

erhitzt. Nach der Aufarbeitung wurden 3 g eines blauen kristallinen Pulvers erhalten, welches sich in Alkohol mit rein blauer Farbe löste. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit reiner grünstichig blauer Farbe. Die Analyse war befriedigend.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurden nach der vorliegenden Patentliteratur bekannte und neue mehrkernige Dioxazine aus Diarylido-dichlor-benzochinon hergestellt. Dabei wurde gefunden, dass die Literaturangaben der Ergänzung bedürftig sind. Die Kondensation zu den Dioxazinen kann mit verschiedenen Mitteln bewirkt werden. Als neue Methode wurde die Kondensation mittels Pyridin und Aluminiumchlorid beschrieben.

Zürich, Org.-techn. Laboratorium der E. T. H.

164. Prioritätsfragen in der kinetischen Theorie und Thermodynamik der kautschukartigen Elastizität.

Eine Richtigstellung zu den Arbeiten von *K. H. Meyer*

von **Edgar Wöhlisch.**

(31. VIII. 39.)

In einer mir erst kürzlich bekannt gewordenen, in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit besprechen *K. H. Meyer* und *Ferri*¹⁾ eingangs einige ältere Theorien der Kautschukelastizität, in denen die elastischen Erscheinungen in der früher allgemein üblichen Weise auf interatomare Anziehungskräfte zurückgeführt, also atomdynamisch gedeutet wurden. Sie schildern sodann die Einführung der modernen kinetischen Auffassung der kautschukartigen Elastizität mit folgenden Worten:

« Sur une base tout à fait différente, *K. H. Meyer*, von *Susich* et *Valkó*²⁾ ont proposé une théorie cinétique de l'élasticité, dont nous citons les conclusions suivantes:

Les chaînes à valences principales s'orientent par étirage; par conséquent, dans la direction de l'étirage les atomes sont liés entre eux par des liaisons homéopolaires de grande stabilité auxquelles correspond un contenu calorifique très petit, comparable à celui des liaisons du diamant. La plus grande partie du contenu calorifique est due à des mouvements transversaux, par exemple à des mouvements de rotation complète ou incomplète autour de la direction de la chaîne qui est comparable à une corde en vibration. Ces mouvements causent une pression perpendiculaire à la direction de l'étirage, pression qui équivaut à une tension dans la direction d'étirage. »

K. H. Meyer nimmt hiermit den Grundgedanken der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität, die sich bekanntlich in neuerer Zeit gegenüber der dynamischen Theorie mehr und mehr durchgesetzt hat, für sich und seine Mitarbeiter in Anspruch. Demgegenüber muss hiermit festgestellt werden, dass in Wirklichkeit die kinetische Theorie nicht von *K. H. Meyer*, v. *Susich* und *Valkó*²⁾ im Jahre 1932, sondern

¹⁾ *K. H. Meyer* et *C. Ferri*, *Hely.* **18**, 570 (1935).

²⁾ *K. H. Meyer*, *G. v. Susich* und *E. Valkó*, *Koll. Z.* **59**, 208 (1932).

von *E. Wöhlisch*¹⁾ im Jahre 1926 aufgestellt und im Jahre 1932 nochmals eingehender erörtert²⁾ wurde. *Werner Kuhn* hat diesen Sachverhalt in jüngster Zeit mehrfach in dankenswerter Weise anerkannt, so z. B.³⁾ mit folgenden Worten:

„Durch einige mir erst vor ganz kurzem bekannt gewordene Arbeiten von *E. Wöhlisch* (Vgl. *E. Wöhlisch*, Verhandl. physik. med. Ges. Würzburg, N. F. **51**, 53 (1926), insbes. S. 56/57; *Ergebn. Physiol.* **34**, 407 (1932), insbes. S. 473/474.) sehe ich mich zu folgender Feststellung veranlasst: Der erste Hinweis darauf, dass die Spannung im gedehnten Kautschuk durch die Wärmebewegungen und nicht durch energetische Beanspruchung zustande gebracht wird, ist von *E. Wöhlisch* gegeben worden, während ich in bisherigen Arbeiten diese Erkenntnis Herrn *K. H. Meyer* zugeschrieben habe. Auch die Begründung, die *Wöhlisch* für seine Aussage gibt, ist die richtige: es ist die Feststellung, dass ein auf konstanter Länge gehaltenes gedehntes Band bei höherer Temperatur eine grössere Spannung als bei tieferer Temperatur aufweist. Diese Erkenntnis von *E. Wöhlisch* ist dann von *K. H. Meyer* mit sehr grosser Energie vertreten, durch die obenerwähnten ausserordentlich wichtigen Versuche gestützt und weiter entwickelt worden.“

