

Schrifttum.

- (1) H. Geßner: Die Schlämmanalyse. Leipzig 1931. — (2) J. Perrin, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **147**, 530 [1908]. Die Atome, Leipzig 1923. — (3) T. Svedberg u. H. Rinde, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2677 [1924]. — (4) T. Svedberg, Kolloid-Z. **36**. (Ergebnisband), 53 [1925]. — (5) T. Svedberg, Z. physik. Chem. **121**, 65 [1926]. — (6) T. Svedberg, ebenda **127**, 51 [1927]. — (7) T. Svedberg, Kolloid-Beih. **26**, 230 [1927]. — (8) T. Svedberg, Abdr. Hdb. d. biol. Arbeitsmethoden, Teil III B, 1929, S. 679. — (9) T. Svedberg u. E. Chirnoaga, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1399 [1928]. — (10) T. Svedberg u. B. Sjögren, ebenda **51**, 3594 [1929]. — (11) T. Svedberg, Kolloid-Z. **67**, 1 [1934]. — (12) T. Svedberg, Naturwiss. **22**, 225 [1934]. — (13) T. Svedberg, G. Boestad u. I. B. Eriksson, Nature **123**, 870 [1934]. — (14) T. Svedberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 117 [1934]. — (15) T. Svedberg, Nature **189**, 1091 [1937]. — (16) A. Tiselius, Z. physik. Chem. **124**, 449 [1926]. — (17) A. Tiselius, Kolloid-Z. **59**, 306 [1932]. — (18) A. Tiselius u. D. Groß, Kolloid-Z. **66**, 11 [1933]. — (19) A. Tiselius, K. O. Pedersen u. I. B. Eriksson-Quensel, Nature **139**, 546 [1937]. — (20) A. Tiselius, K. O. Pedersen u. T. Svedberg, ebenda **140**, 848 [1937]. — (21) O. Lamm, Z. physik. Chem. Abt. A **138**, 313 [1928]. — (22) O. Lamm, ebenda **143**, 177 [1929]. — (23) O. Lamm, Nature **132**, 820 [1933]. — (24) O. Lamm, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis IV, Vol. 10, 6 [1937]. — (25) O. Lamm u. A. Polson, Biochemical J. **30**, 528 [1936]. — (26) K. O. Pedersen, Z. physik. Chem. Abt. A **170**, 41 [1934]. — (27) C. Drucker, ebenda **180**, 359, 378 [1937]. — (28) P. v. Mutzenbecher, Biochem. Z. **266**, 226 [1933]. — (29) A. S. McFarlane, Biochemical J. **29**, 407 [1935]. — (30) J. St. Philpot, Nature **141**, 283 [1938]. — (31) R. Signer u. W. Groß, Helv. chim. Acta **17**, 726 [1934]. — (32) H. Bechhold u. M. Schlesinger, Biochem. Z. **236**, 392 [1931]. — (33) M. Schlesinger, Kolloid-Z. **67**, 135 [1934]. — (34) W. J. Elford, Brit. J. exp. Pathol. **17**, 399 [1936]; W. J. Elford u. Andrewes, ebenda **17**, 422 [1936]; W. J. Elford u. Galloway, ebenda **18**, 155 [1937]; Tang, Elford u. Galloway, ebenda **18**, 269 [1937]. — (35) M. Schlesinger, Nature **138**, 549 [1936]; M. Schlesinger u. J. A. Galloway, J. of Hyg. **37**, 463 [1937]. — (36) E. Henriot u. E. Huguenard, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **190**, 1389 [1925]; J. Physique Radium **8**, 433 [1927]. — (37) J. McIntosh, J. Pathol. Bacteriology **41**, 215 [1935]; J. McIntosh u. F. R. Selbie, Brit. J. exp. Pathol. **18**, 162 [1937]. — (38) J. W. McBain u. R. F. Stüber, Kolloid-Z. **74**, 10 [1936]. — (39) J. W. McBain u. C. O'Sullivan, J. Amer. chem. Soc. **57**, 780, 2631 [1935]. — (40) J. W. McBain u. C. Alvarez-Tostado, ebenda **59**, 2489 [1937]; Nature, **139**, 1066 [1937]. — (41) J. W. Beams u. E. G. Pickels, Rev. sci. Instruments **6**, 299 [1935]. — (42) E. G. Pickels u. J. W. Beams, Science, New York, **81**, 342 [1935]. — (43) E. G. Pickels, Physic Rev. (2) **47**, 797 [1935]. — (44) J. Biscoe, E. G. Pickels u. R. Wyckoff, Rev. sci. Instruments **7**, 246 [1936]. — (45) J. Biscoe, E. G. Pickels u. R. Wyckoff, J. exp. Medicine **64**, 29 [1936]. — (46) J. H. Bauer u. E. G. Pickels, ebenda **64**, 503 [1936]. — (47) J. W. Beams u. F. B. Haynes, Physic. Rev. (2) **49**, 644 [1936]. — (48) R. W. G. Wyckoff u. J. B. Lagedin, Rev. sci. Instruments **8**, 74 [1937]. — (49) J. W. Beams u. F. W. Link, Physic. Rev. **51**, 689 [1937]; Bull. Amer. Phys. Soc. **12**, 16 [1937]; Rev. sci. Instruments **8**, 160 [1937]. — (50) J. W. Beams u. L. B. Snoddy, Science, New York, **85**, 185 [1937]. — (51) L. G. Hoxton u. J. W. Beams, Physic. Rev. **51**, 690 [1937]. — (52) R. W. G. Wyckoff, Science, New York, **85**, 390 [1937].

Die Bedeutung der Nebenvalenzkräfte für die elastischen Eigenschaften hochmolekularer Stoffe

Von Prof. WERNER KUHN

Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie der Universität Kiel
Eingeg. 7. September 1938

1. Konstellations- oder Gestaltisomerie bei organischen Verbindungen.

Es ist bekannt, daß wir auf Grund der Strukturformel einer chemischen Verbindung einen großen Teil der chemischen Eigenschaften, so z. B. das Verhalten gegen Oxydations- und Reduktionsmittel, genau überblicken können. Bereits bei einigen chemischen Eigenschaften, so z. B. bei der Frage nach den Ringschlüsse möglichkeiten, zeigt es sich indessen, daß wir zum Verständnis der Eigenschaften nicht nur auf die chemische Strukturformel, sondern außerdem noch auf die Möglichkeit besonderer räumlicher Anordnung der Molekülteile gegeneinander achten müssen. (Beispiel: Ringform und Zackform von Hexan.)

