

Über die direkte Umwandlung von chemischer Energie in mechanische Arbeit mit Hilfe von Polyelektrolytgel^{*}

W. GERHARD POHL, HANS J. KUHN UND WERNER KUHN[†]

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(Z. Naturforschg. **21 a**, 756—763 [1966]; eingegangen am 29. Januar 1966)

Man kann aus Polyacrylsäure (= PAS) und Polyvinylalkohol (= PVA) dreidimensional vernetzte Folien herstellen, welche quellen, wenn man sie in verdünnten wäßrigen Salzlösungen einbettet. Diese Gelfolien dehnen sich stark aus, sobald die PAS mit NaOH neutralisiert wird und kontrahieren sich wieder, wenn man die Konzentration bestimmter Ionen in der Einbettungsflüssigkeit erhöht. Bei dieser Kontraktion kann ein Gewicht gehoben werden — es wird somit chemische Energie direkt in mechanische Arbeit umgewandelt. Durch Umkehrung dieses Vorgangs kann mechanische Energie direkt in chemische Energie verwandelt werden, d. h. es kann durch mechanisches Dehnen der Folien eine Änderung der Konzentration verschiedener Ionen in der Einbettungsflüssigkeit herbeigeführt werden. Diese Erscheinung wurde schon von GIBBS theoretisch behandelt und von W. KUHN als teinochemisches Prinzip bezeichnet. Die Gültigkeit des Prinzips wurde zunächst für das H^+ -Ion quantitativ bestätigt. In der vorliegenden Arbeit wird seine quantitative Gültigkeit erstmals für ein Metallion (nämlich Ag^+) nachgewiesen. Es wird auch wahrscheinlich gemacht, daß beim Vorliegen von zwei aktiven Kationensorten (H^+ und Ag^+) für jede von beiden gesondert das teinochemische Prinzip erfüllt ist, wie dies W. KUHN voraussagte.

Verschiedene Eigenschaften verdünnter Polyelektrolytlösungen^{1,2} konnten dadurch erklärt werden³⁻⁵, daß man eine bei zunehmender Aufladung des geknäuelten Makromoleküls eintretende Streckung des Knäuels annahm. Diese Annahme konnte bisher nicht direkt bewiesen werden, obwohl es beim heutigen Stand der Elektronenmikroskopie möglich ist, Moleküle der in Frage kommenden Größe sichtbar zu machen und auch Versuche in dieser Richtung unternommen wurden. Allerdings gelang es, die Ausdehnung des Molekülknäuels makroskopisch sichtbar zu machen. BREITENBACH und KARLINGER⁶, W. KUHN⁷ sowie KATCHALSKY⁸ stellten durch dreidimensionale Vernetzung von Polysäuren Gele her, welche in wäßrigem Milieu bei Änderung des Neutralisationsgrades reversible Dilatation und Kontraktion zeigten. Die Eigenschaften dieser Gelfolien wurden in weiteren Arbeiten beschrieben, wobei besonders auf eine

gewisse Ähnlichkeit der kontraktile Folien und des natürlichen Muskels hingewiesen wurde^{9,10}. Die Dilatation und Kontraktion der Folien ist vor allem als osmotische Erscheinung zu betrachten. Die Polyanionen können die Gelphase nicht verlassen. Sie halten wegen der notwendigen Elektroneutralität auch ihre Gegenionen zurück. Die Konzentration der frei beweglichen Gegenionen in der Gelphase kann daher wesentlich größer sein, als in der Lösung, in welcher das Gel eingebettet ist. Die Verdünnungstendenz der Gelphase bewirkt, wie bei den üblichen osmotischen Erscheinungen, Wasseraufnahme aus der Lösung und damit Quellung. Da es sich bei dem eben erwähnten Gleichgewicht um einen speziellen Fall der von DONNAN¹¹ behandelten Membrangleichgewichte handelt, nennt man die damit verbundenen Erscheinungen DONNAN-osmotischen Effekt. Die Bedeutung des DONNAN-osmotischen Effektes für die

^{*} Auszug aus der von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel genehmigten Dissertation von W. G. POHL.

¹ W. KERN, Z. Phys. Chem. **181 A**, 249 [1938].

² P. DOTY u. G. EHRLICH, Ann. Rev. Phys. Chem. **3**, 81 [1952].

³ W. KUHN, O. KÜNZLE u. A. KATCHALSKY, Helv. Chim. Acta **31**, 1994 [1948].

⁴ J. J. HERMANS u. J. T. G. OVERBEEK, Bull. Soc. Chim. Belges **57**, 154 [1948].

⁵ Zusammenfassende Darstellungen: H. A. STUART, Physik der Hochpolymeren, Band II, S. 680 ff., Abschnitt über Polyelektrolyte von U. P. STRAUSS u. R. M. FUOSS, Springer, Berlin 1953. — S. A. RICE u. M. NAGASAWA, Polyelectrolyte

Solutions, Academic Press, New York 1961, S. 497 ff. — C. TANFORD, Physical Chemistry of Macromolecules, John Wiley & Sons, New York 1961, S. 457 ff.

⁶ J. W. BREITENBACH u. H. KARLINGER, Monatsh. Chem. **80**, 312 [1949].

⁷ W. KUHN, Experientia **5**, 318 [1949].

⁸ A. KATCHALSKY, Experientia **5**, 319 [1949].

⁹ W. KUHN u. B. HARGITAY, Experientia **7**, 1 [1951] (Vortrag vom Januar 1950).

¹⁰ W. KUHN u. B. HARGITAY, Z. Elektrochem. **55**, 490 [1951].

¹¹ F. G. DONNAN, Z. Elektrochem. **17**, 572 [1911]; Z. Phys. Chem. A **168**, 369 [1934]. — F. G. DONNAN u. E. A. GUGGENHEIM, Z. Phys. Chem. A **162**, 346 [1932].



Quellung von Gelen ist von verschiedenen Forschern untersucht worden¹²⁻¹⁵.

