

## Muskelähnliche Kontraktion und Dehnung von Netzwerken polyvalenter Fadenmolekülonen<sup>1</sup>

Von W. KUHN<sup>2</sup> und B. HARGITAY<sup>2</sup>

### 1. Einleitung

Ein Muskel leistet bekanntlich dadurch Arbeit, daß er sich verkürzt; das Volumen bleibt bei dem Vorgange annähernd konstant, so daß mit der Verkürzung oder Arbeitsleistung eine entsprechende Vergrößerung der Querdimensionen verbunden ist.

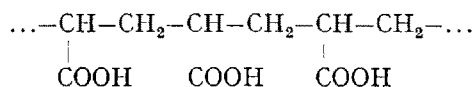
Wir glauben, daß wir berechtigt sind, die Muskelkontraktion mit einer Änderung der Gestalt von Molekülen, und zwar von hochpolymeren Fadenmolekülen, in Zusammenhang zu bringen, und daß diese Formänderungen möglicherweise durch Änderung der elektrischen Aufladung der Moleküle infolge elektrolytischer Dissoziation herbeigeführt werden. Eine Stütze dafür, daß wir eine solche Aussage als möglich ansehen dürfen, sind erstens die im Folgenden zu beschreibenden Versuche, durch welche eine Formänderung von Fadenmolekülen *in Lösung* durch Änderung der elektrischen Aufladung derselben erzielt wird, und zweitens insbesondere die Modellversuche *an künstlichen Fasern*, welche aus polyvalenten Fadenmolekülen bestehen und an welchen bei Änderung des elektrolytischen Ladungszustandes *reversible Kontraktionen und Dilatationen hervorgerufen werden können*. Eine wesentliche Feststellung wird darin bestehen, daß die von der künstlichen Faser pro Gramm Trockensubstanz entwickelte maximale Kraft der beim natürlichen Muskel beobachteten etwa gleich ist.

Die Aussage, wonach die Muskelkontraktion mit kinetischen Eigenschaften und mit der Zustandswahrscheinlichkeit hochpolymerer Moleküle in Zusammenhang zu bringen sei, geht, soweit uns bekannt ist, auf E. WÖHLISCH<sup>3</sup> zurück sowie auf hieran anschließende Arbeiten von K. H. MEYER<sup>4</sup>. Auf vorhandene Unterschiede betreffend die Vorstellungen, wie die kontraktive Kraft kinetisch erzeugt wird, soll hier nicht eingegangen werden<sup>5</sup>.

Um die Modellversuche verständlich zu machen und zu begründen, bringen wir zunächst einige Aussagen betreffend die Gestalt hochpolymerer Fadenmoleküle in Erinnerung, und zwar zunächst für den einfachsten Fall, daß die Moleküle keine elektrischen Ladungen tragen; wir zeigen anschließend, wie wir die Gestalt solcher Moleküle, sofern sie elektrolytisch ionisierbare Gruppen, wie z.B. Carboxylgruppen, tragen, in empfindlicher Weise dadurch beeinflussen können, daß wir durch passende Zusätze eine elektrolytische Dissoziation und damit eine elektrische Aufladung der Fäden herbeiführen. Wir zeigen dann weiter, daß wir diese Formänderungen auf makroskopische Systeme übertragen können, indem wir die Fadenmoleküle in passender Weise zu räumlichen Netzwerken vereinigen, und wir werden sehen, daß solche makroskopische künstliche Gebilde auf kleinste Zusätze mit Kontraktionen und Dilatationen reagieren, welche der Muskelkontraktion in vieler Beziehung ähnlich sind.

### 2. Gestalt nicht geladener Fadenmoleküle; Kautschukelastizität

Wir erinnern daran, daß die Gestalt eines Moleküls, wie etwa der Polyacrylsäure:



in Lösung meistens nicht die eines gestreckten Fadens oder eines Stabes ist, sondern daß ein solcher Faden im allgemeinen die Gestalt eines sehr lockeren Knäuels besitzen wird<sup>1</sup>. Die unregelmäßige, sogenannte *statistische Knäuelgestalt* rührt davon her, daß die Valenzrichtungen der C-C-Bindungen, welche wir im betrachteten Beispiel durchlaufen, wenn wir der Kette entlanggehen, nicht alle in derselben Richtung liegen, sondern daß aufeinanderfolgende C-C-Bindungen miteinander einen Winkel von etwa 109° bilden und daß um diese Bindungen ein gewisser Grad von Drehbarkeit existiert. Wenn wir die Fortschreitungsrichtung vom ersten zum zweiten C-Atom der Kette etwa in die z-Richtung eines Koordinatensystems legen (Abb. 1), so nimmt die Unbestimmtheit darüber, an welchen *Orten* das dritte,

<sup>1</sup> Vortrag, gehalten vor der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, am 25. Januar 1950.

<sup>2</sup> Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

<sup>3</sup> E. WÖHLISCH, Verh. phys.-med. Ges. Würzburg N.F. 51, 53 (1926).

<sup>4</sup> K. H. MEYER, G. V. SUSICH und E. VALKÓ, Kolloid-Z. 59, 208 (1932).

<sup>5</sup> Vgl. z. B. W. KUHN und F. GRÜN, Kolloid-Z. 101, 248 (1942), insbesondere S. 249 und 270, ferner die unter Note 3 und 4 zitierten Originalarbeiten, sowie z. B. E. WÖHLISCH, Helv. chim. acta 22, 1358 (1939); E. WÖHLISCH und W. GRÜNING, Pflügers Arch. ges. Physiol. 246, 469 (1942); und als Zusammenfassung: F. VERZÁR, Theorie der Muskelkontraktion (Basel, 1943).

<sup>1</sup> W. KUHN, Kolloid-Z. 68, 2 (1934); vgl. auch eine Zusammenfassung in Exper. 1, 6 (1945).

vierte usw. C-Atom zu finden ist und die Unbestimmtheit darüber, in welcher *Richtung* sich das nächstfolgende Kettenglied an die vorhandene Kette anschließen wird, rasch zu. Die Unbestimmtheit ist nach einer beschränkten Anzahl von Schritten, etwa nach Durchlaufung von  $s$  monomeren Resten, praktisch vollkommen. Die Größe  $s$  hängt vom Winkel, den aufeinanderfolgende, zur Kette gehörende Valenzen miteinander einschließen, außerdem vom Grade der freien Drehbarkeit, d.h. vom Vorhandensein von Vorzugsstellungen (z.B. energetische Bevorzugung von Cis- oder Transstellungen bei Kohlenstoffverbindungen), von der Raumbeanspruchung der Kettenglieder und unter Umständen auch etwas vom Lösungsmittel ab.

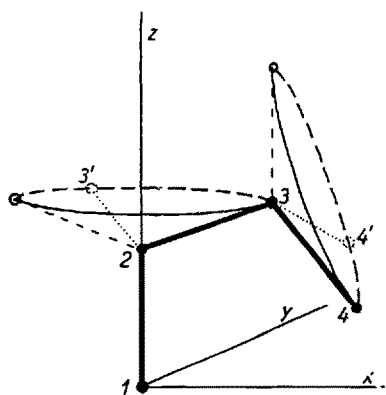


Abb. 1. Schrittweise Zunahme der Unbestimmtheit des Ortes, an dem sich die einzelnen Kettenglieder befinden, und der Fortschreitungsrichtung von einem Kettenglied zum nächsten beim Vorrücken entlang einer Kette.

Für die Beschreibung und statistische Auswertung der von den Molekülen in Lösung angenommenen Gestalt hat es sich als zweckmäßig erwiesen, einen aus  $s$  monomeren Resten bestehenden Abschnitt als *statistisches Fadenelement* zu bezeichnen und ein Fadenmolekül vom Polymerisationsgrad  $Z$  für alle die Gestalt betreffenden Betrachtungen durch ein Gebilde zu ersetzen, welches aus einer bestimmten Zahl  $N$  von statistischen Fadenelementen der Länge  $A$  besteht.

Es gilt selbstverständlich die Beziehung  $N = Z/s$ ; außerdem kann  $s$  so gewählt werden, daß

$$N \cdot A = Z \cdot b = L \quad (1)$$

wird<sup>1</sup>, wobei  $b$  die in der Kettenrichtung gemessene Länge eines monomeren Restes,  $L$  die Länge des ohne Deformation von Valenzwinkeln gestreckten Fadens (die sogenannte hydrodynamische Länge des Fadens) bedeutet. Offenbar ist das Molgewicht  $M_A$  eines statistischen Fadenelementes gleich

$$M_A = s M_g, \quad (2)$$

wenn  $M_g$  das Molgewicht des die Kette aufbauenden Monomeren bedeutet. Zur Veranschaulichung sind für einige Beispiele die ungefähren Zahlenwerte von  $s$ ,  $M_g$ ,

$M_A$  sowie der Länge  $A$  des statistischen Vorzugselementes in Tabelle 1 angegeben (siehe Tabelle).

