht einer Lösung, welche  $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol Cu}^{++}$ -Polyvinylalkohol-Komplex pro Liter enthält, um einen Faktor  $30,8$  größer ist als (bei derselben Wellenlänge) in der vom  $\text{Cu}^{++}$ -Komplex praktisch freien Lösung (Kurve 1).

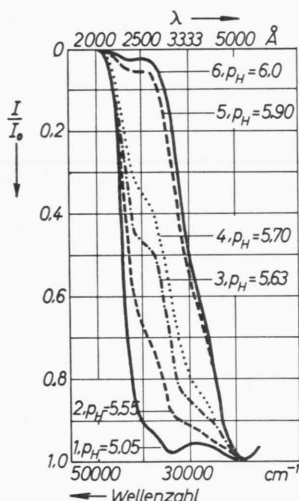


Abb. 1. Lichtabsorption  $I/I_0$  bei verschiedenen  $p_H$ -Werten einer wäßrigen Lösung mit  $0,098$  Grundmol Polyvinylalkohol und  $0,0072 \text{ Mol CuSO}_4$  pro Liter bei einer Schichtdicke von  $0,1 \text{ cm}$ .

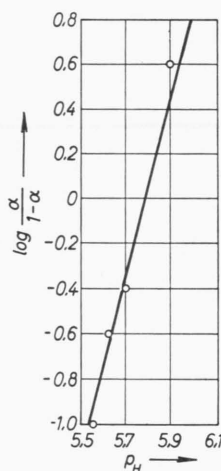


Abb. 2.  $p_H$ -Abhängigkeit des aus den Daten von Abb. 1 ermittelten Gleichgewichts der  $\text{Cu}^{++}$ -Polyvinylalkohol-Komplexbildungsreaktion.  $\alpha$  ist der Grad, zu welchem das in der Lösung enthaltene  $\text{Cu}^{++}$  zum Cu-Komplex umgesetzt wird.

Hieraus, aus den gemachten Konzentrationsangaben und der Definition

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon [\text{Cu}(\text{R} \langle \text{O} \rangle_2)]'' \cdot d} \quad (7)$$

$([\text{Cu}(\text{R} \langle \text{O} \rangle_2)]'' = \text{Konzentration des Cu}^{++}\text{-Komplexes in Mol pro Liter, } d = \text{Schichtlänge in cm})$

ergibt sich für den molekularen dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  der Polyvinylalkohol-Cu-Komplexverbindung bei  $\lambda = 2600 \text{ \AA}$  (Wellenlänge des Absorptionsmaximums)  $\epsilon c d = 1,49$  und

$$\epsilon = 2,07 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}. \quad (7a)$$

Hieraus und aus den weiteren, den Kurven 2 bis 5 von Abb. 1 für  $\lambda = 2600 \text{ \AA}$  zu entnehmenden Extinktionen ergeben sich die bei den einzelnen  $p_H$ -Werten vorhandenen Cu-Komplex-Konzentrationen; daraus ergeben sich durch Vergleich mit der Cu-Totalkonzentration und Gl. (2) der Reihe nach für  $p_H = 5,55; 5,63; 5,7$  und  $5,9$  die  $\alpha$ -Werte  $0,094; 0,20; 0,29$  und  $0,81$ .

Die hieraus berechneten Werte von  $\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$  sind in Abb. 2 gegen das  $p_H$  aufgetragen. Die Punkte liegen, in Übereinstimmung mit der in Gl. (6a) bzw. (6b) angestellten Betrachtung, auf einer Geraden. Der aus der Abbildung zu entnehmende Differentialquotient  $d \log \frac{\alpha}{1-\alpha} / d p_H = 3,97$  ist in ausgezeichnete Übereinstimmung mit (6a). Dies ist ein experimenteller Beweis dafür, daß als stöchiometrische Gleichung für die Komplexbildungsreaktion einzig Gleichung I in Frage kommt und nicht Gleichung II und (allgemeiner) nicht eine Gleichung III mit einem von 4 verschiedenen Koeffizienten  $n$ .