Eine Gelfolie, die sich bei Zugabe bestimmter Stoffe kontrahiert, kann ein Gewicht heben, und damit Arbeit leisten. Den Zusammenhang zwischen aufgewendeter chemischer Energie und geleisteter mechanischer Arbeit kann man mit Hilfe eines isothermen Kreisprozesses erhalten^{9, 10}. In Umkehrung des Prozesses kann man auch mechanische Arbeit in chemische Energie verwandeln, d. h.: es kann durch mechanisches Dehnen der Gelfolien die Konzentration bestimmter Stoffe in der Einbettungsflüssigkeit erhöht werden. Die Beziehung, welche diese Energieumwandlung quantitativ beschreibt, wurde von W. KUHN „teinochemisches Prinzip“ genannt¹⁶⁻¹⁸. Sie war formal und ohne Berücksichtigung von Ionen schon seit GIBBS bekannt¹⁹⁻²¹. Die Energieumwandlung wurde von W. KUHN als vollständig betrachtet, theoretische Überlegungen führten aber H. J. KUHN dazu, daß dies nicht möglich sein kann. Die Länge einer Folie ist nach H. J. KUHN keine Zustandsfunktion, es kann deshalb die chemische Energie, die dem System während eines Kreisprozesses zugeführt wird, nicht vollständig als mechanische Arbeit an die Umgebung abgegeben werden²².

Vor einiger Zeit sind von W. Kuhn und Toth in dieser Zeitschrift²³ Gelfolien beschrieben worden, bei denen die Kontraktion auf die Entstehung zusätzlicher Vernetzungspunkte zurückzuführen ist. Die vorliegende Arbeit zeigt einen Fall, bei dem die Kontraktion auf das Verschwinden des DONNAN-osmotischen Drucks zurückgeht. Es wurde untersucht, ob das teinochemische Prinzip auch für Folien gilt, welche sich unter dem Einfluß von Silberionen kontrahieren. Im 1. Teil der Arbeit werden Material und angewandte analytische Methoden beschrieben. Im 2. Teil wird eine kurze Ableitung des teinochemischen Prinzips gegeben; anschließend werden die experimentellen Ergebnisse mitgeteilt. In der Diskussion

werden die Experimente mit der thermodynamischen Theorie verglichen.

1. Material und Methoden

Das verwendete Material wurde in einer kürzlich erschienenen Arbeit²⁴ beschrieben. Ebenso die Methode zur Herstellung kontraktile Folien, die in etwas anderer Weise schon von W. KUHN und THÜRKAUF²⁵ angewendet wurde.

Messung der Ag^+ -Konzentration

Die in den Versuchen vorkommenden Ag^+ -Konzentrationen betrugen zwischen 10^{-3} und 10^{-4} Mol/Liter Lösung. Es wurden drei Methoden zur Ag^+ -Bestimmung verwendet: EMK-Messungen, potentiometrische Titration mit KJ, Titration nach VOLHARD mit KSCN.

a) EMK-Messungen an Konzentrationsketten mit Überführung

Folgende Meßkette (schematisch) wurde verwendet

$Ag/Ag^+NO_3^- 10^{-3} n$	$NaNO_3 10^{-1} n$	$Ag^+NO_3^- 10^{-3} - 10^{-4} n/Ag$
$NaNO_3 10^{-1} n$	$NaNO_3 10^{-1} n$	$NaNO_3 10^{-1} n$
Wasser	Wasser	Wasser
Vergleichszelle	Salzbrücke	Meßzelle

Die Konzentrationskette befand sich in einem Wasserbadthermostat bei $(25,00 \pm 0,05)^\circ C$. Für die Messungen wurde ein Keithley microvoltammeter 150 A (Keithley Instruments Inc., Cleveland 6, Ohio) in der Stufe mit Maximalausschlag 1 mV verwendet. Die Ablesegenauigkeit betrug $\pm 0,01$ mV. Die Silberelektroden wurden nach LEWIS²⁶ bzw. IVES und JANZ²⁷ hergestellt. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Meßzelle wurde mit Lösungen von bekanntem $AgNO_3$ -Gehalt (zwischen 10^{-3} und 10^{-4} Mol/Liter Lösung) beschickt und die auftretenden Potentialdifferenzen gemessen. Wurde die Konzentration in der Meßzelle um 1% geändert ($\Delta \log c = 0,0040$), so fand man im gesamten untersuchten Bereich eine Änderung der Potentialdifferenz um $(0,24 \pm 0,01)$ mV. Aus der NERNSTschen Gleichung berechnet man bei Vernachlässigung des Diffusionspotentials und Gleichsetzen der Ag^+ -Aktivitätskoeffizienten (vernünftige An-

¹² H. R. PROCTER u. J. R. WILSON, J. Chem. Soc. **109**, 307 [1916].

¹³ P. J. FLORY, J. Chem. Phys. **21**, 162 [1953].

¹⁴ S. ASAKURA, N. IMAI u. F. OOSAWA, J. Polymer Sci. **13**, 499 [1954].

¹⁵ A. KATCHALSKY u. I. MICHAELI, J. Polymer Sci. **15**, 69 [1955].

¹⁶ W. KUHN, G. EBNER, H. J. KUHN u. D. H. WALTERS, Helv. Chim. Acta **43**, 502 [1960].

¹⁷ W. KUHN, G. EBNER, H. J. KUHN u. D. H. WALTERS, Helv. Chim. Acta **44**, 325 [1961].

¹⁸ W. KUHN, I. TOTTH u. H. J. KUHN, Helv. Chim. Acta **45**, 2325 [1962].

¹⁹ J. W. GIBBS, Trans. Connecticut Acad. **3** [1875], in: The Scientific Papers of J. W. GIBBS, Band 1, S. 215 ff., Dover Publication Inc. 1961.

²⁰ T. L. HILL u. M. F. MORALES, Arch. Biochem. Biophys. **37**, 425 [1952].

²¹ A. KATCHALSKY u. M. ZWICK, J. Polymer Sci. **16**, 221 [1955].