Wenn nach dieser Beschreibung jedes Fadenmolekül aus  $N$  statistischen Fadenelementen der Länge  $A$  besteht, so können wir, um ein räumliches Modell zu erhalten, etwa so vorgehen: Wir legen den Anfangspunkt des Fadens an einen bestimmten Punkt und das erste statistische Fadenelement in eine bestimmte Richtung (Abb. 2). Die Fortschreitungsrichtung vom Endpunkte des ersten zum Endpunkte des zweiten statistischen Fadenelementes muß dann von der Orientierungsrichtung des ersten Fadenelementes unabhängig sein, indem ja die Haupteigenschaft des statistischen Fadenelementes die ist, daß die Orientierung eines herausgegriffenen Elementes von der des vorangehenden unabhängig sei.



Abb. 2. Statistisch gestaltetes Molekül, dessen Anfangs- und Endpunkt sich auf der  $x$ -Achse befinden.

Nach H. KUHN<sup>1</sup> können wir eine solche Zufallsorientierung des zweiten und der folgenden statistischen Fadenelemente besonders einfach in der folgenden Weise erhalten: wir bringen an einem Punkte der Oberfläche einer Kugel eine Marke, beispielsweise mit gelber Farbe einen Punkt an. Wir werfen die Kugel in die Luft, lassen sie auf eine ebene Fläche fallen und halten sie dann plötzlich an. Die Richtung vom Kugelmittelpunkt nach dem an der Oberfläche befindlichen gelben Punkt gibt dann eine Richtung an, welche offenbar rein durch Zufall bestimmt ist. In diese Richtung legen wir das zweite statistische Fadenelement. Wir lassen die Kugel wieder rollen und halten sie wieder an. Der Vektor, welcher vom Kugelmittelpunkt nach der gelben Marke weist, gibt uns eine von der Orientierung des zweiten statistischen Fadenelementes unabhängige neue Richtung. In diese Richtung legen wir das dritte statistische Fadenelement usw.

Der Linienzug, den wir bei  $N$ -maliger Wiederholung dieses Verfahrens zur statistischen Festlegung der Fortschreitungsrichtungen erhalten, wird ein Bild ergeben, wie es etwa durch Abb. 2 dargestellt ist. Es gleicht in jeder Beziehung dem Bild, welches wir erhalten, wenn wir die Brownsche Bewegung eines Kolloidteilchens beschreiben, indem wir beispielsweise alle 10 Sekunden den Ort des Teilchens festhalten und die nacheinander erhaltenen Punkte durch Geraden verbinden. Auch hier wird der, etwa in 10 Sekunden, zurückgelegte Weg einen bestimmten durchschnittlichen Betrag  $A$  besitzen, und es werden die Richtungen der aufeinanderfolgenden Bahnstücke unabhängig voneinander sein.

Genau so wie wir Angaben über die mittlere Verschiebung machen können, welche das Kolloidteilchen in einer bestimmten Zeit erfährt, können wir auch für

<sup>1</sup> W. KUHN und H. KUHN, *Helv. chim. acta* 26, 1394 (1943).

<sup>1</sup> H. KUHN, Habilitationsschrift (Basel, 1946).

Tabelle

Länge  $A$  und Molgewicht  $M_A$  des statistischen Fadenelementes sowie Werte von  $s$  und  $M_g$  für einige hochpolymere Stoffe

	Lösungsmittel	$s$	$M_g$	$M_A$	$A$
Cellulose . . . . .	Kupfer (II)-tetraminhydroxyd	9,7	163	1600	$50 \cdot 10^{-8}$ cm
Methylcellulose . . . . .	Wasser	25	194	4300	$130 \cdot 10^{-8}$ cm
Paraffin . . . . .	Benzol	12	14	170	$16 \cdot 10^{-8}$ cm
Polyacrylsäure . . . . .	Wasser	10	84	840	$25 \cdot 10^{-8}$ cm
Polystyrol . . . . .	Toluol	14	104	1400	$35 \cdot 10^{-8}$ cm
Polyvinylchlorid . . . . .	Dicxan	9	62,5	560	$22 \cdot 10^{-8}$ cm

das aus  $N$  statistischen Fadenelementen zusammengesetzte Molekül Angaben über den mittleren Abstand der Fadenenden machen, oder über die Häufigkeit, mit welcher verschiedene Werte des Abstands  $h$  anzutreffen sind, wenn wir den beschriebenen Versuch oft wiederholen bzw. wenn wir eine Gesamtheit von sehr vielen Fadenmolekülen betrachten. Diese Aussagen sind besonders einfach und für das Folgende genügend, wenn wir vorschreiben, daß Fadenanfangs- und -endpunkt auf einer bestimmten räumlich festgelegten Achse, etwa auf der  $x$ -Achse (Abb. 2) festgelegt seien. Die Wahrscheinlichkeit  $W(h) dh$  dafür, daß der Abstand des Fadenanfangspunktes vom Fadenendpunkt einen zwischen  $h$  und  $h + dh$  liegenden Wert besitzt, ist dann durch Abb. 3 gegeben. Die Verteilungsfunktion  $W(h)$

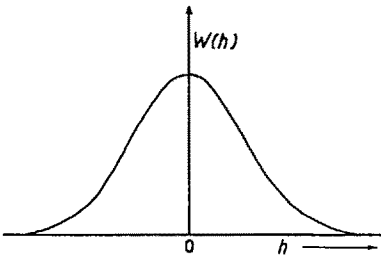


Abb. 3. Häufigkeitsverteilung  $W(h)$  für eine Gesamtheit von Molekülen gemäß Abb. 2. Abszisse: Endenabstand  $h$ ; Ordinate: Häufigkeit, mit der ein Abstand  $h$  angetroffen wird.

hat ein Maximum bei  $h = 0$ ; jede von dieser Verteilung abweichende Verteilung würde von selbst, auf Grund der Wärmebewegung, in die Verteilung Abb. 3 übergehen. Insbesondere würde ein Molekül oder eine Schar

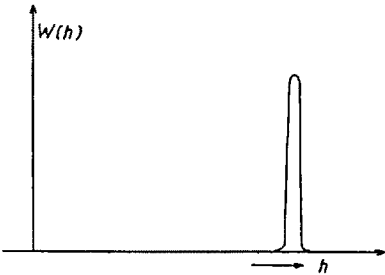


Abb. 3a. Künstlich herbeigeführte Verteilung: alle Moleküle einer Gesamtheit besitzen nahezu denselben Wert  $h$ . Eine solche Verteilung würde, wenn die Brownsche Bewegung der statistischen Fadenelemente freigegeben wird, freiwillig bzw. unter Arbeitsleistung in die Verteilung Abb. 3 übergehen.

von Molekülen, bei denen wir künstlich den Wert des Abstandes  $h$  zwischen Anfangs- und Endpunkt groß gemacht haben (Verteilung Abb. 3a), aus Wahrschein-



Abb. 4. Um die Fadenenden des Systems Abb. 2 auf der  $x$ -Achse in einem Abstände  $h$  festzuhalten, muß auf die Fadenenden je eine Kraft  $\mathfrak{R}$  von dem in Gleichung (3) angegebenen Betrage in der Pfeilrichtung ausgeübt werden.

lichkeitsgründen bestrebt sein, den Abstand  $h$  zu verringern. Da jeder freiwillig verlaufende Vorgang zu einer Arbeitsleistung benützt werden kann, können

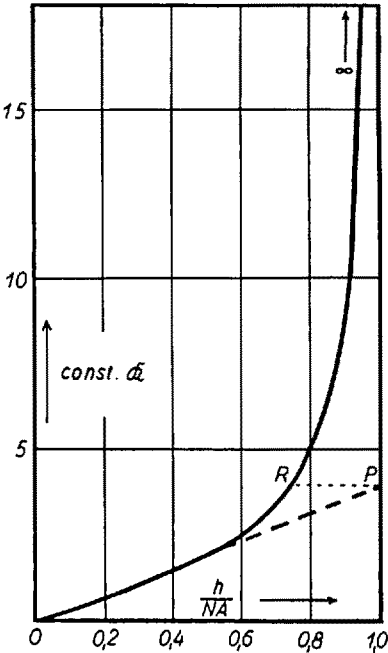


Abb. 5. Abhängigkeit der Rückstellkraft  $\mathfrak{R}$  (Ordinate) in Abhängigkeit von  $h/NA$ .  $h$  ist der Abstand der Fadenenden,  $NA$  der Abstand, den die Enden im völlig gestreckten Faden besitzen würden.

wir auch den Übergang der Verteilung Abb. 3a in Abb. 3 zu einer Arbeitsleistung verwenden; oder anders ausgedrückt: Um die Zusammenziehung eines

Molekülfadens, dessen Enden im Abstand  $h$  voneinander festgehalten werden, zu verhindern, müssen wir auf die Fadenenden eine Kraft  $\mathfrak{R}$  gemäß Abb. 4 wirken lassen. Diese Kraft  $\mathfrak{R}$  müßte, wenn  $h$  bedeutend kleiner als  $NA$  ist, gleich sein

$$\mathfrak{R} = 3 kT \frac{h}{NA^2} \quad (3)$$

Hierbei ist  $k$  die BOLTZMANNsche Konstante,  $T$  die absolute Temperatur. Gleichung (3) gilt recht genau, solange  $h$  kleiner als etwa  $0,7 \cdot NA$  ist; für größere Werte von  $h$ , d.h. dann, wenn  $h$  auf 20 oder 10% genau gleich der Länge des völlig gestreckten Fadens wird, steigt die Kraft  $\mathfrak{R}$  gegenüber dem durch (3) gegebenen Wert stark an (Abb. 5).

