

**Experimentelles**<sup>7)</sup>. – 500 mg 3-Keto-10 $\beta$ ,17 $\beta$ -diacetoxy- $A^{1,4}$ - $\delta$ -Stradien (I)<sup>4)</sup> wurden in 12,5 ml reinstem Dioxan 24 Std. bei Zimmertemperatur bestrahlt. Die Lösung wurde darauf im Wasserstrahlvakuum eingedampft und der Rückstand an einer Säule aus Silicagel chromatographiert. Mit Benzol und Benzol-Äther-(9:1)-Gemisch wurden insgesamt 162 mg Kristalle eluiert, die nach dreimaligem Umlösen aus Methanol-Wasser bei 207–208° schmolzen. Die Mischprobe mit 17-O-Acetyl- $\delta$ -Stradiol (II)<sup>4)</sup> ergab keine Smp.-Depression, ebenso waren die UV.- und IR.-Absorptionsspektren der beiden Präparate deckungsgleich.

Aus den Methanol- und Methanol-Eisessig-(19:1)-Eluaten konnten bisher keine einheitlichen Produkte isoliert werden.

#### SUMMARY

Irradiation of 3-keto-10 $\beta$ ,17 $\beta$ -diacetoxy- $A^{1,4}$ -estradiene (I) with monochromatic light of 254 m $\mu$  yielded 17-O-acetyl-estradiol (II) as the major product.

Organ.-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

<sup>7)</sup> Als Lichtquelle diente ein Quecksilber-Niederdruckbrenner NN 15/44 (Hanau), der annähernd monochromatisches Licht der Wellenlänge 254 m $\mu$  ausstrahlt. Die Lampe war ausserhalb des aus Quarz gefertigten Belichtungsgefässes in einem Abstand von ca. 10 cm angeordnet. Die nicht korrigierten Smp. wurden in einer am Hochvakuum zugeschmolzenen Kapillare bestimmt. Die UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung gemessen. Die IR.-Absorptionsspektren wurden in Nujol von Frl. V. KLOPFSTEIN und Herrn R. DOHNER mit einem PERKIN-ELMER, Mod. 21, Spektrographen aufgenommen.

## 66. Über die quantitative Verwandlung von chemischer in mechanische Energie durch homogene kontraktile Systeme I

Ionen- und Wasser-Austauschgleichgewichte, sowie Abhängigkeit derselben vom Zustande mechanischer Dehnung an aus Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol bestehenden Gelfäden

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

(17. XII. 59)

**1. Einleitung.** – In einer kürzlich erschienenen Arbeit von KUHN, RAMEL & WALTERS wurde ein quergestreifter künstlicher «pH-Muskel» beschrieben<sup>1)</sup>, d. h. ein quergestreiftes System, welches sich bei pH-Änderungen des Einbettungsmediums dilatiert und kontrahiert und welches bei der Kontraktion mechanische Energie erzeugt. Das quergestreifte System bestand aus zwei Arten von abwechslungsweise aufeinander gelegten und miteinander verbundenen dünnen Schichten. Die eine Art der Schichten war relativ *starr* und wenig quellbar und bestand aus stark in sich selbst vernetztem reinem Polyvinylalkohol; die zweite Art der verwendeten Schichten war pH empfindlich, stark quellbar, weniger stark vernetzt und bestand im Trockenzustande aus gleichen Teilen von Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure.

<sup>1)</sup> W. KUHN, A. RAMEL & D. H. WALTERS, Fourth Int. Congress Biochemistry [Pergamon Press] 9, 207 (1958); *Chimia* 12, 123 (1958); *Angew. Chem.* 70, 314 (1958); W. KUHN, Sitzungsber. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 1958, 543 (2 Abhandlg.); *Angew. Chem.* 70, 58 (1958); *Nature* (London) 182, 762 (1958); *Kunststoffe-Plastics* 5, 347 (1958); *Chimia* 12, 297 (1958).

Der Vorteil dieses quergestreiften Systems gegenüber dem früher beschriebenen<sup>2) 3) 4) 5)</sup>, aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure allein bestehenden homogenen kontraktilen System bestand darin, dass bei Längenänderungen des quergestreiften Systems der Fadenquerschnitt der Fäden unverändert blieb, gleichgültig ob die Länge auf chemischem oder auf mechanischem Wege an einem belasteten oder unbelasteten Faden herbeigeführt wurde. Auf Grund dieser besonderen Einfachheit gelang es zuerst beim quergestreiften System, die mit Hilfe dieses Systems zustande gebrachte Verwandlung von chemischer Energie in mechanische Energie experimentell und theoretisch in den Einzelheiten zu verfolgen. Wesentlich war hierbei der Umstand, 1. dass beim mechanischen Strecken des quergestreiften Systems eine der Streckung entsprechende *Volumenvergrößerung* erfolgt (indem der Querschnitt erhalten und die Länge vergrößert wird), 2. dass damit eine Verdünnung der im Gelstreifen enthaltenen Substanz und somit 3. auf Grund des DONNAN-Gleichgewichts zwischen Gel und Einbettungsflüssigkeit eine *pH-Verschiebung im Einbettungsmedium* eintritt. Die Untersuchungen zeigten, dass diese pH-Verschiebung im Einbettungsmedium mit der Volumenzunahme symbar ist und dass sie die Grundlage für den Nachweis einer reversiblen und quantitativen Umwandlung von chemischer Energie in mechanische Energie durch das pH-empfindliche System darstellt.

Nun ist, wie schon früher gezeigt wurde<sup>2) 3) 4) 5)</sup>, mit Hilfe des *homogenen* pH-empfindlichen Systems ebenfalls eine Verwandlung von chemischer in mechanische Energie möglich, mit dem Unterschied allerdings, dass sowohl bei der chemischen als auch bei der mechanischen Dehnung eines Gelfadens neben den Längenänderungen auch Querschnittsänderungen und damit wenig übersichtliche Volumenveränderungen stattfinden. Wir haben schon früh darauf hingewiesen, dass auch diese Änderungen grundsätzlich *umkehrbar* sind und dass daher auch beim homogenen System eine quantitative und reversible Umwandlung von chemischer in mechanische Energie möglich sein muss. Theoretisch ist namentlich zu fordern, dass die beim mechanischen Dehnen eines Gelstreifens eintretende, beim quergestreiften System beobachtete Änderung des pH des Einbettungsmediums auch beim homogenen System eintreten wird und dass sie hier (beim homogenen System) für die Verwandlung von chemischer in mechanische Energie eine ähnliche Rolle wie beim quergestreiften System spielt.

Aus diesem Grunde haben wir, wie nachstehend beschrieben wird, an *homogenen*, aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure bestehenden verschiedenen stark vernetzten, pH-empfindlichen, kontraktilen, in einem Bade von bestimmter Zusammensetzung befindlichen Lamellen bei verschiedenen Neutralisierungsgraden der in den Lamellen vorhandenen Polyacrylsäure das pH und das Quellungsvolumen, sowie die Veränderung, welche pH und Quellungsvolumen bei einer mechanischen Dehnung der Gelstreifen erfahren, gemessen.

---

<sup>2)</sup> W. KUHN, B. HARGITAY, A. KATCHALSKY & H. EISENBERG, *Nature (London)* **165**, 515 (1950); J. W. BREITENBACH & H. KARLINGER, *Mh. Chem.* **80**, 311 (1949); W. KUHN, *Experientia* **5**, 318 (1949); A. KATCHALSKY, *ibid.* **5**, 319 (1949).

<sup>3)</sup> W. KUHN & B. HARGITAY, *Experientia* **7**, 1 (1951).

<sup>4)</sup> W. KUHN & B. HARGITAY, *Z. Elektrochem.* **55**, 490 (1951).

<sup>5)</sup> W. KUHN, *Z. angew. Physik* **4**, 108 (1952).

**2. Herstellung der Folien.** – Die für die Herstellung der Folien verwendete Polyacrylsäure wurde aus 60-proz. wässriger Lösung der monomeren Acrylsäure durch Polymerisation unter Verwendung von Benzoylperoxyd als Polymerisationsbeschleuniger hergestellt und durch Dialyse gereinigt. Der verwendete Polyvinylalkohol war käufliches Elvanol 7260. Zur Herstellung der Folien wurden gleiche Teile je 5-proz. Lösungen von Polyacrylsäure und von Polyvinylalkohol vermischt und das Gemisch in solcher Menge auf eine nivellierte ebene Plexiglasplatte gegossen, dass nach dem Verdampfen des Wassers eine etwa 0,3 mm dicke Folie erhalten wurde. Diese Folie wurde durch Erhitzen während 30 bzw. während 90 Min. auf 120° in ein beschränkt quellbares 3-dimensionales Netzwerk verwandelt.