An anderer Stelle heisst es (*Kuhn*)⁴⁾: „Ich benütze die Gelegenheit, um auf die Arbeiten von *E. Wöhlisch* besonders hinzuweisen; sie enthalten erstmals die Aussage, dass die Elastizität des gedehnten Kautschuks grundsätzlich ein kinetischer Effekt sei; . . .“

Und weiterhin (*Kuhn*)⁵⁾: „Aus der seit langer Zeit bekannten Tatsache, dass gedehnter, auf konstanter Spannung gehaltener Kautschuk einen negativen Ausdehnungskoeffizienten besitzt bzw. aus der damit gleichbedeutenden Tatsache, dass die Spannung eines gedehnten, auf konstanter Länge gehaltenen Kautschukstückes mit steigender Temperatur zunimmt, ist von *E. Wöhlisch* im Jahre 1926 der Schluss gezogen worden, dass die Spannung des gedehnten Kautschuks durch Wärmebewegung und nicht durch energetische Beanspruchung zustande gebracht wird. — Gleichzeitig mit dieser allgemeinen Feststellung hat *E. Wöhlisch* eine bestimmte Anschauung entwickelt, wie die Spannung kinetisch zustande kommen soll. Nach *Wöhlisch* sollen starre Kristallite, Mizellen oder auch starre einzelne Moleküle beim Ziehen des Präparates parallel geordnet werden. Die Spannung des gedehnten Stückes soll dann dadurch zustande gebracht werden, dass die parallel geordneten starren Teilchen durch *Brown'sche* Rotationsbewegungen wieder in die ungeordnete Lage zu gelangen suchen.

Die Erkenntnis der kinetischen Natur der elastischen Spannung ist am Anschluss an die Arbeit von *Wöhlisch* insbesondere von *K. H. Meyer* aufgenommen und zum Gegenstand weiterer Untersuchungen gemacht worden⁶⁾⁷⁾.

Die soeben referierte Ansicht von *Wöhlisch*, wonach die Spannung durch *Brown'sche* Rotationsbewegungen starrer Teilchen erzeugt werden soll, ist dabei von *K. H. Meyer* verlassen und durch die Annahme ersetzt worden, dass in den hochpolymeren Stoffen biegsame Fäden vorliegen. Diese Fäden sollen beim Dehnen gleichgerichtet werden. Nach *K. H. Meyer* sollen dann die gleichgerichteten Fäden einen seitlichen Druck aufeinander ausüben und damit mittelbar eine Zusammenziehung des Präparates veranlassen. Diese Vorstellung ist insofern richtig, als das Bestreben fadenförmiger Moleküle, in einen Zustand möglichst ungeordneter Konstellation überzugehen, für das Zustandekommen der elastischen Spannung im Kautschuk wesentlich ist, insofern dagegen unrichtig, als es nicht möglich ist, das Bestreben des gedehnten Stückes, sich in der Longitudinalrichtung zusammenzuziehen, kinetisch durch transversale Schwingungen

1) *E. Wöhlisch*, Verh. Phys.-Med. Ges. Würzburg, N.F. **51**, 53 (1926).

2) *E. Wöhlisch*, Erg. Physiol. **34**, 406 (1932).

3) *W. Kuhn*, Z. El. Ch. **45**, 206 (1939).

4) *W. Kuhn*, Z. physikal. Ch. [B] **42**, 1 (1939).

5) *W. Kuhn*, Koll. Z. **87**, 3 (1939).

6) *K. H. Meyer et C. Ferré*, Helv. **18**, 570 (1935).

7) *K. H. Meyer, G. v. Susich und E. Valkó*, Koll. Z. **59**, 208 (1932).

gleichgerichteter Fäden zu deuten. Das Bestreben der Zusammenziehung in der Längsrichtung muss vielmehr auch kinetisch durch die entsprechenden Komponenten der in der Substanz erfolgenden Bewegungen gedeutet werden.“

Der Anteil des Herrn *K. H. Meyer* an der Entwicklung der kinetischen Theorie des Kautschuks ist aus der vorstehenden objektiven Darstellung *Werner Kuhn's* klar ersichtlich. Dass bei *K. H. Meyer* und *Ferri*¹⁾ die Unterlassung jeglichen Hinweises auf die Priorität von *Wöhlisch* in dieser Frage nicht etwa aus Unkenntnis seiner Arbeiten geschah, geht einwandfrei daraus hervor, dass die kinetische Theorie *Wöhlisch's*²⁾ bei *K. H. Meyer*, *v. Susich* und *Valkó*²⁾ ausdrücklich erwähnt wird. Allerdings geschah dies bereits in sehr ungenauer und zum Teil geradezu irreführender Form, wie ich kürzlich in einer an anderer Stelle erscheinenden zusammenfassenden Darstellung des ganzen Gebietes nachgewiesen habe (*Wöhlisch*⁴⁾).

