

(Aus dem Physiologischen Institut der Universität Würzburg)

Die kautschukartige Elastizität, ihr Wesen und ihre biologische Bedeutung*)

Von Edgar Wöhlisch

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. März 1942)

Die sehr auffallenden Erscheinungen der kautschukartigen Elastizität haben schon seit langer Zeit das lebhafteste Interesse der Physiker, Chemiker, Techniker und unter den Physiologen vor allem dasjenige der Muskelphysiologen erregt. Auch der Verfasser ist seinerzeit durch die große äußere Ähnlichkeit, welche die aktive Kontraktion des Muskels mit der Verkürzung eines sich entspannenden Kautschukfadens aufweist, zur Beschäftigung mit den Fragen der kautschukartigen Elastizität gelangt. Muß sich doch der Physiologe, dessen Aufgabe es ist, die oft verwirrend komplizierten Erscheinungen der belebten Natur zu erklären, häufig nach einfacheren Modellen aus dem Bereiche der älteren und besser durchforschten Wissenschaften Physik und Chemie umsehen, um diese für sein eigenes Fach nutzbar zu machen. So kam ich dazu, mechanische und thermodynamische Messungen an gewissen, durch hohe reversible Dehnbarkeit auffallenden Systemen des tierischen Körpers anzustellen und wurde dabei mit der überraschenden Tatsache bekannt, daß Physik und Chemie noch nicht in der Lage waren, die eigenartigen elastischen Eigenschaften des Kautschuks zu verstehen. Ich gelangte im Verlauf dieser Untersuchungen zu einer neuartigen Deutung der kautschukartig-elastischen Er-

*) Vortrag in der Chemischen Gesellschaft zu Darmstadt am 11. VI. 1941 und im hochpolymeren Kolloquium des Chem. Laboratoriums der Universität Freiburg am 23. III. 1942.

scheinungen, an deren Ausbau eine größere Anzahl von Forschern hervorragenden Anteil hat, und die jetzt als „statistisch-kinetische Theorie der kautschukartigen Elastizität“ wohl allgemein anerkannt wird.

Unser Wissen über das Erscheinungsgebiet der Elastizität der Festkörper hat durch die an der Entwicklung dieser Theorie beteiligten Untersuchungen experimenteller und theoretischer Art eine außerordentliche Bereicherung erfahren. Wohl die grundsätzlich wichtigste der neueren Erkenntnisse ist die, daß wir bei den Festkörpern zwei ihrem Wesen nach vollständig verschiedene Arten der Elastizität streng voneinander unterscheiden müssen. Es sind dies

I. die „gewöhnliche Elastizität“ der bei weitem meisten Festkörper, für die ich hiermit die Bezeichnung „Normelastizität“ vorschlagen möchte,

II. die kautschukartige Elastizität, die ich ihrem Wesen nach als „thermokinetiche Elastizität“ bezeichne.

ad I.: Die Normelastizität, bisher als Elastizität schlechthin bezeichnet, beruht, wie seit langem bekannt, auf interatomaren Anziehungskräften, bei deren Überwindung durch äußere Kräfte in den Festkörpern potentielle Energie gespeichert wird, weshalb wir diese Form der Elastizität auch kurz als potentiell-energetische Elastizität kennzeichnen können. Was die Beziehung der normelastischen Festkörper zur thermischen Energie betrifft, so zeigen sie normales thermoelastisches Verhalten, worunter ich das Vorhandensein eines positiven linearen und kubischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und demgemäß einen normalen thermoelastischen Effekt, d. h. eine Abkühlung des Körpers bei adiabatischer Dehnung verstehe. Thermische Ausdehnung und thermoelastischer Effekt sind bekanntlich nur zwei verschiedene Seiten ein- und derselben thermodynamischen Grundeigenschaft, die miteinander durch eine von W. Thomson aus dem II. Hauptsatz der Thermodynamik abgeleitete Beziehung

$$dT = - \frac{T \alpha L_0}{C_p} \cdot dP$$

gesetzmäßig miteinander verknüpft sind. Hier bedeuten T die absolute Temperatur, α den linearen thermischen Ausdehnungs-

koeffizienten (kurz l. th. AK.), L_0 die Länge des Körpers bei 0°C , C_p seine Wärmekapazität bei konstantem Druck und dT die bei adiabatischer Dehnung durch den Kraftzuwachs dP auftretende Temperaturänderung. Eine Folge der positiven thermischen Ausdehnung der normelastischen Festkörper ist, daß eine in ihnen durch äußeren Zug hervorgerufene Spannung, also auch der Elastizitätsmodul, mit steigender Temperatur absinkt.

Die reversible Dehnbarkeit der normelastischen Festkörper ist klein, sie liegt meist unter 1%. Der Wert des Elastizitätsmoduls (E -Moduls) ist dagegen hoch, bei Metallen z. B. in der Größenordnung von 10^4 kg/mm^2 .

ad II.: Soviel bisher bekannt, unterscheiden sich die kautschukelastischen Festkörper durch folgende Eigenschaften von den normelastischen Festkörpern:

1. Sie weisen eine sehr hohe reversible Dehnbarkeit, zumeist über 100%, im Falle des Kautschuks selbst weit über 1000% auf.

2. Sie besitzen einen sehr kleinen Wert des E -Moduls (Kautschuk z. B. etwa $0,05\text{ kg/mm}^2$).

3. Hinsichtlich ihrer Beziehungen zur thermischen Energie zeigen sie die von mir unter dem Oberbegriff der thermoelastischen Anomalie [Wöhlisch (1,2)] zusammengefaßten Erscheinungen. Es sind dies: a) ein negativer l. th. AK. in einer bestimmten Richtung (Faserrichtung bzw. Dehnungsrichtung) bei positivem l. th. AK. senkrecht zu dieser Richtung und positivem kubischem th. AK. Gleichbedeutend hiermit ist eine Zunahme der elastischen Spannung bzw. des E -Moduls mit steigender Temperatur; b) der als Gough-Joule-Effekt bekannte anomale thermoelastische Effekt, d. h. eine Erwärmung der Körper bei adiabatischer Dehnung, eine Abkühlung bei adiabatischer Entspannung.

4. Durch genügend starke Dehnung lassen sich anscheinend alle kautschukelastischen Körper aus dem thermoelastischen anomalen in den thermoelastischen normalen Zustand überführen. Bei einem bestimmten Dehnungsgrad, dem Inversionspunkt des thermoelastischen Verhaltens [Wöhlisch (1)] wechseln also der l. th. AK. und der thermoelastische Effekt ihr Vorzeichen.

5. Zu den vorstehend aufgezählten, meines Wissens bei allen kautschukelastischen Körpern anzutreffenden Eigenschaften gesellt sich nun sehr häufig noch die erst 1925 von Katz entdeckte Eigentümlichkeit, daß es durch starke Dehnung des Körpers zum Auftreten eines auf Krystallisationserscheinungen hinweisenden Röntgenspektrogramms kommt.

