

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

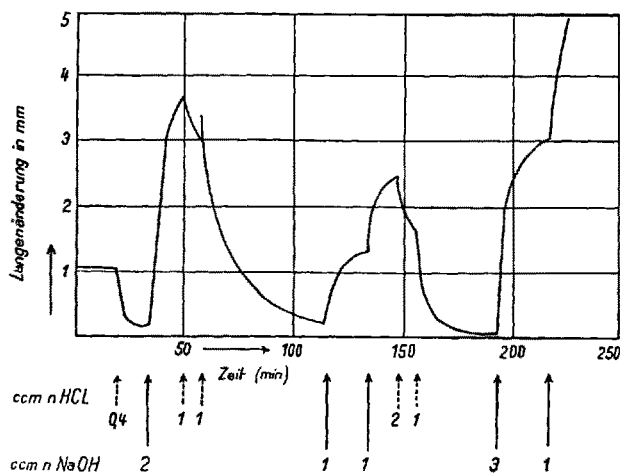
Reversible Dehnung und Kontraktion bei Änderung der Ionisation eines Netzwerks polyvalenter Fadenmolekülonen

(Mögliches Modell einer Muskelkontraktion)

Die Gestalt der Moleküle von Polymethacrylsäure in verdünnt wässriger Lösung ist stark vom p_H der Lösung, d.h. vom Ionisationsgrade abhängig^{1,2}. Bei Zusatz von Alkali zur Lösung der stark geknäuelten undissoziierten Säure findet eine stetige Ausweitung bis zum praktisch völlig gestreckten Faden statt. Die Formänderung gibt sich u. a. dadurch zu erkennen, daß n_{sp}/c für eine Lösung vom Polymerisationsgrade $Z = 650$ und einer Konzentration $c = 1/800$ Grundmol pro Liter für die freie Säure gleich 1,55 ist und daß diese Zahl auf 300, also rund um einen Faktor 200 zunimmt, wenn man die Hälfte der Carboxylgruppen mit Alkali neutralisiert. Es wurde darauf hingewiesen¹, daß diese durch Ladungsänderungen bewirkte reversible Veränderung der Molekülgestalt eine Analogie zur Muskelkontraktion sein könnte, indem die kontraktile Substanz des Muskels ebenfalls aus Fadenmolekülen, nämlich aus Eiweißmolekülen, sowie z. B. aus Kaliumverbindungen, welche verschiedenen Ladungszustand haben können, besteht. Auf mögliche Beziehungen der Gestalt der Eiweißmoleküle zur Muskelkontraktion ist im übrigen schon von verschiedenen Autoren (K. H. MEYER) u. a. hingewiesen worden.

Es hat sich nun gezeigt, daß sich die an gelösten polyvalenten Fadenmolekülen gefundene reversible Kontraktion und Dehnung auf makroskopische Systeme übertragen läßt, wenn die ionisierbaren Gruppen tragenden Fadenmoleküle zu einem räumlichen Netz vereinigt werden, z. B. in folgender Weise: eine Lösung, welche 3% Polyacrylsäure und 0,3% Glycerin sowie 0,03% H_2SO_4 enthält, wird auf eine paraffinierte Glasplatte ausgegossen und eintrocknen gelassen. Man erhält eine Folie, welche sich leicht von der Unterlage abheben läßt. Ein aus dieser Folie geschnittener Streifen wird an den Enden durch Klammern gefaßt, das untere Ende durch ein Gewicht belastet, beispielsweise so, daß die Folie mit 10 kg/cm^2 Querschnitt auf Zug beansprucht wird. Die so belastete Folie wird in einen Wärmeschrank von etwa 100°C gebracht; sie wird bei der erhöhten Temperatur kautschukelastisch und plastisch fließend und durch das angehängte Gewicht beispielsweise auf das 3-4fache der ursprünglichen Länge gedehnt. Im Laufe von etwa 3-4 Stunden tritt durch die katalytische Wirkung der Schwefelsäure eine teilweise Veresterung der im Glycerin enthaltenen OH-Gruppen mit COOH-Gruppen der Polyacrylsäure ein. Nach dieser Wärmebehandlung wird das für die Dehnung verwendete Gewicht durch ein kleineres Gewicht,

beispielsweise durch ein Gewicht, welches gleich dem 4fachen des Trockengewichtes der Folie ist, ersetzt. Man hängt diese, nur wenig belastete Folie in destilliertes Wasser. Man beobachtet, daß sie quer zur Dehnungsrichtung stark quillt, während sie sich in der ursprünglichen Dehnungsrichtung (Längsrichtung) eher etwas kontrahiert (beispielsweise von 57 auf 53 mm).