**3. Quellung in  $10^{-3}$  N NaCl in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrade der mechanisch nicht belasteten Folien.** – Aus den unter 2. beschriebenen Folien wurden Streifen von ca. 5 cm Länge und 0,5 cm Breite geschnitten und auf einer METTLER-Waage gewogen.

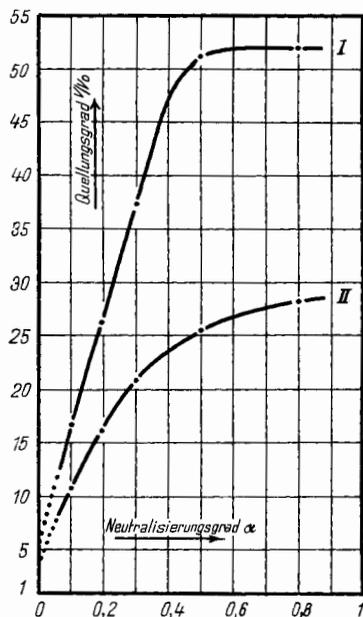


Fig. 1. Quellungsgrad einer gleiche Teile Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure enthaltenden Folie in 0,001 N NaCl-Lösung in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrade  $\alpha$

I Durch Erhitzen während 30' auf 120° in sich selbst vernetzte Folien.

II Folien derselben Zusammensetzung wie I, jedoch durch Erhitzen während 90' auf 120° stärker in sich selbst vernetzt.

Durch Einbringen in Wasser und Zugabe einer berechneten Menge von NaOH wurde ein bestimmter Bruchteil  $\alpha$  der in der Folie vorhandenen Polyacrylsäure *neutralisiert*. Anschließend wurde die gequollene Folie durch Einlegen in  $10^{-3}$  N NaCl ins Quellungsgleichgewicht gebracht und der Quellungsgrad aus dem Gewicht der gequollenen Folien und dem vorher bestimmten Trockengewicht ermittelt. Die Zeit, welche für die Einstellung des Quellungsgleichgewichtes (Gewichtskonstanz der gequollenen Gelstreifen) benötigt wurde, betrug ungefähr 1 Std. Die so erhaltenen Quellungsgrade sind in Fig. 1 für die während 30 bzw. 90 Min. auf 120° erhitzten Folien als Kurve I bzw. Kurve II in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrade  $\alpha$  wiedergegeben.

**4. pH-Wert der als Einbettungsflüssigkeit verwendeten  $10^{-3}$  N NaCl-Lösung in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrade.** – Zwischen der Einbettungsflüssigkeit, als welche wir wie erwähnt  $10^{-3}$  N NaCl-Lösung verwendet haben, und

der in dieselbe gebrachten teilweise neutralisierten, Polyacrylsäure enthaltenden Gelfolie bestehen *simultane Gleichgewichte*: *erstens* hinsichtlich des Lösungsmittels Wasser und *zweitens* hinsichtlich der im Gel und in der Einbettungsflüssigkeit enthaltenen *Ionen*. *Drittens* besteht Gleichgewicht in der Gelfaser für sich und in der wässrigen Lösung für sich hinsichtlich der Dissoziation des Wassers, bzw. der (im Gel vorhandenen) teilweise neutralisierten Polyacrylsäure. Für das folgende bezeichnen wir die Konzentration der in der Aussenflüssigkeit vorhandenen Ionen mit  $[H^+]_a$ ,  $[Na^+]_a$ ,  $[Cl^-]_a$  und  $[OH^-]_a$  und die im Gel vorhandenen Konzentrationen entsprechend mit  $[H^+]_g$ ,  $[Na^+]_g$ ,  $[Cl^-]_g$ ,  $[OH^-]_g$ ,  $[XH]_g$ ,  $[X^-]_g$  und  $[P]_g$ , wobei die drei letztgenannten Symbole die Konzentration an undissoziierter, dissoziierter, sowie die Gesamtkonzentration an Polyacrylsäure je in Grundmol pro Liter bedeuten sollen.

Bei den späteren Betrachtungen wird durch Beifügung eines weiteren Index  $L_1$  bzw.  $L_2$  anzudeuten sein, ob der Gelstreifen unbelastet seine beim betrachteten Neutralisierungsgrad «natürliche» Länge  $L_1$  besitzt oder ob er durch eine äussere Kraft mechanisch auf eine Länge  $L_2$

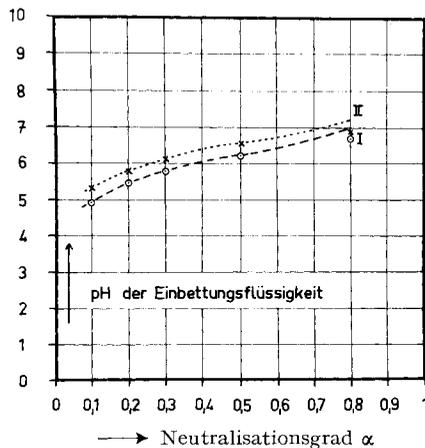


Fig. 2. *pH-Wert der als Einbettungsflüssigkeit verwendeten  $10^{-3}$  N NaCl-Lösung in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrade  $\alpha$  der in den Folien enthaltenen Polyacrylsäure*

Punkte der Kurve I: Beobachtungen mit Folie I (während 30' auf  $120^\circ$  erhitzt, Quellung in Abhängigkeit von  $\alpha$  s. Fig. 1, Kurve I).

Punkte der Kurve II: Beobachtungen mit Folie II (während 90' auf  $120^\circ$  erhitzt, Quellung in Abhängigkeit von  $\alpha$  s. Fig. 1, Kurve II).

Die getrichelte Kurve I und die punktierte Kurve II geben den berechneten pH-Verlauf auf Grund von Gleichung (7a) mit  $K_s = 6,45 \cdot 10^{-5}$  Mol/l und unter Zugrundelegung der in Fig. 1 wiedergegebenen Quellungsgrade.

gebracht (und alsdann mit der Einbettungsflüssigkeit ins Gleichgewicht gesetzt) wurde. Für die in diesem Abschnitt besprochene Sachlage, bei welcher der Gelstreifen unbelastet seine «natürliche», der jeweiligen Sättigungsquellung entsprechende Länge annimmt, erübrigt sich die Beifügung des die Länge bezeichnenden Index.

Der unmittelbaren Messung zugänglich sind grundsätzlich  $[H^+]_a$  und  $[Na^+]_a$ , wobei aber bei Wahl einer  $10^{-3}$  N NaCl-Lösung als Einbettungsmedium bei allen zur Untersuchung gelangenden Neutralisationsgraden und sonstigen Bedingungen  $[Na^+]_a$  und  $[Cl^-]_a$  je praktisch genommen gleich  $10^{-3}$  sind, so dass nur  $[H^+]_a$  als interessierende Messgrösse verbleibt.

Das *Ergebnis*, nämlich das pH in der Aussenflüssigkeit ( $-\log[\text{H}^+]_a$ ) ist für die in der Zusammensetzung identischen, im Vernetzungsgrade verschiedenen Gelstreifen I und II als Ordinate gegen den Neutralisierungsgrad  $\alpha$  als Abszisse in Fig. 2 wiedergegeben. Auch hier betrug die Zeit, welche für die Einstellung eines konstanten pH-Wertes benötigt wurde, etwa 1–10 Std. Dabei wurde das pH der Einbettungsflüssigkeit mit Hilfe einer INGOLD-Glaselektrode und eines POLYMETRON pH-Meters gemessen. Man erkennt, dass das pH der Einbettungsflüssigkeit bei der stärker vernetzten (90 Min. auf 120° erhitzten) Folie II um etwa 0,3 Einheiten höher als bei der weniger stark vernetzten, stärker quellbaren Folie I ist. Für die Quellungsgrade der Folien in Abhängigkeit von  $\alpha$  siehe Fig. 1. Es konnte sichergestellt werden, dass während der Versuchsdauer keine Polyacrylsäure aus dem Gel in die Einbettungsflüssigkeit übertritt, indem in der letzteren mit Hilfe von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in keinem Falle Polyacrylsäure nachgewiesen werden konnte.