Es hat nun selbstverständlich nicht an Versuchen gefehlt, die elastischen Eigenschaften des Kautschuks vom molekulartheoretischen Standpunkt aus zu deuten und zur chemischen Konstitution dieses Stoffes in Beziehung zu setzen. Ja, ganz offenbar hat man sogar ausnahmslos angenommen, daß die Lösung des Rätsels von der Seite der chemischen Konstitutionsaufklärung her gelingen müsse. Alle diese Versuche bezogen sich jedoch einzig und allein auf den Sonderfall des Kautschuks, man übersah also, offenbar fasziniert durch die besonders extremen Eigenschaften dieses Materials, vollständig, daß es immerhin nicht wenige chemisch völlig verschiedene Körper gibt, die in ihrem elastischen und thermoelastischen Verhalten mit dem Kautschuk grundsätzlich übereinstimmen. Da die außerordentliche Dehnbarkeit des Kautschuks den Vergleich mit einer Spiralfeder nahelegte, sind mehrfach Spiralfedermodelle des Kautschukfeinbaues vorgeschlagen worden [Schrifttum bei Wöhlisch (2)]. In allen diesen Theorien der Kautschukelastizität werden die sich der Dehnung widersetzenen Kräfte wie in der Elastizitätstheorie der normelastischen Festkörper auf dem Boden einer potentiell-energetischen Auffassung der Elastizität gedeutet; ihnen allen bereitet daher die hiermit nicht vereinbare thermoelastische Anomalie unüberwindbare Schwierigkeiten. Fikentscher und Mark verlegten noch 1929 bei einem besonders speziellen Spiralfedermodell des Kautschuks die elastischen Kräfte in die Restvalenzen der Doppelbindungen des Isoprens*) und deuteten die Gough-Joulesche Dehnungswärme im Sinne von Hock und Katz als Krystallisationswärme. Jedoch stellt weder dieses Modell noch seine 1934 von Mack vorgeschlagene Abänderung eine Lösung des Problems vor, da heute mit Sicherheit feststeht, daß die thermoelastische Anomalie vollständig unabhängig von Krystallisationserscheinungen auftreten kann.

Wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, existierte somit bis zum Jahre 1926, in welchem der Verfasser

*) Daß für die kautschukartige Elastizität die Anwesenheit von Doppelbindungen nicht erforderlich ist, hat Staudinger (2, 3) auf Grund der Beobachtung betont, daß gesättigtes Polystyrol beim Erwärmen kautschukelastisch wird; ebenso zeigt eukolloider Hydrokautschuk [Staudinger (2)] wie eukolloides Polyisobutylen Kautschukelastizität.

seine Untersuchungen über kautschukartig-elastische Materialien begann, keine befriedigende Theorie der Elastizität des Kautschuks selbst, noch viel weniger natürlich eine allgemeine Theorie des Erscheinungsgebietes der Kautschukelastizität oder auch nur der geringste Versuch zu einer solchen. Der heute allgemein anerkannte, ja fast schon selbstverständlich anmutende Gedanke, daß die kautschukartig-elastischen Erscheinungen bei chemisch ganz verschiedenen Körpern von einem einheitlichen, nämlich physikalischen Gesichtspunkte, nicht nur von der Konstitution des Moleküls aus gedeutet werden müßten, wurde erstmalig vom Verfasser 1926 in seiner kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität ausgesprochen [Wöhlisch (3)].

Daß dieser Gedanke damals noch keineswegs sozusagen „in der Luft lag“, geht daraus hervor, daß er seitens der Chemiker und Physiker trotz intensivster Bearbeitung dieses Forschungsgebietes lange Zeit keinerlei Beachtung fand und auch nicht unabhängig von anderer Seite ausgesprochen wurde. Vielmehr wurden auch weiterhin potentiell-energetische Molekülmodelle für den Sonderfall des Kautschuks entworfen (Fikentscher und Mark, Mack, vgl. oben). K. H. Meyer, später einer der energischsten Verfechter meines Grundgedankens, schloß sich noch 1930 der Auffassung von Fikentscher und Mark an (vgl. Meyer und Mark) und war von einer einheitlichen Auffassung der kautschukelastischen Erscheinungen noch so weit entfernt, daß er die thermoelastische Anomalie des elastischen Gewebes vollständig anders zu deuten suchte als die des Kautschuks [K. H. Meyer(1)]: durch die bei der Erwärmung des Materials auftretende Entquellung sollten die inneren Anziehungskräfte der vorher solvatisierten Gruppen zur Wirkung gelangen. Daß diese — von K. H. Meyer selbst nach seinem Anschluß an die einheitliche thermokinetische Auffassung der Kautschukelastizität wieder verlassene — Deutung nicht zutreffen kann, wurde kürzlich experimentell sichergestellt [Wöhlisch(2)].

Wie bereits erwähnt, waren meine Versuchsobjekte gewisse Gewebe des tierischen Körpers, nämlich das aus dem Gerüstprotein Elastin aufgebaute elastische Nackenband des Rindes sowie die aus Faserkollagen bestehende Sehne, die durch

Erwärmen auf Temperaturen oberhalb von etwa 59°C in ein kautschukelastisches Material übergeht.

Das elastische Nackenband weist eine Dehnbarkeit von rund 200% auf. Sein Elastizitätsmodul ist von gleicher Größenordnung wie der des Kautschuks (0,04 kg/mm²).

Besonders überraschend waren indes nicht so sehr die elastischen als vielmehr die thermoelastischen Eigenschaften des elastischen Gewebes. Daß sich dieses Material thermoelastisch-anomal verhält, war bereits aus älteren Untersuchungen bekannt [Schrifttum bei Wöhlisch(2)], jedoch lagen keinerlei quantitative Angaben über die thermische Ausdehnung vor. Im Gegensatz zum Kautschuk, der bekanntlich erst oberhalb eines bestimmten Dehnungsgrades thermoelastisch-anomal wird, besteht beim Nackenband die thermoelastische Anomalie schon im völlig ungedehnten Zustande. Das Längen-Temperaturdiagramm zeigt, daß sich ein longitudinaler Streifen bei der Erwärmung von 0° auf 20°C um nicht weniger als 10% seiner Ausgangslänge verkürzt. Bei derartigen Versuchen wurden für den l. th. AK.

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\sigma$$

— hier bedeutet L_0 die Länge bei 0°C, $\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\sigma$ die Längenänderung pro Grad Temperaturerhöhung bei konstanter Spannung σ — Werte bis zu $5,5 \cdot 10^{-3}$ gefunden. Sie stellen meines Wissens neben den von v. Bjerkén an gedehnten ebenfalls thermoelastisch-anomalen hochelastischen Gelatinegallerten beobachteten α -Werten dem absoluten Betrage nach die bei weitem größten je gemessenen linearen Ausdehnungskoeffizienten vor, da sie mehrere Größenordnungen über denen der normalen Festkörper wie Metalle, Krystalle usw. liegen. Der l. th. AK. des elastischen Nackenbandes ist nach unseren Messungen Funktion des Dehnungsgrades in dem Sinne, daß sein absoluter Betrag mit steigender Dehnung absinkt, um schließlich bei einem bestimmten Dehnungsgrad von negativen zu positiven Werten umzuschlagen (vgl. Tab. I). Das Material ist oberhalb dieses Dehnungsgrades, des „Inversionspunktes“, thermoelastisch-normal, weist somit eine endotherme anstatt einer

exothermen Dehnungswärme auf [Wöhlisch und Clamann, vgl. Wöhlisch(2)].

Tabelle I

Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
des elastischen Nackenbandes als Funktion des Dehnungsgrades

Dehnung in %	$\alpha = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\sigma$
11	$- 5,61 \cdot 10^{-3}$
20	$- 5,03 \cdot 10^{-3}$
37	$- 3,99 \cdot 10^{-3}$
56	$- 9,66 \cdot 10^{-4}$
64	$- 2,35 \cdot 10^{-4}$
70	$+ 8,90 \cdot 10^{-4}$

Wie bekannt, wird der Kautschuk erst oberhalb eines bestimmten Dehnungsgrades thermoelastisch-anomal. Weniger bekannt ist, daß es beim Kautschuk noch einen zweiten Inversionspunkt gibt, der vollständig dem des elastischen Nackenbandes entspricht, da bei sehr hoher Dehnung der l. th. AK. des Kautschuks in der Dehnungsrichtung wieder positiv wird. Dies geht aus einer Untersuchung von Wiegand und Snyder hervor. Die Autoren haben die Funktion $\left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_L$ d. h. die Temperaturabhängigkeit der elastischen Zugkraft K des Kautschuks bei konstanter Länge L , als Funktion des Dehnungsgrades bestimmt. Einem positiven Wert von $\left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_L$ entspricht ein negativer von $\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\sigma$. $\left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_L$ wird bei einer Dehnung von etwa 680% negativ, somit $\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\sigma$ und damit auch α positiv [näheres bei Wöhlisch(2)].