Aus der beispielsweise für  $p_H = 5,7$  mitgeteilten Angabe  $\alpha = 0,29$ ;  $\frac{\alpha}{1-\alpha} = 0,41$  ergibt sich für die in Gl. (5) definierte Konstante  $K_I$ :

$$K_I = 0,41 \cdot 10^{-4 \cdot 5,7} = 0,41 \cdot 10^{-22,8} = 6,5 \cdot 10^{-24} \text{ Mol}^4 \text{ l}^{-4}. \quad (8)$$

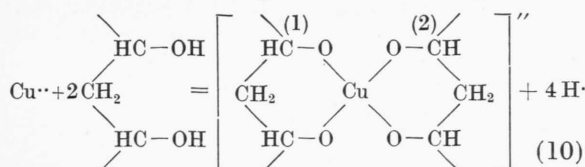
Aus diesen Zahlen sowie aus der weiteren Angabe  $[\text{R}(\text{OH})_2] = 0,049$  ( $[\text{R}(\text{OH})_2]$  ist gleich der Hälfte der pro Liter der Lösung enthaltenen Grundmole Polyvinylalkohol) wird die in (3) definierte Gleichgewichtskonstante  $K_c$  gleich

$$K_c = \frac{6,5 \cdot 10^{-24}}{[0,049]^2} = 2,72 \cdot 10^{-21} \text{ Mol}^2 \text{ l}^{-2}. \quad (9)$$

### 3. Die Komplexbildung als bezüglich Polyvinylalkohol bivalente Vernetzungsreaktion

Nachdem die Gültigkeit der Reaktionsgleichung I für die zwischen  $\text{Cu}^{++}$  und Polyvinylalkohol stattfindende Komplexbildungsreaktion sichergestellt ist, ist eine nähere Betrachtung der Raumstruktur der dabei entstehenden Verbindung naheliegend. Es ist zu

erwarten, daß die folgende Formulierung zutrifft:



d. h. es reagiert das Cu<sup>II</sup> mit 2 im Polyvinylalkohol

vorkommenden  $\text{HO}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OH}$ -Gruppen

unter Bildung von zwei, ein gemeinsames Cu-Atom enthaltenden 6 Ringen [Gl. (10)], deren Stabilität bekannt ist. Dabei können die beiden mit dem Cu<sup>II</sup> reagierenden  $\text{HO}-\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{CHR}'-\text{OH}$ -Gruppierungen *demselben* oder auch *verschiedenen*, in der Lösung vorhandenen Polyvinylalkohol-Makromolekülen angehören.

Wir werden sehen, daß diese Aussage durch die Veränderung, welche die Kupferkomplexbildung an den hydrodynamischen Eigenschaften von Polyvinylalkohol-Lösungen hervorbringt, bestätigt wird und daß die Übertragung auf den Fall von gequollenen Polyvinylalkoholfolien die Erklärung der Wirkungsweise des Polyvinylalkohol-Kupferkomplexbildungs-Muskels liefert.

#### a) Hochverdünnte Lösung

Wenn einer hoch verdünnten Lösung von Polyvinylalkohol (etwa in einem Puffer von  $p_{\text{H}}=5,9$ ) eine so geringe Menge eines Kupfersalzes zugesetzt wird, daß auf ein Makromolekül von Polyvinylalkohol beispielsweise ein einziges Cu<sup>II</sup>-Ion kommt, so erkennt man folgendes: Wenn das Cu<sup>II</sup>-Ion zunächst mit einer  $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe eines bestimmten Polyvinylalkohol-Makromoleküls reagiert hat, so wird es (bei kleiner Konzentration des Polyvinylalkohols) mit einer *demselben* Makromolekül angehörenden zweiten  $-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe reagieren. Es wird nämlich die Wahrscheinlichkeit, in der Nähe der ersten Gruppe eine einem *fremden* Makromolekül angehörende  $-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe zu finden, verschwindend klein sein gegenüber der Wahrscheinlichkeit, dort eine demselben Makromolekül angehörende zweite  $-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe zu finden. Das bedeutet, daß bei der Reaktion eines Cu<sup>II</sup> mit einem in äußerster Verdünnung befindlichen