Handelt es sich um ein System, in welchem sehr viele Fäden, gegebenenfalls auch Fadenstücke, welche zu einem räumlichen Netzwerk vereinigt sind, vorliegen, so wirkt die Kraft (3) bzw. die Kraft gemäß Abb. 5 auf die Enden jedes Einzelfadens oder sinngemäß auf die Enden eines jeden Netzbogens des räumlichen Netzwerkes. Ein Netzbogen ist dabei ein zwischen zwei Verknüpfungspunkten des räumlichen Netzes liegendes Fadenstück.

Bei einem solchen Gebilde wird es sich nur schwierig erreichen lassen, daß bei allen Netzbogen gleichzeitig, beispielsweise ein Wert  $h = 0,9 NA$ , verwirklicht wird. Infolge von Unregelmäßigkeiten wird vielmehr bei starkem Dehnen der Fall eintreten, daß einzelne Netzbögen schon zerrissen werden, während andere noch nicht vollständig ausgestreckt sind. Um in einem solchen Falle eine praktische Schätzung der pro Einzelfaden zu erreichenden Rückstellkraft zu erhalten, nehmen wir an, daß das Maximum der zulässigen Dehnung des Versuchskörpers erreicht ist, wenn  $h/NA$  für die im System enthaltenen Fäden oder Netzbögen einen Durchschnittswert von 0,7 bis 0,8 besitzt (Punkt  $R$  von Abb. 5). Bei wesentlich stärkerer Drehung des Versuchskörpers würde mit einem Zerreißen einer größeren Zahl von Netzbögen und damit bald mit dem Zerreißen des Versuchskörpers überhaupt zu rechnen sein. An Hand von Abb. 5 überzeugt man sich, daß die bei dieser Annahme durchschnittlich pro Netzbogen auftretende Rückstellkraft  $\mathfrak{R}$  maximal etwa den Wert besitzt, den wir erhalten, wenn wir den geradlinigen Teil der Kurve in Abb. 5 bis zum Punkte  $h/NA = 1$  extrapolieren (Endpunkt  $P$  der gestrichelten Kurve in Abb. 5). Es heißt dies (unter Benützung von Gl. (3)), daß wir die mittlere Kraft pro Einzelfaden oder pro Netzbogen in dem nahe an die zulässige Grenze gedehnten Versuchskörper dadurch erhalten, daß wir einen Wert  $h = NA$  in Gl. (3) einsetzen. Wir erhalten dann

$$\mathfrak{R}_{max} = \frac{3 kT}{A} \quad (3a)$$

Wir werden diese Formel später zur Abschätzung der maximal von einem Muskel oder Muskelmodell entwickelten Rückstellkraft benützen.

Wir bemerken dazu, daß theoretisch wesentlich größere Rückstellkräfte erzielt werden könnten, jedoch nur bei sehr vollkommen geordneten Systemen, d.h. bei Systemen, bei denen  $h/NA$  für *alle* Netzbögen einen recht genau gleichen, in der Nähe von eins liegenden Wert besitzt; bei solchen Systemen würde aber die gegenüber (3a) vergrößerte Kraft bei der praktischen Arbeitsleistung, d.h. bei Verkürzung von  $h$ , *rasch* ungefähr auf den Wert (3a) absinken, um erst nachher bei weiterer Verkürzung von  $h$  relativ langsamer abzusinken.

Die Beziehung (3) bzw. die darüber hinaus verallgemeinerte und in Abb. 5 dargestellte Beziehung zwischen Rückstellkraft und Abstand  $h$  der Enden eines Fadens (oder eines Netzbogens) ist die Grundlage der Theorie der Kautschukelastizität<sup>1</sup>; sie kann als durch Erfahrung quantitativ bestätigt angesehen werden<sup>2</sup>. Es ist auf Grund des Nachstehenden wahrscheinlich, daß sie auch eine der Grundlagen für die Deutung der Muskelkontraktion ist.

### 3. Entknäuelung bei Aufladung der Molekülfäden durch elektrolytische Dissoziation

Wir können nun, beispielsweise an Lösungen von Polyacrylsäure in Wasser, zeigen, daß *eine sehr wesentliche* Gestaltänderung der statistisch geknäuelten Fadenmoleküle in Lösung dadurch herbeigeführt werden kann, daß ein Molekül undissoziierter Polyacrylsäure in sehr verdünnter Lösung durch Zusatz von Alkali in ein polyvalentes Ion verwandelt wird<sup>3</sup>. In der sehr verdünnten Lösung des Alkalisalzes der Polyacrylsäure befinden sich die das polyvalente Säure-Anion neutralisierenden Alkali-Ionen in großer Entfernung vom geladenen Molekülfaden. Da elektrische Ladungen gleichen Vorzeichens einander abstoßen, so stoßen die geladenen Teile des polyvalenten Anions einander ab; für eine grobe Abschätzung könnte man annehmen, daß die Hälfte der auf dem polyvalenten Anion befindlichen Ladungen am einen, die andere Hälfte am andern Fadenende befestigt sei; man sieht ein, daß sich in solchem Falle die Fadenenden gegenseitig abstoßen; es muß je nach der Größe der auf dem Faden befindlichen Ladung eine teilweise Entknäuelung, eine Vergrößerung des Abstandes  $h$  eintreten. Die Beobachtungen und die Berechnungen zeigen übereinstimmend, daß es im Falle verdünnter Lösungen von Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure nicht einmal notwendig ist, alle auf dem Faden vorhandenen Carboxylgruppen durch Zusatz von Alkali in Carboxylatgruppen umzuwandeln, um eine praktisch völlige Streckung der Molekülfäden herbeizuführen. Bei einer wässrigen Lösung von Polymethacrylsäure vom Polymerisationsgrad  $Z = 1000$

<sup>1</sup> W. KUHN, Kolloid-Z. 76, 258 (1936).

<sup>2</sup> Vgl. insbesondere P. J. FLORY, N. RABJOHN und M. C. SHAFER, J. Polymer Sci. 4, 225 (1949).

<sup>3</sup> W. KUHN, O. KÖNZLE und A. KATCHALSKI, Bull. Soc. Chim. Belg. 57, 421 (1948); Helv. chim. acta 31, 1994 (1948). — J. J. HERMANS und J. TH. G. OVERBEEK, Bull. Soc. Chim. Belg. 57, 154 (1948). — O. KÖNZLE, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 68, 699 (1949).

genügt es zum Beispiel, die Hälfte der vorhandenen COOH-Gruppen mit Alkali zu neutralisieren, um eine völlige Streckung des Fadens zu veranlassen.

Die Gestaltänderung kann in diesem Falle in empfindlicher Weise an Hand der Viskosität der Lösung verfolgt werden. Wenn wir zwei Teilchen betrachten, welche je aus einem Faden der Gesamtlänge  $L$  bestehen, wobei aber das eine Teilchen völlig gestreckt, das andere zu einem mehr oder weniger losen Knäuel zusammengedrückt ist, so kann man schon qualitativ einsehen, daß diese Teilchen sich hydrodynamisch verschieden verhalten müssen, indem das gestreckte Teilchen einen großen, das geknäuelte Teilchen einen kleineren hydrodynamischen Widerstand zeigen wird.

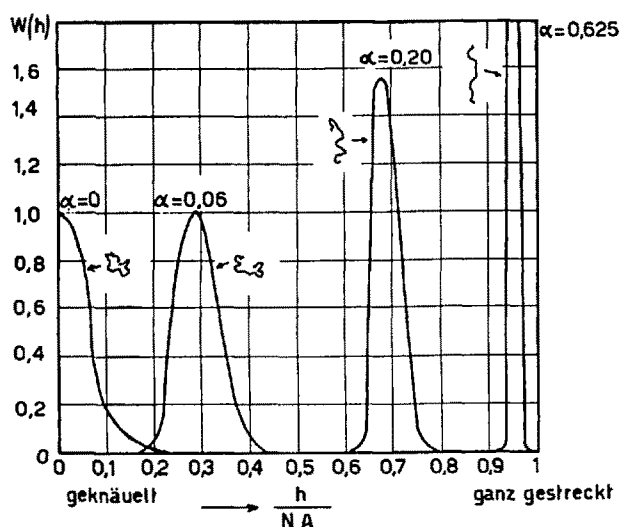


Abb. 6. Streckung des Molekülfadens bei zunehmendem Ionisationsgrad  $\alpha$ .  $W(h)$  als Ordinate gegen  $h/NA$  als Abszisse für verschiedene Ionisationsgrade  $\alpha$  des Molekülfadens (berechnet für Polymethacrylsäure vom Polymerisationsgrade  $Z = 400$ ; vgl. Helv. chim. acta 31, 1994 (1948)).