Ebenso wie der Kautschuk und das elastische Nackenband verhält sich in elastischer und thermoelastischer Hinsicht auch die durch Erwärmung auf 60°C aus dem thermoelastisch-normalen Kollagen I in das hochelastische, thermoelastisch-anomale Kollagen II umgewandelte Sehne [Wöhlisch(2)]. Wir finden also die gleichen abnormen physikalischen Eigenschaften bei Körpern vollständig verschiedener chemischer Zusammensetzung: Der Kautschuk ist ein hochpolymerer ungesättigter Kohlenwasserstoff, Kollagen und Elastin sind Eiweißkörper.

Sogar einige anorganische Körper wie der elastische Schwefel und das Polyphosphornitril gehören in physikalischer Hinsicht zur Klasse der kautschukartig-elastischen Stoffe.

Die vollständige Analogie im Verhalten des Kautschuks und der anderen hochelastischen Körper weist meines Erachtens so eindeutig auf ihre innere Wesensverwandtschaft hin, daß jede Theorie der kautschukartigen Elastizität unzulänglich sein muß, die lediglich das Verhalten eines der kautschukartigen Körper zu deuten vermag, ohne auf die Analogiefälle anwendbar zu sein. Vor allem bei den Messungen der enormen thermischen Verkürzung des elastischen Gewebes und der sich analog verhaltenden Gebilde gewann ich den zwingenden Eindruck, daß wir es hier mit Erscheinungen zu tun haben, die grundsätzlich anders gedeutet werden müssen, als die elastischen und thermoelastischen Eigenschaften der gewöhnlichen Festkörper. Die elastischen Kräfte müssen bei den kautschukelastischen, thermoelastisch-anomalen Körpern wie bei den Gasen auf die thermische Kinetik der Moleküle und nicht auf interatomare Anziehungskräfte zurückgeführt werden. Die erstmals 1926 formulierte, damals völlig neuartige kinetische Theorie der kautschukartigen Elastizität [Wöhlisch (2, 3, 4)] sieht in der thermoelastischen Anomalie, deren Deutung den älteren Theorien nicht gelang, nicht einen mehr oder weniger interessanten Nebenbefund, sondern den eigentlichen Kernpunkt des gesamten elastischen Verhaltens der kautschukelastischen Körper*). Nach dieser Theorie, die mehrere Jahre älter ist, als der Begriff des in sich beweglichen Faden- oder Kettenmoleküls [Haller 1931], beruht der Widerstand der kautschukelastischen Festkörper gegen Dehnung nicht auf interatomaren Anziehungskräften, sondern darauf, daß äußerst leicht bewegliche, stäbchenförmige, ursprünglich etwa im Sinne Staudingers starr gedachte und in ihrer Längsrichtung zu Fasern miteinander verbundene Moleküle, Mizelle oder auch Krystallite infolge ihrer thermischen Schwingungen die Tendenz haben, aus einem von vornherein vorhandenen oder durch Dehnung erzielten

*) Hinsichtlich der Prioritätsfrage verweise ich auf Wöhlisch (5, 6).

geordneteren Zustände in einen weniger geordneten Zustand überzugehen. Diese Tendenz zur Desorientierung der Moleküle muß natürlich eine Verkürzung des Körpers in longitudinaler Richtung, d. h. in Richtung der Fasern oder der Dehnung, allgemeiner: in Richtung der Orientierung, anstreben. Denn die Desorientierung wird bewirken, daß im statistischen Mittel die aus den Stäbchenmolekülen gebildeten Fasern an den Verknüpfungsstellen der Moleküle stärker geknickt oder gefaltet erscheinen als vordem. Da durch Temperaturerhöhung die Desorientierung ansteigt, so wird es dabei zu einer Verkürzung des Gebildes in Richtung der Longitudinalachse unter Ausdehnung in Richtung der Transversalachse kommen, mit anderen Worten: das Gebilde wird einen negativen l. th. AK. in longitudinaler Richtung bei positivem l. th. AK. in transversaler Richtung aufweisen. Da die sich als elastische Kraft äußernde thermokinetische Verkürzungstendenz mit steigender Temperatur ansteigt, muß der Elastizitätsmodul, das Maß des elastischen Widerstandes, bei den mit kinetischer Elastizität begabten Körpern mit steigender Temperatur zunehmen, wie dies tatsächlich der Fall ist. Daß die nach dieser Auffassung bei den Dehnungen bzw. Wiederentspannungen der kautschukelastischen Körper sich abspielenden Streckungen bzw. Knickungen oder Faltungen der Molekülketten leicht sehr hohe elastische Längenänderungen zu deuten erlauben, leuchtet ohne weiteres ein.

Auch die zweite Seite der oben definierten thermoelastischen Anomalie der kautschukelastischen Körper, nämlich der exotherme Verlauf der Dehnung, der endotherme der Wiederentspannung, folgt zwangsläufig aus der kinetischen Auffassung der kautschukartigen Elastizität. Dehnung bewirkt ja Orientierung, d. h. Zunahme der Ordnung oder Abnahme der Zustandswahrscheinlichkeit. Nach Boltzmanns statistischer Deutung der Entropie S ist diese ein Maß der Wahrscheinlichkeit W , denn es gilt

$$S = k \cdot \ln W.$$

Dehnung führt also eine Entropieabnahme der kautschukelastischen Körper herbei, was mit einer Wärmeabgabe gleichbedeutend ist, da die Entropie nach Clausius' Definition zu

der reversibel ausgetauschten Wärmemenge Q_{rev} und der absoluten Temperatur in der Beziehung steht

$$S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}.$$

Die Annahme von Krystallisationserscheinungen ist nach der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität zur Deutung der thermoelastischen Anomalie, insbesondere der anomalen Wärmetönungen bei Dehnung und Entspannung der Körper nicht erforderlich. Wir können die exotherme Dehnungswärme im Falle der durch Krystallisation nicht komplizierten „idealen“ Kautschukelastizität als eine reine „Orientierungswärme“, die endotherme Entspannungswärme als eine „Desorientierungswärme“ auffassen [Wöhlisch (2)].

Endlich sei noch auf eine weitere Folgerung hingewiesen, die sich bereits aus der ursprünglichen Fassung der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität mit Notwendigkeit ableiten läßt. Sind bei starker Dehnung des kautschukelastischen Körpers alle seine Molekülketten maximal orientiert, ist also eine völlige Parallelrichtung der Molekülachsen zur Dehnungsrichtung erreicht, so wird eine weitere Dehnung nur durch Überwindung intermolekularer Anziehungskräfte, also energetische Beanspruchung von Bindungen wie bei den gewöhnlichen Festkörpern möglich sein. Der elastische Widerstand wird dann stark ansteigen und es muß auch seine Temperaturabhängigkeit die der normalen Festkörper sein. Es wird also, mit andern Worten, oberhalb eines gewissen Dehnungsgrades die elastische Kraft mit steigender Temperatur abnehmen, oder, was dasselbe ist, es wird die Länge mit steigender Temperatur zunehmen: das Material wird also durch starke Dehnung schließlich thermoelastisch-normal werden. Der erste Nachweis der Existenz eines derartigen Inversionspunktes des thermoelastischen Verhaltens gelang am Nackenband 1928 [vgl. Wöhlisch (2)], also erst nach Aufstellung der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität.