**5. Dissoziationskonstante  $K_s$  der im Gel befindlichen Polyacrylsäure.** – a) *Berechnung.* Mit Hilfe der in Fig. 1 und 2 enthaltenen Angaben lässt sich, unter Benützung des für den Ionenaustausch zwischen Gel und Einbettungsflüssigkeit geltenden DONNAN-Gleichgewichtes die Dissoziationskonstante  $K_s$  der im Gel befindlichen Polyacrylsäure wenigstens annähernd ermitteln.

Die Bestimmung ist von besonderem Interesse, weil für die Deutung der Dissoziationskonstanten einer Polysäure im Innern eines relativ konzentrierten Gels verschiedene Ansätze zur Diskussion stehen. Wenn wir der im Gel enthaltenen beim Dissoziationsgrade  $\beta$  (oder dem Neutralisationsgrade  $\alpha$ ) befindlichen Polysäure<sup>6)</sup> eine (möglicherweise von  $\beta$  und vom Quellungsgrade abhängige) Dissoziationskonstante  $K_s$  zuordnen, so ergibt sich zunächst definitionsgemäss:

$$K_s = \frac{[\text{H}^+]_g \cdot [\text{X}^-]_g}{[\text{HX}]_g} = \frac{\beta}{1-\beta} [\text{H}^+]_g \quad (1)$$

Im weiteren gilt auf Grund des DONNAN-Gleichgewichtes zwischen dem Gel und der Einbettungsflüssigkeit für die «diffusiblen» Ionen die Beziehung:

$$\frac{[\text{Na}^+]_g}{[\text{Na}^+]_a} = \frac{[\text{H}^+]_g}{[\text{H}^+]_a} = \frac{[\text{Cl}^-]_a}{[\text{Cl}^-]_g} \quad (2)$$

und auf Grund der Elektroneutralität:

$$[\text{Na}^+]_g + [\text{H}^+]_g = [\text{X}^-]_g + [\text{Cl}^-]_g + [\text{OH}^-]_g \quad (3a)$$

sowie

$$[\text{Na}^+]_a + [\text{H}^+]_a = [\text{Cl}^-]_a + [\text{OH}^-]_a \quad (3b)$$

In den Gleichungen (1) und (2), sowie in den Gleichungen

$$[\text{H}^+]_g \cdot [\text{OH}^-]_g = K_w \quad \text{und} \quad [\text{H}^+]_a \cdot [\text{OH}^-]_a = K_w \quad (3c)$$

für das Ionenprodukt des Wassers im Gel und in der Einbettungsflüssigkeit sollten selbstverständlich an Stelle der Konzentrationen die *Aktivitäten* eingesetzt werden. Da insbesondere die Aktivitäten im Gel ungenau bekannt und vorläufig nicht mit Genauigkeit feststellbar sind, sollen in den nachfolgenden Betrachtungen in allen Gleichungen die *Konzentrationen* anstatt der Aktivitäten eingesetzt werden, mit dem ausdrücklichen Hinweis auf die dadurch bewirkte Beschränkung der Genauigkeit.

Wenn wir berücksichtigen, dass  $[X^-]_g = \beta[P]_g$  ist, so wird auf Grund der Beziehungen (2) und (3a bis 3c) allgemein:

$$\left\{ \frac{[H^+]_a}{[H^+]_g} \right\}^2 + \frac{\beta[P]_g}{[Na^+]_a + [H^+]_a} \cdot \frac{[H^+]_a}{[H^+]_g} - 1 = 0. \quad (4)$$

In den Beziehungen (1) und (4) kann an Stelle des Ionisierungsgrades  $\beta$  der im Gel enthaltenen Polyacrylsäure der Neutralisierungsgrad  $\alpha$ , d. h. der Anteil der durch  $Na^+$  neutralisierten im Gel enthaltenen Polyacrylsäure eingeführt werden. Es gilt

$$\alpha = \frac{[X^-]_g - [H^+]_g}{[P]_g} = \beta - \frac{[H^+]_g}{[P]_g}. \quad (5)$$

*Vereinfachungen:* Da  $[P]_g$  nach Tabellen I und II von der Grössenordnung 0,2–0,8 Mol pro Liter und da die Polyacrylsäure eine schwache Säure ist, indem  $K_s \simeq 10^{-4}$  sein wird, ist bei allen vorkommenden Neutralisierungsgraden  $[H^+]_g \ll [P]_g$ ; das hat die weitere Folge, dass [ausgenommen *sehr* kleine Werte von  $\alpha$ , praktisch für  $\alpha \geq 0,05$ ] mit genügender Näherung

$$\alpha = \beta \quad (\text{Näherung im Falle von Polyacrylsäure für } \alpha \geq 0,05) \quad (6)$$

wird. Als weitere Vereinfachung kommt, wenn  $[Na^+]_a \simeq 10^{-3}$  Mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup> gewählt wird, hinzu, dass bei allen gemäss Fig. 2 sowie nach Tabellen I und II vorkommenden Ionisierungsgraden  $\alpha$  gilt:

$$[H^+]_a \ll [Na^+]_a \quad (6a)$$

(Näherung für Polyacrylsäure-haltige Gele mit  $0,1 < \alpha < 0,9$  und  $[Na^+]_a = 10^{-3}$ )

und:

$$\frac{\beta[P]_g}{[Na^+]_a + [H^+]_a} \simeq \frac{\alpha[P]_g}{[Na^+]_a} \gg 1 \quad (6b)$$

(für Polyacrylsäure-haltige Gele;  $0,1 < \alpha < 0,9$ ;  $[Na^+]_a \ll [Na^+]_g$ )

Unter diesen, für die Auswertung der Kurven Fig. 1 und Fig. 2 gültigen Bedingungen erhalten wir aus (4):

$$[H^+]_a/[H^+]_g = [Na^+]_a/\alpha[P]_g,$$

und weiter auf Grund von (1) und (6):

$$[H^+]_a = [H^+]_g \frac{[Na^+]_a}{\alpha[P]_g} = K_s \frac{1-\alpha}{\alpha^2} \cdot \frac{[Na^+]_a}{[P]_g} \quad (7)$$

{ für  $[Na^+]_g \gg [Na^+]_a$  }

oder

$$K_s = [H^+]_a \frac{[X^-]_g}{[HX]_g} \cdot \frac{[Na^+]_g}{[Na^+]_a} = [H^+]_a \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{[P]_g}{[Na^+]_a} \quad (\text{Näherung}) \quad (7a)$$

b) *Zahlenwerte.* Für die 30' auf 120° erhitzten Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure Folien sind die gemäss Fig. 1 beobachteten Quellungsgrade  $Q$ , die daraus sich ergebenden Werte von  $[P]_g$ , sowie die benutzten Neutralisationsgrade  $\alpha$ , die Werte von  $[Na^+]_g = \alpha[P]_g$ , sowie die gemäss Fig. 2 beobachteten pH-Werte und schliesslich die aus diesen Werten mit Hilfe von Formel (7a) und der Definition  $pK_s = -\log K_s$  berechneten  $pK_s$ -Werte in Tab. I zusammengestellt. Dementsprechend gibt Tab. II die Daten für die 90' auf 120° erhitzten Polyvinylalkohol-Polyacrylsäuren-Folien. Den Tab. I und II entnimmt man, dass die Säuredissoziationskonstanten  $K_s$ , welche aus den

<sup>6)</sup> Der Dissoziationsgrad  $\beta$  ist bei kleinen Werten des Neutralisationsgrades  $\alpha$  von  $\beta$  wesentlich verschieden; bei höheren Werten von  $\alpha$  dagegen (für  $\alpha \geq 0,05$ ) ist bei den in unseren Folien vorliegenden Bedingungen  $\alpha$  praktisch genommen gleich  $\beta$ ; siehe auch Text, Gleichung (6).

pH-Werten des Einbettungsmediums der *schwach* vernetzten Folien erhalten werden (Tab. I), mit denen, die sich beim selben  $\alpha$ -Wert bei der *stark* vernetzten (weniger gequollenen) Folie ergaben (Tab. II), innerhalb der Fehlergrenze *übereinstimmen*. Der Mittelwert aus allen Messungen ergibt  $pK_s = 4,19$ , entsprechend  $K_s = 6,45 \cdot 10^{-5}$  Mol/l. Die mit diesem Wert von  $K_s$  und den beobachteten Grössen von  $\alpha$  und  $Q$  berechneten  $pH_a$ -Werte sind als gestrichelte bzw. punktierte Kurven in Fig. 2 eingetragen. Aus den Tabellen I und II und auch aus diesen Kurven entnimmt man, dass sich  $K_s$  auch mit steigendem Neutralisationsgrade nicht oder kaum ändert. Es ist *möglich*, dass mit steigendem Neutralisationsgrade  $\alpha$  eine kleine Abnahme von  $pK_s$  entsprechend einer gewissen Zunahme von  $K_s$  eintritt. Der Wert  $pK_s = 4,19$  stimmt, wie wir bemerken, recht gut mit dem von ARNOLD<sup>7)</sup> durch Titration von Polyacrylsäure-Lösungen unter Extrapolation auf die Grenze sehr kleiner Werte des Neutralisationsgrades bestimmten Werte  $pK_s = 4,28$  überein.