In Ergänzung obenstehender Ausführungen von *Kuhn*⁵⁾⁶⁾⁷⁾ sei noch erwähnt, dass die kinetische Theorie von *Wöhlisch* ihren Ausgang nicht von Untersuchungen am Kautschuk selbst, sondern an einem andern kautschukartigen Gebilde, dem sogenannten elastischen Nackenband des Rindes, genommen hat. Es ist dies ein hauptsächlich aus dem Eiweisskörper Elastin bestehendes Organ, das unter allen tierischen Geweben die bei weitem grösste Ähnlichkeit mit dem Kautschuk erkennen lässt. Die thermoelastische Anomalie ist beim elastischen Gewebe sogar noch viel ausgesprochener als beim Kautschuk, da es bereits im ungedehnten Zustande einen negativen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in der Faserrichtung, einen positiven in der dazu senkrechten Richtung aufweist, während sich beim Kautschuk die thermoelastische Anomalie erst durch die Dehnung ausbildet. Die aus dem thermoelastischen Verhalten des elastischen Gewebes gefolgerte kinetische Theorie der kautschukartigen Elastizität wurde von *Wöhlisch* in voller Erkenntnis ihrer allgemeineren Bedeutung sogleich auf den Fall des Kautschuks selbst und die sich ganz ähnlich verhaltenden Gelatinegallerten, also auf chemisch vom Elastin ganz verschiedene Körper, übertragen. Während alle dynamischen Theorien der Kautschukelastizität nur auf den speziellen Fall des Kautschuks selbst zugeschnitten waren und bei dessen chemischer Konstitution anknüpften, somit auf chemisch andersartige hochelastische Körper nicht anwendbar waren, liegt in der kinetischen Theorie von *Wöhlisch* erstmalig eine allgemeine, an keinerlei chemische Vorstellungen gebundene, rein physikalische Theorie des gesamten Erscheinungsgebietes der kautschukartigen Elastizität vor, deren Gültigkeit sich zum mindesten auf denjenigen Dehnungsbereich erstreckt, in welchem es nicht zu der Komplikation des Auftretens von Kristallisation infolge der Dehnung kommt. Was die speziellen Vorstellungen über den kinetischen Mechanismus betrifft, so hat die weitere Entwicklung der Theorie ergeben, dass in verschiedenen Fällen ganz verschiedene Strukturen des Feinbaues — Kettenmolekeln, Molekelketten, Netzstrukturen — Veranlassung zum Auftreten kautschukartiger Elastizität auf kinetischer Grundlage geben können. Der Fall des Kautschuks, für den jetzt nach dem Vorschlage von *K. H. Meyer* und Mitarbeitern allgemein ein Aufbau aus thermisch in sich beweglichen Ketten- oder Fadenmolekeln angenommen wird, ist jedenfalls ein Sonderfall (Näheres hierüber bei *Kuhn*⁸⁾ und bei *Wöhlisch*⁹⁾).

1) *K. H. Meyer* et *C. Ferri*, *Helv.* **18**, 570 (1935).

2) *K. H. Meyer*, *G. v. Susich* und *E. Valkó*, *Koll. Z.* **59**, 208 (1932).

3) *E. Wöhlisch*, *Verh. Phys.-Med. Ges. Würzburg*, N.F. **51**, 53 (1926).

4) *E. Wöhlisch*, *Koll. Z. im Druck*.

5) *W. Kuhn*, *Z. El. Ch.* **45**, 206 (1939).

6) *W. Kuhn*, *Z. physikal. Ch. [B]* **42**, 1 (1939).

7) *W. Kuhn*, *Koll. Z.* **87**, 3 (1939).

8) *W. Kuhn*, *Z. physikal. Ch. [B]* **42**, 1 (1939).

9) *E. Wöhlisch*, *Koll. Z. im Druck*.