Um den Einfluß eines gelösten Stoffes auf die Viskosität anzugeben, stellt man die sogenannte *spezifische Viskosität*  $(\eta - \eta_0)/\eta_0$  fest und teilt diese Größe durch die Konzentration  $c$  der Lösung ( $c$  wird beispielsweise ausgedrückt in Grundmol des gelösten Hochpolymeren pro Liter Lösung).  $\eta$  ist die Viskosität der Lösung,  $\eta_0$  die des Lösungsmittels. Die Maßzahl  $[\eta] = (\eta - \eta_0)/(\eta_0 c)$  ist also die am Lösungsmittel herbeigeführte relative Viskositätsänderung, wenn die gelöste hochpolymere Verbindung in einer Konzentration von einem Grundmol pro Liter zugegen ist. In sehr verdünnter Lösung nicht geladener Fadenmoleküle strebt  $[\eta]$  einem Grenzwert zu.

Die Streckung der Molekülfäden als Folge der Zugabe von Alkali zu einer Lösung von Polyacrylsäure in Wasser macht sich nun in einer Steigerung der Maßzahl  $[\eta]$  geltend. Es handelt sich um eine Steigerung um einen Faktor 300 oder 1000, je nach dem Polymerisationsgrade, wenn die Hälfte der auf dem

Faden befindlichen COOH-Gruppen durch Alkali neutralisiert werden. Der Effekt der Erhöhung von  $[\eta]$  ist am größten, wenn die Lösung äußerst verdünnt ist; er ist also durch die *Gestaltänderungen des Einzelfadens*, nicht durch Assoziationerscheinungen, zu deuten.

Die durch Zugabe von Alkali zur äußerst verdünnten Lösung der Polyacrylsäure bewirkte Streckung der Molekülfäden kann durch eine theoretische Berechnung quantitativ verstanden werden. Das Ergebnis ist in Abb. 6 festgehalten. Für das ungeladene Molekül (Ionisationsgrad  $\alpha = 0$ ), dessen Anfangs- und Endpunkt sich auf der  $x$ -Achse eines Koordinatensystems frei bewegen kann, war die Verteilungsfunktion  $W(h)$  durch Abb. 3 gegeben, oder wenn wir die Funktion nur im Bereiche der positiven Werte von  $h$  darstellen, durch die mit  $\alpha = 0$  bezeichnete Kurve von Abb. 6. Bei einem Ionisationsgrade von 6% ( $\alpha = 0,06$ ) ist  $W(h)$  für eine wässrige Lösung von Polymethacrylsäure vom Polymerisationsgrade  $Z = 400$  durch eine zweite, entsprechend bezeichnete Kurve von Abb. 6 gegeben; Fäden mit  $h = 0$  kommen hier praktisch genommen nicht mehr vor;  $W(h)$  hat ein Maximum für  $h/NA$  etwa gleich 0,28; d.h. hier beträgt der wahrscheinlichste Abstand zwischen den Fadenenden etwa 28% vom Abstand, den die Enden im völlig gestreckten Faden besitzen würden. Bei einem Ionisationsgrade von 20% liegt das Maximum der Verteilungsfunktion bei etwa 68% und bei  $\alpha = 0,625$  bei etwa 95% des Endenabstandes im gestreckten Faden. Aus der Figur ersieht man auch, wie die Verteilungsfunktion bei großen Werten von  $\alpha$  schmal wird. Der Endenabstand bei den durch elektrostatische Aufladung teilweise entknäuelten Fäden ist bei allen individuellen Fäden nahezu derselbe, während beim ungeladenen Faden relativ große Streuungen im Werte von  $h$  vorkamen.

Die durch Zusatz von Alkali zur freien Polyacrylsäure bewirkte Viskositätssteigerung läßt sich durch Zusatz von Säure rückgängig machen. Der Abstand  $h$  zwischen den Fadenenden ist somit in empfindlicher und *umkehrbarer* Weise vom  $p_H$  der Lösung abhängig.

#### 4. Übertragung der Änderung der Molekülgestalt auf makroskopische Systeme

Es ist einleuchtend, daß die durch Änderung des Ionisationsgrades bewirkte Vergrößerung und Verringerung des Abstandes  $h$  in mancher Hinsicht der Muskelkontraktion analog ist. Es hat sich gezeigt, daß es sich möglicherweise um mehr als eine Analogie handelt, indem sich die an gelösten polyvalenten Fadenmolekülen gefundene reversible Kontraktion und Dehnung auf makroskopische Systeme übertragen und zur Herstellung mechanischer Energie aus chemischer Energie verwenden läßt. Man erhält solche makroskopischen Systeme, indem Fadenmoleküle, welche ionisierbare Gruppen tragen, zu einem räumlichen Netzwerk ver-

einigt werden. Für die Erzeugung solcher Netzwerke sind mit Erfolg verschiedene Wege beschritten worden<sup>1</sup>.

Ein isotropes räumliches Netzwerk erhält man beispielsweise dadurch, daß man Methacrylsäure zusammen mit Divinylbenzol polymerisiert<sup>2</sup>. In andern Versuchen wird ein bis zu einem gewissen Grade orientiertes, im wesentlichen aus Polyacrylsäure bestehendes Netzwerk dadurch erhalten, daß man eine Lösung, welche 3% Polyacrylsäure, 0,3% Glycerin und 0,03% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, auf eine paraffinierte Glasplatte ausgießt und die beim Eintrocknen entstehenden Folien unter Zugbelastung (z.B. 10 kg/cm<sup>2</sup>) während einiger Stunden auf 100°C erwärmt<sup>3</sup>. Im erstgenannten Falle werden die Fäden von Polymethacrylsäure durch Einbau von Divinylbenzol, im zweiten Falle die von Polyacrylsäure durch teilweise Veresterung mit den COH-Gruppen des Glycerins zu räumlichen Netzwerken «vulkanisiert». Folien mit ähnlichen Eigenschaften, welche starke Volumen- bzw. Längenänderungen geben, aber nur geringe Reißfestigkeit besitzen, kann man auch durch Veresterung von Polyvinylalkohol mit Schwefelsäure erhalten.

Es hat sich gezeigt, daß man Fäden *mit besonders guten Festigkeitseigenschaften* erhält, wenn man die Vernetzung der Polyacrylsäure anstatt mit Glycerin mit einem hochpolymeren Alkohol, insbesondere mit Polyvinylalkohol vornimmt und wenn man dabei den Polyvinylalkohol in erheblichem Überschuß anwendet<sup>4, 5</sup>. Ähnlich wie bei den mit Glycerin vulkanisierten Polyacrylsäurefäden erhält man die mit Polyvinylalkohol vulkanisierten Fäden, indem man durch Eintrocknen einer wässrigen Lösung Folien, die z.B. aus 20% Polyacrylsäure und 80% Polyvinylalkohol bestehen, herstellt und aus diesen Folien geschnittene Streifen unter Belastung, beispielsweise mit 500 bis 1000 kg/cm<sup>2</sup>, während 30 Sekunden bei 120°C vulkanisiert.

Die Folien, welche vor dem Vulkanisieren in Wasser völlig löslich sind, sind nach dem Erhitzen in Wasser quellbar, aber nicht mehr löslich. Als interessante Feststellung sei bemerkt, daß Folien, welche ohne Belastung während derselben Zeit auf dieselbe Temperatur erwärmt wurden, wasserlöslich bleiben, daß also der Vulkanisationsprozeß bei gleichzeitiger Zugbelastung der Folien etwa 100- bis 1000mal rascher als ohne Zugbelastung erfolgt. Es ist damit, soviel uns bekannt ist, erstmals eine starke Beeinflussung der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch mechanische Beanspruchung der in Reaktion tretenden Moleküle festgestellt. Es ist möglich, daß bei der durch mechanischen

Zug bewirkten Reaktionsbeschleunigung im System Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure die Tatsache eine Rolle spielt, daß die Periode, in der die OH-Gruppen im Alkohol in der gestreckten Kette aufeinanderfolgen, dieselbe ist wie die Periode, in der die COOH-Gruppen in der gestreckten Säure aufeinanderfolgen. Eine Reaktionsbeschleunigung durch Zug ist aber auch im System Polyacrylsäure-Glycerin beobachtet worden. Es ist daher möglich, daß ein Teil der für die Reaktion benötigten Aktivierungsenergie durch die bei der mechanischen Dehnung erfolgende Deformation von Atomabständen auf das Molekül übertragen wird.