Makromolekül eine *Ringbildung*, bei der Reaktion *mehrerer* Cu<sup>II</sup> eine mehrfache Reaktion des Makromoleküls mit sich selbst, eine *Selbstvernetzung* eintritt (Abb. 3a). Diese Ringbildung, bzw. die Selbstvernetzung eines hervorgehobenen Makromoleküls ist in ersichtlicher Weise mit einer Verringerung der äußeren Abmessungen des vom Makromolekül gebildeten Knäuels und daher mit einer Verringerung der Viskosität der Lösung verbunden<sup>11, 12</sup>.

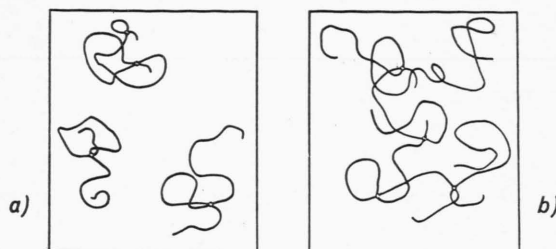


Abb. 3. Einwirkung eines bivalenten Vernetzungsreagens a) auf eine verdünnte, b) auf eine konzentrierte Makromoleküllösung. In der verdünnten Lösung (a) findet eine Ringbildung bzw. eine Selbstvernetzung, in konzentrierter Lösung (b) eine Fremdvernetzung, gegebenenfalls eine Gelbildung statt.

Man erkennt, daß bei der Einwirkung eines Cu<sup>II</sup> auf ein Polyvinylalkohol-Makromolekül Ringe ganz verschiedener Art nebeneinander entstehen werden. Wir können die Zahl der den Ring bildenden Grundmoleküle mit  $k$  bezeichnen und stellen fest, daß  $k$  grundsätzlich zwischen der Zahl 2 und der Zahl  $P$  der in der Makromolekülkette insgesamt enthaltenen Grundmoleküle (Polymerisationsgrad  $P$ ) liegen kann.

Bei genauerer Betrachtung erkennt man, daß ganz kleine Werte von  $k$ , wie etwa  $k=2$ , aus sterischen, in der Konformation des Polyvinylalkohols liegenden Gründen *nicht* vorkommen werden, indem die in Formel (10) mit (1) und (2) bezeichneten C-Atome durch mehr als nur eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe in der Kette voneinander getrennt sein müssen, wenn die in Gl. (10) angedeutete, hinsichtlich des Cu<sup>II</sup> komplexe Verbindung gebildet werden soll. Dies bedeutet, daß auf die Bildung von Ringen mit verschiedenen (insbesondere mit höheren)  $k$ -Werten die *Fadenmolekülstatistik* angewendet werden kann.

Eine solche Betrachtung ist durchgeführt worden<sup>11</sup>. Sie ergibt für den mittleren Wert von  $k$  die Beziehung

$$\bar{k}/s_m = \sqrt{N_m}, \quad (11)$$

<sup>11</sup> W. KUHN u. H. MAJER, Makromol. Chem. **18/19**, 239 [1955].

<sup>12</sup> W. KUHN u. G. BALMER, J. Polymer Sci. **57**, 311 [1962].



wobei  $N_m$  die Zahl der im Makromolekül enthaltenen statistischen Fadenelemente ist. Für Polyvinylalkohol vom Molekulargewicht 100 000 ergibt sich durch Einsetzen der für diese Substanz gültigen Zahlenwerte:  $\bar{k}/s_m = 26$  und für die mittlere Anzahl der Kohlenstoffatome in den Ringen, die bei Einwirkung eines  $\text{Cu}^{++}$  auf ein Makromolekül des Polyvinylalkohols entstehen, ungefähr  $2k = 180$  ( $s_m$  ist die Zahl von Grundmolekülen im statistischen Fadenelement; im Fall von Polyvinylalkohol etwa gleich 3,4)<sup>12, 13</sup>. Man beachte, daß diese mittlere Zahl der in dem gebildeten Ring enthaltenen C-Atome (180) zwar recht groß, aber im Vergleich zur Zahl der im betrachteten Makromolekül insgesamt enthaltenen Kettenatome (4600) klein ist.