²² H. J. KUHN, J. Phys. Chem. **70**, 1380 [1966].

²³ W. KUHN u. I. TOTTH, Z. Naturforsch. **18a**, 112 [1963].

²⁴ H. J. KUHN u. W. G. POHL, Helv. Chim. Acta **49**, 174 [1966].

²⁵ W. KUHN u. M. THÜRKAUF, Kolloid-Z. **184**, 114 [1962].

²⁶ G. N. LEWIS, Z. Phys. Chem. **55**, 473 [1906].

²⁷ D. G. IVES u. G. J. JANZ, Reference Electrodes, Academic Press, New York 1961, S. 207 ff.

nahme bei den gewählten experimentellen Bedingungen) 0,237 mV. Auffallend war eine langsame Potential-einstellung. Die Versuche zeigten, daß die Methode in der angewendeten Form zum Nachweis sehr kleiner Ag^+ -Konzentrationsänderungen geeignet ist.

b) Potentiometrische Titration mit Kaliumjodid

Auf diese Weise lassen sich ebenfalls sehr kleine Ag^+ -Konzentrationsänderungen messen²⁴. Der Nachteil gegenüber Methode a) ist, daß ein Teil der untersuchten Lösung verbraucht wird.

c) Titration nach VOLHARD mit Kaliumrhodanid

Für verschiedene orientierende Messungen wurden Ag^+ -Konzentrationen durch Titration mit $2 \cdot 10^{-2}$ n KSCN in salpetersaurer Lösung und $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ als Indikator bestimmt.

pH-Messungen

Für die pH-Messungen wurden eine Polymetron-Glaselektrode (Typ M 205) und als Vergleichselektrode eine gesättigte Polymetron-Kalomelektrode (Typ M 303) verwendet. Die Meßkette entsprach genau der für die Ag^+ -Bestimmung verwendeten. In die Vergleichszelle (welche nur NaNO_3 10^{-1} n enthielt) tauchte die Kalomelektrode ein, in die Meßzelle die Glaselektrode. Als Meßgerät diente ein Metrohm-Kompensator E 388. Geeicht wurde jeweils vor den Messungen mit Präzisionspufferlösungen. Eine Anzahl von pH-Messungen wurde mit einer Kapillarmeißkette EA 518 (Metrohm A.G., Herisau, Schweiz) durchgeführt, für die wenige Tropfen Meßlösung ausreichen²⁴.

Längenmessungen

Die rechteckigen Folienstreifen wurden an den beiden Schmalseiten (im neutralisierten Zustand ca. 2,0 cm breit) in einer Klammer K (Abb. 1 a) aus Teflon eingespannt, welche am Boden eines zylindrischen Glasgefäßes G1 fixiert werden konnte. Die U-förmig gebogene Folie lief über eine Rolle P aus Pyrexglas, welche an einem Platinfaden hing und über eine Aufhängevorrichtung A mit einem Gegengewicht verbunden war. Über die Pyrexglasrolle wurde zur Fixierung der Folie eine Hülse aus Teflon geschoben. Das Gegengewicht wurde so gewählt, daß die Folie im Ausgangszustand annähernd unbelastet war. Bei Belastung dehnte sich die Folie sofort um einen bestimmten Betrag und erreichte die endgültige etwas größere Länge (L_∞) asymptotisch. Der obere Rand von K und der untere Rand von P (Abb. 1 a) dienten als Marken für die Längenmessung. Durch das Fenster F (Abb. 1 b), welches nur während der Messung geöffnet wurde, konnte die Lage der Marken mit einem Kathetometer der Firma Wild (Wild AG., Heerbrugg, Schweiz) bei Berücksichtigung aller Unsicherheiten auf $\pm 0,1$ mm gemessen werden.

2. Das teinochemische Prinzip

2.1 Thermodynamische Ableitung

Eine ausführliche Ableitung wurde in einer Reihe von Arbeiten durch W. KUHN gegeben (siehe z. B.¹⁸). Da man Einzelheiten den zitierten Arbeiten entnehmen kann, verwenden wir hier die im Prinzip auf GIBBS zurückgehende, formale Ableitung. Diese hat auch den Vorteil, daß sie keine Annahme darüber macht, ob die Länge L eine Zustandsfunktion ist oder nicht.

Ein Gelstreifen bildet zusammen mit einer verdünnten, wäßrigen Salzlösung, in welche er eingebettet ist, das betrachtete System. Das System sei hinsichtlich aller vorhandenen z Substanzen (mit Ausnahme des Gelgerüsts) im Gleichgewicht.

Für ein System, in dem chemische Reaktionen ablaufen können, lautet die GIBBSsche Fundamentalgleichung, wenn man Druck-Volumenarbeit berücksichtigt, sowie die Möglichkeit, dem System durch mechanisches Dehnen der Gelfolie Energie zuzuführen:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_z \mu_z dn_z + K dL. \quad (1)$$

Dabei bedeutet G die freie Energie nach GIBBS (= freie Enthalpie), S die Entropie, T die absolute Temperatur, V das Volumen, P den Druck, μ_z das chemische Potential des Stoffes z , n_z die Molzahl des Stoffes z , K die Kraft, mit welcher die Folie gestreckt wird, und L die Länge der Folie.