**6. Bemerkungen betreffend die Unabhängigkeit des  $pK_s$  vom Quellungsgrade.** – Die Feststellung, dass  $pK_s$  bei gegebenem  $\alpha$  vom Quellungsgrade und bei gegebenem (oder auch bei veränderlichem) Quellungsgrade von  $\alpha$  *unabhängig* ist, steht andererseits im Widerspruch zu Messungen, welche von KATCHALSKY<sup>8)</sup> an durch Kopolymerisation mit Divinylbenzol in sich vernetzter Polymethacrylsäure durchgeführt wurden. Bei aus dieser Substanz hergestellten Gelen wurde (von KATCHALSKY<sup>8)</sup>) ebenfalls das pH in der Aussenflüssigkeit in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrade des Gels festgestellt mit dem Ergebnis, dass die Wasserstoffionenaktivität  $(H^+)_a$  mit steigendem Neutralisationsgrade viel stärker als gemäss Gleichung (7a) abnahm.

Tabelle 1. *Dissoziationskonstante der im Gel enthaltenen Polyacrylsäure*, berechnet auf Grund von Gleichung (7a) und der bei der schwach vernetzten Folie erhaltenen, in den Kurven I von Fig. 1 und 2 angegebenen Beobachtungsdaten.

$\alpha$	$Q$	$[P]_g$	$\alpha[P]_g$	$pH_a$	$pK_s$
0,1	16,7	0,533	0,0533	4,90	4,23
0,2	26,2	0,338	0,0676	5,45	4,22
0,3	37,2	0,239	0,0717	5,85	4,26
0,5	51,3	0,174	0,0868	6,15	4,21
0,8	51,9	0,171	0,1368	6,65	3,91

Nach den Angaben von KATCHALSKY<sup>8)</sup> benötigte das Gel nach dem Alkalizusatz zur Aussenflüssigkeit zwei bis drei Wochen, um sich hinsichtlich pH und Quellungsgrad mit der Aussenflüssigkeit ins Gleichgewicht zu setzen, während bei unseren Versuchen nur einige Stunden erforderlich waren. Wir haben aus diesem Grunde auch bei unseren Gelen Versuche über den Einfluss einer stark erhöhten Versuchsdauer auf das pH und den Quellungsgrad der Aussenflüssigkeit angestellt. In einigen Fällen

<sup>7)</sup> W. KERN war der erste, welcher den  $pK_s$ -Wert (3,56) von Polyacrylsäure bestimmte. Unser  $pK_s$ -Wert stimmt gut mit dem Wert überein, den R. ARNOLD aus den Daten von H. SAMUELSON berechnete. Siehe: W. KERN, Z. physikal.Chem. 181, 249 (1938); R. ARNOLD, J. Colloid Sci. 12, 549 (1957); H. SAMUELSON, Columbia Univ. Thesis, Univ. Microfilm. (Ann Arbor, Michigan), Publication 9531 (1954).

<sup>8)</sup> I. MICHAELI & A. KATCHALSKY, J. Polymer Sci. 23, 683 (1957), haben die Frage, ob eine solche Abhängigkeit besteht, von einem anderen Gesichtspunkt diskutiert.

ergab sich bei Ausdehnung der Versuchsdauer auf zwei bis drei Wochen eine nachträgliche Erhöhung des pH, jedoch nur dann, wenn nicht unter absolut sterilen Versuchsbedingungen gearbeitet wurde. Beim Arbeiten unter absolut sterilen Bedingungen wurden die in Tab. I und II und in Fig. 2 erhaltenen Ergebnisse auch dann

Tabelle 2. Dissoziationskonstante der im Gel enthaltenen Polyacrylsäure, berechnet mit Gleichung (7a) und den bei der stärker vernetzten Folie erhaltenen, in den Kurven II von Fig. 1 und 2 angegebenen Beobachtungsdaten.

$\alpha$	$Q$	$[P]_g$	$\alpha[P]_g$	pH <sub>a</sub>	pK <sub>s</sub>
0,1	10,8	0,823	0,0823	5,40	4,44
0,2	16,0	0,555	0,1110	5,70	4,26
0,3	20,9	0,426	0,1278	5,95	4,21
0,5	25,6	0,348	0,174	6,50	4,26
0,8	28,2	0,315	0,252	6,95	3,91

erzielt, wenn die Versuchsdauer einige Tage oder Wochen betrug. *Wir müssen daher den Schluss ziehen, dass zumindest für die aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure bestehenden Gele ein vom Quellungsgrade und von  $\alpha$  praktisch unabhängiges  $K_s$  vorhanden ist<sup>9)</sup>.*

**7. Beziehung zur Frage der Wirksamkeit osmotischer Kräfte einerseits, elektrostatischer Kräfte andererseits, bei der durch Alkali bewirkten Dehnung von Polysäuren enthaltenden Gelen.** – Die Frage, ob  $K_s$  bei gegebenem Neutralisationsgrade vom Dehnungs- oder Quellungsgrade eines Gelstückes abhängt oder nicht, steht in engem Zusammenhang mit der oft diskutierten Frage, ob bei der durch Alkali bewirkten Dilatation eines Gelstückes hauptsächlich das *Expansionsbestreben der im Gel enthaltenen Na<sup>+</sup>-Ionen* oder daneben noch die *elektrostatischen Kräfte* eine Rolle spielen, d. h. die gegenseitige Abstossung der auf dem Gelgerüst befindlichen COO<sup>-</sup>-Gruppen. Von KÜHN und HARGITAY ist schon früher<sup>4)5)</sup> darauf hingewiesen worden, dass die elektrostatischen Kräfte zwar bei einem in hoch verdünnter Lösung suspendierten ionisierten Molekelfaden eine Rolle spielen, ja sogar die Hauptrolle, weil sich hier [in der hoch verdünnten Lösung] die Na<sup>+</sup>-Ionen, welche elektrisch die COO<sup>-</sup>-Gruppen neutralisieren, in grosser Entfernung vom Faden befinden. Es wurde aber gleichzeitig bemerkt, dass diese (elektrostatischen) Kräfte im Innern eines Gelteilchens, in welchem eine grosse Na<sup>+</sup>-Ionenkonzentration vorliegt, keine wesentliche Rolle mehr spielen können.

Die durch Alkali bewirkte zusätzliche Quellung des Gelteilchens [oder der kontraktile Gelschicht] wird hiernach, jedenfalls bei den von uns verwendeten Gelen, praktisch genommen *durch das Expansionsbestreben* der in der Gelschicht befindlichen *Na<sup>+</sup>-Ionen* bedingt; und es konnte gezeigt werden, dass dieses Expansionsbestreben auch *ausreicht*, um die zusätzliche Quellung, welche eine teilweise Streckung der Netzbögen zur Folge hat, *quantitativ* zu erklären. Diese Deutung und Erklärung ist anschliessend von KATCHALSKY und andern übernommen worden, wobei aber in Vor-

<sup>9)</sup> Es ist bei solchen Messungen wichtig, die folgenden Experimentalbedingungen zu beachten: 1. konstante Temperatur, 2. konstanter Druck, 3. kleines Verhältnis zwischen dem Volumen der Einbettungsflüssigkeit und des Gels; das Verhältnis sollte den Wert 100 nicht überschreiten, 4. geschlossenes System, 5. Lichtausschluss.

trägen und Diskussionen doch immer wieder die Frage nach der möglichen Bedeutung der elektrostatischen Kräfte auch bei den Gelen gestellt worden ist.