Wenn die Gliederzahl des bei Einwirkung eines  $\text{Cu}^{++}$  gebildeten Ringes bekannt ist, so läßt sich, wiederum mit Hilfe der Statistik der Fadenmolekülform, die Abnahme des Knäuelvolumens des Makromoleküls und damit die Viskositätsabnahme der Lösung angeben. Es sei bemerkt, daß bereits die Reaktion eines  $\text{Cu}^{++}$  mit einem Makromolekül des Polyvinylalkohols vom Molekulargewicht 100 000 eine Viskositätsabnahme um 5,5% zur Folge hat. Wenn  $\nu$   $\text{Cu}^{++}$ -Teilchen mit einem Makromolekül reagieren und  $[\eta]_{\text{offen}}$  die Viskositätszahl (STAUDINGER-Index  $= (\eta - \eta_0)/\eta_0 c$ ) der linearen (offenen) makromolekularen Substanz ist und  $[\eta]_{\nu, \text{stat}}$  die entsprechende Zahl, nachdem jedes Makromolekül im Durchschnitt mit  $\nu$   $\text{Cu}^{++}$ -Teilchen reagiert hat, so gilt nach dem Ergebnis der quantitativen Betrachtung<sup>11, 12</sup>

$$\frac{[\eta]_{\text{offen}} - [\eta]_{\nu, \text{stat}}}{[\eta]_{\text{offen}}} \frac{1}{\nu} = \sqrt{\frac{2}{N_m}}. \quad (12)$$

Diese Formel ist erstmals bei der Reaktion von Terephthalaldehyd mit Polyvinylalkohol experimentell bestätigt worden<sup>12</sup>. Viskositätsmessungen an Polyvinylalkohol-Lösungen, bei welchen durch  $\text{Cu}^{++}$  (anstatt durch Terephthalaldehyd) eine Selbstvernetzung herbeigeführt wurde, haben dieselbe Formel bestätigt.

*Beispiel:* Die Viskositätszahl einer 0,1-proz. Lösung von Polyvinylalkohol [ $M = 100\,000$ ] in 0,1-n. Acetatpuffer,  $pH = 5,9$ , war gleich  $[\eta]_{\text{offen}} = 127$ . Nach Zusatz von  $0,05\text{ cm}^3$  einer  $10^{-2}$ -mol. Cu-Acetatlösung zu  $25\text{ cm}^3$

der Lösung (d. h. nach Zusatz von  $\nu = 2$  Molen  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen auf 1 Makromolekül) war  $[\eta]_{\nu, \text{stat}} = 114$ . Nun ist die Zahl der statistischen Fadenelemente in Polyvinylalkohol vom Molekulargewicht 100 000 etwa gleich  $N_m = 680$ . Einsetzen der mitgeteilten Zahlen ergibt für die linke Seite von Gl. (12)

$$\frac{[\eta]_{\text{offen}} - [\eta]_{\nu, \text{stat}}}{[\eta]_{\text{offen}} \cdot \nu} = 0,051 \quad (12a)$$

und für die rechte Seite:

$$\sqrt{2/N_m} = \sqrt{2/680} = 0,054. \quad (12b)$$

Aus der zahlenmäßigen Übereinstimmung von (12a) und (12b) entnimmt man, daß die Beziehung (12) für die durch  $\text{Cu}^{++}$  in hochverdünnter Lösung herbeigeführte Selbstvernetzung von Polyvinylalkohol in ähnlicher Weise erfolgt wie bei der chemischen Vernetzung von Polyvinylalkohol mit Terephthalaldehyd. Weiter ist gezeigt, daß auch bei der Reaktion des  $\text{Cu}^{++}$  mit Polyvinylalkohol in hoch verdünnter Lösung im wesentlichen eine „statistische“ Ringbildung bzw. eine statistische Selbstvernetzung erfolgt. Über weitere Angaben, insbesondere auch über die Reversibilität dieser Vernetzungsreaktion siehe l. c.<sup>12</sup>, insbesondere Diskussionsbemerkung Seite 318.