Da wir bei konstanter Temperatur (25 °C) und konstantem Druck (1 atm) arbeiten, gilt, wenn wir nur die Molzahl des Stoffes 1 ändern und alle anderen von 2 bis z konstant lassen:

$$dG = \mu_1 dn_1 + K dL. \quad (1a)$$

Betrachtet man dG als totales Differential, so erhält man durch Anwendung des Satzes von SCHWARZ:

$$(\partial \mu_1 / \partial L)_{n_1 \dots n_z} = (\partial K / \partial n_1)_{L, n_2 \dots n_z} \quad (2)$$

Für die Änderung des chemischen Potentials $d\mu_1$ im Einbettungsmilieu können wir $RT(d \ln a_1)$ einsetzen (R ist die Gaskonstante, a_1 die Aktivität des Stoffes 1 in der Lösung) und erhalten:

$$RT(\partial \ln a_1 / \partial L)_{n_1 \dots n_z} = (\partial K / \partial n_1)_{L, n_2 \dots n_z} \quad (2a)$$

Diese Beziehung könnten wir experimentell prüfen, da aber die Messung des Quotienten $(\partial K / \partial n_1)$ unter isometrischen Bedingungen einen gewissen experimentellen Aufwand verlangt, formen wir (2a) zunächst um. Mit der Beziehung

$$(\partial n_1 / \partial L)_K (\partial K / \partial n_1)_L (\partial L / \partial K)_{n_1} = -1 \quad (3)$$

erhalten wir durch Einsetzen in (2 a) :

$$\left(\frac{\partial n_1}{\partial L}\right)_{n_2 \dots n_z, K} = - \frac{(\partial K / \partial L)_{n_1 \dots n_z}}{R T (\partial \ln a_1 / \partial L)_{n_1 \dots n_z}} \quad (4)$$

Dies ist eine mögliche Form des teinochemischen Prinzips, deren Gültigkeit wir experimentell prüfen wollen.

Für kleine Längenänderungen ersetzen wir die differentiellen Größen näherungsweise durch Differenzen:

$$(\Delta n_1 / \Delta L)_{n_2 \dots n_z, K} = - \frac{(\Delta K / \Delta L)_{n_1 \dots n_z}}{R T (\Delta \ln a_1 / \Delta L)_{n_1 \dots n_z}}$$

Die ΔL auf der rechten Seite der Gleichung lassen sich kürzen und wir erhalten (4 a). Tatsächlich prüfen wir die Gültigkeit von (4 a) :

$$(\Delta n_1 / \Delta L)_{n_2 \dots n_z, K} = - \frac{(\Delta K)_{n_1 \dots n_z}}{R T (\Delta \ln a_1)_{n_1 \dots n_z}} \quad (4 a)$$

2.2 Experimentelles

Die Apparatur

Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung der Apparatur, in der alle Experimente durchgeführt wurden. In Abb. 1 a sind die beiden Glasgefäße G1

und G2 zu sehen, die zusammen mit den Elektroden E1, E2 und der Salzbrücke B jene Konzentrationskette bilden, die im Abschnitt 1 beschrieben wurde. Weitere Einzelheiten, wie Aufhängung der Folie, Stickstoffzufuhr und Rührung sind aus der Figur und der zugehörigen Legende zu entnehmen. Abb. 1 b zeigt einen Grundriß der Apparatur, mit den für die p_H -Messungen notwendigen Glasgefäßen G3 und G4. G3 diente als Zwischengefaß und enthielt immer eine $10^{-1} n$ NaNO_3 -Lösung. In dieses Gefäß wurde die Kalomelektrode eingesetzt. In G4 wurden die Eichpufferlösungen eingefüllt. Durch die gleiche Salzbrücke läßt sich jeweils eine Verbindung zwischen zwei Glasgefäßen herstellen. Beispielsweise waren für die Ag^+ -Aktivitätsmessungen die Gefäße G1 – G2 miteinander verbunden (siehe auch Abb. 1 a). Für die Eichung der Glaselektrode waren die Gefäße G3 – G4 miteinander verbunden, für die p_H -Messungen im Einbettungsmilieu der Folie die Gefäße G1 – G3. Die vier Gefäße sind in einem Behälter aus Messingblech eingeschlossen, der sowohl die Gefäße an den richtigen Plätzen festhält, als auch das licht-