Wie aus den vorstehenden Ausführungen ersichtlich, haben wir es im Falle der kautschukartigen Elastizität mit einer „thermokinischen Elastizität“ und nicht wie bei den normelastischen Festkörpern mit potentiell-energetischer Elastizität zu tun.

Die Bezeichnung „thermokinetiche Elastizität“ möchte ich hiermit für die kautschukartige Elastizität und „Normelastizität“ für die gewöhnliche Elastizität der Festkörper in Vorschlag bringen. Die Entdeckung der thermokinetiche Elastizität erfordert die Prägung einer neuen Bezeichnung nunmehr auch für das früher als Elastizität schlechthin bezeichnete Erscheinungsgebiet. Der Ausdruck „Elastizität“ erhält somit den Charakter eines Oberbegriffes, dem Normelastizität und thermokinetiche Elastizität unterzuordnen wären.

Die Erfahrung zeigt, daß für die meisten normelastischen Festkörper die rein elastische Deformierbarkeit die Grenze von etwa 1% nicht übersteigt. Houwink hat vorgeschlagen, elastische Deformationen, die über diesen Betrag hinausgehen, als hochelastische zu bezeichnen und damit vielfach Anklang gefunden. Nach dieser Terminologie gehören also die kautschukelastischen Deformationen in das Gebiet der Hochelastizität. In der vorliegenden Arbeit habe ich jedoch — in ausdrücklichem Gegensatz zu früheren Veröffentlichungen — davon Abstand genommen, die Begriffe der Hochelastizität und der Kautschukelastizität einfach miteinander zu identifizieren, wie dies heute vielfach geschieht. Es dürfte nämlich hochelastische Körper im Sinne Houwinks geben, denen die für die thermokinetiche Kautschukelastizität kennzeichnende Eigenheit der thermoelastischen Anomalie fehlt. Ein solches Gebilde scheint nach Wöhlisch und Clamann z. B. der tote Skelettmuskel (im Gegensatz zum lebenden, siehe weiter unten) zu sein. Die Terminologie unseres Gebietes ist meines Wissens von diesem Gesichtspunkte aus noch niemals beleuchtet worden, da es noch an genügend experimentellen Unterlagen fehlt. In kurzer Zeit dürfte dies jedoch anders sein. Soviel ich die Sachlage übersehe, erscheint es mir richtig, den Ausdruck Hochelastizität im Sinne eines Oberbegriffes für jede durch starke elastische Deformierbarkeit ausgezeichnete Art von Elastizität zu verwenden. Ein Sonderfall auf diesem Gebiet wäre dann die thermokinetiche kautschukartige Elastizität, ein anderer die thermoelastisch-normale, also potentiell-energetische Hochelastizität. Im Sinne dieses terminologischen Vorschlages wäre also jeder kautschukelastische Körper hochelastisch, aber nicht jeder hochelastische auch kautschukelastisch.

Die weitere Entwicklung der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität erfolgte in engstem Anschluß an den Ausbau unserer Vorstellungen über die Eigenschaften des Faden- oder Kettenmoleküls der Kolloide. Als grundlegend muß hier eine theoretische Untersuchung von W. Haller (1931)

genannt werden, in der, so viel ich sehe, erstmalig mit der Vorstellung des starren, stäbchenförmigen Makromoleküls, dem eine ganz bestimmte, zeitlich konstante Gestalt zugeschrieben werden konnte, gebrochen wurde. Nach Haller ist diese Vorstellung zwar in gewachsenen und stark gedehnten Gelen zutreffend, wo besondere orientierende Kräfte wirksam sind, nicht jedoch in einfachen Gelen oder Lösungen. Hier sei es aus verschiedenen Gründen wahrscheinlicher, „daß die Molekülfäden sich krümmen, aufwinden und auf diese Weise die verschiedensten Gestalten annehmen.“ Hierfür spricht nach Haller vor allem die Tatsache, daß die Valenzbindungen zwischen den einzelnen Kettengliedern frei drehbar sind, so daß Molekülteile, die durch einfache Bindungen miteinander zusammenhängen, um die Verbindungsachse rotieren können. Man müsse deshalb annehmen, „daß in einer Lösung von langen Kettenmolekülen sowohl gestreckte als auch gekrümmte und aufgerollte Molekülformen in gleichmäßiger Verteilung nebeneinander vorhanden sind. Jedes einzelne dieser Moleküle ändert seine Form — infolge der Wärmestöße — dauernd, wobei es schlängelnde, pulsierende Bewegungen ausführen muß. Diese Bewegungen sind nichts anderes als eine spezielle Form der Brownschen Bewegung.“ Außer der freien Drehbarkeit spricht jedoch nach Haller auch noch die Tatsache einer gewissen Biegsamkeit der interatomaren Bindungen dafür, daß fadenförmige Makromoleküle keine feste Form aufweisen. Durch die Wärmestöße werden die einzelnen Valenzen etwas verbogen, somit die Valenzwinkel geändert, wobei es zu gedämpften elastischen Schwingungen und schließlich, ähnlich wie durch die freie Drehbarkeit der Bindungen, zu einer Art von „vibrierender, schlängelnder Brownscher Bewegung“ komme.

Wie wohl ohne weiteres einleuchtet, stellen die stark verformbaren Fadenmoleküle des Hallerschen Typus das denkbar geeignetste Material zum Aufbau eines Festkörpers mit hochelastischen Eigenschaften vor. Es war deshalb sehr nahe liegend, den in der ursprünglichen Fassung der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität verwendeten Begriff thermokinetisch beweglicher Molekülketten aus starren Stäbchenmolekülen durch den der thermokinetisch in sich beweglichen Kettenmoleküle Hallers zu ersetzen. Tatsächlich wurden denn auch Vorschläge in diesem Sinne

sehr bald nach Hallers Arbeit gleichzeitig (1932) von Busse, von Karrer sowie von K. H. Meyer, v. Susich und Valkó, etwas später auch von Guth und Mark gemacht.

Die Richtigkeit der Grundvorstellungen der kinetischen Theorie wurde durch den von K. H. Meyer und Mitarb. erhobenen, von Hauk und Neumann bestätigten Befund sehr wahrscheinlich gemacht, daß unter gewissen Bedingungen die elastische Zugkraft des vulkanisierten Kautschuks bei konstanter Länge proportional der absoluten Temperatur zunimmt, wie dies auch für den Druck idealer Gase bei konstantem Volumen gilt.