Auf dem Gebiete der Thermodynamik der kautschukartigen Elastizität wurde von *K. H. Meyer* und Mitarbeitern¹⁾²⁾ bekanntlich nachgewiesen, dass beim Kautschuk die elastische Kraft der absoluten Temperatur proportional ist, ein sehr wichtiger Befund, der als ein sicherer Beweis für die Richtigkeit der kinetischen Theorie angesehen werden kann. Bei der Auswertung dieses Befundes bedienen sich *K. H. Meyer* und Mitarbeiter³⁾⁴⁾⁵⁾ mehrfach einer für die Aufklärung der Zustandsänderungen der kautschukartig-elastischen Substanzen fundamental wichtigen thermodynamischen Beziehung. Diese lautet:

$$K = \left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T \dots \dots \dots (1)$$

oder

$$K = \left(\frac{\partial E}{\partial l}\right)_T + T \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_l \dots \dots \dots (2)$$

In diesen Gleichungen bedeuten *K* die Zugkraft des Materials, *E* seine innere Energie, *l* seine Länge, *T* die absolute Temperatur und *S* die Entropie. Die Bedeutung dieser Beziehung besteht darin, dass sie quantitative Aussagen über Energie- und Entropieänderungen bei der reversiblen Dehnung irgendeines Körpers ohne irgendwelche kalorimetrischen oder sonstigen energetischen Messungen zu machen gestattet. Aus den Gleichungen folgt z. B. ohne weiteres, dass für den beim Kautschuk vorliegenden Fall der Proportionalität zwischen Kraft und absoluter Temperatur das Material bei der Dehnung keine Veränderungen seiner inneren Energie, sondern nur solche der Entropie erfährt. Wohl alle Leser der *Meyer*'schen Arbeiten haben bisher die erstmalige Ableitung der Grundgleichungen (1) und (2) Herrn *K. H. Meyer* zugeschrieben. Dies trifft jedoch nicht zu. Anspruch auf Priorität hat in diesem Falle der Deutsch-Amerikanische Kautschukfachmann *W. B. Wiegand*, der Erfinder des sehr originellen und für die kinetische Theorie des Kautschuks wichtigen Kautschuk-Pendels⁶⁾. Die beiden Gleichungen sind erstmalig von *Wiegand* und *Snyder*⁷⁾ im Jahre 1934 abgeleitet und zu höchst wichtigen Aussagen über Energieänderungen des Kautschuks bei der Dehnung ausgewertet worden. Sie finden sich bei *K. H. Meyer*³⁾⁴⁾⁵⁾ erst vom Jahre 1936 an, und zwar ohne irgendeinen Hinweis auf die Arbeit von *Wiegand* und *Snyder*. Ein ausführlicher Bericht über diese wichtige Arbeit findet sich bei *Wöhlisch*⁸⁾.

Abschließend möchte ich nur noch auf eine kurze Mitteilung hinweisen (*Wöhlisch*⁹⁾), in der ich die Frage der Priorität in der Anwendung der Gleichung von *Clausius-Clapeyron* auf spannungsabhängige Gleichgewichte gegenüber *K. H. Meyer*¹⁰⁾ richtigstellen musste. Die Gleichung lautet in der Fassung von *Wöhlisch*¹¹⁾¹²⁾:

$$Q = T(l-l') \frac{d\sigma}{dT}.$$

Hier bedeuten *Q* die Umwandlungswärme, (*l-l'*) die Längenänderung, σ die Spannung des Materials und *T* die absolute Temperatur. Ein derartiges spannungsabhängiges

1) *K. H. Meyer* et *C. Ferri*, *Helv.* **13**, 570 (1935).
 2) *K. H. Meyer*, *G. v. Susich* und *E. Valkó*, *Koll. Z.* **59**, 208 (1932).
 3) *K. H. Meyer*, *W. Lotmar* et *G. W. Pankow*, *Helv.* **19**, 930 (1936).
 4) *K. H. Meyer* und *C. Ferri*, *Pflüger's Arch.* **238**, 78 (1936).
 5) *K. H. Meyer* und *L. E. R. Picken*, *Proc. Roy. Soc. London [B]* **124**, 29 (1937).
 6) *W. B. Wiegand*, *Trans. Inst. Rubber Ind.* **1**, 141 (1925).
 7) *W. B. Wiegand* und *I. W. Snyder*, *Trans. Inst. Rubber Ind.* **10**, 234 (1934).
 8) *E. Wöhlisch*, *Koll. Z.* im Druck.
 9) *E. Wöhlisch*, *Naturwiss.* **26**, 380 (1938).
 10) *K. H. Meyer*, *Naturwiss.* **26**, 199 (1938).
 11) *E. Wöhlisch*, *Verh. Phys.-Med. Ges. Würzburg*, N.F. **51**, 53 (1926).
 12) *E. Wöhlisch* und *R. du Mesnil de Rochemont*, *Z. Biol.* **85**, 406 (1927).