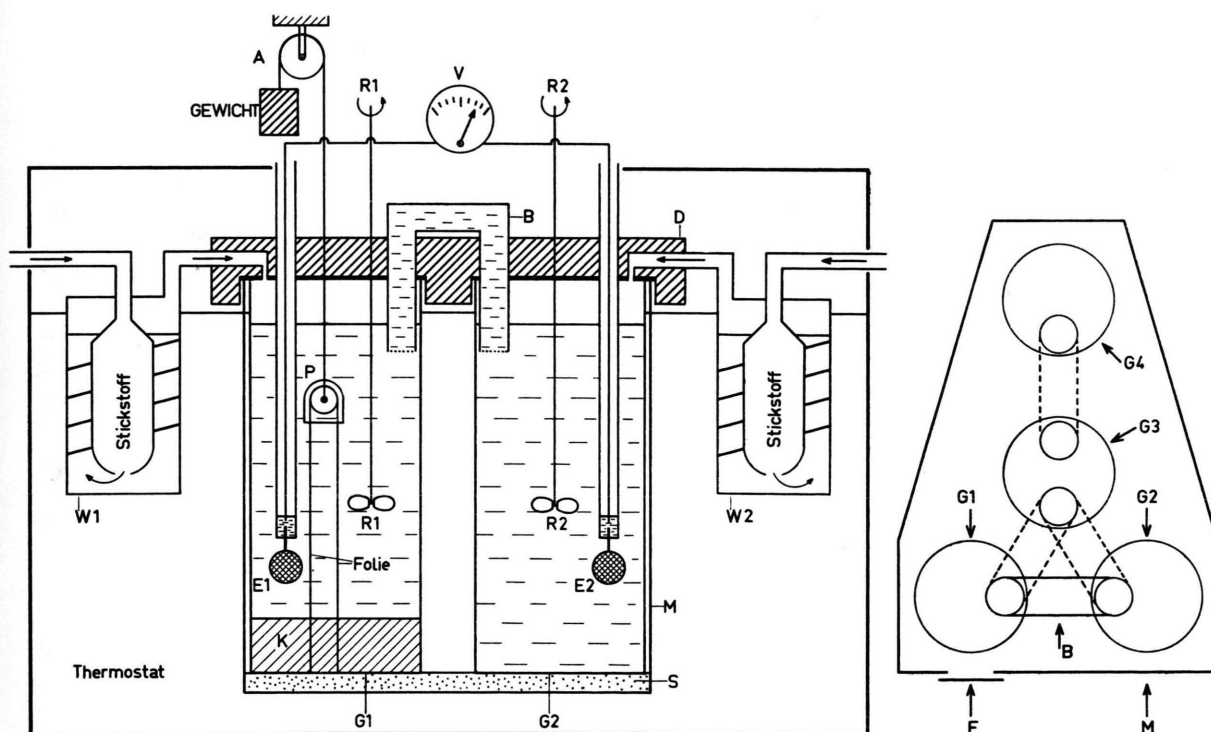


Abb. 1. Apparatur zur experimentellen Prüfung des teinochemischen Prinzips. Genaue Beschreibung im Text. A Aufhängung mit fester Rolle, B Salzbrücke, G1, G2, G3, G4 Glasgefäße, R1, R2 Rührer, E1, E2 Silberelektroden, V Voltmeter, K Klammer aus Teflon (fixiert am Boden von G1), P Klammer aus Pyrexglas (hängt an einem Platinfaden in G1), M Messingbehälter, F Fenster (für Längenmessung geöffnet), D Deckel aus Plexiglas (mit Dichtung aus Viton B), S Schaumgummieinlage, W1, W2 Waschflaschen.

empfindliche Silberpolyacrylat vor Tageslicht schützt. Oben wurden die Gefäße durch einen Deckel aus Plexiglas und Dichtungen aus schwarzem Viton B fest verschlossen. An einer Seite ist ein Fenster F aus dem Behälter M ausgeschnitten, dessen Deckel nur so lange geöffnet wurde, als die Längenmessung an der Folie dauerten.

Längenänderung der Folien bei Zugabe von Silbernitrat

Fügt man zu einer verdünnten, wäßrigen Salzlösung, in der sich eine teilweise oder vollständig neutralisierte Gelfolie aus PAS + PVA befindet, steigende Mengen von AgNO_3 zu, so kontrahiert sich die Folie immer in ganz charakteristischer Weise. Trägt man die Länge der Folie gegen die Molzahlen AgNO_3 auf, erhält man eine gekrümmte Kurve. Abb. 2 zeigt ein Beispiel. Eine Folie enthielt $12 \cdot 10^{-4}$ Grundmole PAS ($= 12 \cdot 10^{-4}$ Mole Carboxylgruppen). 40% der Carboxylgruppen waren neutralisiert (Neutralisa-

tionsgrad $\alpha = 0,4$). Dabei zeigte die Folie einen Quellungsgrad $Q = V/V_0$ von ca. 11,0 (V_0 = Trockenvolumen, V = Volumen nach der Quellung) und eine Länge von 68 mm. Bei Zugabe von AgNO_3 änderte sich die Länge der unbelasteten Folie in der aus Abb. 2 ersichtlichen Weise. Wie man sieht, hat der Quotient $-(\partial L / \partial n_{\text{AgNO}_3})_K \sim 0$ ein Maximum, wenn der Gehalt des Systems an AgNO_3 zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ Molen (Punkt 1) und $4 \cdot 10^{-4}$ Molen (Punkt 2) liegt. In diesem Gebiet hat man nach Gl. (4 a) eine maximale Änderung der Ag^+ -Aktivität $\Delta \ln a_{\text{AgNO}_3}$ zu erwarten, wenn man die Folie mit einer bestimmten Kraft ΔK dehnt. Bei allen Streckversuchen wurde daher in diesem Gebiet gearbeitet. In der Umgebung des Punktes 3 wäre der Quotient $-(\partial L / \partial n)$ schon nur mehr ca. $1/3$ des Maximalwertes. Neben der Länge (bzw. dem Quellungsgrad) der Folie ändert sich bei der Zugabe von AgNO_3 auch ihr Elastizitätsmodul und der pH-Wert der Einbettungsflüssigkeit. Diese Eigenschaftsänderungen ermöglichten es, gewisse Aussagen über den Kontraktionsmechanismus zu machen^{24, 28}, wobei in einer Arbeit²⁴ Überlegungen von STAVERMANN²⁹ verwendet wurden.

Der zeitliche Verlauf der Reaktionen

Die Zeit, welche bis zum Abschluß der Ag^+ -Kontraktion notwendig war, betrug ca. 20 h. 9/10 der endgültigen Längenänderung konnten nach ca. 3 h festgestellt werden, im steil abfallenden Teil der $L-n$ Kurve (Abb. 2, Punkt 2) nach 2,5 h. Die Kontraktion wird durch die in die Folie eindiffundierenden Ag^+ -Ionen hervorgerufen. Es scheint daher plausibel, anzunehmen, daß die Kontraktion abgeschlossen ist, sobald die diffundierenden Ionen die Folie vollständig durchdrungen haben. Mit Hilfe der EINSTEINSchen Näherung kann man die benötigte Zeit $t = \frac{1}{2} x^2 / D$ berechnen. Setzen wir für $x = 0,015$ bis $0,030$ cm (die halbe Foliendicke) und $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (Diffusionskoeffizient) ein, so erhalten wir $t = 11$ bis 45 sec. Dagegen waren im Experiment für den Abschluß der Kontraktion mehrere Stunden nötig. Es gibt einleuchtende Gründe für diese Diskrepanz. Da wegen der Elektroneutralitätsbedingung Ionenströme miteinander gekoppelt sein müssen, sind die „Interdiffusionskoeffizienten“ möglicherweise kleiner, als der von üblichen wäßrigen Salz-

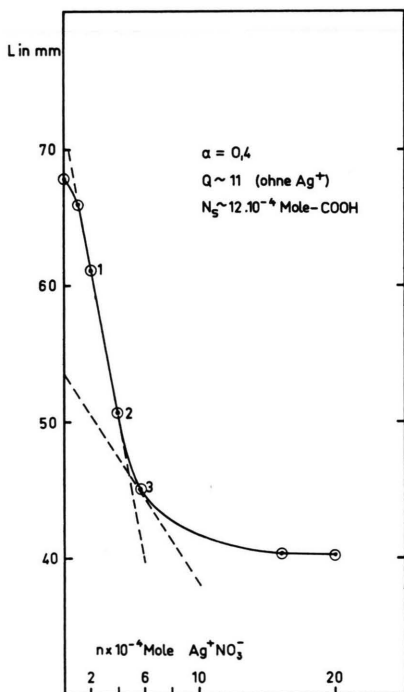


Abb. 2. Länge L einer unbelasteten Gelfolie in Abhängigkeit von der Anzahl n der zur Einbettungsflüssigkeit zugefügten Mole Silbernitrat.