Auf weitgehende Analogien im Verhalten der kautschukelastischen Körper und der Gase, die erst durch die kinetische Theorie verständlich werden, ist mehrfach hingewiesen worden. Als besonders originelle Leistung in dieser Hinsicht muß die Erfindung des Kautschukpendels durch Wiegand im Jahre 1925, also vor Aufstellung der kinetischen Theorie, angesehen werden. Das Kautschukpendel, von dem ein Exemplar im Deutschen Museum in München ausgestellt ist, stellt eine auf Grund eines umkehrbaren Carnotschen Kreisprozesses periodisch arbeitende Wärmekraftmaschine vor, bei der ein gedehntes Kautschukband die Stelle der bei den gewöhnlichen Wärmekraftmaschinen durch ihre Ausdehnung Arbeit leistenden Gase oder Dämpfe vertritt. Der von vornherein gedehnte Kautschuk nimmt zunächst bei höherer Temperatur T_1 eine ihm von einer elektrischen Heizvorrichtung (Heizsonne) zugeführte Wärmemenge Q auf. Er entspannt sich sodann unter Leistung äußerer Arbeit und wird in diesem Zustande auf eine tiefere Temperatur T_2 gebracht. Bei dieser wird er unter Zufuhr von Arbeit wieder ausgedehnt, wobei er Gough-Joulesche Wärme an die Umgebung abgibt. Schließlich bedarf es nur noch der Wiedererwärmung des gedehnten Kautschuks auf die Anfangstemperatur T_1 , um den Kreisprozeß zu beschließen. Nach den Carnotschen Grundsätzen kann dann von der bei der höheren Temperatur aufgenommenen Wärmemenge Q günstigsten Falles der Bruchteil $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ in nutzbare Arbeit verwandelt werden. Die Arbeitsleistung des Kautschukpendels dient dazu, um eine mit verstellbaren Laufgewichten versehene, an einer horizontalen Schneide aufgehängte Eisenstange in pendelnde Bewegung zu versetzen.

Bei einer eingehenden Untersuchung über das Kautschukpendel bedienten sich Wiegand und Snyder (1934) ohne Kenntnis der kinetischen Theorie der Kautschukelastizität einer thermodynamischen Beziehung, die in dem späteren Schrifttum über diese Theorie eine wichtige Rolle spielt. Es ist dies die Gleichung

$$(1) \quad K = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_T + T \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_L,$$

die wir abgekürzt in der Form

$$K = a + b T$$

schreiben wollen. Hier bedeuten T die absolute Temperatur, K die elastische Zugkraft, U die innere Energie und L die Länge des eingespannten Materialstreifens. Die Zugkraft K setzt sich nach Gleichung (1) aus zwei Termen zusammen, von denen der erste $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$ die Änderung der inneren Energie pro Zentimeter Dehnungszuwachs bei konstanter Temperatur, der zweite $b T = T \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L$ die mit der absoluten Temperatur multiplizierte Änderung der Zugkraft pro Grad Temperaturerhöhung bedeuten. Der zweite Term steht in Beziehung zu der durch die Längenänderung hervorgerufenen Entropieänderung dS des Materials, denn es gilt

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = - \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T .$$

Gleichung (1) ermöglicht eine Berechnung der Größe

$$a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$$

aus leicht meßbaren Daten, der Temperatur T , der elastischen Kraft K und ihrer Veränderlichkeit mit der Temperatur.

Hinsichtlich des energetischen Verhaltens der Körper bei einer reversiblen Dehnung unterscheiden wir zweckmäßig drei Hauptfälle:

1. Es gilt $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0$. Die innere Energie ist also unabhängig vom Dehnungsgrad, in Analogie zur Unabhängigkeit der inneren Energie der idealen Gase vom Volum. Gleichung (1) geht dann über in die einfachere Form

$$K = T \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = - T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T ,$$

d. h. die Kraft bzw. die von ihr geleistete Arbeit steht nur in Beziehung zur Entropieänderung dS bzw. zu der ihr gemäß der Beziehung

$$dQ_{\text{rev}} = T \cdot dS$$

entsprechenden reversibel ausgetauschten Wärmemenge dQ_{rev} , wie dies dem Verhalten der idealen Gase entspricht. Die elastische Kraft ist jetzt der absoluten Temperatur proportional. Nach einem zweckmäßigen Vorschlage von Mark kann man in diesem Falle von idealer kautschukartiger Elastizität sprechen.

2. Es gilt $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T > 0$. Da die innere Energie mit steigender Dehnung zunimmt, so kann die Kraft K nur teilweise kinetischer Natur sein, muß also zum anderen Teil auf interatomaren Anziehungskräften beruhen, und zwar um so mehr, je größer a im Vergleich zu bT ist.

Für den Grenzfall

$$b = \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = 0$$

nimmt die Gleichung (1) die Form

$$K = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T$$

an. In diesem Falle fehlt ein kinetischer Anteil der elastischen Zugkraft völlig.

3. Es gilt $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T < 0$, es nimmt also die innere Energie mit steigender Dehnung ab. Dies ist der Fall bei den durch Dehnung kristallisierenden Materialien, wenn die abgegebene Dehnungswärme, wie beim Kautschuk, größer ist als die bei der Dehnung aufgenommene Arbeit [L. Hock, vgl. Wöhlisch (2)].

Auf Grund des Verhaltens der inneren Energie bei der Dehnung unterscheiden Wiegand und Snyder drei verschiedene Regionen A, B und C der Dehnungskurve, worüber sich näheres bei Wöhlisch (2) findet.

Bei dem weiteren theoretischen Ausbau der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität ist besonders W. Kuhn (1—8) erfolgreich gewesen. Auch er nimmt für den Fall des Kautschuks einen Aufbau aus thermisch in sich beweglichen Fadenmolekülen im Sinne W. Hallers an. Im ungedehnten festen Kautschuk, also ohne Einwirkung äußerer Kräfte sich selbst überlassen, weist nach Kuhn das Fadenmolekül die sogenannte „statistische Knäuelgestalt“ auf. Die Knäuelung der Fadenmoleküle hat man sich sehr locker vorzustellen. Das Volum eines derartigen statistischen Knäuels von der Kettengliederzahl $N = 10000$ soll etwa 100-mal größer sein, als das Volum, welches das gleiche Molekül bei Zusammenballung zur festen Substanz einnehmen würde. Die einzelnen Moleküle durchdringen einander nach Art der Fäden eines Filzes.

Ausgehend von dem Gedanken, daß im idealen, also nicht kristallisierenden Kautschuk die mechanische Spannung bzw. die von ihr geleistete Arbeit nur zur Entropie des Materials in Beziehung stehe, gelangte Kuhn zu wichtigen Aussagen über das Verhalten des Kautschuks. Es konnte rechnerisch die

statistische Wahrscheinlichkeit der Moleküle im gestreckten Zustande mit derjenigen im nicht gestreckten verglichen und so die Entropieänderung zur Dehnung in Beziehung gesetzt werden. Weiterhin ergab sich eine interessante Beziehung des Elastizitätsmoduls E zur Dichte ρ und dem Molekulargewicht M . Diese lautet

$$(2) \quad E = 7 R T \frac{\rho}{M},$$

wobei R die Gaskonstante bedeutet. Die Proportionalität zwischen dem Elastizitätsmodul E und der absoluten Temperatur T in dieser Formel ist nur ein spezieller Fall der bei ideal kautschukelastischen Systemen aufgefundenen Proportionalität zwischen der elastischen Spannung und der absoluten Temperatur, da ja der Elastizitätsmodul nichts anderes ist, als die elastische Spannung bei der Dehnung des Materials auf das Doppelte der Ausgangslänge. Kuhn konnte ferner den Nachweis erbringen, daß sich die Erscheinungen der kautschukartigen Elastizität nicht nur auf Grund der Annahme thermodynamisch in sich beweglicher Fadenmoleküle, sondern auch mittels des ursprünglich von Wöhlisch (3) vorgeschlagenen Mechanismus eines Desorientierungsbestrebens starrer länglicher Krystallite, Mizellen oder Moleküle deuten lassen. Die Rechnung ergibt in diesem Falle lediglich einen etwa 4-mal kleineren Wert für den Elastizitätsmodul nämlich

$$(3) \quad E = \frac{9}{5} R T \frac{\rho}{M_k},$$

wobei M_k das mittlere Molekulargewicht des einzelnen starren Teilchens bedeutet [Kuhn (3)].