#### b) Konzentrierte Lösung

Wenn ein  $\text{Cu}^{++}$  auf ein Makromolekül von Polyvinylalkohol in einer konzentrierten Polyvinylalkohollösung zur Reaktion gebracht wird, so besteht eine große Wahrscheinlichkeit dafür, daß das  $\text{Cu}^{++}$ , das zunächst mit einer  $-\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})-$ -Gruppe eines ersten Makromoleküls reagiert hat, anschließend mit einer einem anderen Makromolekül angehörenden  $-\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})-$ -Gruppe gemäß Reaktionsgleichung (10) reagieren wird. In diesem Falle werden 2 ursprünglich voneinander unabhängige Makromoleküle miteinander verknüpft unter ungefährender Verdoppelung des Molekulargewichts. Bei Fortsetzung der Reaktion kann der gesamte in der Lösung enthaltene Polyvinylalkohol zu einem zusammenhängenden Netzwerk, zu einem Gel vereinigt werden<sup>14</sup>. Auch diese Erwartung wird durch Beobachtungen bei der Einwirkung von  $\text{Cu}^{++}$  auf konzentriertere Polyvinylalkohol-Lösungen bestätigt. Damit erkennt man, daß die Reaktionsgleichung (10) durch die bei Einwirkung von  $\text{Cu}^{++}$  eintretenden Veränderungen der verdünnten und der

<sup>13</sup> K. DIALER, K. VOGLER u. F. PATAT, *Helv. Chim. Acta* **35**, 869 [1952].

<sup>14</sup> H. DIEU, *Ind. Chim. Belge* **7**, 785 [1960]. — V. E. SHASHOUA u. K. E. VAN HOLDE, *J. Polymer Sci.* **28**, 395 [1958]. — H. M. ROUGEE u. C. WIPPLER, Paper presented at Symposium on Macromolecules, Wiesbaden, Section IV, Communic.

C 12 [1959]. — B. E. CONAY, L. A. GILBERT u. J. A. V. BUTLER, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3421. — P. ALEXANDER, M. FOX, K. A. STACEY u. L. F. SMITH, *Biochem. J.* **52**, 177 [1952]. — P. ALEXANDER u. M. FOX, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 605 [1954]. — M. MAGAT u. L. A. WALL, *Modern Plastics* **30**, 111 [1953].

konzentrierten Polyvinylalkohol-Lösungen bestätigt wird, wobei das gemeinsame Merkmal eine Zusammenballung der in der Lösung befindlichen Substanz ist; in hoch verdünnter Lösung ist es eine Zusammenballung zu einzelnen Gelklümpchen, in konzentrierter Lösung eine Zusammenballung zu einem zusammenhängenden Gelkörper, dessen Volumen bei fortgesetzter Vernetzung abnimmt.

### c) Gequollene Folie

Wenn wir Cu<sup>++</sup> anstatt mit einer verdünnten oder konzentrierten Polyvinylalkohol-Lösung mit einem aus Polyvinylalkoholfäden bestehenden räumlichen Netzwerk reagieren lassen, so wird nach dem bisher Gesagten und gemäß Gl. (10) eine Vermehrung der im Gel vorhandenen Vernetzungspunkte stattfinden und die durch das Cu<sup>++</sup> bewirkte zusätzliche Vernetzung wird eine Kontraktion des Gels unter teilweisem Austritt von Lösungsmittel zur Folge haben.