²⁸ H. J. KUHN u. W. G. POHL, 3. Jenaer Symposium über Elektrochemische Methoden und Prinzipien in der Molekularbiologie, Berlin 1966.

²⁹ A. J. STAVERMANN, Mechanical Properties of Polymers, Internat. Symp. on Macromolecular Chemistry, Prag 1965, Main Lecture.

lösungen her bekannte und eingesetzte Wert $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. Die ins Gel diffundierenden Ionen werden zum Großteil fest gebunden. Wie man sich leicht überlegen kann, unterscheidet sich daher das Konzentrationsgefälle von dem bei „gewöhnlicher“ Diffusion, und zwar derart, daß die Diffusion verlangsamt wird. Außerdem kann sich die Relaxationszeit des Polymergerüsts auswirken. Die Kontraktion des Gels kann auf die langsame Ausbildung geordneter Bereiche zurückzuführen sein.

Ag^+ -Aktivitätsänderungen beim mechanischen Dehnen

Auf genau gleiche Weise hergestellte Folien zeigen häufig kleine Unterschiede im Quellungsverhalten, was wir darauf zurückführen, daß die Vorgänge beim Eintrocknen der Polymerlösungen und bei der thermischen Vernetzung nicht beeinflußt werden können. Wir konnten aber in allen durchgeführten Versuchen feststellen, daß trotz etwas verschiedener individueller Eigenschaften für jede Folie bezüglich Gl. (4 a) das gilt, was wir im folgenden für eine Folie zeigen. Die Folie wurde 20 min bei 120°C vernetzt. Verschiedene gemessene Größen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Längenänderung $\Delta L'$ der Folie betrug, wie man aus Tab. 1, Zeile 3 und 4 entnehmen kann, $\Delta L' = -6,6 \text{ cm}$. Da die Folie doppelt eingespannt war (siehe Abb. 1 a), ist das entsprechende $\Delta L = -3,3 \text{ cm}$. Um diese Längenänderung zu erhalten, wurden dem System $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Mole AgNO}_3$ zugeführt. Daraus ergibt sich: $(\Delta L / \Delta n_{\text{AgNO}_3})_{K \sim 0} = -7,0 \cdot 10^3 \text{ cm/Mol} \pm 2\%$.

An der im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Ag^+ -Konzentrationskette (experimentelle Anordnung siehe Abb. 1 a) wurden nun EMK-Messungen durchgeführt. Die im Gefäß G1 befindliche Folie wurde durch Anhängen von Gewichten gedehnt. Dabei wurde die Elektrode E2 gegen die Elektrode E1 negativer, was einer Ag^+ -Aktivitätszunahme in der Einbettungsflüssigkeit der Folie entsprach. In Abb. 3

ist eine typische Meßreihe dargestellt. Wie man sieht, zeigte die Meßkette in den für die Gleichgewichtseinstellung notwendigen langen Zeiten eine Drift,

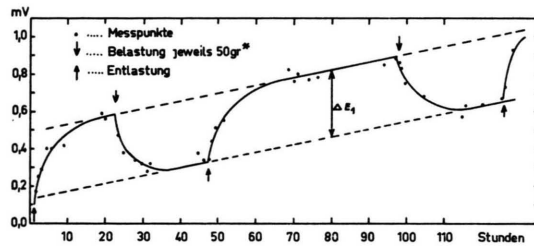


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der in Apparatur Abb. 1 bei Belastung (mit 50 g^*) und Entlastung gemessenen EMK. Die Potentialdifferenz ΔE_1 ist ein Maß für die Aktivitätsänderung.

welche rechnerisch eliminiert wurde. Dreimal hintereinander wurde mit 50 g^* belastet und entlastet und über die sechs gemessenen ΔE -Werte gemittelt. Es ergab sich dabei:

$$\Delta E_1 = (0,36 \pm 0,01) \text{ mV bei Belastung mit } 50 \text{ g}^*.$$

Annähernd denselben Wert könnte man auch direkt aus Abb. 3 entnehmen. Diese Potentialdifferenz entspricht einer Ag^+ -Aktivitätsänderung von 1,4%. Bei Belastung der Folie mit 30 g^* und 80 g^* erhielt man in ganz analoger Weise:

$$\Delta E_2 = (0,22 \pm 0,01) \text{ mV bei Belastung mit } 30 \text{ g}^*,$$

$$\Delta E_3 = (0,50 \pm 0,04) \text{ mV bei Belastung mit } 80 \text{ g}^*.$$

Mit zunehmender Belastung wird die zur Gleichgewichtseinstellung notwendige Zeit länger. Den zeitlichen Verlauf der Potentialänderung beim Be- und Entlasten der Folien kann man aus Abb. 3 entnehmen.

p_{H} -Messungen beim mechanischen Dehnen

Während der Kontraktion sinkt der p_{H} -Wert der Lösung laufend. Sobald die Kontraktion vollständig ist, bleibt er konstant. Die p_{H} -Werte wurden bei den Versuchen (Abb. 2) mit der Metrohm-Kapillarmess-

Mole AgNO_3		Ausdehnungen der Folie in mm	Quellungs- grad Q	p_{H} -Wert der Lösung
zum System zugegeben	von der Folie aufgenommen			
ungequollene Folie		$138 \times 10,5 \times 0,16$	—	—
gequollene Folie:				
0	0 ($\alpha = 0,0$)	$224 \times 17,3 \times 0,26$	4,4	—
0	0 ($\alpha = 0,5$)	$326 \times 25 \times 3,8$	13,4	$5,55 \pm 0,05$
$\sim 4,7 \cdot 10^{-4}$	$\sim 4,3 \cdot 10^{-4}$	$260 \times 21 \times 0,3$	$\sim 7,0$	$5,10 \pm 0,05$