Wie aus den beiden Beziehungen (2) und (3) hervorgeht, kann die durch sehr niedrige Werte des Elastizitätsmoduls gekennzeichnete kautschukartige Elastizität überhaupt nur bei Stoffen mit extrem hohem Molekulargewicht auftreten*). Da nun aber nur sehr wenige Stoffe hohen Molekular-

*) Schon 1929 hatten Versuche von Staudinger (2) und Machamer (4) an synthetischem Material einen derartigen Zusammenhang zwischen Elastizität und Molekulargröße ergeben; in der polymerhomologen Reihe der Polystyrole der Kautschuke, Hydrokautschuke und Polyisobutylene nehmen die kautschukelastischen Eigenschaften mit steigender Molekülgröße zu.

gewichts Kautschukelastizität aufweisen, muß diese Eigenschaft noch gewisse andere Bedingungen zur Voraussetzung haben. Auch hierüber hat Kuhn sehr ausführliche Angaben gemacht. Am Aufbau des Gefüges der kautschukelastischen Stoffe sollen nämlich zwei verschiedenartige Bindungsmechanismen beteiligt sein. Von diesen ist der eine so beschaffen, daß hinsichtlich kleiner Verschiebungen der Fadenmolekülteile (sogenannte „Mikro-Brownsche Bewegung“, wie sie schon Haller angenommen hatte) völlige Bewegungsfreiheit herrscht wie in einer Flüssigkeit. Die Relaxationszeit dieser Bewegungen (Mikro-Relaxationszeit), die einem Ausgleich von Spannungen im Mikrogefüge entspricht, muß praktisch gleich Null sein. Diese Bedingung ist eine moderne Präzisierung der bereits in der ersten Formulierung der kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität [Wöhlisch (3)] ausgesprochenen Auffassung, daß bei thermoelastisch - anomalen hochelastischen Systemen einschließlich des Kautschuks wegen der zu fordernden hohen Beweglichkeit der Moleküle die thermischen Schwingungen „in einem flüssigen Medium“ erfolgen, obwohl beispielsweise der Kautschuk, makroskopisch betrachtet, keine Flüssigkeit enthält. Im Gegensatz zu diesem ersten Bindungsmechanismus ist nun nach Kuhn der zweite so beschaffen, daß „Makro-Brownsche Bewegungen“, welche größere Formänderungen (Konstellationsänderungen) des ganzen Fadenmoleküls zur Folge haben würden, unterbunden sind. Die Makro-Relaxationszeit dieser Bewegungen muß unendlich groß sein. Hinsichtlich dieser Bewegungen verhält sich also der Kautschuk wie ein fester Körper. Kuhn bezeichnet daher den Kautschuk geradezu als „ein Mittelding zwischen einer Flüssigkeit und einem ideal festen Körper“. Infolge Verfilzung mit seiner Umgebung darf das geknäuelte Einzelmolekül keine Möglichkeit haben, seine Konstellation, z. B. seine äußeren Abmessungen, von sich aus wesentlich zu verändern. Die Spannung im gedehnten Kautschuk bleibt nur so lange erhalten, wie die diese Spannung veranlassenden unwahrscheinlichen Konstellationen erhalten bleiben. Bei zu hoher Temperatur wird auch die Makro-Brownsche Bewegung frei und der Kautschuk beginnt zu fließen.

Während die Theorien von W. Kuhn und ebenso die von Guth und Mark [vgl. Wöhlisch (2)] von statistischen Entropiebetrachtungen

ausgehen, gab kürzlich H. F. Müller in einer wichtigen Arbeit über molekulare Ordnungszustände eine quantitative, rein kinetische Ableitung der Kautschukelastizität, deren Überlegungen weitgehend denjenigen entsprechen, die in der kinetischen Gastheorie zur Berechnung des Druckes idealer Gase führen.

Die neue Theorie stellt eine Ergänzung zu der thermodynamisch-statistischen Theorie W. Kuhns vor und führt auch hinsichtlich des Gough-Joule-Effektes zu dem gleichen Ergebnis. Müller weist darauf hin, daß dieser thermische Effekt denjenigen Vorgängen entspricht, die etwa bei adiabatischer Magnetisierung von Materie stattfinden. Geht der teilweise geordnete Zustand durch Entspannung in den ungeordneten über, so vermehrt sich gleichsam die Zahl der Freiheitsgrade, auf die sich die thermische Energie verteilen muß. Wird, wie bei adiabatischer Leitung des Vorganges, von außen keine Wärme zugeführt, so muß es zu einer Abkühlung kommen.

In zahlreichen Fällen wird das thermodynamische Verhalten kautschukelastischer Systeme durch die vor allem in höheren Dehnungsbereichen auftretenden krystallisationsartigen Erscheinungen kompliziert, die beim Kautschuk erstmalig von Hock (1924) angenommen und kurz darauf von Katz (1925) auf röntgenspektrographischem Wege nachgewiesen wurden. Die Krystallisation des Materials ist der Grund dafür, daß die zur Dehnung erforderliche Arbeit unter Umständen nur einen geringen Bruchteil — etwa 2% — der bei der Dehnung entstehenden Gough-Jouleschen Wärme ausmacht, so daß es bei der mit Krystallisation verbundenen Dehnung zu einer beträchtlichen Abnahme der inneren Energie des Materials kommt, wie zuerst Hock nachgewiesen hat. Es gilt also $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T < 0$, im Gegensatz zu Dehnung ideal kautschukelastischer Körper, bei denen $\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T = 0$ ist. Die Erscheinung der Kautschukkrystallisation war seinerzeit deshalb so überraschend, weil es für die Entstehung von Krystallen durch einseitigen Zug keinerlei Beispiel gab. Katz erörterte deshalb auch die Möglichkeit, daß es sich gar nicht um die Bildung neuer, sondern nur um die Orientierung bereits vorgebildeter Krystallite handle, hielt jedoch die erstere Deutung für wahrscheinlicher.

Auf Grund von Untersuchungen über die thermische Umwandlung des Faserkollagens, wobei dieses Material oberhalb einer Temperatur von etwa 58° C unter starker Ver-

kürzung in der Faserrichtung und unter Absorption von Wärme aus dem nativen krystallinischen Zustand (Kollagen I) in einen amorphen, glasigen, hochelastischen Zustand (Kollagen II) übergeht, kamen Wöhlisch (3) sowie Wöhlisch und du Mesnil de Rochemont (1926/27) zu der Auffassung, daß man es bei den Krystallisationserscheinungen in kautschukelastischen Systemen mit einer neuen Art von Gleichgewichten, den spannungsabhängigen Gleichgewichten, zu tun habe. Da die schmelzungsartige Umwandlung mit starker Verkürzung in der Faserrichtung einhergeht, war zu erwarten, daß Steigerung der Zugspannung in der Faserrichtung zu einer Verlagerung des Schmelzpunktes zu höheren Temperaturen führen müsse. Dies konnte tatsächlich festgestellt werden. Die Anwendung des II. Hauptsatzes führt in diesen Fällen zu einer modifizierten Form der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung. Diese lautet

$$Q = T(L_1 - L_2) \frac{d\sigma}{dT},$$

oder exakter

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_L = T \left(\frac{\partial L}{\partial Q}\right)_T,$$

wobei Q die Umwandlungswärme, $L_1 - L_2$ die Längenänderung, σ die Zugspannung (Kraft pro Querschnittseinheit) und T die absolute Temperatur des Schmelzpunktes bedeuten.