Wie schon angedeutet, ist die Aussage, dass  $K_s$  bei gegebenem Ionisierungsgrade  $\alpha$  vom Quellungsgrade des Gels weitgehend unabhängig ist, deswegen *plausibel*, weil infolge der relativ hohen Ionenstärke im Gel die elektrische Neutralisierung einer am Gelgerüst befindlichen  $\text{COO}^-$ -Gruppe durch Ionen entgegengesetzter Ladung in grosser Nähe der hervorgehobenen  $\text{COO}^-$ -Gruppen erfolgt, mit der Folge, dass die elektrostatische Wirkung der hervorgehobenen Gruppe auf andere an dem Gelfaden vorhandene  $\text{COO}^-$ -Gruppen abgeschirmt wird<sup>4)5)10)</sup>. Eine Ausweitung des Gelgerüsts durch auf dem Gelfaden befindliche gleichnamige Ladungen wird also praktisch genommen dann *nicht mehr* zustandekommen, wenn der Abstand in welchem eine hervorgehobene  $\text{COO}^-$ -Gruppe durch Ionen entgegengesetzter Ladung neutralisiert wird, kleiner ist als die Länge  $A$  des statistischen Fadenelementes. Ebenso wird die elektrostatische Wirkung einer am Gelgerüst befindlichen  $\text{COO}^-$ -Gruppe auf die Säure-Dissoziationskonstante einer andern am selben Faden befindlichen  $\text{COOH}$ -Gruppe dann praktisch genommen verschwinden, wenn der mittlere Abstand der  $\text{COO}^-$ -Gruppen von der nächstbenachbarten «fremden», d. h. an einem anderen Netzbogen befindlichen  $\text{COOH}$ -Gruppe von etwa gleicher Grösse wird wie der mittlere Abstand der hervorgehobenen  $\text{COO}^-$ -Gruppen von einer am selben Faden befindlichen  $\text{COOH}$ -Gruppe.

Die Verhältnisse, welche an den von uns benützten Gelen praktisch auftreten, seien am Beispiel eines Gelstückes besprochen, bei welchem die Konzentration an Grundmolen Polyacrylsäure gleich  $[\text{P}]_g = 0,5$  Mol/l, der Ionisationsgrad  $\alpha = 0,1$  und der Quellungsgrad  $Q = 13$  ist. Die Konzentration an  $\text{Na}^+$ -Ionen im Gel ist dann  $[\text{Na}^+]_g = 0,05$  Mol/l. Der mittlere Abstand  $\bar{d}_g$  einer hervorgehobenen  $\text{COOH}$ -Gruppe von der nächsten an einem *fremden* Molekelfaden befindlichen  $\text{COOH}$  oder  $\text{COO}^-$ -Gruppe ergibt sich dann daraus, dass  $N_0 \cdot \bar{d}_g^3 = 2 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$  sein wird, zu  $\bar{d}_g = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$  ( $N_0 = \text{Loschmidt'sche Zahl per Mol}$ ). Der mittlere Abstand  $\bar{d}_j$  einer hervorgehobenen  $\text{COO}^-$ -Gruppe von der nächsten an einem *fremden* Molekelfaden befindlichen  $\text{COO}^-$ -Gruppe ergibt sich in ähnlicher Weise daraus, dass  $N_0 \cdot \bar{d}_j^3 = 20 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$  sein wird, zu  $\bar{d}_j = 3,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ . Für Polyacrylsäure in schwach saurem Medium ergibt sich aus Viskositäts-Messungen eine Länge des statistischen Fadenelementes  $A_m = h^2/L$  ( $h = \text{Fadenabstand}$ ,  $L = \text{hydrodynamische Länge eines aus } z \text{ Monomeren bestehenden Fadens}$ )  $= 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ . Wenn das Gel um einen Faktor  $Q = 13$  gegenüber dem Lösungsmittel-freien Zustand gequollen ist, erhöht sich  $h^2$  um einen Faktor  $Q^{2/3} = 5,5$ , so dass für das betrachtete Gel  $A_m = 1,7 \cdot 5,5 \cdot 10^{-7} = 9,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$  wird. Der Abstand  $\lambda$  innerhalb dessen in einer  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  Lösung eines 1-1-wertigen Elektrolyten die elektrische Neutralisierung eines hervorgehobenen Ions durch ein Gegenion erfolgt, ist andererseits bei  $20^\circ$  ungefähr gleich  $\lambda = 3,08 \cdot 10^{-8} / \sqrt{0,05} = 1,37 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ . Das ist ein Betrag, welcher wesentlich niedriger ist als  $A_m$ , so dass es auch, wenn man den Näherungscharakter dieser zahlenmässigen Abschätzungen berücksichtigt, nicht plausibel wäre, eine wesentliche elektrostatische gegenseitige Abstossung der zum selben Faden gehörenden statistischen Fadenelemente anzunehmen.

**8. Nachweis einer Unabhängigkeit des  $pK_s$  von der Gestalt [bzw. von einer Deformation] der im Gel enthaltenen Netzbögen.** – Ein weiterer vom bisher Gesagten unabhängiger Beweis dafür, dass die unmittelbaren elektrostatischen Wirkungen der auf einem hervorgehobenen Faden befindlichen Ladungen auf den Quellungsgrad und den Zustand der elektrolytischen Dissoziation der im Gel vorhandenen Polyacrylsäure eine höchstens geringfügige Wirkung haben können, ist die vor einigen Jahren durch Herrn B. HARGITAY im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel gemachte Beobachtung, dass bei einer ausserhalb der Einbettungsflüssigkeit (bei konstantem Volumen des Gelfadens) vorgenommenen Dehnung eines teilweise neutralisierten Polyacrylsäure-haltigen, in Wasser gequollenen Fadens *keine*

<sup>10)</sup> S. A. RICE, *Modern Reviews of Physics* 31, 69 (1959). Siehe z. B. S. 71 (links) und S. 79 (rechts).

pH-Änderung (mit Hilfe einer ins Gel eingeführten Chinhydronelektrode und einer Kalomel-Bezugselektrode) festgestellt werden kann.

Falls das Potential am Orte einer im gequollenen Gel herausgegriffenen COOH-Gruppe nicht nur von dem im Gel vorhandenen mittleren Neutralisierungsgrade, sondern darüber hinaus wesentlich *von der Form* (vom Grade der Entknäuelung) abhängig wäre, so müsste sich das Potential am Orte der hervorgehobenen Gruppe und damit die Dissoziationskonstante und damit das im Gel mit Hilfe einer Chinhydronelektrode gemessene Potential *wesentlich ändern*, wenn der Gelstreifen durch eine äussere Kraft bei konstantem Volumen auf das Mehrfache seiner Länge gedehnt wird. Das Ausbleiben der besagten pH-Änderung kann darum als weiterer Beweis für die Unabhängigkeit der Dissoziationskonstanten  $K_s$  vom Streckungsgrade der im Gel vorhandenen Netzbogen angesehen werden.

**9. Allgemeine Beziehung für das pH im Aussenmedium in Abhängigkeit vom Polymergehalt, vom Neutralisierungsgrade  $\alpha$  des Gels und vom Neutralisierungsgehalte des Aussenmediums.** – Unter der Voraussetzung, dass die Säuredissoziationskonstante  $K_s$  der im Gel enthaltenen Polyacrylsäure unabhängig vom Neutralisierungsgrade  $\alpha$  und vom Quellungsgrad  $Q$  sei, was nach dem vorigen mit guter Näherung zutrifft, lässt sich auf Grund der Beziehungen (1) bis (3c) auch im allgemeinen Falle, dass die im Aussenmedium vorhandene Konzentration  $c_s$  an Neutralsalz (d. h. die Cl<sup>-</sup>-Konzentration) beliebig vorgegeben ist, pH<sub>a</sub> als Funktion des Neutralisierungsgrades  $\alpha$ , sowie als Funktion von  $c_s$ ,  $[P]_g$  und  $K_s$  berechnen. Die allgemeine Formel (in welcher noch  $[Na^+]_a$  auf Grund von (3b) durch  $[Cl^-]_a = c_s$  ersetzt werden könnte) lautet:

$$\frac{\{[H^+]_a\}^2}{\{[H^+]_g\}} + \frac{\beta[P]_g}{[Na^+]_a + [H^+]_a} \cdot \frac{[H^+]_a}{[H^+]_g} - 1 = 0. \quad (8)$$

Für einen *fest* vorgegebenen Wert von  $[P]_g = 1$  Mol/l und  $K_s = 10^{-4}$  Mol/l ist pH<sub>a</sub> für die Cl<sup>-</sup>-Ionenkonzentrationen im Aussenmedium  $c_s = 0; 10^{-5}; 10^{-3}; 10^{-1}$  und  $\infty$  je als Funktion des Neutralisierungsgrades  $\alpha$  in Fig. 3 wiedergegeben.