Beim Beispiel der Ringform und Zackform des Hexans können wir feststellen, daß solche, äußerlich sehr verschiedenen Formen des Moleküls ohne Lösung von Hauptvalenzen auseinander hervorgehen. Die Überführung der Moleküle mit Zackform in solche mit Ringform kann ja schon durch Ausnutzung der Drehbarkeit der im Molekül vorhandenen Bindungen vorgenommen werden. Diese Isomerie, bei welcher die verschiedenen Formen ohne Lösung von Hauptvalenzen auseinander hervorgebracht werden können, hat man als Konstellationsisomerie¹⁾ bezeichnet.

Die Konstellationsisomerie unterscheidet sich wesentlich von der Strukturisomerie und der Spiegelbildisomerie. Bei den Struktur- und Spiegelbildisomeren müssen wir nämlich Hauptvalenzen auflösen, wenn wir ein Isomeres in ein anderes verwandeln wollen.

Zu den konstellationsisomeren Verbindungen gehören außer den genannten Formen des Hexans beispielsweise die cis- und die trans-Form des Dichloräthylen. Gegenüber dem Hexan ist das Dichloräthylen dadurch ausgezeichnet, daß die Konstellationsisomeren (cis- und trans-Form) im Energiegehalt merklich voneinander verschieden sind und daß die beiden

Inhalt: 1. Konstellations- oder Gestaltisomerie. — 2. Molekülform bei Fadenmolekülen. — 3. Vorgänge beim Dehnen. — 4. Beziehung zum elastisch-thermischen Verhalten von Kautschuk. — 5. Bedeutung der Nebenvalenzkräfte; Makro- und Mikro-Brown'sche Bewegung. — 6. Zusätzliche Effekte.

Isomeren sich bei einer Temperatur von z. B. 300° abs. praktisch genommen nicht ineinander umwandeln.

Es gibt also Fälle, bei welchen die Konstellationsisomeren sich im Energieinhalt voneinander unterscheiden, und andere Fälle (Beispiel des Hexans), bei welchen die Energieunterschiede unmerklich klein sind. Es gibt Fälle, bei welchen die Konstellation sich leicht und rasch, und andere Fälle, bei welchen sie sich schwer oder praktisch gar nicht ändert.

Bei den nachstehend zu betrachtenden elastischen Eigenschaften hochpolymerer Verbindungen, insbesondere bei der Kautschukelastizität, werden wir fast ausschließlich die im freien Molekül rasch und leicht sich einstellenden Konstellationsunterschiede zu betrachten haben. Es handelt sich, ähnlich wie im vorstehenden Beispiel des Hexans, um die Unterschiede, welche von der Winkelung und der freien Drehbarkeit der C—C-Einfachbindungen herühren. Die kautschukelastischen Stoffe erhalten also einen Teil ihrer Eigenart durch die Konstellations- oder Molekülformisomerie, und zwar durch eine Molekülformisomerie, welche an den freien Molekülen dauernd zu raschen Änderungen der Molekülform führt.

Außer durch die Eigenschaften der freien (im Gasraum oder in verdünnter Lösung suspendierten) Moleküle werden indessen die Eigenschaften der kautschukelastischen Stoffe im kompakten (lösungsmitelfreien) Zustand auch wesentlich durch die Nebenvalenzkräfte beeinflußt, welche in der lösungsmitelfreien Substanz zwischen Teilen eines hervorgehobenen Moleküls sowie zwischen dem hervorgehobenen Molekül und seinen Nachbarn wirken. Erst durch das Zusammentreffen bestimmter Eigenschaften des isolierten Moleküls mit geeigneten zwischenmolekularen Kräften kommen die elastischen Eigenschaften des Kautschuks und anderer hochpolymerer Substanzen zustande. Mit der besonderen Bedeutung dieser zwischenmolekularen Kräfte für die elastischen Eigenschaften werden wir uns im nachstehenden ganz besonders befassen.

¹⁾ F. Ebel in Freudenberg's Stereochemie 1932, S. 535, 825.

Dabei wird sich natürlich zeigen, daß die Konstellationsisomerie und die zwischenmolekularen Kräfte nicht immer und nicht ausschließlich die im Mittelpunkte des Interesses stehende Kautschukelastizität hervorbringen, und auch da, wo die Kautschukelastizität auftritt, können je nach den weiteren Bedingungen zusätzliche Erscheinungen hinzukommen. Wir nennen etwa die teilweise Kristallisation, welche bei starkem Dehnen bei vielen Kautschukpräparaten auftritt. Solche zusätzlichen Eigenschaften brauchen zwar für die Grunderscheinung der Kautschukelastizität selbst nur untergeordnete Bedeutung zu haben; sie werden aber trotzdem die Gesamteigenschaften der betreffenden Präparate mit prägen und müssen deshalb im Gesamtbilde ihren Platz haben. Auch solche Eigenschaften müssen also auf Grund der Moleküleigenschaften und der zwischenmolekularen Kräfte in natürlicher Weise gedeutet werden.

Da nun für das Zustandekommen der elastischen Eigenschaften sowohl die Eigenschaften der freien (z. B. in Lösung suspendierten) Moleküle als auch die zwischenmolekularen Kräfte ausschlaggebend sind, wird es zweckmäßig sein, der Betrachtung des Einflusses der zwischenmolekularen Kräfte einen Abschnitt voranzustellen, in welchem die Molekülfomismoserie im Spezialfalle von kettenförmig gebauten Molekülen kurz behandelt wird.

2. Molekülfom im Spezialfalle von Fadenmolekülen.

a) Fadenmoleküle in einer Lösung.

Wir wollen uns vorstellen, daß wir ein riesiges Fadenmolekül, etwa ein Molekül von Kautschuk, in einem Lösungsmittel suspendieren.

Das Lösungsmittel sei so gewählt, daß es eine echte Löslichkeit des eingebrachten Stoffes in dem Lösungsmittel begünstigt, das heißt: Die Kräfte, welche zwischen einem bestimmten Teil des Fadenmoleküls und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen wirken, sollen etwa gleich groß sein wie die Kräfte, welche zwei verschiedene Stücke desselben Fadenmoleküls bei zufälliger Begegnung aufeinander ausüben. In solchem Falle findet eine merkbare Assoziation des Fadenmoleküls in sich selbst nicht statt.