Mit Hilfe von Glycerin zu einem räumlichen Netz verbundene Polyacrylsäure; Längenänderung des in einem Bad von 500 cm^3 aufgehängten mit 40 mg belasteten Fadens bei wechselnder Zugabe von HCl und NaOH. Dehnung bei Zugabe von NaOH, Kontraktion bei Zugabe von HCl.

Es zeigt sich, daß sich dieser makroskopische Faden, welcher am untern Ende ein kleines Gewicht trägt, in reversibler Weise dehnt und kontrahiert, wenn man zu dem Bad, in welchem er aufgehängt ist, abwechselnd kleine Mengen von Alkali und Säure zusetzt. In der Abbildung sind die Längenänderungen in mm aufgetragen, welche am Beispiele eines Fadens beobachtet wurden, welcher ein Trockengewicht von 11 mg besaß, vor der Dehnung im Wärmeschrank eine Länge von 17, nach der Dehnung und vor dem Quellen eine Länge von 57 mm, nach dem Quellen eine Länge von 53 mm hatte und dessen unteres Ende im Bad bei 18°C mit 40 mg belastet war. Als Abszisse ist die Zeit in Minuten, als Ordinate die Längenänderung in mm aufgetragen. Die Pfeile geben die Zeitpunkte an, in welchen dem Bade (500 cm^3 Wasser) Zusätze verschiedener Mengen, z. B. 1 oder 2 cm^3 n HCl bzw. n NaOH beigegeben wurden. Man erkennt, wie bei zehnmaligem aufeinanderfolgendem Zusatz von Säure bzw. Lauge stets bei Säurezusatz eine Kontraktion, bei Zusatz von Lauge eine Verlängerung eintritt^{1,2}.

¹ Diese Kurve wurde erstmals anlässlich eines physiologischen Kolloquiums am 18. Mai 1949 mitgeteilt.

² Versuche, welche in Gemeinschaft mit B. HARGITAY durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß je nach den genauen Versuchsbedingungen auch größere Effekte, beispielsweise Kontraktionen und Dehnungen um 300% bei Zugabe von Säure und Lauge erhalten werden können.

¹ W. KUHN, O. KÜNZLE und A. KATCHALSKY, Bull. Soc. Chim. Belg. 57, 421 (1948).

² W. KUHN, O. KÜNZLE und A. KATCHALSKY, Helv. chim. acta 31, 1994 (1948). Siehe auch: J. J. HERMANS und J. TH. G. OVERBEEK, Bull. Soc. Chim. Belg. 57, 154 (1948).

Die Deutung dieser abwechselnden Kontraktion und Streckung des Fadens kommt nach dem eingangs Gesagten dadurch zustande, daß bei Zusatz von Alkali infolge gegenseitiger Abstoßung der auf dem Faden befindlichen COO^- -Ionen eine teilweise Entknäuelung und damit eine Streckung der zwischen Verknüpfungspunkten des Netzwerkes liegenden Fadenteile (der Netzbögen) herbeigeführt wird. Bei Säurezusatz findet ein Übergang der COO^- -Ionen in nichtgeladene COOH -Gruppen statt; die teilweise entknäuelten Netzbögen haben das Bestreben, in die wahrscheinlichste Konstellation zurückzukehren; sie bewirken dadurch eine Kontraktionstendenz in ähnlicher Weise, wie dies beim gedehnten Kautschuk der Fall ist.

Nach einer brieflichen Mitteilung von A. KATCHALSKY hat er zusammen mit H. VOGEL ein Kopolymerisat von Methacrylsäure und Divinylbenzol hergestellt, welches bei abwechselndem Zusatz von Alkali und Säure sehr stark quillt und entquillt. (Siehe die nachfolgende Mitteilung von A. KATCHALSKY). Es handelt sich um Beobachtungen, welche zu unsern Versuchen weitgehend analog sind, mit dem Unterschied, daß die Orientierung der Netzbögen bei diesen isotropen Präparaten fehlt.