Man entnimmt der Figur beispielsweise, dass sich das pH der Einbettungsflüssigkeit um eine ganze Einheit, nämlich von 8 auf 7 erniedrigt, wenn bei konstantem Neutralisierungsgrade  $\alpha = 0,1$  der im Gel enthaltenen Polyacrylsäure der von Neutralsalz zunächst freien Einbettungsflüssigkeit  $10^{-5}$  Mol NaCl pro Liter zugesetzt werden. Das bedeutet, dass bei gegebenem Neutralisationsgrade der im Gel vorhandenen Polyacrylsäure das pH der Einbettungsflüssigkeit in äusserst empfindlicher Weise durch *Spuren* von in der Aussenflüssigkeit enthaltenem Neutralsalz verändert wird, und zwar in dem Sinne, dass das pH der Einbettungsflüssigkeit durch das Neutralsalz hinuntergesetzt wird. Diese Wirkung beruht, wie aus der Begründung der Beziehung (8) hervorgeht, ausschliesslich auf den Auswirkungen des DONNAN-Gleichgewichtes zwischen der Aussenflüssigkeit und dem Innern des Gelteilchens und *nicht* auf einer durch das Neutralsalz bewirkten Veränderung der Säuredissoziationskonstanten  $K_s$  der im Gel enthaltenen Polysäure, indem ja  $K_s$  (sowie  $[P]_g$ ) bei Begründung der Beziehung (8) als konstant vorausgesetzt wurden.

**10. Beziehung der Salzempfindlichkeit des pH im Aussenmedium von Gelen zur Titrationskurve von unvernetzter Polyacrylsäure in salzfreier und salzhaltiger Lösung.** – Wir weisen darauf hin, dass eine Analogie oder auch mehr als

eine Analogie bestehen dürfte zwischen der soeben beschriebenen Herabsetzung des pH der Einbettungsflüssigkeit, in welcher sich ein zum Grade  $\alpha$  neutralisiertes Gelteilchen befindet, durch kleine Mengen von in der Einbettungsflüssigkeit vorhandenem Neutralsalz und der bekannten Feststellung<sup>11)</sup>, dass bei der Titration von Polyacrylsäure das in der Flüssigkeit bei bestimmtem Neutralisationsgrade der Polyacrylsäure gemessene pH *empfindlich vom Neutralsalzgehalt der Lösung, in welcher die Titration vorgenommen wird, abhängig ist*. Die Abhängigkeit liegt nämlich in Übereinstimmung mit der für Gele gültigen Fig. 3 in dem Sinne, dass das bei gegebenem Neutralisierungsgrade festgestellte pH der Einbettungsflüssigkeit durch die Gegenwart von Neutralsalz *erniedrigt* wird.

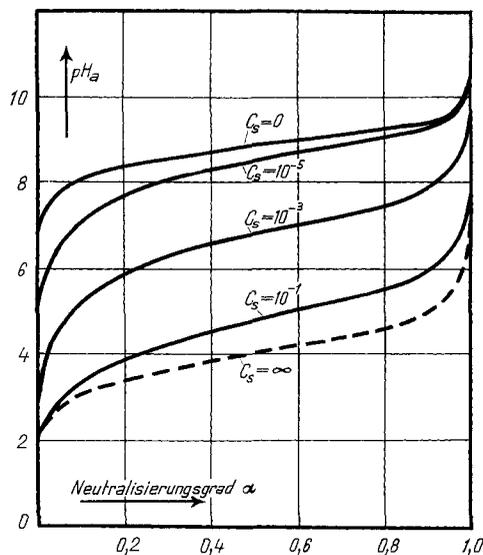


Fig. 3. Berechnete Titrationskurve,

d. h. pH im Aussenmedium in Abhängigkeit vom Neutralisierungsgrade  $\alpha$  für die  $\text{Cl}^-$ -Ionenkonzentrationen  $c_s = 0, 10^{-5}, 10^{-3}, 10^{-1}$  und  $\infty$  im Aussenmedium, bei Zugrundelegung von  $K_s = 10^{-4}$  und für den Fall, dass die Konzentration der Polyacrylsäure im Gel konstant gleich 1 Grundmol pro Liter. ist.

Es ist versucht worden, diese Feststellung durch eine Wirkung des Neutralsalzes auf das  $K_s$  der Polyacrylsäure zu deuten. Wir glauben, dass die Deutung in Wirklichkeit nicht in einer Beeinflussung des  $K_s$  durch das Neutralsalz zu suchen ist, sondern in einer teilweisen Übertragung der in Gleichung (8) und in Fig. 3 veranschaulichten Verhältnisse auf die in der Suspension enthaltenen einzelnen Makromolekeln. Es dürfte tatsächlich schwierig oder unmöglich sein, zwischen einer Makromolekel sehr hohen Polymerisationsgrades und einem Gelteilchen zu unterscheiden. Es werden demgemäss zwischen dem Innern eines von einer Makromolekel in der Lösung gebil-

<sup>11)</sup> A. KATCHALSKY & P. SPITNIK, J. Polymer Sci. 2, 432, 487 (1947); J. Th. OVERBEEK, Bull. Soc. chim. belg. 57, 252 (1948); R. ARNOLD & J. Th. OVERBEEK, Rec. trav. chim. Pays-Bas 69, 192 (1950).

deten Knäuels und der Einbettungsflüssigkeit ähnliche Beziehungen bestehen wie zwischen dem Innern eines (durch viele Vernetzungspunkte zusammengehaltenen) Gelteilchens und der es umgebenden Einbettungsflüssigkeit. Der Einfluss eines Neutralsalzgehaltes der Lösung auf das bei der Titration einer Polyacrylsäure-Lösung gemessene pH wäre danach nicht in einer Beeinflussung des  $K_s$  durch das Neutralsalz, sondern in der Auswirkung des DONNAN-Gleichgewichtes zwischen dem Innern der Fadenmolekelknäuel und der Einbettungsflüssigkeit zu suchen.

Es sei dabei bemerkt, dass hier wie in andern Fällen für die Behandlung eines und desselben Phänomens verschiedene Behandlungsweisen möglich sind. Jede der Behandlungsweisen stellt eine *Näherung* dar, wobei die verschiedenen Betrachtungsweisen, insofern als sie eine brauchbare Beschreibung der zur Beobachtung gelangenden Tatsache geben, äquivalent sein können. Wir möchten also vermuten, dass die Beschreibung der Titrationskurve von Polysäuren in Gegenwart von Neutralsalzen unter Zugrundelegung von DONNAN-Gleichgewichten gemäss Gleichung (8) [anstatt der Beschreibung mittels der statistischen Theorie des Dissoziationsgleichgewichtes und der Knäuelgestalt] für hohe Polymerisationsgrade der Polysäuren und für endlichen Salzgehalt des Einbettungsmediums eine interessante und brauchbare Näherung ist.

Im übrigen war die aus Gleichung (8) und Fig. 3 hervorgehende grosse Empfindlichkeit des  $pH_a$  von kleinen in der Einbettungsflüssigkeit enthaltenen Neutralsalzkonzentrationen ein wesentlicher Grund dafür, dass in den vorangehenden Versuchen, insbesondere bei den Versuchen in Fig. 2, eine zwar kleine aber leicht konstant zu haltenden NaCl-Konzentration von  $10^{-3}$  Mol pro Liter im Aussenmedium gewählt wurde.