Wenn die Cu<sup>++</sup>-Kontraktion an einem aus gequollenem Polyvinylalkohol bestehenden Faden hervorgebracht wird, und wenn das untere Ende des nicht kontrahierten Fadens mit einem Gewicht verbunden wird, so wird bei der durch Cu<sup>++</sup>-Zusatz bewirkten Kontraktion ein Gewicht gehoben und damit mechanische Energie erzeugt. Durch periodische Wiederholung des Vorganges: chemische Dehnung des unbelasteten Fadens (herbeizuführen durch Entzug von Cu<sup>++</sup>) und Kontraktion des anschließend an die Dehnung mit einem Gewicht verbundenen Fadens läßt sich in beliebiger Menge mechanische Energie in muskel-ähnlicher Weise aus chemischer Energie erzeugen<sup>8,9</sup>. Da die Cu<sup>++</sup>-Kontraktion des Polyvinylalkoholfadens der hierbei entscheidende Vorgang ist, so ist die in diesem Beispiel erfolgende Erzeugung von mechanischer aus chemischer Energie offenbar mit der im Vorstehenden untersuchten Komplexbildungsreaktion in Zusammenhang gebracht.

### 3. Verschiebung des Komplexbildungsgleichgewichts bei der mechanischen Dehnung Cu<sup>++</sup>-haltiger Polyvinylalkohol-Folien

Die Möglichkeit einer Erzeugung von mechanischer aus chemischer Energie ist, wie allgemein dargelegt wurde<sup>1-6</sup>, damit verbunden, daß bei mechanischer Dehnung einer Lamelle die Substanzen, deren Zusatz zum System eine Kontraktion der Folie herbeiführt, aus der Lamelle freigesetzt (ans Ein-

bettungsmedium abgegeben) werden. Für den Kupfer-Polyvinylalkohol-Komplexbildungs-Muskel ist dieser Nachweis, d. h. eine Abgabe von Cu<sup>++</sup> beim mechanischen Dehnen der kontrahierten Lamelle, sogar in der quantitativen Form gegeben worden<sup>8,9</sup>. Es ist daher die Frage berechtigt, ob die bei der Dehnung erfolgende Abgabe von Cu<sup>++</sup> aus der Folie ans Einbettungsmedium aus dem, was über die Komplexbildungsreaktion und das sonstige Verhalten der Folie bekannt ist, verstanden werden kann. Es zeigt sich, daß eine einfache und zwingende Begründung gegeben werden kann.

Wir betrachten einen durch Cu<sup>++</sup> teilweise zur Kontraktion gebrachten Gelstreifen und wenden auf denselben (d. h. auf das Innere des Gelstreifens) die Beziehung (3) an. Wir haben hiernach

$$[\text{Cu}^{++}] = \frac{[\text{H}^+]^4 \cdot [\text{Cu}(\text{R} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix})_2]''}{K_c \cdot [\text{R}(\text{OH})_2]^2},$$

und wenn die betrachteten Änderungen in einer Pufferlösung bei konstantem [H<sup>+</sup>] vorgenommen werden:

$$[\text{Cu}^{++}] = \frac{[\text{Cu}(\text{R} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix})_2]''}{[\text{R}(\text{OH})_2]^2} \cdot K', \quad (13)$$

wobei [H<sup>+</sup>]<sup>4</sup>/K<sub>c</sub> gleich K' gesetzt ist.

Wir fragen jetzt nach dem Einfluß einer mechanischen Dehnung des in der Einbettungsflüssigkeit befindlichen Gelstreifens auf die im Gel vorzufindenden, auf der rechten Seite von Gl. (13) vorkommenden Konzentrationen. Zunächst ist als allgemeines Ergebnis vieler Versuche festzustellen, daß die mechanische Dehnung der in der Einbettungsflüssigkeit befindlichen Lamelle *stets* mit einer *Volumenzunahme* der Lamelle verbunden ist, indem die Poissonsche Zahl eines in der Einbettungsflüssigkeit gedehnten Gelstreifens stets kleiner als 0,5, in der Regel etwa gleich 0,3 ist. (In Wirklichkeit sind auch kleinere und sogar negative Werte der Poissonschen Zahl bei in der Einbettungsflüssigkeit gedehnten Gelen beobachtet worden<sup>6</sup>.)