Infolge der Winkelung und freien Drehbarkeit der im Molekül vorhandenen C—C-Bindungen usw. wird nun das suspendierte Fadenmolekül eine verhältnismäßig lose, im allgemeinen äußerst komplizierte Form annehmen (Abb. 1a und 1b). Bei einem gelösten Paraffin-Kohlenwasserstoff sind ja beispielsweise die gestreckte Zickzackform und eine beliebig komplizierte spiralförmige Konstellation energetisch beinahe oder ganz gleichwertig.

Die Frage, welches im Mittel das Aussehen sein wird, welches wir bei in Lösungen suspendierten Riesenmolekülen erwarten können, ist eine statistische Frage. Sie ist vor einigen Jahren auf Grund statistischer Betrachtungen gelöst worden²⁾, und das Ergebnis wurde auch in dieser Zeitschrift vor einiger Zeit anschaulich auseinandergesetzt³⁾. Es zeigt sich, daß die Molekülgestalten Abb. 1a und 1b, wenn sie auch energetisch gleichberechtigt sind, durchaus nicht gleich häufig anzutreffen sind. Wenn wir eine große Anzahl von Fadenmolekülen (Kettengliederzahl Z) in einer Lösung suspendieren und wenn wir dann nach den äußeren Abmessungen der aus den einzelnen Fadenmolekülen entstandenen Gebilde fragen, so werden wir vielmehr sehen, daß Gestalten von dem ungefähren Aussehen der Abb. 1b sehr selten sein werden gegenüber Gestalten von dem ungefähren Aussehen der Abb. 1a. Der Unterschied ist, um es nochmals zu betonen, eine Häufigkeits- oder eine Wahrscheinlichkeits-

frage, jedoch keine Energiefrage. Energetisch sind 1a und 1b gleichberechtigt.

Die wahrscheinlichste Molekülgestalt ist also die Gestalt eines sehr lose gebauten, viel Lösungsmittel in sich schließenden knäuelartigen Gebildes. Die Längsabmessungen sowie auch die Querabmessungen des Knäuels wachsen, wie die genauere Betrachtung zeigt (l. c. I), ungefähr mit der Quadratwurzel aus der Kettengliederzahl Z. Über die Bestätigung dieser Aussage auf Grund des Verhaltens von Lösungen hochmolekularer Stoffe wurde in der vorhin erwähnten Arbeit (l. c. II) vor einiger Zeit zusammenfassend berichtet (Viscosität, Strömungsdoppelbrechung, Sedimentation, Dielektrizitätskonstante). Wir werden daher auf diese Eigenschaften hier nicht mehr eingehen.

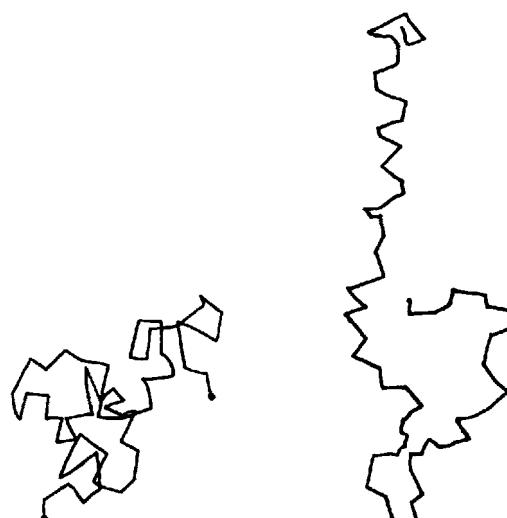


Abb. 1a.

Abb. 1b.

Beispiele von Konstellationen fadenförmiger, in Lösung suspendierter Moleküle. Die Konstellationen, welche ein der Abb. 1a ähnliches Gesamtbild geben, sind häufiger als die Konstellationen, welche ein der Abb. 1b ähnliches Gesamtbild geben.

Was uns im folgenden interessiert, sind dagegen die Gestaltänderungen, welche wir an einem in der Lösung suspendierten Fadenmolekül beobachten werden. Wir haben uns nicht vorzustellen, daß ein in der Lösung suspendiertes Molekül während sehr langer Zeit seine Konstellation beibehält. Die Konstellation wird vielmehr bei allen Molekülen dauernd einer lebhaften Änderung unterliegen. Die Moleküle werden aus der Gestalt Abb. 1a in die Gestalt Abb. 1b umgelagert und umgekehrt, jedoch so, daß die Abb. 1a (statistische Knäuelgestalt) im Mittel stets weitaus überwiegt. Würden wir etwa durch künstliche Mittel alle Moleküle in die Gestalt Abb. 1b bringen und dann die Moleküle sich selbst überlassen, so würde der überwiegende Teil der Moleküle in kurzer Zeit infolge der den Fadenteilen eigenen Brownschen Bewegung in Konstellationen, welche der Abb. 1a ähnlich sind, übergehen.

Der Übergang der Konstellation 1b in die Konstellation 1a ist der Tatsache an die Seite zu stellen, daß die Moleküle eines Gases sich im Innern eines geschlossenen Gefäßes im Mittel (!) gleichmäßig verteilen.

b) Fadenmoleküle in Substanz ohne fremdes Lösungsmittel.

Wir betrachten jetzt eine Substanz, deren Einzelmoleküle Fadenmoleküle sind, im lösungsmittelfreien, amorphen Zustand. Wir greifen wiederum ein einzelnes Molekül oder ihrer mehrere heraus und fragen nach der Konstellation dieser Moleküle.

²⁾ W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 [1934] (im folgenden als l. c. I bezeichnet). Vgl. auch E. Guth u. H. Mark, Mh. Chem. 65, 93 [1934].

³⁾ W. Kuhn, diese Ztschr. 49, 858 [1936] (im folgenden als l. c. II bezeichnet).

Wählen wir die Temperatur zunächst so hoch, daß die Masse flüssig ist, so ist die Frage nach der wahrscheinlichsten Konstellation sehr leicht zu beantworten. Das herausgegriffene Molekül ist ja gelöst, und das Lösungsmittel ist die Schmelze, welche von den übrigen Molekülen der Substanz gebildet wird. Die herausgegriffenen Moleküle haben daher die statistische Knäuelgestalt; sie sind ihrem Aussehen nach im Mittel dem Molekül Abb. 1a sehr ähnlich; doch ändern sich die Einzelheiten der Konstellation im großen wie im kleinen dauernd.