Das Verhalten des bei der Dehnung krystallisierenden Kautschuks wurde von Wöhlisch als ein Analogiefall zu dem des Faserkollagens erkannt und die Vermutung geäußert, daß man es auch beim Kautschuk mit einem von Temperatur, allgemeinem Druck und Längsspannung abhängigen Gleichgewicht zweier Modifikationen zu tun habe. Diese Voraussage wurde 1930 durch v. Susich bestätigt, der auf röntgenspektrographischem Wege zeigen konnte, daß der Schmelzpunkt der Krystallite des Kautschuks in der gleichen Weise von der Zugspannung abhängig ist, wie dies erstmalig beim Faserkollagen gefunden wurde. Die Erscheinung wurde dann am Kautschuk besonders eingehend von Thiessen und Wittstadt untersucht. Nach K. H. Meyer(2) läßt sich die Erhöhung des Schmelzpunktes durch Zugspannung auch bei der Guttapercha nachweisen. Näheres zur Frage der

Kautschukkrystallisation siehe bei Wittstadt(1, 2), der betont, daß man es beim Kautschuk sicher mit einer echten Krystallisation zu tun habe. Dies gehe außer aus dem Röntgendiagramm und der Krystallisationswärme auch aus dem Verlauf der spezifischen Wärme, ferner aus der Zunahme der Dichte, der Härte und der Lichtabsorption hervor.

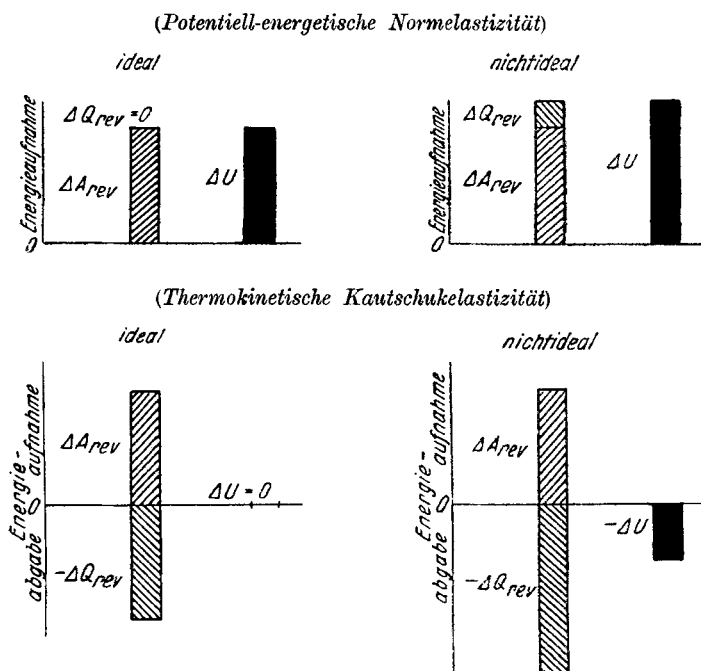


Abb. 1. Energieaustausch bei der isotherm-reversiblen Dehnung normelastischer und kautschukelastischer Festkörper

ΔQ_{rev} = ausgetauschte Wärme, ΔA_{rev} = ausgetauschte Arbeit,
 ΔU = Änderung der inneren Energie

In Abb. 1 habe ich schematisch das energetische Verhalten normelastischer und kautschukelastischer Festkörper bei isotherm reversibler Dehnung für die Fälle „idealen“ und „nichtidealen“ Verhaltens dargestellt.

1. Der ideal normelastische Festkörper besitzt sozusagen überhaupt keine Beziehungen zur thermischen Energie; seine thermische Ausdehnung ist gleich Null, ebenso der thermoelastische Effekt ($\Delta Q_{rev} = 0$). Die Änderung der inneren Energie ΔU ist daher der als potentielle Energie

(freie Energie im Sinne von Helmholtz) gespeicherten Arbeit ΔA_{rev} genau gleich.

2. Der nichtideal normelastische Festkörper besitzt Beziehungen zur thermischen Energie, er dehnt sich bei Erwärmung aus und nimmt demzufolge bei isotherm-reversibler Dehnung außer der freien Energie ΔA_{rev} noch die „gebundene Energie“ ΔQ_{rev} auf, die bei Wiederentspannung nicht in Arbeit verwandelt werden kann. Der Anteil dieser Größe ist in dem Schema der Deutlichkeit halber übertrieben.

3. Der ideal thermokinetisch-kautschukelastische Festkörper bildet den genauen Gegensatz zum ideal normelastischen Festkörper. Er gibt bei der Dehnung eine der aufgenommenen Arbeit ΔA_{rev} genau gleiche Wärmemenge $-\Delta Q$ ab, so daß seine innere Energie sich nicht ändert ($\Delta U=0$).

4. Der nichtideal thermokinetisch-kautschukelastische Festkörper erfährt eine Abnahme der inneren Energie, da die bei der Dehnung abgegebene Wärme um den Betrag der Krystallisationswärme größer ist als die aufgenommene Arbeit.

Da die zur Kennzeichnung des thermodynamischen Verhaltens der Festkörper wichtige, aus Gleichung (1) zu berechnende Größe $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$, ihrer physikalischen Dimension nach eine Kraft, in ihrem absoluten Betrage natürlich von den räumlichen Dimensionen des untersuchten Materialstückes abhängt, so kann man aus ihrem Zahlenwert nicht auf den Grad der Abweichung des Materials vom Falle der idealen thermokinetischen Kautschukelastizität schließen. Zu diesem Zweck benötigt man eine reduzierte, von den Materialdimensionen unabhängige thermodynamische Größe. Als solche erweist sich nach Wöhlisch (7) der lineare thermische Spannungskoeffizient (kurz l. th. SK.)

$$\beta = \frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L,$$

d. h. die in Bruchteilen der Kraft K ausgedrückte Kraftänderung pro Grad Temperaturerhöhung bei konstanter Länge L . Dieser Koeffizient steht zu der Größe $a = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T$ in der Beziehung

$$\beta = \frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_L = \frac{1}{T} \left[1 - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T}{K} \right]$$

und nimmt für die in dem Schema der Abb. 1 dargestellten vier Fälle charakteristische Werte an, wie aus Tab. II [vgl. Wöhlisch (8)] zu ersehen ist.

Tabelle II

Potentiell-energetische Normelastizität		Thermokinetische Kautschukelastizität	
ideal	nichtideal	ideal	nichtideal
$\beta = 0$	$\beta < 0$	$\beta = \frac{1}{T}$	$\beta > \frac{1}{T}$

Was die biologische Bedeutung der kautschukelastischen Erscheinungen betrifft, so ist hier in erster Linie die Frage nach dem Wesen der Ruheelastizität des Skelett- und Herzmuskels, nächst dem die nach dem Mechanismus der aktiven Kraft- und Längenänderungen des Muskels bei der Kontraktion zu nennen [vgl. Wöhlisch (1)].

Daß der Muskel zu den kautschukelastischen Körpern im Sinne der eingangs gegebenen Definition gehört, kann heute wohl als sicher angesehen werden. Hierfür sprechen folgende Befunde:

1. Der Muskel weist eine starke reversible Dehnbarkeit auf. Es sind z. B. schon von Triepel Dehnungen von fast 200% der Ausgangslänge beobachtet worden.

2. Der Elastizitätsmodul des Muskels ist außerordentlich klein. Wöhlisch und Clamann (1) fanden z. B. für den *M. sartorius* des Frosches Werte von 0,001 bis 0,005 kg/mm², also wesentlich niedrigere Werte als für Kautschuk (0,05 kg/mm²).

3. Der Muskel verhält sich thermoelastisch anomal. Die Klärung dieser Frage hat besondere Schwierigkeiten bereitet. Es steht heute fest, daß der l. th. AK. des Skelettmuskels ebenso wie der des elastischen Gewebes schon im ungedehnten Zustande negativ ist, um bei einem Dehnungsgrad von etwa 35% der Ruhelänge zu positiven Werten umzuschlagen [Wöhlisch und Clamann (2), Renk und Wöhlisch].