Tab. 1. Die Folie enthält $19,6 \cdot 10^{-4}$ Grundmole PAS, gequollen in $10^{-1} \text{ n. NaNO}_3$.

kette gemessen²⁴. Beim Strecken am Punkt 1 (Abb. 2) wurde in der Einbettungsflüssigkeit eine p_{H} -Abnahme von ca. 0,02 Einheiten festgestellt, beim Entlasten eine entsprechende Zunahme (der Mittelwert 0,02 liegt an der Meßgrenze). Bei den in Tab. 1 zusammengestellten Versuchen schwankte der gemessene p_{H} -Wert im Laufe der Versuche zwischen 5,08 und 5,14, ohne daß sich bei Be- und Entlastung eine definierte Änderung feststellen ließ.

2.3 Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse aus Abschnitt 2.2 sollen zunächst mit den theoretisch berechneten verglichen werden.

Es gilt für die Ag^+ -Konzentrationskette: $\Delta E = 25,7 \Delta \ln a_{\text{Ag}^+}$ (mV) bei 25 °C. Durch Einsetzen in (4 a) und Umformen erhalten wir:

$$\Delta E = -(\Delta L / \Delta n_1)_{n_2 \dots n_z, K} \frac{25,7 \cdot (\Delta K)_{n_1 \dots n_z}}{R T}. \quad (4 b)$$

Durch Einsetzen von $(\Delta L / \Delta n) = -7,0 \cdot 10^3$ cm/Mol, $\Delta K = 30 \cdot 981$ dyn bzw. $50 \cdot 981$ bzw. $80 \cdot 981$ dyn und $R T = 2,48 \cdot 10^{10}$ erg/Mol erhalten wir $\Delta E_1 = 0,356$ mV (bei 50 g*), $\Delta E_2 = 0,214$ mV (30 g*), $\Delta E_3 = 0,570$ mV (bei 80 g*). Die Fehlergrenzen dieser Werte sind $\pm 3\%$ (abgeschätzt aus der Genauigkeit, mit der ΔL , Δn und ΔK bestimmt sind).

Die ausgezogene Gerade in Abb. 4 stellt den berechneten Verlauf der Funktion (4 b) $\Delta E = f(\Delta K)$ dar. Die gemessenen Längenänderungen und die gemessenen Potentialdifferenzen sind ebenfalls eingetragen. Die eingetragenen mittleren Fehler der gemessenen Potentialdifferenzen (aus einer großen Zahl von Messungen bei Berücksichtigung der Potentialdrift erhalten) wurden schon im Abschnitt 2.2 angegeben.

Die gemessenen Werte bestätigen die Gültigkeit von Gl. (4 b) bzw. (4 a) bei geringer Dehnung vollständig. Und zwar gilt sie im vorliegenden Fall bis zu einer relativen Längenänderung von etwa 10%. Bei größerer Dehnung tritt eine deutliche Abweichung von der idealen Geraden auf. Dies ist zu erwarten, wurde doch für die Berechnung in (4 b) $(\Delta L / \Delta n_1)_{n_2 \dots n_z, K}$ konstant gesetzt und der Wert dieses Quotienten aus Messungen bei $K \cong 0$ bestimmt. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß man für eine stark gedehnte Folie einen anderen Wert $(\Delta L / \Delta n_1)$ erhalten wird, als für eine annähernd ungedehnte. Wie schon im Abschnitt 2.2 (Abb. 2) erwähnt wurde, ist der Quotient $(\Delta L / \Delta n_1)$ auch ab-

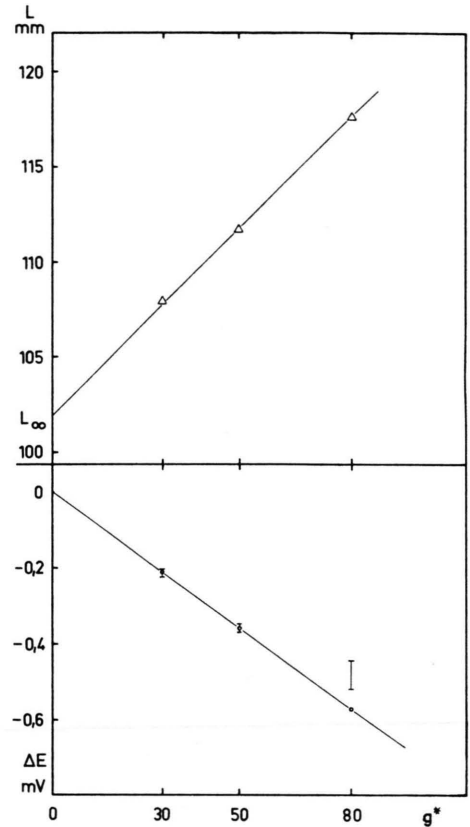


Abb. 4. Die Länge L der Gelfolie in Abhängigkeit von der Belastung (Δ Meßpunkte, Endwert nach ca. 5 h) und die beim Belasten gemessenen Potentialänderungen ΔE (wie ΔE_1 in Abb. 3; \circ berechnete Punkte, I Meßpunkte).

hängig von der Molzahl n_1 . Der Quotient geht mit steigendem n_1 gegen Null. Es sollte daher nach Gl. (4 b) das bei einer bestimmten Belastung ΔK gemessene ΔE mit steigendem n_1 immer kleiner werden. In den durch die Punkte 1 und 3 (Fig. 2) charakterisierten Zuständen wurden Streckversuche durchgeführt. Tatsächlich betrug das bei Punkt 3 gemessene ΔE (bzw. $\Delta \ln a_{\text{Ag}^+}$) nur ca. 1/3 des mit gleichem ΔK bei Punkt 1 erhaltenen.