Lassen wir nun die Temperatur sinken, so erstarrt die Masse und geht in den elastisch-festen Zustand über. Die Molekülkonstellationen ändern sich dabei nicht, wenigstens nicht systematisch. Der Unterschied gegen vorher besteht nur darin, daß jetzt, im elastisch-festen Zustand, größere Verschiebungen innerhalb der Masse unmöglich sind. Bei dem Erstarrungsvorgang wird also das hervorgehobene Einzelmolekül im großen ganzen seine Konstellation beibehalten. Infolgedessen können wir sagen, daß auch im elastisch-festen, ungedehnten Kautschuk die einzelnen Fadenmoleküle im Mittel die statistische Knäuelgestalt besitzen. Als einziger Unterschied gegen vorher ist, wie wir wiederholen, festzustellen, daß das einzelne Molekül jetzt nicht mehr seine Konstellation dauernd verändern kann. Infolge der Verfilzung mit seinen Nachbarn ist es gezwungen, die Konstellation, die es zufällig im Augenblick der Erstarrung der Schmelze besaß, beizubehalten.

3. Vorgänge beim Dehnen der elastisch-festen Substanzen.

Wir stellen nunmehr die Frage, was mit einem hervorgehobenen einzelnen Molekül unserer Substanz geschehen wird, wenn wir einen Stab der festen Substanz beispielsweise auf das Doppelte seiner ursprünglichen Länge dehnen. Da das hervorgehobene einzelne Molekül stückweise mit den Nachbarmolekülen verfilzt ist, so sehen wir, daß die äußere Gestalt des Moleküls durch die Dehnung des Gesamtstückes unbedingt verändert wird. Wenn das Molekül zunächst eine Konstellation besessen hatte, welche dem

spricht nicht der statistisch häufigsten, hat aber mit ihr gleiche Energie.

Die Aussage, daß die Energie des Moleküls in den Zuständen 2a und 2b dieselbe sei, gilt allerdings nur dann, wenn wir voraussetzen, daß beim Übergang vom Zustand 2a zu 2b die freie Drehbarkeit usw. ausgenutzt wird, so daß im Innern des hervorgehobenen Moleküls und zwischen dem hervorgehobenen Molekül und seinen Nachbarn keine Spannungen übrigbleiben. Wir kommen auf diese äußerst wichtige Voraussetzung unten noch zurück.

Zur Vervollständigung des Bildes bemerken wir noch, daß das Volumen, welches etwa durch eine von außen um den Knäuel gelegte Haut eingeschlossen wird, beim Dehnungsvorgang unverändert bleibt. Die Dichte des Kautschuks ändert sich nämlich beim Dehnen eines Kautschukstückes nur ganz unmerklich. Aus jeder Kugel im nicht gedehnten Zustand wird also beim Dehnen ein langgezogenes Ellipsoid gleichen Rauminhaltes.

Die vorstehenden Feststellungen, insbesondere die Feststellung, daß das Molekül 2a beim Dehnen in eine energiegleiche, aber unwahrscheinlichere Konstellation 2b übergeführt wird, ist nun für das modellmäßige Verständnis der im gedehnten Kautschuk wirkenden rückziehenden Kraft grundlegend. Die Tendenz zur Rückkehr in den ursprünglichen ungedehnten Zustand ist nämlich rein kinetischer Natur und ist nicht etwa auf eine vermehrte potentielle Energie zurückzuführen⁴⁾ (Unterschied zwischen Kautschuk und gespannter Stahlfeder). Daß im gedehnten Kautschuk eine Tendenz zur Rückkehr in den ungedehnten Zustand, und zwar eine kinetische Tendenz vorhanden ist, verstehen wir nämlich, wenn wir an folgendes erinnern:

Würden wir das gedehnte Kautschukstück etwa durch Erwärmen verflüssigen, so würde jedes Molekül, das die Konstellation 2b erhalten hat, von selbst in die Konstellation 2a zurückkehren, nicht aus energetischen Gründen, sondern deswegen, weil die Konstellation 2a wahrscheinlicher ist als die Konstellation 2b. Im elastisch-festen Zustande ist nun eine solche Rückkehr wegen der Verfilzung des hervorgehobenen Moleküls mit seiner Umgebung nicht möglich. Wohl aber ist die Tendenz zu einer solchen Rückkehr vorhanden. Diese Tendenz kommt dadurch zum Ausdruck, daß die Brown-schen Bewegungen, welche die einzelnen Stücke des hervorgehobenen Fadenmoleküls ausführen, so beschaffen sind, daß eine Verkürzung des gestreckten Gebildes angestrebt wird. Die mit den einzelnen Teilen des Fadenmoleküls verfilzte Umgebung wird durch das hervorgehobene Molekül in solcher Weise thermisch beklopft, daß eine Tendenz zur Zusammenziehung des Gebildes entsteht.

⁴⁾ Historisch sei bemerkt, daß die Deutung der Kautschukelastizität als kinetischer Effekt qualitativ zuerst von K. H. Meyer und Mitarbeitern vorgeschlagen worden ist.

Vgl. K. H. Meyer, S. von Sussich u. E. Valkó, Kolloid-Z. 59, 208 [1932] sowie insbesondere K. H. Meyer u. C. Ferri, Helv. chim. Acta 18, 570 [1935]. Siehe ebenso E. Guth u. H. Mark, Mh. Chem. 65, 93 [1934]. Was die Einzelheiten betrifft, so entwickelt K. H. Meyer in den genannten Arbeiten mit großem Nachdruck die Vorstellung, daß die im gedehnten Kautschuk parallel gelagerten Fäden aufeinander einen seitlichen Druck ausüben und daß als Folge dieses seitlichen Druckes mittelbar das Bestreben zu einer Zusammenziehung des Stückes entstehe. Diese Vorstellung ist insofern unzutreffend, als in einem z. B. in Luft ausgespannten Kautschukfaden kein seitlicher Druck, sondern nur ein Zug in der Längsrichtung ausgeübt wird und daß daher auch im Kautschukfaden selbst kein unmittelbares Bestreben, sich seitlich auszudehnen, vorhanden sein kann. Es gibt vielmehr nur ein Bestreben, sich in der Längsrichtung zusammenzuziehen. Selbstverständlich erfolgt, da das Volumen des Fadens konstant bleibt, bei der Zusammenziehung eine Verdickung. Die beobachtete Spannung ist aber eine Zugspannung, und das ist sie auch kinetisch, also hinsichtlich der Art und Weise, wie ein hervorgehobenes Molekül seine Umgebung beklopft. Trotzdem ist die von K. H. Meyer zum Ausdruck gebrachte Erkenntnis, daß das Zusammenziehungsbestreben des gedehnten Kautschuks statistisch zu begründen ist, richtig, und dies hat für die Entwicklung der quantitativen Theorie entscheidende Bedeutung gehabt.