Die thermoelektrische Messung der thermoelastischen Wärmestönungen bestätigte im wesentlichen die bei Messung der thermischen Ausdehnung erhaltenen Ergebnisse (Feng). Weiterer Klärung bedürfen jedoch noch einige quantitative Fragen, vor allem die, ob ein wesentlicher Anteil der gesamten Elastizität des Muskels thermokinetischer Natur ist oder nur ein kleiner Bruchteil, ferner ob es sich beim Muskel um ideale oder um nichtideale Hochelastizität handelt. K. H. Meyer und Picken hatten sich auf Grund von graphisch ausgewerteten Messungen der Temperaturabhängigkeit der Muskelkraft für einen wesentlichen Anteil nichtidealer Hochelastizität ausgesprochen. Eigene, noch nicht ganz abgeschlossene Messungen führten bei rechnerischer Auswertung zu dem gleichen Ergebnis. Wie oben erwähnt, kann zur Entscheidung dieser Frage der Wert des linearen thermischen Spannungskoeffizienten β im Vergleich mit dem reziproken Wert der absoluten Versuchstemperatur herangezogen werden. Ich habe diesen sowohl nach Daten von Meyer und Picken, wie auch nach Messungen meines Mitarbeiters Grüning berechnet. In beiden Fällen ist der β -Wert wesentlich größer als der Wert von $1/T$, was nach den Ausführungen auf S. 238 für nichtideale Hochelastizität spricht. Die Messungen bedürfen der Erweiterung sowie der Ergänzung durch erneute Prüfung der thermoelastischen Effekte.

Was die Frage nach dem Wesen der bei der aktiven Kontraktion des Muskels entwickelten Kräfte betrifft, so liegt hier die Vermutung nahe, daß auch diese thermokinetischer Natur sind. Was hierfür spricht, ist vor allem der Umstand, daß der kontrahierte Muskel das für die Hochelastizität so wichtige Kennzeichen der hohen und leichten Dehnbarkeit noch viel ausgesprochener zeigt als der ruhende Muskel. Leider ist über das thermoelastische Verhalten des kontrahierten Muskels bisher nichts Sicheres bekannt, so daß eine Entscheidung der hier aufgeworfenen Frage einstweilen nicht möglich ist. Über den gegenwärtigen Stand des Problems unterrichtet eine zusammenfassende Darstellung des Verfassers [Wöhlisch (1)]. Vielleicht ist hier durch Analogieschlüsse auf Grund der von Astbury nachgewiesenen weitgehenden Übereinstimmung der Röntgendiagramme des überkontrahierten Keratins und des kontrahierten Muskels [näheres bei Wöhlisch (8)] noch weiterzukommen. Nach neueren Untersuchungen von Elöd, Nowotny und Zahn sprechen bei der Wolle hohe reversible Dehnbarkeit und niedriger Elastizitätsmodul für echte thermokinetische Kautschukelastizität. Die Frage nach dem Bestehen thermoelastischer Anomalie ist bei Wolle noch nicht geprüft, doch dürfte nach Elöd und Mitarbeitern die in der Literatur

oft erwähnte Kontraktion der Wolle bei Heißwasserbehandlung auf einem negativen l. th. AK. beruhen. Roßhaar weist nach vorläufigen Messungen der Autoren einen negativen l. th. AK. auf, weshalb sie es naheliegend finden, auch das elastische Verhalten der Wolle im Sinne der statistisch-kinetischen Theorie der Hochelastizität zu deuten.

Schrifttum

- W. T. Busse, *J. physic. Chem.* **34**, 2870 (1932).
 E. Elöd, H. Nowotny u. H. Zahn (1): *Kolloid-Z.* **93**, 50 (1940). —
 2): *Meliand Textilber.* Heidelberg 1941. S. 617.
 T. P. Feng, *J. Physiology* **74**, 455 (1932).
 H. Fikentscher u. H. Mark, *Kolloid-Z.* **49**, 135 (1929).
 E. Guth u. H. Mark, *Mh. Chem.* **65**, 93 (1934).
 W. Haller, *Kolloid-Z.* **56**, 257 (1931).
 V. Hauk u. W. Neumann, *Mh. Chem.* **72**, 22 (1938).
 L. Hock, „Physik des Kautschuks“ in *Memmlers Hdb. d. Kautschukwiss.* Leipzig 1930.
 R. Houwink (1): *Trans. Faraday Soc.* **32**, 122 (1936). — (2): *Kolloid-Z.* **77**, 183 (1936).
 E. Karrer, *Physic. Rev.* **39**, 857 (1932).
 I. R. Katz, *Naturwiss.* **13**, 410 (1925).
 W. Kuhn (1): *Angew. Chem.* **49**, 858 (1936). — (2): ebenda **51**, 640, (1938). — (3): ebenda **52**, 289 (1939). — (4): *Kolloid-Z.* **76**, 258 (1936). — (5): ebenda **87**, 3 (1939). — (6): *Naturwiss.* **24**, 346 (1936). — (7): *Z. phys. Chem. (B)* **42**, 1 (1939). — (8): *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **45**, 206 (1939).
 E. Mack jr., *J. amer. chem. Soc.* **56**, 2757 (1934).
 K. H. Meyer (1): *Biochem. Z.* **214**, 253 (1929). — (2): *Naturwiss.* **26**, 199 (1938).
 K. H. Meyer u. H. Mark, *Der Aufbau der hochpolymeren organ. Naturstoffe.* Leipzig 1930.
 K. H. Meyer, G. v. Susich u. E. Valkó, *Kolloid-Z.* **59**, 208 (1932).
 K. H. Meyer u. L. R. Picken, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B.* **124**, 29 (1937).
 F. H. Müller, *Kolloid-Z.* **95**, 138, 308 (1941).
 F. Renk u. E. Wöhlisch, *Pflügers Arch.* **243**, 110 (1939).
 H. Staudinger (1): *Die hochmolekularen organ. Verbindungen, Kautschuk u. Zellulose.* Berlin 1932. — (2): *Helv. chim. Acta* **13**, 1331 (1930). — (3): *Ber. dtsch. chem. Ges.* **63**, 928 (1930). — (4): H. Staudinger u. H. Machemer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **62**, 2922 (1929).
 G. v. Susich, *Naturwiss.* **18**, 915 (1930).
 P. A. Thiessen u. W. Wittstadt (1): *Z. physik. Chem. (B)* **29**, 359 (1935). — (2): ebenda **41**, 33 (1938).
 W. B. Wiegand u. J. W. Snyder, *Trans. Instn. Rubber Ind.* **10**, 234 (1934).

W. Wittstadt(1): Z. Elektrochem. **45**, 214 (1939). — (2): Kautschuk **15**, 1 (1939).

E. Wöhlisch(1): Naturwiss. **28**, 305 (1940). — (2): Kolloid-Z. **89**, 239 (1939). — (3): Verhandl. physik. med. Ges. Würzburg N. F. **51**, 53 (1926). — (4): Erg. Physiol. **34**, 406 (1932). — (5): Z. physikal. Chem. (A) **184**, 416 (1939). — (6): Helv. Chim. Acta **22**, 1358 (1939). — (7): Kolloid-Z. **95**, 296 (1941). — (8): ebenda **96**, 261 (1941).

E. Wöhlisch u. H.-G. Clamann(1): Pflügers Arch. **237**, 590 (1936). — (2): Z. Biol. **91**, 399 (1931).

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