Zwischen der Ag^+ - und der H^+ -Aktivität besteht ein Zusammenhang. Beide Ionen sind teinochemisch aktiv, d. h. sie beeinflussen die Dimensionen eines gequollenen Polyelektrolytgeles. Nach einer Überlegung von W. KUHN et al.¹⁸ gilt für jedes in einem System vorliegende teinochemisch aktive Ion gesondert eine Beziehung (4 a). In unserem Fall würde diese für das H^+ -Ion lauten:

$$(\Delta n_{\text{H}^+} / \Delta L)_{n_{\text{Ag}^+}, K \sim 0} = - \frac{(\Delta K)_{n_{\text{H}^+}, n_{\text{Ag}^+}, L \sim \text{const}}}{R T (\Delta \ln a_{\text{H}^+})_{n_{\text{H}^+}, n_{\text{Ag}^+}, L \sim \text{const}}}.$$

Den links stehenden Quotienten erhalten wir aus der Quellung des Gels beim Neutralisieren ($n_{Ag^+} = \text{const} = 0$). Bei der in Abb. 2 dargestellten Versuchsreihe ergibt sich dieser Quotient zu $-1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol cm}^{-1}$. Durch Einsetzen der bekannten Größen $RT = 2,48 \cdot 10^{10} \text{ erg/Mol}$ (bei 25°C), $\Delta K = 150 \cdot 981 \text{ dyn}$ (Belastung 150 g^*) und des gemessenen $\Delta \ln a_H = +4,86 \cdot 10^{-2}$ erhält man $(\Delta n_H^+ / \Delta L) = -1,22 \cdot 10^{-4} \text{ Mol cm}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit dem direkt bestimmten Wert.

Bei den in Tab. 1 zusammengefaßten Versuchen konnte keine p_H -Änderung gemessen werden. Durch Einsetzen der bekannten bzw. gemessenen Größen $\Delta K = 50 \cdot 981 \text{ dyn}$, $RT = 2,48 \cdot 10^{10} \text{ erg/Mol}$ und $(\Delta n_H^+ / \Delta L) = -1,92 \cdot 10^{-4} \text{ Mol cm}^{-1}$ erhält man eine p_H -Änderung $\Delta p_H = -0,43 \cdot \Delta \ln a_H^+ = -0,004$, die sich mit der erreichten Meßgenauigkeit nicht mehr erfassen läßt. Das experimentelle Ergebnis ist also nicht überraschend.

Durch die beiden eben beschriebenen Versuchsreihen wurde wahrscheinlich gemacht, daß beim Vorliegen von zwei teinochemisch aktiven Kationen das

Dehnen des Gels eine Aktivitätsänderung beider Kationen in der Einbettungsflüssigkeit bewirkt, wie es theoretisch vorausgesagt wurde¹⁸.

Die erhaltenen Ergebnisse entsprechen soweit vollständig den Erwartungen. Nachdem die Gültigkeit des teinochemischen Prinzips für das H^+ -Ion (ebenefalls an PAS-PVA-Folien) vor längerer Zeit gezeigt worden war und anschließend einige halbquantitative Bestätigungen für zweiwertige Ionen (an anderen Folien) gefunden wurden, ist dies der erste einwandfreie Nachweis, daß das Prinzip auch für ein Metallion (nämlich Ag^+) quantitativ gelten kann.

Einer der Autoren (W. G. P.) dankt dem Institut Battelle, Columbus Ohio, Carouge-Geneve, für ein großzügiges Stipendium, welches es ihm ermöglichte, die vorliegende Arbeit bei Herrn Prof. Dr. W. KUHN zu beginnen, sowie Herrn Prof. Dr. M. THÜRKAUF, der ihn nach dem unerwarteten Tod von Herrn Prof. KUHN bei der Weiterführung der Arbeit in jeder Weise unterstützte. — Wir danken auch dem Schweizerischen Nationalfond zur Förderung der Wissenschaften für die Unterstützung dieser Arbeit.

Dispersionskräfte und Oberflächenspannung organischer Flüssigkeiten. Ausdehnungskoeffizient

R. ULBRICH

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforschg. **21 a**, 763—775 [1966]; eingegangen am 25. Februar 1966)

Formulas are derived for the calculation of surface tension and thermal expansion of organic liquids in terms of diamagnetic susceptibility, polarizability and density at a given temperature on the basis of KIRKWOODS potential of dispersion forces. The calculations are valid for normal liquids only. In combination with the PICTET-TROUTON rule the consequence is a more rigorous criterion for absence of association in liquids. — Calculation of the Eötvös rule constant.

In einer früheren Abhandlung¹ wurde festgestellt, daß sich die Mischungs-Enthalpien aus einfachen Molekeln A und B bestehender flüssiger Systeme annähernd richtig darstellen lassen, wenn man in der aus dem Zellen-Modell der Flüssigkeit sich ergebenden Formel für das Potential der zwischenmolekularen Dispersionskräfte den von KIRKWOOD² vor Jahren angegebenen Ausdruck

$$q_{AB}^{(r)} = - \frac{6 m c^2}{r^6} \cdot \frac{\chi_A / \alpha_B}{(\chi_A / \alpha_A) + (\chi_B / \alpha_B)} ; \quad (1)$$

(m = Masse des Elektrons, c = Lichtgeschwindigkeit, r = Abstand der Molekelzentren, χ_A , χ_B = diamagnetische Molsuszeptibilitäten, α_A , α_B = Polarisierbarkeiten der Molekeln A und B) einsetzt.

Es liegt daher nahe, die Leistungsfähigkeit der Formel (1) an einem so eklatant von den zwischenmolekularen Kräften abhängigen physikalischen Phänomen, wie es die Oberflächenspannung ist, zu prüfen. In diesem Sinne ist es nicht die Absicht dieser Untersuchung, zu dem schon zu LAPLACES

¹ R. ULBRICH, Z. Naturforschg. **19 b**, 978 [1964].

² J. G. KIRKWOOD, Phys. Z. **33**, 57 [1932].