

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).

durch kräftige Dehnung eine erhebliche Wärmemenge abgibt und durch Zufuhr von Wärme zur Kontraktion unter Arbeitsleistung gebracht wird. Aus den Experimenten und den Überlegungen *Joule's* ergibt sich, dass die durch Kautschuk geleistete Arbeit auf Wärmebewegung zurückzuführen ist.

Das analoge Verhalten von Leimgallerten wurde 1891 von *V. Bjerkén*¹⁾ aufgefunden.

2. Die Theorie von *Wöhlisch*. Im Rahmen eines Vortrages vor der Phys. Med. Gesellschaft zu Würzburg, betitelt: „Untersuchungen über elastische, thermodynamische, magnetische und elektrische Eigenschaften tierischer Gewebe“ hat *Wöhlisch* 1926²⁾ die Theorie aufgestellt, dass die thermischen Bewegungen der im elastischen Bande und im gedehnten Kautschuk vorhandenen orientierten länglichen Micelle, Kristallite oder Molekeln die Kontraktion bewirken.

In den folgenden 6 Jahren bis zum Erscheinen der Arbeit von *Meyer, Susich* und *Valkó* ist *Wöhlisch*, trotzdem er mehrere ausführliche Arbeiten über die Thermodynamik elastischer Gewebe veröffentlicht hat, nicht mehr auf seine Theorie zurückgekommen; seine seitdem zu diesem Thema erschienenen Veröffentlichungen beschränken sich im wesentlichen auf Prioritätsreklamationen.

Die Theorie von *Wöhlisch* ist unrichtig; denn abgesehen davon, dass nicht einzusehen ist, warum sich orientierte Molekeln nicht ohne äussere Formänderung desorientieren sollten, wie z. B. die durch ein Feld orientierter Molekeln einer Flüssigkeit beim Verschwinden des Feldes, ist die kinetische Energie der Translation und Rotation der langen Molekeln oder Micelle viel zu gering, um die beobachteten Effekte zu erklären.

In der Arbeit von *Meyer, Susich* und *Valkó*³⁾ wurde die *Wöhlisch'sche* Arbeit vollkommen korrekt folgendermassen zitiert: „Vor einiger Zeit hat *Wöhlisch* gelegentlich einer Untersuchung der elastischen Eigenschaften des Nackenbandes den Gedanken ausgesprochen, dass es die unregelmässigen Schwingungen der durch die Dehnung geordneten Moleküle sind, welche den Ausgleich der Anisotropie erstreben und dadurch die Kontraktion eines gedehnten Nackenbandstreifens hervorrufen“. Die *Wöhlisch'sche* Theorie wurde aber im Anschluss an dieses Zitat von uns ausdrücklich abgelehnt und durch eine andere Theorie ersetzt. Es bestand daher keine Veranlassung, die unrichtige Theorie von *Wöhlisch* in der folgenden Arbeit mit *Ferri* wieder zu erwähnen und wieder zurückzuweisen.

3. Die Theorie von *K. H. Meyer, Susich* und *Valkó*. Nach der kinetischen Theorie von *Meyer, Valkó* und *Susich* beruht die elastische Kraft auf innermolekularen thermischen Bewegungen der einzelnen Kettenmolekeln. Die Desorientierung bei der Rückkehr aus dem deformierten zum ursprünglichen Zustand besteht also in der Verkrümmung gestreckter Ketten und nicht in der Verwacklung von Micellen oder starren Stabmolekeln⁴⁾.

Die neue kinetische Theorie ist daher von der von *Wöhlisch* aufgestellten kinetischen Theorie grundsätzlich verschieden. Wenn *Wöhlisch* im voranstehenden behauptet: „der Fall des Kautschuks, für den nach dem Vorschlag von *K. H. Meyer* und Mitarbeiter jetzt wohl allgemein ein Aufbau aus thermisch in sich beweglichen Ketten- oder Fadenmolekeln angenommen wird, ist jedenfalls ein Sonderfall“, so erledigt sich dies durch den Hinweis, dass in allen kautschukelastischen Körpern (z. B. Schwefel⁵⁾, Selen⁶⁾, Phosphomitrilchlorid, Polyvinylacetat, geschrumpfte Sehne, ungesponnenes Seidenfibrin⁷⁾) in sich bewegliche Kettenmolekeln nachgewiesen worden sind.