**11. Zusätzliche Quellung bei mechanischer Dehnung nicht oder teilweise neutralisierter Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Gele.** – Die Feststellungen am quergestreiften System<sup>1)2)</sup>, die Diskussion der Gleichung (7a) sowie die nachstehenden Beobachtungen zeigen, dass eine *Änderung des  $pH_a$  beim mechanischen Dehnen* eines auf dem Neutralisationsgrade  $\alpha$  befindlichen, mit einer Einbettungsflüssigkeit im Quellungsgleichgewicht stehenden Gelstreifens *dann eintreten wird, wenn der Quellungsgrad* und damit  $[P]_g$  (in Gleichung 7a) bei der mechanischen Dehnung des Gelstückes *eine Änderung erfährt*. Diese pH-Änderung ist, wie schon eingangs betont wurde, grundlegend für die quantitative Beschreibung der von diesen Systemen zustandegebrachten Umwandlung von chemischer Energie in mechanische Energie. Um auch beim *homogenen* System diese Energieumwandlung zu verfolgen, haben wir experimentell die Frage geprüft, ob und wie weit bei der mechanischen Dehnung eines teilweise neutralisierten Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Gels eine Änderung des Quellungszustandes erfolgt. Besonders streng war dabei auf die Bedingung zu achten, dass die Dehnung (bei konstantem Neutralisationsgrade  $\alpha$ ) in solcher Weise erfolgt, dass der Gelfaden während des ganzen Versuches Gelegenheit hat, sich nicht nur hinsichtlich der Ionen, sondern auch hinsichtlich des Lösungsmittels mit dem Einbettungsmedium ins Gleichgewicht zu setzen.

a) *Nicht-neutralisierte Folien in Wasser.* Ein Folienstreifen, welcher im Trockenzustande eine Länge von 5 cm, eine Breite von 0,5 cm und eine Dicke von 0,05 cm

besitzt, und der zu 50% aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure besteht, wird in reinem Wasser gequollen. Er hat nach dem Quellen beispielsweise die Abmessungen

$$x_e = 8,3 \text{ cm} \quad y_e = 0,83 \text{ cm} \quad z_e = 0,083 \text{ cm},$$

also einen Quellungsgrad

$$Q_e = \frac{x_e y_e z_e}{x_0 y_0 z_0} = 4,5. \quad (9)$$

Die Folie wird hierauf mit Hilfe einer Spannvorrichtung auf das z. B. 1,5fache der ursprünglichen Länge gedehnt und anschliessend wiederum mit reinem Wasser ins Quellungsgleichgewicht gebracht. Die neuen Abmessungen waren beispielsweise

$$\begin{aligned} x_D &= x_e \cdot b = x_e \cdot 1,5, \\ y_D &= y_e \cdot a = y_e \cdot 1,18, \\ z_D &= z_e \cdot a = z_e \cdot 1,18. \end{aligned} \quad (10)$$

Diese Abmessungen wurden mit Hilfe eines Okularmikrometers gemessen. Aus den angegebenen Zahlen ist ersichtlich, dass bei einer Dehnung auf das 1,5fache ( $b = 1,5$ ) eine *Volumenvergrösserung* um den Faktor

$$\frac{V_D}{V_e} = \frac{x_D y_D z_D}{x_e y_e z_e} = 2,1 \quad (11)$$

und eine *Querschnittsvergrösserung* um den Faktor

$$\frac{F_D}{F_e} = \frac{y_D z_D}{y_e z_e} = 1,4 \quad (12)$$

stattfind.

*Auf eine Dehnung auf das 1,5fache der ursprünglichen Länge antwortet somit der Versuchskörper nicht wie eine gewöhnliche Substanz mit einer Querkontraktion, sondern im Gegenteil mit einer Erhöhung der Querdimension* [des Durchmessers oder der Dicke] um einen Faktor  $\sqrt{1,4} = 1,18$ . Der in Wasser eingebettete Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Faden ist, soweit uns bekannt ist, *das erste Beispiel eines Körpers, dessen Dicke bei der Streckung zu- anstatt abnimmt und welcher somit eine negative Querkontraktion*, eine negative POISSON'sche Zahl aufweist. Es ist bekannt, dass alle bisher bekannten Substanzen eine POISSON'sche Zahl  $\mu$  [Quotient aus der relativen Querkontraktion und der relativen Verlängerung] von 0,2 bis 0,5 besitzen. Für den Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Faden dagegen ist unter den beschriebenen Bedingungen

$$\mu = -0,18/0,5 = -0,36. \quad (12)$$

$\mu$  ist hier so stark negativ wie bei einer «gewöhnlichen» Substanz positiv.

Die Ursache dieses aussergewöhnlichen Verhaltens der Polyacrylsäure-haltigen Gelfäden liegt, wie an dieser Stelle qualitativ festgestellt sei, im Vorkommen sowie im Expansionsbestreben der im Innern des nicht neutralisierten Gels infolge elektrolytischer Dissoziation sich bildenden  $H^+$ -Ionen. Schon beim ungedehnten mit der Einbettungsflüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Gel sind die im nicht neutralisierten Gel sich bildenden  $H^+$ -Ionen mit ihrem Verdünnungsbestreben an der Grösse des sich einstellenden Quellungsgrades beteiligt. Beim mechanischen Dehnen eines solchen Fadens tritt, wenn die Dehnung zunächst bei konstanten Volumen erfolgt, zuerst eine Querschnittsverminderung ein, welche aber teilweise sofort durch Wasseraufnahme aus der Einbettungsflüssigkeit ausgeglichen wird. Durch diese Wasser-

aufnahme erfolgt aber eine Verdünnung der im Gel enthaltenen, grösstenteils undissoziierten Polyacrylsäure, und als Folge hiervon eine Zunahme der elektrolytischen Dissoziation und damit eine Vermehrung der Menge der im Gel insgesamt vorhandenen H<sup>+</sup>-Ionen. Es ist *diese* Vermehrung der H<sup>+</sup>-Ionen und deren Expansionstendenz, welche, wie die genaue Überlegung bestätigt, die Querschnittserhöhung beim Dehnen des nicht neutralisierten Gels zur Folge hat. Ein experimenteller Beweis für die Richtigkeit dieser Deutung liegt insofern vor, als die Querschnittsvergrößerung beim teilweise neutralisierten Gel nicht auftritt.

b) *Teilweise neutralisierte Folien in 10<sup>-3</sup>N NaCl-Lösung.* Folien, bei welchen ein Bruchteil  $\alpha$  der im Gel vorhandenen Polyacrylsäure neutralisiert worden war, wurden in 10<sup>-3</sup>N NaCl-Lösung ins Quellungsgleichgewicht gebracht und anschliessend in der Längsrichtung um einen Faktor  $b = 1,5$  gedehnt. Die Folien wurden auch hier im Einbettungsmedium belassen, so dass sich im Anschluss an die Dehnung ein neues Gleichgewicht (hinsichtlich der Querdimension) einstellen konnte. Wir bezeichnen auch hier mit  $V_e$  das Volumen der mechanisch ungedehnten, mit  $V_D$  das der mechanisch gedehnten, je mit dem Einbettungsmedium im Gleichgewicht befindlichen Folie. Die Ergebnisse, die bei dem Neutralisierungsgrade  $\alpha = 0,1; 0,2; 0,5$  und  $0,8$  erhalten wurden, sind in Tab. III zusammengestellt. Für den Quotienten  $F_D/F_e$  des Querschnitts der gedehnten zu dem der ungedehnten Folien ergibt sich offenbar unter Benützung der in den Gleichungen (9) bis (12) enthaltenen Beziehungen und Definitionen:

$$\frac{F_D}{F_e} = \frac{V_D}{V_e} \cdot \frac{x_e}{x_D} = \frac{V_D}{V_e} \frac{1}{b} = \frac{y_D \cdot z_D}{y_e \cdot z_e}, \tag{13}$$

und für die relative Querkontraktion

$$\mu = 1 - \sqrt{\frac{F_D}{F_e} \cdot \frac{1}{b}}. \tag{14}$$

Tabelle 3. *Durch mechanische Dehnung (um einen Faktor b) bewirkte Änderung des Quellungsvolumens von auf verschiedenem Neutralisationsgrade  $\alpha$  befindlichen Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Folien.*

Bei einer Dehnung um das 1,5-fache ändert sich das Volumen um nahezu denselben Faktor (Kolonne 3). Die Poisson'sche Zahl ist daher praktisch genommen gleich Null (Kolonne 5), d. h. es bleibt der Querschnitt beim mechanischen Dehnen praktisch genommen konstant.

$\alpha$	$b$	$V_D/V_e$	$V_D/(V_e b)$	$\mu$
0,1	1,5	1,52	1,01 <sub>5</sub>	- 0,01
0,2	1,5	1,48	0,98 <sub>5</sub>	+ 0,01
0,5	1,5	1,46	0,97	+ 0,01 <sub>5</sub>
0,8	1,5	1,43	0,95	+ 0,025

Aus der vorletzten und letzten Spalte von Tabelle III entnimmt man, dass die teilweise neutralisierten Folien ungefähr die Poisson'sche Zahl 0 aufweisen, bzw. dass die Folien ihren Querschnitt bei der Dehnung praktisch genommen *nicht* ändern. Es zeigt sich, dass auch diese Feststellung in befriedigender Weise aus der Theorie der Kautschukelastizität erklärt werden kann. Ansätze wie sie von W. KUHN<sup>12)</sup> und R. PASTERNAK<sup>12)</sup> zur Beschreibung des Verhaltens gequollener Gele gemacht wurden,

<sup>12)</sup> W. KUHN, Koll. Z. 76, 258 (1936); W. KUHN, R. PASTERNAK & H. KUHN, Helv. 30, 1705 (1947).

werden zu diesem Zwecke mit den für Polyelektrolytgele notwendigen Erweiterungen auf die hier vorliegenden Gele angewandt.