Die Folien sind zu Beginn der Vulkanisation (bei 120°C) reversibel kautschukelastisch. Sie erstarren beim Abkühlen auf Zimmertemperatur und sind, bei Zimmertemperatur, stark doppelbrechend; beim Einbringen in Wasser findet eine starke Quellung quer zur Fadenachse und gleichzeitig eine Kontraktion (um etwa 50%) in der Längsrichtung statt; eine in der beschriebenen Weise hergestellte Polyacrylsäure-Polyvinylalkohol-Folie besitzt beispielsweise vor der Vulkanisation (ungedehnt) eine Länge von 40 mm, nach dem Streck-Vulkanisieren eine Länge von 220 mm, nach dem Einbringen in destilliertes Wasser eine Länge von 110 mm. Die Doppelbrechung geht beim Quellen in Wasser zum größten Teil, jedoch nicht völlig verloren.

#### b) Dehnung und Kontraktion bei $p_H$ -Änderung der Einbettungsflüssigkeit

Bei einer  $p_H$ -Änderung der Einbettungsflüssigkeit zeigen diese Folien eine starke reversible Dehnung und Kontraktion, und zwar bei Zugabe von Alkali eine Dehnung (entsprechend der an der Lösung bei Zugabe von Alkali beobachteten Entknäuelung des Einzelfadens) und eine Kontraktion bei Zugabe von Säure (entsprechend der Verminderung des  $h$ -Wertes des Einzelfadens in verdünnter Lösung bei Zugabe von Säure zum Alkalisalz). Die Verlängerung des Fadens bei Zugabe von Alkali und die Kontraktion bei Zugabe von Säure ist dabei völlig reversibel und kann beliebig oft wiederholt werden. Für die beschriebenen Polyacrylsäure-Polyvinylalkoholfäden liegt völlige Kontraktion ungefähr bei  $p_H = 4$ , extreme Streckung ungefähr bei  $p_H = 8$  vor. Der Längenzuwachs beim Übergang vom kontrahierten zum gedehnten Zustande hängt stark von der Herstellungsweise der Folien ab. Bei den mit Glycerin vernetzten Polyacrylsäurefolien, sowie bei den Kopolymerisaten von Methacrylsäure mit Divinylbenzol beträgt der Längenzuwachs bis 300% (Dehnung auf das Dreifache beim Übergang von  $p_H = 4$  zu  $p_H = 8$ ); man stellt aber fest, daß diese Fäden oder Folien mechanisch wenig stabil und zur Umwandlung von chemischer in mechanische Energie weniger geeignet sind als die Polyacrylsäure-Polyvinylalkoholfäden. Es ist möglich, daß die besondere mechanische Stabilität dieser Fäden mit einer beim Streckvulkanisieren erfolgenden Mizellbildung oder mit einer teilweisen

<sup>1</sup> W. KUHN, Exper. 5, 318 (1949). – A. KATCHALSKI, Exper. 5, 319 (1949). – W. KUHN, B. HARGITAY, A. KATCHALSKI und H. EISENBERG, Nature 165, 515 (1950). – J. W. BREITENBACH und H. KARLINGER, Mh. Chem. 80, 311 (1949).

<sup>2</sup> A. KATCHALSKI, Exper. 5, 319 (1949). – J. W. BREITENBACH und H. KARLINGER, Mh. Chem. 80, 311 (1949).

<sup>3</sup> W. KUHN, Exper. 5, 318 (1949).

<sup>4</sup> W. KUHN, B. HARGITAY, A. KATCHALSKI und H. EISENBERG, Nature 165, 515 (1950).

<sup>5</sup> Zum Teil unveröffentlicht.

Kristallisation zusammenhängt, die sich durch eine beim Quellen der vulkanisierten Folie in Wasser eintretende Trübung zu erkennen gibt. So ist auch im Falle des Kautschuks bekannt, daß die Reißfestigkeit dann, wenn beim Dehnen eine teilweise Kristallisation eintreten kann, wesentlich größer ist als dann, wenn eine Kristallisation, z. B. infolge Quellung, nicht eintreten kann<sup>1</sup>.

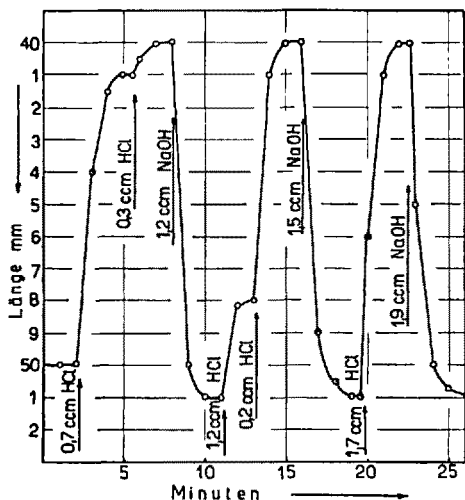


Abb. 7. Längenänderung eines aus 80% Polyvinylalkohol und 20% Polyacrylsäure bestehenden, durch Streckvulkanisation wasserunlöslich gemachten Fadens bei Zugabe von Säure und Lauge. Ordinate: Länge des Fadens; Abszisse: Zeit. Die Zeitpunkte, in welchen Säure bzw. Alkali zugesetzt wurde, sind durch Pfeile kenntlich gemacht. Trockengewicht des Fadens: 6 mg; Belastung des Fadens konstant 360 mg; Einbettungsmedium 10 cm<sup>3</sup> 0,01 n NaCl-Lösung in Wasser. Zugefügte Lösungen: je 0,02 n HCl bzw. NaOH.

Im übrigen stellt man fest, daß bei allen, also auch bei den unter Zug vulkanisierten Fäden, mit der auf Zugabe von Säure und Lauge erfolgenden Längenänderung eine ungefähr ebenso große Änderung der Querdimension der Fäden verknüpft ist. Es wird also die von der Streckvulkanisation herrührende Anisotropie bei der mit der  $p_H$ -Änderung des Einbettungs-

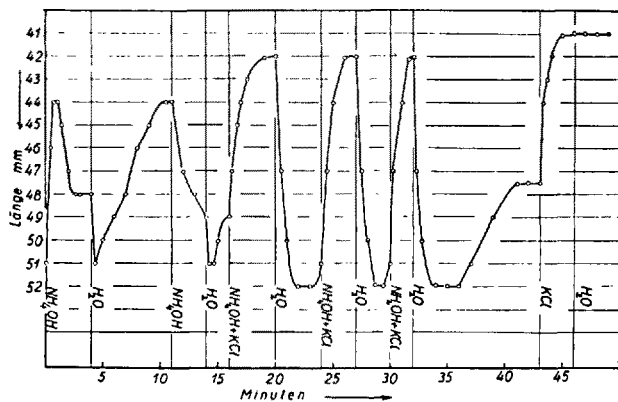


Abb. 8. Längenänderung eines aus Myosin bestehenden Fadens bei Entfernung und Zugabe von  $NH_4OH$  nach GERENDÁS und SZENT-GYÖRGYI (l. c.).

<sup>1</sup> G. GEE, J. Polymer Sci. 2, 451 (1947).

mediums einhergehenden makroskopischen Änderung der Folie höchstens in kleinem Ausmaße bemerkbar.

Wir haben bereits erwähnt, daß die Längenänderungen, besonders bei den Polyvinylalkohol-Polyacrylsäurefäden, nicht nur beim unbelasteten, sondern auch beim belasteten Faden herbeigeführt werden können. Abb. 7 zeigt das Verhalten eines Fadens von 6 mg Trockengewicht, der mit 360 mg belastet ist und der sich in einer 0,01 n NaCl-Lösung befindet; die Länge des Fadens ist in alkalischer Lösung etwa 50 bis 51 mm und verringert sich bei Zusatz von etwa 1 cm<sup>3</sup> 0,02 n HCl auf etwa 40 mm, wobei die Kontraktion und Verlängerung des Fadens, wie aus der Figur ersichtlich ist, umkehrbar ist und nach Belieben wiederholt werden kann.

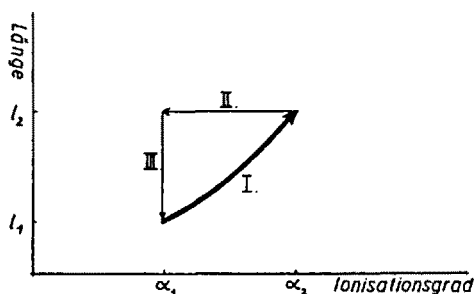


Abb. 9. Schematischer Kreisprozeß zur Verwandlung von chemischer in mechanische Energie. Beim Durchlaufen im Sinne der Pfeilrichtung erfolgt in Kurventeile I: Ausdehnung des unbelasteten Fadens von  $l_1$  auf  $l_2$ , bei Zunahme des Ionisationsgrades von  $\alpha_1$  auf  $\alpha_2$ . II: Rückkehr vom Ionisationsgrade  $\alpha_2$  nach  $\alpha_1$  bei Konstanzhaltung der Fadenlänge  $l_2$ . III: Kontraktion von  $l_2$  auf  $l_1$  unter Arbeitsleistung bei Konstanzhaltung des Ionisationsgrades  $\alpha_1$ .