1) *V. Bjerkén*, *Wiedemann's Ann. Physik* **43**, 607 (1891).

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

3) *K. H. Meyer, Susich* und *Valkó*, *Koll. Z.* **59**, 208 (1932).

4) Kurz nach unserer Veröffentlichung ist die gleiche Theorie von *Busse* (*J. phys. Chem.* **36**, 2870 (1932), sowie von *E. Karrer* (*Phys. Rev.* **39**, 857 (1932)) entwickelt worden.

5) *K. H. Meyer*, *Faraday* **32**, 148 (1935).

6) *K. H. Meyer* und *Sievers*, *C. R. Soc. phys. hist. nat. Genève* **54**, 27 (1937).

7) *K. H. Meyer* und *Jeannerat*, *Helv.* **22**, 22 (1939).

Hört die innere Beweglichkeit der Kettenteile durch allzu enge Vernetzung, durch Krystallisation oder durch Einfrieren auf, so verschwindet auch die Kautschukelastizität.

Wenn *Wöhlisch* in seiner Zusammenfassung behauptet, dass es nur eine einzige, und zwar die von ihm aufgestellte „kinetische Theorie“ gebe, so kann diese Darstellung nicht deutlich genug zurückgewiesen werden.

4. Thermodynamik. Die quantitative thermodynamische Analyse des Kautschuks mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten der Kraft bei konstanter Deformation ist von *Meyer*, *Susich* und *Valkó* eingeführt worden, die auch bereits berichten, dass in Gebieten mittlerer Deformation die Spannung proportional der absoluten Temperatur ansteigt (Vergleich mit dem idealen Gas). Es wurde eine ausführliche Mitteilung in Aussicht gestellt, deren Veröffentlichung sich durch äussere Umstände bis 1935 verzögerte. In dieser Arbeit (von *K. H. Meyer* und *Ferri*), die vor Bekanntwerden der Arbeit von *Wiegand* und *Snyder*¹⁾ abgesandt wurde, findet sich auf S. 581 die Gleichung:

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

die sich aus den beiden von *Wöhlisch* ausgeführten Gleichungen (1) und (2) ergibt.

In der gleichen Arbeit von *Meyer* und *Ferri* wurden zur thermodynamischen Untersuchung exakte dynamometrische Messungen an geeigneten Kautschukproben angestellt. Für das quantitative Studium dieser Erscheinungen sind weder die von *Wöhlisch* an einem so komplizierten Objekt wie dem Nackenband gemachten Versuche noch das von *Wiegand* und *Snyder* verwendete Kautschukpendel geeignet.

5. Gleichung von *Clausius-Clapeyron*. Wir möchten ausdrücklich betonen, dass wir nie behauptet haben, die Gleichung von *Clausius-Clapeyron* irgendwo zum ersten Male angewandt zu haben; diesbezüglichen Ansprüchen von *Wöhlisch* möchten wir nicht entgegenreten.

Zusammenfassung.

1. Dass die Kontraktion des gedehnten Kautschuks durch Wärmebewegung und nicht durch Anziehungskräfte zustande kommt, ist lange vor *Wöhlisch* von *Joule* erkannt worden.

2. Die kinetische Theorie von *Wöhlisch*, nach der bei der Dehnung kautschukähnlicher Körper die Lage starrer Molekeln geändert wird, ist unrichtig.

3. Die kinetische Theorie von *Meyer*, *Valkó* und *Susich*, nach der bei der Dehnung eine Formänderung der Kettenmolekeln eintritt, die dabei in eine gestrecktere und thermodynamisch unwahrscheinlichere Lage gebracht werden, ist zur Erklärung der Kautschukelastizität geeignet²⁾.

Genève, Laboratoire de chimie inorganique et
organique de l'Université.

¹⁾ Trans. Inst. Rubber Ind. **10**, 239 (1939); Referat im C. **1935**, I, 2452—53.

²⁾ Die Redaktion erklärt hiemit die Diskussion dieses Gegenstandes für geschlossen.