Es sei erwähnt, dass Versuche und auch theoretische Ansätze für den Einfluss einer mechanischen Dehnung auf das Quellungsgleichgewicht von elektrolytisch nicht dissoziierten Gelen (Kautschuk in Benzol usw.) von FLORY<sup>13)</sup> sowie von GEE<sup>13)</sup> gemacht worden sind. Bei der mechanischen Dehnung von Nichtelektrolyt-Gelen war die Poisson'sche Zahl  $\mu$  ungefähr gleich + 0,3 bis 0,4. Wenn ein Körper, welcher die Poisson'sche Zahl  $\mu$  besitzt, um einen Faktor  $b = 1 + \delta$  gedehnt wird, nimmt sein Volumen in erster Näherung um einen Faktor  $[1 + \delta(1 - 2\mu)]$  zu, also bei den elektrolytisch nicht dissoziierten Gelen um einen Faktor  $[1 + 0,2\delta]$  bis  $[1 + 0,4\delta]$ , bei den teilweise neutralisierten Polyacrylsäure-haltigen Gelen um einen Faktor  $[1 + \delta]$  und beim nicht neutralisierten Polyacrylsäure-haltigen Gel um einen Faktor  $[1 + 1,7\delta]$  zu.

Um den Nachweis einer quantitativen Umwandlung von chemischer in mechanische Energie zu führen, werden in den folgenden Abschnitten (Teil II) festzustellen und zu diskutieren sein: 1. die pH-Änderungen, welche als Folge einer mechanischen Dehnung der Gelstreifen in der Einbettungsflüssigkeit auftreten, und 2. deren Beziehungen zum Elastizitätsmodul der Gelstreifen und zu den für die Änderung des Neutralisierungsgrades notwendigen NaOH-Mengen.

Die Untersuchungen sind durch Mittel, welche uns durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS zur Verfügung gestellt wurden, ermöglicht worden.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Zwecks Klarstellung der Vorgänge, welche sich bei der Erzeugung von mechanischer aus chemischer Energie durch Kontraktion von aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure bestehenden homogenen Lamellen abspielen, werden, ausser der Herstellung, eine Reihe von Eigenschaften dieser Folien beschrieben.

Insbesondere wird der Quellungsgrad in  $10^{-3}N$  NaCl-Lösung an verschiedenen stark vernetzten Folien in Abhängigkeit vom Neutralisierungsgrade  $\alpha$  der in den Folien enthaltenen Polyacrylsäure gemessen.

Für dieselben Folien wird das pH in der Einbettungsflüssigkeit, ebenfalls als Funktion des Neutralisierungsgrades  $\alpha$ , festgestellt.

Aus den so erhaltenen Daten ergibt sich für die Dissoziationskonstante  $K_s$  der im Gel enthaltenen Polyacrylsäure eine vom Neutralisierungsgrade der Polyacrylsäure sowie vom Vernetzungsgrade des Geles unabhängiger Wert  $K_s = 6,45 \cdot 10^{-5}$  Mol/l. Wegen (oder trotz) der Unabhängigkeit des  $K_s$ -Wertes vom Neutralisierungs- und Quellungsgrade der Gelstreifen ergibt sich eine sehr empfindliche Abhängigkeit der bei gegebenem Neutralisierungsgrade im Aussenmedium zu erwartenden  $H^+$ -Ionenaktivität von bereits geringen, in der Aussenflüssigkeit enthaltenen Mengen an Neutralsalz. Die Feststellung wird mit der bekannten Beobachtung in Zusammen-

<sup>13)</sup> P. J. FLORY & J. REHNER, J. chem. Physics 11, 521 (1943); 12, 412 (1944); P. J. FLORY, Chem. Reviews 35, 51 (1944); G. GEE, Trans. Farad. Soc. 42b, 33 (1946). Siehe auch J. W. GIBBS, Collected Works vol. I, Thermodynamics, pages 184-218, Longman's Press, N. Y., 1931; W. W. BARKAS, Trans. Farad. Soc. 38, 194 (1942), und «Swelling Stresses in Gels», Her Majesty's Stationery Office, London 1945; F. L. WARBURTON, Proc. Phys. Soc. (London) 58, 589 (1946); G. GEE, Trans. Farad. Soc. (London) 42, 585 (1946); G. GURNEY, Proc. phys. Soc. (London) 59, 624 (1947); L. R. G. TRELOAR, Proc. Roy. Soc. (London) 200A, 176 (1950); S. HAYASHI, Reports on Progress in Polymer Physics, Japan, 2, 30 (1959).

hang gebracht, wonach bei der Titration von freier Polysäure der bei gegebenem Neutralisierungsgrade festgestellte pH-Wert durch Zusatz schon geringer Menge von Neutralsalz stark erhöht wird.

Als Übergang vom Verhalten der mechanisch nicht beanspruchten zum Verhalten der mechanisch gedehnten Gelfäden wird die zusätzliche Quellung festgestellt, welche die nicht oder teilweise neutralisierten Gelfäden bei einer mechanischen Dehnung erfahren.

Überraschenderweise zeigt sich, dass die nicht neutralisierten, aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure bestehenden Gelfäden bei der mechanischen Dehnung in Wasser an Stelle einer Querschnittsverminderung eine *Querschnittsvergrößerung* erfahren. [Die Fäden werden beim Dehnen in Wasser dicker anstatt dünner (!)]. Die Fäden stellen damit den ersten bisher bekannten Körper dar, welcher eine *negative* POISSON'sche Zahl besitzt. Der Effekt wird durch die mit der Wasseraufnahme verbundene Erhöhung der elektrolytischen Dissoziation der im Faden enthaltenen Polyacrylsäure, bzw. durch das Expansionsbestreben der dabei entstehenden H<sup>+</sup>-Ionen gedeutet. Bei den zu 10 bis 80% neutralisierten Folien ist die POISSON'sche Zahl praktisch gleich null; d. h. es bleibt bei der mechanischen Dehnung dieser Folien der Querschnitt (infolge von Wasseraufnahme aus der umgebenden Lösung) konstant.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

## 67. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen

### Teil VII<sup>1)</sup>: Notiz über das Absorptions-Spektrum und die Basizität des p-Trimethylammonium-phenyl-azo-azulen-Kations

von F. Gerson, J. Schulze und E. Heilbronner

(21. XII. 59)

Im Teil V<sup>2)</sup> dieser Reihe wurden die relative Basizität  $\Delta pK'(X)$  und der Umfang der bathochromen Verschiebung  $\Delta \tilde{\nu}_{B, II}(X)$ , welche die Bande II der substituierten Phenyl-azo-azulene I(X)<sup>3)</sup> bei der Protonisierung erleidet, untersucht. Unter den Substituenten X in para-Stellung des Benzol-Kerns von I(H) konnten zwei Arten unterschieden werden:

1. Substituenten p-X ohne -M-Effekt ( $\sigma_{p-X} - \sigma'_X \leq 0^4)$ , deren Einfluss auf  $\Delta pK'(X)$  und  $\Delta \tilde{\nu}_{B, II}(X)$  sich durch die HAMMETT'sche  $\rho\sigma$ -Regel unter Verwendung der üblichen  $\sigma_{p-X}$ -Werte<sup>5)</sup> beschreiben lässt, und

<sup>1)</sup> A. MÖRIKOFER & E. HEILBRONNER, Helv. 42, 1909 (1959).

<sup>2)</sup> F. GERSON & E. HEILBRONNER, Helv. 42, 1877 (1959). Erratum: Seite 1898, obere Tabelle: Gerade 2, lies  $-4143 \text{ cm}^{-1}$ , statt  $-4339 \text{ cm}^{-1}$ . Vgl. Formel (2) der vorliegenden Arbeit.

<sup>3)</sup> Für Verbindungen, Absorptions-Banden und physikalisch-chemische Grössen werden die gleichen Symbole wie im Teil V<sup>2)</sup> verwendet.

<sup>4)</sup> J. D. ROBERTS & W. T. MORELAND, J. Amer. chem. Soc. 75, 2167 (1953). (vgl. Tab. 3 des Teils V).

<sup>5)</sup> H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews 53, 1951 (1953).