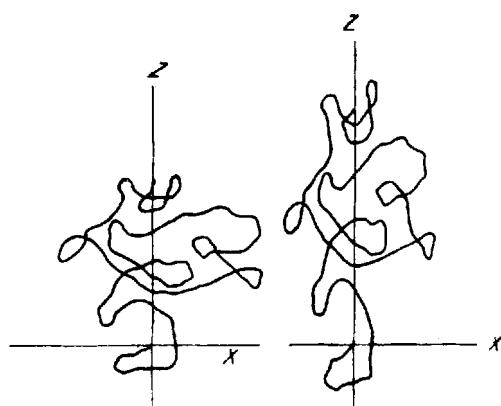


Abb. 2a.

Abb. 2b.

Abb. 2a. Herausgegriffenes Molekül im ungedehnten Kautschuk mit einer der statistisch häufigsten Knäuelgestalt entsprechenden Konstellation.

Abb. 2b. Dasselbe Molekül, nachdem das Kautschukstück gedehnt worden ist. Die Konstellation des Moleküls entspricht jetzt nicht mehr dem statistisch häufigsten Molekülbilde.

statistisch häufigsten Gesamtbilde Abb. 2a entspricht, so wird diese Konstellation durch die Dehnung in die Konstellation Abb. 2b übergeführt. Die Konstellation 2b steht zur Konstellation 2a in einer ganz ähnlichen Beziehung wie 1b zu 1a. Das heißt, die Konstellation 2b ent-

4. Beziehung zum elastisch-thermischen Verhalten von Kautschuk; Quantitatives.

a) Temperaturabhängigkeit der Spannung bei konstant gehaltenem Dehnungsgrade.

Die thermische Bewegung der einzelnen Teile des Fadenmoleküls ist nun bekanntlich um so intensiver, je höher die Temperatur ist, und es folgt daraus, daß die Intensität, mit welcher das Fadenmolekül im Zustand 2b seine Umgebung im Sinne einer Zusammenziehung beklopft, proportional der absoluten Temperatur zunimmt. Diese sehr merkwürdige Folgerung steht in Übereinstimmung mit der Tatsache und bildet die Erklärung dafür, daß die Spannung eines gedehnten, auf konstanter Länge gehaltenen Kautschukstückes proportional mit der absoluten Temperatur zunimmt^{5).}

Der Zusammenhang mit der erwähnten, l. c. I entwickelten Theorie der statistischen Molekülgestalt, sowie der Nachweis, daß die thermischen Bewegungen der in unwahrscheinlichen Konstellationen befindlichen Moleküle genügen, um die am gespannten Kautschuk beobachteten Spannungen wirklich zu erzeugen, ist von W. Kuhn gebracht worden^{6).}

Die Zunahme der Spannung mit der Temperatur würde niemals zu verstehen sein, wenn die elastische Kraft im gedehnten Kautschuk die Folge einer erhöhten potentiellen Energie der Lage oder die Folge einer Valenzwinkeldeformation wäre; die Spannung würde in solchem Falle mit steigender Temperatur eher ab- als zunehmen.

Die Kraftentfaltung im gedehnten Kautschuk ist also kinetisch-statistischer Natur und folgt daraus, daß beim gedehnten hervorgehobenen Molekül eine Bewegung im Sinne einer Zusammenziehung wahrscheinlicher ist als eine Bewegung im Sinne einer weiteren Ausweitung. Die Heftigkeit des Bestrebens, aus dem unwahrscheinlichen gestreckten Zustand Abb. 2b in den Zustand der normalen, losen Knäuelung Abb. 2a zurückzukehren, ist proportional der Wärmebewegung und damit proportional der absoluten Temperatur.

b) Thermische Effekte beim Dehnen und Zusammenziehen von Kautschuk.

Eine weitere merkwürdige und ebenfalls wohlbekannte Eigenschaft, welche durch die kinetisch-modellmäßigen Betrachtungen mit erklärt wird, ist das thermische Verhalten des Kautschuks beim Dehnen einerseits und beim Zusammenziehen andererseits. Es handelt sich um die Erscheinung, daß Kautschuk beim Dehnen sich erwärmt und beim Zusammenziehen sich abkühlt, oder anders gefaßt, daß wir einem Stück Kautschuk, wenn wir es unter Konstanthaltung der Temperatur dehnen wollen, Wärme entziehen müssen und daß wir ihm Wärme zuführen müssen, wenn wir bei seiner Zusammenziehung eine Temperaturniedrigung vermeiden wollen.

Bei schwach vulkanisierten Proben, bei welchen beim Dehnen keine Kristallisation eintritt, zeigt sich insbesondere quantitativ⁷⁾: Wenn wir, um das Stück zu dehnen, die mechanische Energie A aufwenden, so müssen wir dem Stück, um seine Temperatur konstant zu halten, genau die der Energie A äquivalente Wärmemenge Q entziehen; oder: Die Gesamtenergie, welche wir dem Stück, um es bei konstanter Temperatur zu dehnen, zuführen müssen, ist gleich 0; oder noch anders: Die gesamte innere Energie des Kautschukstückes ist bei konstant gehaltener Temperatur im gedehnten und im nicht gedehnten Zustand genau dieselbe. Diese letztere Feststellung aber deckt sich mit der im vorstehenden entwickelten modellmäßigen Aussage: Die Molekülzustände Abb. 2b und Abb. 2a unterscheiden sich nur in der Wahr-

scheinlichkeit, nicht aber in der Energie voneinander.

Sowohl die thermischen Effekte beim Dehnen des Kautschuks als auch die Abhängigkeit der Spannung eines auf konstanter Länge gehaltenen Kautschukstückes von der Temperatur werden also durch dieselben modellmäßigen Vorstellungen in vollständig zwangloser Weise gedeutet, und es zeigt sich, daß alle diese Eigentümlichkeiten in enger ursächlicher Beziehung zueinander stehen.

c) Quantitative Beziehung von Elastizitätsmodul und Molekülgroße.

Die Unterschiede in den Wahrscheinlichkeiten der Molekülkonstellationen Abb. 2a und Abb. 2b lassen sich nicht nur qualitativ feststellen; es ist vielmehr möglich, diese Unterschiede auch quantitativ anzugeben^{8).} Wenn aber diese Unterschiede quantitativ festgehalten sind, so läßt sich auch die Tendenz, welche für die Rückverwandlung der Konstellation 2b in die Konstellation 2a wirksam ist, quantitativ in Abhängigkeit von der Temperatur angeben.