Es ist interessant festzustellen, daß diese Längenänderungen ganz analog und quantitativ etwa ebenso groß sind wie die Dehnungen und Kontraktionen, welche von GERENDÁS und SZENT-GYÖRGYI<sup>1</sup> an Myosinfäden beobachtet wurden (Abb. 8)<sup>2</sup>.

##### 5. Verwandlung von chemischer Energie in mechanische Energie durch isothermen Kreisprozeß

Eine eigentliche Arbeitsleistung liegt nach Zurücklegung eines Zyklus der Zugabe von Säure und Lauge bei dem an Hand von Abb. 7 beschriebenen Versuch nicht vor, da sowohl die Kontraktion als auch die nachfolgende Dehnung bei derselben Belastung des Fadens vor sich geht, also in der Weise, daß sich das Gewicht nach Zurücklegung des Zyklus am selben Orte wie zu Beginn des Versuchs befindet. Wie wir an Hand von Abb. 9 zeigen wollen, ist es aber nicht schwierig, durch eine kleine Abänderung der Versuchsbedingungen mit Hilfe der beschriebenen kontraktile Fäden eine unmittelbare Umwandlung von chemischer in mechanische Energie zu verwirklichen.

<sup>1</sup> M. GERENDÁS und A. SZENT-GYÖRGYI, Enzymologia 9, 117 (1940).

<sup>2</sup> Bei einem Teil dieser Versuche wird außer Alkali auch Neutralsalz zugesetzt bzw. entzogen, was zusätzliche Effekte zur Folge hat, die beim Polyacrylsäuremodell in ähnlicher Weise ebenfalls erzeugt werden können.



Es sei bei einem Ionisationsgrade  $\alpha_1$  die Länge des unbelasteten Fadens gleich  $l_1$ , beim Ionisationsgrade  $\alpha_2$  gleich  $l_2$ . Der Übergang von  $l_1$  zu  $l_2$  entspricht der des nicht belasteten Fadens; wir können uns, worauf wir ausdrücklich aufmerksam machen, bei Zugabe und Entzug von Alkali beliebig oft und in reversibler Weise auf dem in Abb. 9 stark ausgezogenen Kurventeil I hin und her bewegen. Wir können jetzt (Kurventeil II der Abb. 9) die Fadenenden, welche beim Ionisationsgrade  $\alpha_2$  freiwillig den Abstand  $l_2$  angenommen haben, in diesem letztern Abstände festhalten, durch Entzug von Alkali oder Zugabe von Säure aber zum Ionisationsgrade  $\alpha_1$  zurückkehren. Da die Länge  $l_2$  hierbei festgehalten wird, tritt eine mechanische Arbeitsleistung zunächst nicht auf, wohl aber eine Rückstellkraft, da der Faden nach Durchlaufen des Kurventeiles II beim Ionisationsgrade  $\alpha_1$  die Länge  $l_2$  anstatt  $l_1$  besitzt. Der Faden wird also in einem anschließenden Vorgang III bei konstanten Werten von  $\alpha_1$  freiwillig, und wenn wir bei der Änderung der Länge  $l$  schrittweise die jeweils zulässige Belastung anwenden, reversibel und unter Arbeitsleistung in den Ausgangszustand  $l_1$  zurückkehren.

Der aus den Kurventeilen I, II und III bestehende Gesamtvorgang stellt offenbar einen Kreisprozeß dar, der in beliebiger Richtung durchlaufen werden kann und bei welchem, wenn er in der eben beschriebenen Richtung durchlaufen wird, mechanische Energie nach außen abgegeben wird. Da die Summe der freien Energien beim Kreisprozeß gleich Null ist, müssen die Konzentrationen, bei welchen in den Kurventeilen I und II Alkali zugefügt oder entzogen wird, um die Änderung des Dissoziationsgrades von  $\alpha_1$  auf  $\alpha_2$  oder umgekehrt herbeizuführen, verschieden sein, so daß bei dem beschriebenen Kreisprozeß letzten Endes eine Umwandlung von chemischer Energie (Konzentrationsarbeit) in mechanische Energie vorliegt.

#### 6. Vergleich der maximal erzielbaren Rückstellkraft beim Modellversuch und beim natürlichen Muskel

Bei dem an Hand von Abb. 9 beschriebenen Versuch wurde am nicht belasteten Faden eine Längenänderung von  $l_1$  auf  $l_2$  durch Zusatz von Alkali herbeigeführt; anschließend wurde der Ionisationsgrad von  $\alpha_2$  bei konstant gehaltenem  $l_2$  auf  $\alpha_1$  zurückgeführt; im Zustande  $l_2, \alpha_1$  ist eine Kontraktionstendenz, eine Rückstellkraft am Faden vorhanden, welche mit der am gereizten Muskel auftretenden Rückstellkraft verglichen werden kann. Selbstverständlich ist die Rückstellkraft beim Vorgang III, wenn wir bei konstantem  $\alpha_1$  von  $l_2$  nach  $l_1$  zurückkehren, im Anfang, d.h. dann, wenn  $l$  noch nahezu gleich  $l_2$  ist, am größten. Ein solches Verhalten ist auch beim gereizten Muskel festzustellen: die am gereizten Muskel festzustellende Rückstellkraft ist beim nahezu völlig gestreckten Muskel am größten und in der Endphase, beim praktisch kontrahierten Muskel,

am geringsten. Wir vergleichen jetzt die im Zustandspunkte  $l_2, \alpha_1$  der Abb. 9 an den Polyacrylsäure-Polyvinylalkoholfäden auftretende Rückstellkraft mit der am nahezu völlig gestreckten gereizten Muskel auftretenden Kraft.

Ein Polyacrylsäure-Polyvinylalkoholfaden, der pro Zentimeter Fadenlänge 0,2 mg Polyacrylsäure als aktive kontraktile Substanz enthält und der durch Zusatz von Alkali unbelastet auf maximale Länge gebracht wurde, vermag bei Zusatz von Säure ein Gewicht von 3–14 g von der Unterlage emporzuheben, also ein Gewicht, welches 15000- bis 70000mal größer ist als das Gewicht der pro Zentimeter des Fadens enthaltenen kontraktilen Substanz.

Die Größe des Gewichtes, welches der nahezu gestreckte Muskel von der Unterlage emporzuheben vermag, ist beim Froschmuskel etwa  $3 \text{ kg/cm}^2$ , beim menschlichen Muskel etwa  $3\text{--}12 \text{ kg/cm}^2$ . Da der Muskel etwa zu 80% aus Wasser besteht, ist die in einem Muskel vom Querschnitt  $1 \text{ cm}^2$  und einer Länge von 1 cm enthaltene Trockensubstanz 0,2 g, der Gehalt an kontraktiler Substanz etwas kleiner, aber ebenfalls von der Größenordnung 0,2 g. Die vorhin gemachten Angaben besagen somit, daß der Froschmuskel etwa das 15000fache, der menschliche Muskel etwa das 15000- bis 60000fache des Gewichtes der pro Zentimeter der Muskelfaser vorhandenen kontraktilen Substanz emporzuheben vermag. Das ist nahezu dieselbe Zahl, die wir für die maximal von den Polyacrylsäure-Polyvinylalkoholfäden beobachtete Kraft erhalten haben. Auf die genaue zahlenmäßige Übereinstimmung möchten wir keinen, auf die ungefähre Übereinstimmung um so größeren Wert legen.