Die unmittelbare Wirkung der beim mechanischen Dehnen erfolgenden Aufnahme von Lösungsmittel aus der Einbettungsflüssigkeit ist offenbar eine *Verdünnung* der im Gel enthaltenen Stoffe, d. h. eine Erniedrigung der Konzentration  $[\text{Cu}(\text{R} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix})_2]''$  und  $[\text{R}(\text{OH})_2]$ ; in erster Näherung je um denselben Faktor, beispielsweise um einen Faktor 2. Da

$[R(OH)_2]$  im Nenner von (13) im Quadrat,  $[Cu(R \begin{smallmatrix} \circ \\ \circ \end{smallmatrix})_2]^{++}$  im Zähler in der ersten Potenz vor- kommt, überwiegt auf der rechten Seite von (13) die Auswirkung der Herabsetzung des Betrages des Nenners, d. h. *es ist die mechanische Dehnung des Gelstreifens mit einer Erhöhung der Cu<sup>++</sup>-Ionenkonzentration zunächst im Gel und darum mit einer Abgabe von Cu<sup>++</sup> an die Einbettungsflüssigkeit verbunden.* Dies ist genau, was das teinochemische Prinzip verlangt. Somit ist die Abgabe von Kupferionen beim Dehnen des Gelstreifens eine einfache Folge der beim Dehnen des Gels erfolgenden Aufnahme von Lösungsmittel aus der Einbettungsflüssigkeit, bzw. *eine Folge der mit der Lösungsmittelaufnahme verbundenen Verschiebung des Komplexbildungsgleichgewichts.* Wie erwähnt, ist die Abgabe von Cu<sup>++</sup>-Ionen beim Dehnen ihrerseits Voraussetzung und Grundlage für die quantitative Umwandlung von

freier chemischer in mechanische Energie mit Hilfe des Cu<sup>++</sup>-Polyvinylalkohol-Komplexbildungs-Muskels.

Es kann darum zusammenfassend festgestellt werden, daß beim Cu<sup>++</sup>-Polyvinylalkohol-Komplexbildungs-Muskel sowohl die durch Zusatz von Cu<sup>++</sup> hervorgerufene Kontraktion als auch die beim mechanischen Dehnen des Gels eintretende Freisetzung von Cu<sup>++</sup>-Ionen modellmäßig verständlich gemacht ist. Die entsprechende Deutung gilt für ähnliche kontraktile Systeme, deren teinochemisches Verhalten auf Netzbildungsgleichgewichten beruht.

Bei allen diesen Systemen ist die so merkwürdige und für die Umwandlung von freier chemischer in mechanische Energie entscheidende Verschiebung des chemischen Netzbildungsgleichgewichts beim mechanischen Dehnen des Gelstreifens eine fast triviale Folge der beim Dehnen erfolgenden Lösungsmittelaufnahme durch das Gel<sup>15</sup>.

<sup>15</sup> Um einer allzuweit gehenden Verallgemeinerung vorzubeugen, sei bemerkt, daß es neben den künstlichen Systemen, bei welchen die chemisch bewirkte Kontraktion auf einer (reversiblen) Vernetzungsreaktion beruht, auch Systeme wie den Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-pH-Muskel gibt, bei welchem die chemisch bewirkte Kontraktion nicht auf einer Änderung des Vernetzungsgrades beruht, sondern (beim pH-Muskel) auf einer beim Zusatz von Säure erfolgenden Änderung der im Gel vorhandenen, einen DONNAN-osmotischen Druck bewirkenden Ionenkonzentration<sup>1-6</sup>. Doch ist

es charakteristisch, daß auch beim pH-Muskel die beim Dehnen erfolgende pH-Änderung des Einbettungsmediums auf die beim Dehnen eintretende Lösungsmittelaufnahme bzw. auf die damit verbundene Verschiebung des DONNAN-Gleichgewichts zurückzuführen ist; es ist sowohl beim pH-Muskel wie bei den bisher bekannten Komplexbildungs- oder Löslichkeitsmuskeln die beim Dehnen erfolgende *Lösungsmittelaufnahme* für die Verschiebung chemischer Gleichgewichte beim Dehnen ein entscheidendes, *gemeinsames* Merkmal.