Das Ergebnis dieser quantitativen Betrachtung ist einerseits das bereits erwähnte Ergebnis, daß die Spannung bei konstant gehaltenem Dehnungsgrade proportional der absoluten Temperatur anwächst; außerdem aber gibt die Betrachtung einen Zusammenhang zwischen der Spannung und der Größe der Fadenmoleküle.

Um den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnungsgrad quantitativ anzugeben, benutzt man im allgemeinen den Elastizitätsmodul ϵ . Das ist die Kraft, welche wir auf einen Stab von 1 cm^2 Querschnitt ausüben müssen, um ihn bei einem Dehnungsgrade von 100% gestreckt zu halten. Das Ergebnis der quantitativen Betrachtung lautet dann⁸⁾

$$\epsilon = 7 RT \cdot \frac{\rho}{M} \quad (1)$$

Dabei ist R die Gaskonstante = $8,314 \cdot 10^7 \text{ Erg/Grad}$, T die absolute Temperatur, ρ die Dichte (beispielsweise von Kautschuk), M das Molekulargewicht der hochmolekularen Substanz. (Im vulkanisierten Kautschuk ist M genauer das auf Sauerstoff = 16 bezogene mittlere Gewicht der Kautschukfäden, gerechnet von einer Verknüpfungsstelle = Schwefelbrücke zur nächsten.)

Aus der Größe des Elastizitätsmoduls können wir also auf das Molekulargewicht M schließen. Die Auswertung gibt für Kautschuksorten, für welche die unter a und b erwähnten experimentellen Feststellungen quantitativ zu treffen, M-Werte in der richtigen Größenordnung von 20000—100000.

Die so erhaltene Übereinstimmung ist deswegen von besonderer Wichtigkeit, weil wir daraus die Tatsache entnehmen können, daß die Tendenz der Rückverwandlung der Konstellation 2b in die Konstellation 2a tatsächlich intensiv genug ist, um die am gedehnten Kautschuk beobachteten Spannungen auch wirklich kinetisch zu erzeugen.

Allgemein erkennt man aus der angegebenen Formel weiter, daß kleine ϵ -Werte, also kleine Kräfte für Erzeugung einer Dehnung um 100%, nur bei extrem hohen Werten von M erreicht werden können. Mit anderen Worten: Nur hochmolekulare Stoffe geben Kautschukelastizität. Bei niedrig molekularen Stoffen ist ϵ groß; dort müssen starke Kräfte aufgewendet werden, um denselben Dehnungsgrad wie bei kautschukelastischen, hochmolekularen Stoffen zu erreichen. Die merkwürdige Tatsache, daß nur hochmolekulare Stoffe die Fähigkeit haben, in einen kautschukelastischen Zustand zu kommen, ergibt sich als zwangsläufige Folgerung aus der modellmäßigen Betrachtung über das Zustandekommen der Kautschukelastizität.

⁵⁾ K. H. Meyer u. C. Ferri, Helv. chim. Acta 18, 570 [1935].

⁶⁾ Siehe Naturwiss. 24, 346 [1936] sowie Kolloid-Z. 76, 258 [1936].

⁷⁾ K. H. Meyer u. C. Ferri, l. c.

⁸⁾ W. Kuhn, Kolloid-Z. 76, 258 [1936], im folgenden als l. c. III bezeichnet.

5. Die Bedeutung der Nebenvalenzkräfte für das Auftreten oder Nichtauftreten der Kautschukelastizität; Makro- und Mikro-Brownsche Bewegung.

Im Anschluß daran stellen wir nun die Frage, welche beinahe ein Einwand ist, warum denn nicht alle hochmolekularen Stoffe kautschukelastisch sind.

Die Beantwortung ergibt sich, wie wir jetzt sehen wollen, leicht dadurch, daß wir in aller Schärfe die Voraussetzungen festhalten, die wir im vorigen machen mußten, um die Kautschukelastizität zu begründen.

Die Betrachtung wird uns zeigen, daß das Auftreten oder Nichtauftreten der Kautschukelastizität zu einem wesentlichen Teil von der Größe und der Beschaffenheit der Nebenvalenzkräfte, welche in der kompakten Substanz wirken, abhängt. Außerdem wird es notwendig sein, zwischen kleinen Bewegungen einzelner Fadenteile in der Substanz (Mikro-Brownsche Bewegung) und größeren Konstellationsänderungen des Moleküls in der Substanz (Makro-Brownsche Bewegung) streng zu unterscheiden.

Wir beginnen die Betrachtung, indem wir, bisheriges zusammenfassend, feststellen, daß für das Zustandekommen der idealen Kautschukelastizität folgende zwei Punkte wesentlich sind.

I. Es darf die Energie, und zwar sowohl die innere Energie des einzelnen Moleküls als auch die Wechselwirkungsenergie des hervorgehobenen Moleküls mit seinen Nachbarn beim Übergang vom ungedehnten in den gedehnten Zustand keine Änderung erfahren (Energiegleichheit der Zustände Abb. 2a und 2b).

II. Es darf das hervorgehobene Molekül infolge der Verfilzung mit seiner Umgebung keine Möglichkeit haben, seine Konstellation (äußere Abmessungen des Knäuels) von sich aus wesentlich zu verändern. (Das Molekül darf im Innern der Masse, in welcher es eingebettet liegt, keine größeren selbständigen Bewegungen ausführen.)

Die gleichzeitige Befriedigung dieser beiden Forderungen ist die Voraussetzung für das Auftreten der Kautschukelastizität.

Zunächst wollen wir uns mit den beiden eben formulierten Forderungen einzeln eingehender befassen.

Zu Punkt I machen wir insbesondere die folgende wichtige Bemerkung: Die Forderung, daß die Energie eines herausgegriffenen Moleküls vom Dehnungsgrade unabhängig sei, kann offenbar nur dann erfüllt werden, wenn jedes einzelne Stück des Fadenmoleküls eine gewisse Bewegungsfreiheit besitzt. Nur dann ist es nämlich möglich, daß die beim Dehnen des Kautschuks zunächst eintretenden kleinen Abstandsänderungen und Winkeldeformationen sich ausgleichen. Wenn Energiegleichheit der Konstellationen 2a und 2b gewährleistet sein soll, so darf ja auch im Zustande Abb. 2b keine einzige Valenz auf Biegung oder Dehnung beansprucht sein. Diese Forderung der Spannungsfreiheit muß außerdem sowohl für die Hauptvalenzen, welche dem Fadenmolekül selbst angehören, erfüllt sein, als auch für die sämtlichen Nebenvalenzen, welche einen bestimmten Bezirk des hervorgehobenen Fadenmoleküls mit seiner Nachbarschaft verbinden.