Auf Grund der in § 2 entwickelten Vorstellungen rührt die Rückstellkraft im Zustandspunkte  $l_2, \alpha_1$  der Abb. 9 davon her, daß die im Modellkörper vorhandenen Fäden oder Netzbogen gestreckt, aber nicht mehr elektrisch geladen, nicht mehr ionisiert sind, so daß sie aus statistischen Gründen aus dem gestreckten in den geknäuelten Zustand zurückzukehren bestrebt sind. Es ist von Interesse, die auftretende Rückstellkraft auch unter diesem theoretisch-modellmäßigen Gesichtspunkt abzuschätzen. Wir haben bereits gezeigt, daß wir für eine grobe Abschätzung für die am einzelnen Faden oder Netzbogen auftretende Rückstellkraft die Beziehung (3) benützen und bis zu Werten  $h = NA$  (Gleichung (3a)), d.h. bis zu praktisch völliger Streckung des Fadens, anwenden dürfen (Punkt P von Fig. 5). Auf Grund von (3) ist die freie Energie eines aus  $N$  statistischen Fadenelementen der Länge  $A$  bestehenden Fadens oder Netzbogens, dessen Enden voneinander den Abstand  $h$  besitzen (gleich der Arbeit, welche geleistet werden muß, um diesen Abstand vom Betrage 0 auf den Wert  $h$  zu bringen), gleich

$$\frac{3}{2} kT \frac{h^2}{NA^2}.$$



Betrachten wir einen Faden vom Querschnitt  $1 \text{ cm}^2$  und der Länge  $s \text{ cm}$ , in welchem  $G$  solcher Netzbogen pro Kubikzentimeter enthalten sind, so ist die freie Energie, wenn  $h$  für alle Netzbögen denselben Wert besitzt, gleich  $G \cdot s$  mal der freien Energie des einzelnen Netzbogens, also gleich

$$F = \frac{3}{2} kT \frac{h^2}{NA^2} G s. \quad (4)$$

Die Rückstellkraft, gemessen in Dyn pro Quadrat-zentimeter eines solchen Fadens, ist offenbar gleich

$$\mathcal{R}' = - \frac{\partial F}{\partial s},$$

wobei  $G \cdot s$  (Zahl der insgesamt vorhandenen Netzbogen) konstant bleibt, also gleich:

$$\mathcal{R}' = 3 kT \frac{h}{NA^2} G s \frac{\partial h}{\partial s}. \quad (4a)$$

Wenn die Netzbogen alle in der Dehnungsrichtung fast völlig gestreckt sind, wird

$$\frac{\partial h}{\partial s} = \frac{h}{s} \simeq \frac{NA}{s},$$

und  $\mathcal{R}'$  erhält den praktisch möglichen Maximalwert  $\mathcal{R}'_{\max}$ , also

$$\mathcal{R}'_{\max} \simeq 3 kT G N. \quad (4b)$$

Da pro Kubikzentimeter des Fadens  $G$  Netzbogen vorhanden sind, von denen jeder  $N$  statistische Fadenelemente der Länge  $A$  bzw.  $N$  statistische Fadenelemente vom Gewichte  $m_A$  besitzt, so ist das Gewicht der in einem Fadenstück der Länge  $1 \text{ cm}$  und vom Querschnitt  $1 \text{ cm}^2$  enthaltenen kontraktilen Substanz, wenn  $g$  die Erdbeschleunigung bedeutet, gleich

$$g G N m_A. \quad (4c)$$

Das Gewicht, das ein Faden, in dem die Netzbogen praktisch völlig gestreckt sind, von der Unterlage emporzuheben vermag, geteilt durch das Gewicht der pro Zentimeter des Fadens enthaltenen kontraktilen Substanz, wird jetzt gleich dem Quotienten aus (4b) und (4c):

$$\frac{3 kT G N}{g G N m_A} = \frac{3 kT}{g m_A} = \frac{3 RT}{g M_A} \quad (5)$$

(maximale Rückstellkraft geteilt durch das Gewicht der pro Zentimeter Faden enthaltenen kontraktilen Substanz), wenn  $M_A$  das Molgewicht des statistischen Fadenelementes und  $R$  die universelle Gaskonstante bedeutet.

Es ist interessant, daß der Quotient (5) vom Polymerisationsgrad  $Z$  bzw. von der Zahl  $N$  der im Netzbogen vorhandenen statistischen Fadenelemente unabhängig ist. Er hängt außer von der Gaskonstante  $R$ , der Tem-

peratur  $T$  und der Erdbeschleunigung  $g$  nur vom Molgewicht des statistischen Fadenelementes ab. Das Molgewicht  $M_A$  kann nach Tab. I für die in Frage kommenden Substanzen ungefähr gleich  $10^3$  gesetzt werden. Durch Einsetzen der Zahlenwerte in (5) erhält man dann für das Gewicht, welches der Faden maximal von der Unterlage emporzuheben vermag, geteilt durch das Gewicht der pro Zentimeter des Fadens enthaltenen kontraktilen Substanz, für  $T = 291^\circ \text{ abs.}$ :

$$\frac{3 R T}{g M_A} = \frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 291}{981 \cdot 10^3} = 74000. \quad (6)$$

Das ist wiederum ungefähr dieselbe Zahl, welche experimentell beim Muskel sowie bei den Polyacrylsäure-Polyvinylalkoholfäden gefunden wurde.

Nach allem, was in § 2 und zu Beginn dieses Paragraphen gesagt wurde, ist (6) eine rohe Näherung. In Systemen, in welchen alle Netzbogen genau gleich groß und genau gleich orientiert sind, könnten auch größere Werte als (6) für die von einem Gramm kontraktiler Substanz entwickelte Rückstellkraft erhalten werden; die größeren Kräfte würden aber gemäß dem letzten Stück der ausgezogenen Kurve in Abb. 5 schon bei geringer Kontraktion des Systems auf den Wert (6), welcher dem gestrichelten Teil der Kurve in Abb. 5 entspricht, abfallen, um bei weiterer Kontraktion nach der gestrichelten Kurve von Abb. 5 ungefähr linear auf Null abzusinken.

## 7. Vergleich der Kraft-Dehnungskurven

Wir finden eine weitere Übereinstimmung zwischen dem Polyacrylsäure-Polyvinylalkoholmodell und dem natürlichen Muskel, wenn wir die Abhängigkeit der Länge des Versuchskörpers von der angelegten Zugspannung betrachten. Diese Abhängigkeit ist in Abb.

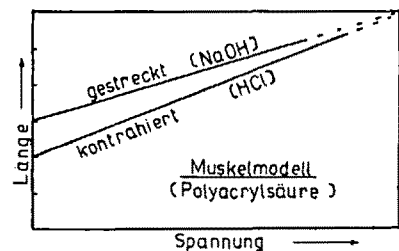


Abb. 10. Abhängigkeit der Faserlänge (Ordinate) von der angelegten Spannung (Abszisse) für das Polyacrylsäuremodell. Untere Kurve: Faser in saurer Lösung (entspricht dem zur Kontraktion gereizten Muskel). Obere Kurve: Faser in alkalischer Lösung (entspricht dem ruhenden, gestreckten Muskel).

10 für das Polyvinylalkohol-Polyacrylsäuremodell wiedergegeben. Die obere Kurve gibt die Faserlänge in Abhängigkeit von der dehnenden Kraft für die in alkalischer Lösung befindliche Faser, die untere Kurve dasselbe für die in saurem Medium befindliche Faser. Abb. 11 gibt das Analoge für den Froschmuskel, und zwar in der oberen Kurve für den ruhenden, nicht gereizten, ge-

streckten Muskel, in der untern Kurve für den zur Kontraktion gereizten Muskel.

Die Übereinstimmung besteht erstens darin, daß der unbelastete gedehnte (nicht gereizte) Muskel eine Länge besitzt, die etwa 1,5 mal so groß ist als die des unbelasteten kontrahierten Muskels, und daß die unbelastete gedehnte Polyacrylsäure-Polyvinylalkoholfaser ebenfalls etwa um den selben Faktor länger als die unbelastete kontrahierte Faser ist.

Eine zweite und besonders interessante Übereinstimmung besteht darin, daß bei sehr starker Belastung die Länge des *nicht gereizten* Muskels mit der des *gereizten* und auch die Länge der Polyacrylsäurefaser im alkalischen und sauren Medium übereinstimmt (Vereinigung bzw. Schnittpunkt der oberen und unteren Kurven von Abb. 10 und 11 für große Werte der Belastung).

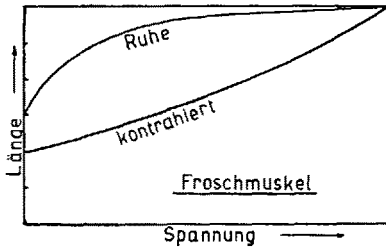


Abb. 11. Abhängigkeit der Faserlänge (Ordinate) von der angelegten Spannung (Abszisse) für den natürlichen Muskel. Untere Kurve: Zur Kontraktion gereizter Muskel. Obere Kurve: Ruhender Muskel. (Nach O. MEYERHOF, Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, Band VIII, 1, S. 509.)

Wenn die auf den Polyacrylsäure-Polyvinylalkoholfaden wirkende dehnende Kraft (Abszissenwert Abb. 10) gesteigert wird, zerreißt der Faden kurz vor Erreichung des Schnittpunktes der beiden Kurven. Entsprechendes gilt für den Muskel, bei welchem ebenfalls bei Überschreitung der dem Schnittpunkt der beiden Kurven entsprechenden Zugkraft Zerreißen eintritt<sup>1</sup>. Beim Polyacrylsäure-Polyvinylalkoholmodell haben wir dieses Verhalten dadurch zu deuten, daß bei Anwendung einer genügend großen dehnenden Kraft sowohl im alkalischen als auch im sauren Medium eine völlige Streckung der Netzbogen erzwungen wird und daß eine Dehnung der Probe über diesen Punkt hinaus in keinem Medium möglich ist. Es liegt nahe, die für den Polyacrylsäurefaden angegebene Deutung für das Auftreten eines «Schnittpunktes» der Kurven in Abb. 10 und die Deutung für das Zusammenfallen dieses Schnittpunktes mit der Zerreißgrenze auch auf den Muskel zu übertragen. Es würde hiernach auch beim Muskel vorgängig der Zerreißung eine völlige Streckung der Moleküle eintreten, und es wäre die Kraft und der Dehnungsgrad, bei welchem das Zerreißen eintritt, für den ruhenden und den gereizten Muskel praktisch genommen identisch.