Mit Sicherheit ist gezeigt, daß die Formänderung, welche bei Ladungsänderungen polyvalenter Fadenmoleküle eintritt, vom gelösten Einzelfaden auf makroskopische Systeme überführt und zur Leistung mechanischer Arbeit verwendet werden kann.

Ursprung der freien Energie für die Arbeitsleistung bei der Kontraktion: wenn wir, was sich mit unserem Faden durchführen läßt, den unbelasteten Faden durch Zusatz von Alkali dehnen, ihn dann belasten und den belasteten Faden durch Zusatz von Säure zur Kontraktion bringen, so ist chemische Energie in mechanische Energie umgesetzt worden. Diese rührt davon her, daß die Netzbögen beim belasteten Faden stärker entknäuel sind als bei gleichem p_H oder gleichem Ionisationsgrade beim unbelasteten Faden. Nun ist beim künstlich entknäuel gehaltenen Faden die effektive Säuredissoziationskonstante der COOH -Gruppen größer als beim sonst gleichen, stärker geknäuelten Faden. Die freie Energie, welche bei der Freisetzung der Polyacrylsäure bei Zusatz von HCl zum Na -Salz auftritt, ist also beim belasteten und unbelasteten Faden ungleich groß und es ist diese Differenz, welche als mechanische Arbeitsleistung in den beschriebenen Versuchen auftritt.

W. KUHN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, den 20. Mai 1949.

Summary

A three-dimensional network containing oriented filaments of polyacrylic acid can be obtained by heating mechanically stressed foils of this substance, containing some glycerol and some sulfuric acid.

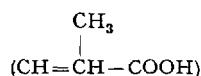
Those filaments, if suspended in water, swell anisotropically. They contract and dilate reversibly upon alternating addition of small amounts of acid and alkali to the medium in which they are suspended.

Rapid Swelling and Deswelling of Reversible Gels of Polymeric Acids by Ionization

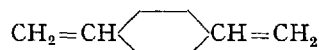
(A synthetic "Contractile System")

As a result of the investigation of aqueous solutions of polymeric acids¹ it was suggested that the change of the properties of the solutions with ionization is due to a corresponding change in the molecular shape. It was assumed that with increasing p_H , i. e. increase in the degree of ionization, the polymer molecules are stretched by the electrostatic repulsive forces acting between the carboxylate ions; conversely, upon neutralization of the charged groups the molecule is again coiled by the Brownian movement. This hypothesis was successfully applied to the interpretation of the viscosity, double refraction of flow, and potentiometric titration of solutions of polymeric acids.

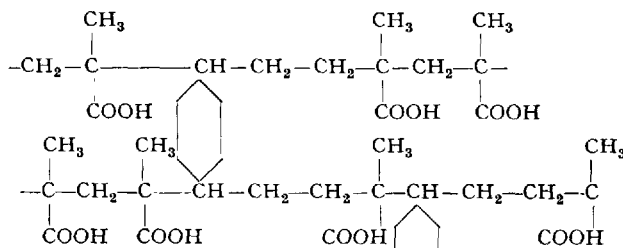
It was felt, however, that the changes brought about by the charging of the molecules might also occur on a macroscopic scale in systems exhibiting contractions and dilatations, such as biological systems of the muscle type. A model system of this type was obtained by copolymerizing methacrylic acid



with a low percentage of divinyl benzene



to give a three dimensional, cross-linked polymer, of the general formula:—



This copolymer swells to a remarkable extent in aqueous alkali. A small sample of the substance may be induced to perform many rapid and reversible contractions and dilatations under the microscope by successive additions of acid and alkali. Intermittent washing with distilled water is necessary to remove the salt formed in the process of neutralization.

In order to get a quantitative measure of the degree of swelling under the influence of alkali the following experiments were performed:— Small amounts of copolymer were soaked in water containing sufficient alkali to neutralize a definite fraction (α) of the carboxylic groups. During a few hours practically all the alkali was taken up and the polymer swollen to a considerable extent (thermodynamic equilibrium is attained only after a longer time). The weight ratio (W) of the swollen polymer to the original increases steadily with α to a maximum value and then at very high degrees of

¹ A. KATCHALSKY and P. SPITNIK, J. Polym. Sci. 2, 432 (1947). — W. KUHN, O. KUENZLE, and A. KATCHALSKY, Bull. Soc. Chim. Belg. 57, 421 (1948); Helv. chim. acta 31, 1994 (1948); J. Polym. Sci. in the press.