Die Bewegungsmöglichkeiten des einzelnen Gliedes eines Fadenmoleküls brauchen, wie wir betonen wollen, nur sehr klein zu sein, damit die Bedingung I befriedigt werden kann. Wir sahen ja, daß beim Dehnen des Kautschuks die Dichte unverändert bleibt. Es genügen dann ganz minimale Verschiebungen (durch Ausnutzung z. B. der freien Dreiharbeiten), um zu erreichen, daß die Abstandsanomalien, welche beim Dehnen zunächst auftreten, gänzlich verschwinden.

Obwohl die zur Befriedigung von Punkt I geforderte Bewegungsmöglichkeit des einzelnen Gliedes des Fadenmoleküls nur einen kleinen Bruchteil eines Atomdurchmessers auszumachen braucht, so ist diese Bewegungsmög-

lichkeit doch für das Zustandekommen der Kautschukelastizität grundlegend wichtig: Die potentielle Energie zweier in der Masse benachbarter Atome hängt nämlich von dem gegenseitigen Abstand der Atome in äußerst empfindlicher Weise ab. Die ganze beim Dehnen eines Stahldrahtes auftretende elastische Gegenkraft röhrt z. B. her von der ungeheuren Änderung der potentiellen Energie, welche den beim Dehnen des Stahldrahtes auftretenden, kleinen Abstandsänderungen entspricht. Würden diese Abstandsänderungen sich im Kautschuk nicht infolge der verbleibenden Bewegungsfreiheit der einzelnen Fadenglieder energetisch ausgleichen können, so wäre die Energiegleichheit von gedehntem und ungedehntem Kautschuk und damit die ganze Kautschukelastizität gänzlich ausgeschlossen. Vgl. hierzu insbesondere die Diskussion der Temperaturabhängigkeit der elastischen Eigenschaften von Kautschuk, S. 645. Wir werden die hiernach so wichtigen kleinen Bewegungen der einzelnen Glieder eines Riesenmoleküls als die **Mikro-Brownsche Bewegung** der einzelnen Fadenteile bezeichnen. Wir können dann die vorstehende Forderung I auch so formulieren:

Ia) Die Mikro-Brownsche Bewegung der Fadenteile muß, wenn Kautschukelastizität auftreten soll, völlig frei sein, oder auch: Die Relaxationszeit, welche einem Ausgleich von Spannungen im Mikrogefüge entspricht, muß praktisch genommen gleich Null sein.

Während somit Punkt I eine vollkommene Freiheit der Mikro-Brownschen Bewegung fordert, enthält der vorstehende Punkt II eine hierzu gerade entgegenlaufende Forderung. Punkt II verlangt nämlich, daß das Fadenmolekül verhindert sei, innerhalb der Masse, in der es eingebettet liegt, seine Konstellation merklich zu ändern.

Wenn wir uns die kinetische Deutung der Kautschukelastizität vor Augen halten, ist dieser zweite Punkt ebenso wesentlich wie der erste. Nehmen wir nämlich einmal an, die Konstellation eines hervorgehobenen Moleküls Abb. 2a werde beim Dehnen in die Konstellation Abb. 2b übergeführt, und nehmen wir ferner an, das Molekül hätte die Möglichkeit, innerhalb der Masse, in welcher es eingebettet liegt, seine Konstellation wesentlich zu ändern. Die Folge davon würde sein, daß das Molekül Abb. 2b innerhalb des gedehnten Kautschukstückes selbsttätig seine wahrscheinlichste Konstellation, also die Konstellation Abb. 2a, aufsucht. Da der Übergang aus Konstellation 2b in die Konstellation 2a gewissermaßen innerhalb einer zähflüssigen Masse erfolgt, wäre der Übergang 2b → 2a mit keinerlei Formänderung des Kautschukstückes verbunden. Nun röhrt aber die elastische Kraft im gedehnten Kautschuk davon her, daß die Konstellation 2b aus Wahrscheinlichkeitsgründen in die Konstellation 2a übergehen möchte und daß das Molekül 2b in diesem Sinne auf seine Nachbarschaft, mit der es verfilzt ist, loshammert. Hat das Molekül innerhalb des gedehnten Stückes die Möglichkeit, von selbst aus der Konstellation 2b in die Konstellation 2a überzugehen, so hört mit Erreichung der Konstellation 2a jede Tendenz zur weiteren Formänderung auf, und danuit verschwindet die elastische Spannung. Wir sehen also: Wenn das Molekül innerhalb der Masse, in der es eingebettet liegt, größere Konstellationsänderungen vornehmen kann, so können wir zwar das Stück dehnen, eine elastische Gegenkraft tritt dann aber nicht mehr auf. Die Spannung im gedehnten Stück bleibt nur so lange erhalten, wie die die Spannung veranlassenden unwahrscheinlichen Konstellationen erhalten bleiben. Wir kommen unten auf die wichtige Tatsache zurück, daß eine große Zahl von elastischen Nachwirkungen und Hystereserscheinungen in Kautschuk und kautschukähnlichen Produkten dadurch zu deuten ist, daß die Bedingung II oft unvollständig erfüllt ist.

Wir wollen Bewegungen des Fadenmoleküls, welche innerhalb der Masse, in welcher das Molekül eingebettet liegt, erfolgen und welche größere Konstellationsänderungen (beispielsweise Übergang von Konstellation 2b in 2a) zur Folge haben, als **Makro-Brownsche Bewegung** bezeichnen.

Die vorstehende Bedingung II erhält dann die Formulierung:

IIa) Eine Makro-Brownsche Bewegung der Fadenmoleküle muß, wenn Kautschukelastizität auftreten soll, völlig unterbunden sein; oder: die Relaxationszeit für Makro-Brownsche Bewegungen muß unendlich groß sein.

In den Bedingungen Ia und IIa: Freiheit der Mikro- und Verbot der Makro-Brownschen Bewegung sind die modellmäßigen Erfordernisse für das Auftreten der Kautschukelastizität in der knappsten Form zusammengefaßt.