Wir können zusammenfassend feststellen, daß zwischen dem Verhalten des natürlichen Muskels und dem der Polyacrylsäure-Polyvinylalkoholfasern bemerkenswerte Ähnlichkeiten bestehen; sie beziehen sich namentlich auf die Kraft, welche im Maximum pro Gramm der in einem Faden der Länge 1 cm enthaltenen kontraktile Substanz ausgeübt wird und auf den Verlauf der Spannung in Abhängigkeit von der Länge im nicht gereizten und gereizten Muskel bzw. bei der im alkalischen und sauren Medium befindlichen Polyacrylsäurefaser.

Es ist anderseits festzuhalten, daß neben den Analogien auch Unterschiede bestehen. Die Tatsache, daß mit der Dehnung eine Quellung, mit der Kontraktion eine starke Entquellung der Polyacrylsäure-Polyvinylalkoholfaser verbunden ist, zeigt insbesondere, daß der Ordnungszustand, d.h. die Parallelorientierung der Polyacrylsäurefäden, in unserem Modell trotz Streckvulkanisation nicht so gut ist wie beim natürlichen Muskel.

Die Versuche zeigen jedoch, daß es tatsächlich möglich ist, durch Änderung des Ionisationszustandes von aus polyvalenten Fadenmolekülen gebildeten Netzwerken eine weitgehende Streckung der Netzbogen zu erreichen, daß die gestreckten Netzbogen, falls die elektrolytische Dissoziation des Netzwerkes rückgängig gemacht wird, die Tendenz haben, in einen statistisch geknäuelten Zustand zurückzukehren, daß diese Tendenz sich auf ein makroskopisches System (Faser) übertragen läßt und daß sie stark genug ist, um die vom Muskel hervorgebrachte Kraft zu erzeugen.

Wir haben darauf hingewiesen, daß beim natürlichen Muskel die Anordnung der Fäden oder Netzbogen voraussichtlich besser geordnet ist als beim Polyacrylsäuremodell. Ferner ist es sicher, daß, falls eine Streckung von Fäden oder Netzbogen beim ruhenden Muskel durch eine elektrische Aufladung infolge elektrolytischer Dissoziation erfolgt, in der Hauptsache nicht ein durch Alkali herbeigeführter Übergang der undissoziierten Säure ins dissoziierte Salz vorliegt, daß anstatt dessen vielleicht die Unterschiede im elektrolytischen und chemischen Verhalten von Kalium und Natrium ausgenützt werden. Es ist ferner gut möglich, daß zur Stabilisierung des gestreckten Zustandes der Netzbogen im ruhenden Muskel außer der elektrolytischen Aufladung weitere ergänzende Kräfte, wie beispielsweise eine teilweise Kristallisation zu Hilfe genommen werden, Zusatzeffekte, durch welche der gestreckte (ruhende) Zustand etwas stabilisiert und die bei der Reizung auftretende Rückstellkraft etwas erniedrigt würde. Es kann dies alles in solcher Weise geschehen, daß das Gesamtbild erhalten bleibt: 1. Streckung der Netzbogen durch Aufladung der Fadenteile infolge elektrolytischer Dissoziation (unter eventueller Stabilisierung des gedehnten Zustandes), und 2. Zusammenziehung der elektrolytisch nicht aufgeladenen Netz-

<sup>1</sup> Vgl. z. B. E. WÖHLISCH, Pflügers Arch. ges. Physiol. 246, 354 (1942).

bogen bei der Arbeitsleistung des Muskels entsprechend einem Übergang in einen statistisch wahrscheinlicheren Zustand.

### Summary

The behaviour of three-dimensional networks whose filaments consist, at least partly, of linear polyelectrolytes of high molecular weight, is in essential respects similar to the behaviour of biological contractile systems of the muscle type. Accordingly, artificial networks built up partly of polyacrylic acid show large reversible dilations and contractions when their ionization is increased or decreased through the addition of alkali or acid respectively to the surrounding medium. By means of the contractions thus produced chemical energy can be transformed into mechanical energy.

The dilation and contraction of the large scale system corresponds to the change in average shape that the separate polyvalent chain molecules undergo in solution when the degree of ionization is altered e.g. by addition of alkali or acid to a dilute aqueous solution of polyacrylic acid. Complete stretching is in the case of this example produced by alkali (increased ionization of the polyvalent acid), coiling up, on the other hand, by the

addition of acid (transition from the ionized to the electrolytically undissociated state). The retractive force which causes a nearly stretched unionized molecule to contract is of the same nature as the retractive force in stretched rubber and can be calculated by the use of the same formulæ. By applying this result to a three-dimensional network formed of polyvalent chain molecules, the maximum weight which can just be lifted away from a support can be calculated approximately. It is thereby imagined that the network before being connected to the weight is first stretched by an ionizing agent and then caused to contract by transition to the unionized state. From this consideration the maximum weight is expected to be about 70,000 times the weight of the contractile substance contained in a length of 1 cm of the sample. Experimentally it is shown that in the case of networks containing 80% of polyvinylalcohol and 20% of polyacrylic acid the maximum weight which may be lifted is indeed about 15,000 to 70,000 times the weight of the polyacrylic acid contained in 1 cm of the sample, while the corresponding figure for natural muscle is 15,000 to 60,000. The efficiency of the artificial system thus equals approximately that of the natural muscle and can be accounted for theoretically in a more or less quantitative way.

## L'action indirecte du rayonnement X et ultra-violet<sup>1</sup>

Par Z. M. BACQ<sup>2</sup>

On a répandu, ces dernières années, une abondante littérature basée sur l'affirmation suivante: *le rayonnement atomique est de nature physique, on ne peut se protéger contre ce rayonnement que par des moyens physiques*. Ce raisonnement simpliste est évidemment faux.

Le mode d'action des rayonnements atomiques est identique – ou tout au moins semblable – à celui du rayonnement X, qu'il est plus aisé de doser et de manipuler avec précision. Or, depuis 1940 et surtout dans ces deux ou trois dernières années, le concept d'une action indirecte des rayons X s'est imposé par une série d'expériences faites indépendamment dans divers pays et dont les résultats sont, en général, fort concordants. Nous nous proposons d'exposer l'essentiel de ces faits et de comparer brièvement l'action des X à celle des U. V.<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> D'après une conférence tenue à l'occasion de l'inauguration de l'Institut Théodore Kocher, à Berne, le 8 juillet 1950.

<sup>2</sup> Laboratoire de Pathologie Générale, Université de Liège. Centre National de Recherche sur la Croissance Normale et Pathologique.

<sup>3</sup> Revues générales à consulter: D. E. LEA, *Actions of radiations on living cells* (MacMillan Co., New-York, 1947). – Divers auteurs, *Brit. Med. Bull.*, premier fascicule du vol. 4 (1946). – G. HEVESY, *Rev. Modern Physics* 17, 102 (1945). – R. L. DOBSON et J. H. LAWRENCE, *Ann. Rev. Physiol.* 10, 479 (1948). – A. HERVE, *Revue Médicale de Liège* 4, 510 (1949). – M. ERRERA et A. HERVE, *Alécanismes de l'action biologique des radiations*, Desoer, Liège (sous presse).

I. *Définitions*. – Un certain nombre de radiochimistes et de radiobiologistes réunis le 19 juillet 1950 à Paris<sup>1</sup> ont proposé officieusement d'admettre les définitions suivantes. On parle d'action *directe* lorsque la collision ou l'ionisation provoquée par un rayon se fait dans la molécule ou sur la surface (ce sont surtout les molécules protéiques en solution dans un milieu aqueux qui intéressent les radiobiologistes), même si le résultat est simplement d'activer cette molécule et de la rendre sensible à un enzyme dissous dans le milieu.

L'action *indirecte*, au contraire, suppose que l'ionisation du solvant donne naissance à des radicaux libres qui réagissent avec les molécules protéiques ou tout autre accepteur en solution dans le milieu (fig. 1). Le critère de l'action *indirecte*, c'est l'effet de dilution (diminution du rendement ionique lorsque l'enzyme exposé aux rayons X est très dilué); l'autre critère moins certain est l'effet de protection dont il sera question plus loin.

On appelle *actions à distance* les effets observés sur un tissu non irradié d'un être vivant dont certaines parties seulement sont soumises à l'action d'un rayonnement. Dans ces actions *à distance* peuvent inter-

<sup>1</sup> A l'occasion de la commémoration du cinquantenaire de la découverte du radium.