Gleichgewicht wurde erstmalig von *Wöhlisch*¹⁾²⁾ beim Kollagen aufgefunden und aus Analogiegründen beim krystallisierenden Kautschuk vermutet. Der Umwandlungspunkt wird bei diesen Gleichgewichten durch eine Steigerung der Längsspannung des Materials zu höheren Temperaturen verschoben. Beim Kautschuk konnte dies später durch *v. Susich*³⁾ sowie durch *Thiessen* und *Willstadt*⁴⁾⁵⁾, beim Elastoidin durch *Fauré-Fremiet* und *Woelfflin*⁶⁾, bei der Guttapercha durch *K. H. Meyer*⁷⁾ experimentell nachgewiesen werden.

Zusammenfassung.

Die kinetische Theorie der kautschukartigen Elastizität wurde im Jahre 1926 von *Wöhlisch* und nicht, wie *K. H. Meyer* und *Ferri* angeben, im Jahre 1932 von *K. H. Meyer*, *v. Susich* und *Valkó* aufgestellt. Die für die Thermodynamik elastischer Zustandsänderungen grundlegende Beziehung

$$K = \left(\frac{\partial E}{\partial l} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T$$

wurde 1934 von *Wiegand* und *Snyder* und nicht 1936 von *K. H. Meyer* und Mitarbeitern abgeleitet. Die Gleichung von *Clausius-Clapeyron* wurde auf spannungsabhängige Gleichgewichte erstmalig 1926 von *Wöhlisch* und nicht 1938 von *K. H. Meyer* angewandt.

Physiolog. Institut der Univ. Würzburg

165. Zur Geschichte der Theorie der Kautschukelastizität.

Erwiderung auf die vorangehende Mitteilung

von Kurt H. Meyer.

(18. IX. 39.)

Obwohl Prioritätsfragen bei der Entwicklung wissenschaftlicher Theorien nur eine nebensächliche Rolle spielen sollten, können wir doch die vorstehenden Ausführungen nicht unbeantwortet lassen.

1. Grundlagen. Die Kontraktion des gespannten Kautschuks beim Erwärmen wurde bereits 1806 von *Gough*⁸⁾ entdeckt und 1857 und 1859 von *Joule*⁹⁾ genauer untersucht. Dies geschah im Rahmen einer umfassenden Arbeit über die Thermodynamik elastischer Festkörper, die im Anschluss an *W. Thomson's* „dynamische Wärmetheorie“ ausgeführt wurde. Einleitend wird ausgeführt, dass wenn 1. die einem „elastic fluid“ zugeführte Arbeit als Wärme abgegeben wird, die elastische Kraft auf Wärmebewegung beruht. Dann werden noch folgende Möglichkeiten angeführt: 2. Keine Wärmeabgabe; dies ist möglich, falls das „elastic fluid was made up of mutually repelling particles“. 3. Die Arbeit wird teils als Wärme abgegeben, teils in „the potential form“ gespeichert. 4. „We may have a fluid giving out more heat than the equivalent of the work spent upon it“. Im experimentellen Teil wird gezeigt, dass Kautschuk bei Zufuhr von Arbeit

¹⁾ *E. Wöhlisch*, Verh. Phys.-Med. Ges. Würzburg, N.F. **51**, 53 (1926).

²⁾ *E. Wöhlisch* und *R. du Mesnil de Rochemont*, Z. Biol. **85**, 406 (1927).

³⁾ *G. v. Susich*, Naturwiss. **18**, 915 (1930).

⁴⁾ *P. A. Thiessen* und *W. Willstadt*, Z. physikal. Ch. [B] **29**, 359 (1935).

⁵⁾ *P. A. Thiessen* und *W. Willstadt*, Z. physikal. Ch. [B] **41**, 33 (1938).

⁶⁾ *E. Fauré-Fremiet* et *R. Woelfflin*, J. Chim. phys. **33**, 801 (1936).

⁷⁾ *K. H. Meyer*, Naturwiss. **26**, 199 (1938).

⁸⁾ *Gough*, Mem. Proc. Manchester Lit. Phil. Soc. [2] **1**, 288 (1806).

⁹⁾ *Joule*, Phil. Mag. **14**, 227 (1857); Phil. Trans. **149**, 107 (1859).