Der elastische Kautschuk ist eine Flüssigkeit, insofern es sich um kleine Bewegungen und Winkeländerungen der einzelnen Glieder und Bindungen des Gesamt moleküls handelt, und er ist ein fester Stoff, insofern man große Gestaltsänderungen der in der Masse eingebetteten Makromoleküle betrachtet. Es ist sofort klar, daß diese beiden Bedingungen, welche einen teilweisen Widerspruch zueinander bilden, nur unter ganz speziellen Verhältnissen gleichzeitig erfüllt sein können und daß alles von der Heftigkeit der Temperaturbewegung einerseits, von den in der Substanz wirkenden Nebenvalenzkräften andererseits abhängt. Die Nebenvalenzkräfte sollen so beschaffen sein, daß bei der betrachteten Temperatur die Mikro-Brownsche Bewegung frei, die Makro-Brownsche Bewegung dagegen verboten ist.

Die Forderung, daß die Mikro-Brownsche Bewegung frei sei, verlangt eine nicht allzu tiefe Temperatur, eine solche Temperatur nämlich, daß die Fadenglieder die Bindungskräfte, welche zwischen den Fadenstücken bestehen, gerade noch überwinden können. Es zeigt sich, daß schon kleine Unterschiede in der gewählten Temperatur dafür entscheidend sein können, ob die Mikrorelaxation genügend rasch erfolgen kann oder nicht.

Allgemein ist z. B. bekannt, daß der Kautschuk spröde wird, wenn wir ihn stark kühlen. Wir deuten das dadurch, daß bei tiefer Temperatur die Mikro-Brownsche Bewegung ausgeschaltet wird; die kleinen Abstandsänderungen, welche beim Dehnen zunächst auftreten, können sich also bei tiefer Temperatur nicht mehr ausgleichen; der Kautschuk nimmt dann im wesentlichen die Eigenschaften eines Stahldrahtes oder irgendeines anderen harten Körpers an.

Wählen wir dagegen die Temperatur zu hoch, so können wir voraussehen, daß zwar die Mikro-Brownsche Bewegung frei bleibt, daß aber die Makro-Brownsche Bewegung ebenfalls möglich wird. Es ist dann zwar die Bedingung I erfüllt, die ebenfalls notwendige Bedingung II dagegen nicht. Wenn die Makro-Brownschen Bewegungen möglich werden, verschwindet ja, wie wir sehen, die elastische Gegenkraft beim Dehnen, d. h., der Kautschuk wird zu einer Flüssigkeit, welcher man, ohne daß Gegenkräfte auftreten, eine beliebige Gestalt geben kann.

Der oben erwähnte Hinweis, daß der elastische Kautschuk in bezug auf Mikro-Brownsche Bewegung eine Flüssigkeit, in bezug auf Makro-Brownsche Bewegung ein fester Stoff ist, begegnet uns also wieder bei der Temperaturabhängigkeit seiner Eigenschaften: Bei hoher Temperatur benimmt er sich in allen Beziehungen wie eine Flüssigkeit, bei tiefer Temperatur in allen Beziehungen wie ein fester Stoff; bei einer zwischenliegenden Temperatur ist er in bezug auf Mikrobewegungen flüssig, in bezug auf Makrobewegungen fest.

Auch chemische Unterschiede müssen in empfindlicher Weise die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Mikro-

und Makro-Brownschen Bewegung beeinflussen. Bei Kautschuk und Guttapercha wird ein solcher Unterschied schon durch cis-trans-Isomerie hervorgerufen. Änderung der Konstitution, z. B. die Einführung polarer Gruppen, hat nachgewiesenermaßen auf die Größe der Nebenvalenzen sehr großen Einfluß und muß daher auch die kautschukelastischen Eigenschaften stark beeinflussen. Diese Tatsache ist ja durch das Experiment vielfach bestätigt.

Zum Schluß dieses Abschnitts knüpfen wir nochmals an die grundlegende Feststellung an, wonach im kautschukelastischen Zustand die Mikrobewegungen frei, die Makrobewegungen dagegen verboten sein müssen. Gelegentlich sagten wir auch, daß wir im kautschukelastischen Zustand einen sehr großen Unterschied in den Relaxationszeiten für zwei verschiedene Vorgänge haben müssen, nämlich eine sehr kleine Relaxationszeit für Mikrobewegungen und eine unendlich große Relaxationszeit für Makrobewegungen. Wir wollen feststellen, daß in dieser Tatsache ein zu den bisherigen Gründen hinzutretender, überzeugender Grund dafür vorliegt, daß die Kautschukelastizität nur bei hochpolymeren Verbindungen auftritt. Nur bei Riesenmolekülen ist es nämlich denkbar, daß bei vorgegebener Intensität der Nebenvalenzkräfte gewisse Auswirkungen eine sehr kurze, andere Auswirkungen derselben Kräfte dagegen eine lange Zeit beanspruchen. Bei niedrigmolekularen Substanzen ist vorauszusehen, daß bei zu kleiner Intensität der Nebenvalenzkräfte die sämtlichen für den Zusammenhalt der Substanz maßgebenden Vorgänge rasch erfolgen, und daß bei zu großer Intensität der Nebenvalenzkräfte die sämtlichen Vorgänge langsam erfolgen. Das heißt, die niedrigmolekulare Substanz hat unbedingt die Tendenz, entweder flüssig oder fest zu sein. Nur bei den hochmolekularen Stoffen ist es leicht zu erreichen, daß unter Voraussetzung derselben Nebenvalenzkräfte sehr rasche und gleichzeitig daneben sehr langsame für den Zusammenhalt von Molekül zu Molekül maßgebende Vorgänge stattfinden.

Netzstrukturen: Im vorstehenden haben wir die modellmäßige Bedeutung der Kautschukelastizität unter der Voraussetzung besprochen, daß die Moleküle der kautschukelastischen Substanzen Fadenmoleküle von großer Kettenlänge sind. Es erhebt sich noch die Frage, wieweit ähnliche Vorstellungen zulässig und ähnliche Elastizitätseigenschaften zu erwarten sind bei Substanzen, deren Moleküle keine Fäden sind, sondern eine netzartige Struktur besitzen. Wir können feststellen, daß grundsätzlich auch bei netzartigen Strukturen Kautschukelastizität möglich sein dürfte, falls nur die Netzstruktur genügend lose gebaut ist, so daß zwischen Makro- und Mikro-Brownscher Bewegung unterschieden werden kann.

Für den Fall des vulkanisierten Kautschuks haben wir schon darauf hingewiesen, daß hier infolge der Ausbildung von Schwefelbrücken eine netzartige Struktur anzunehmen ist und daß für die Größe M in Gleichung (1) das auf Sauerstoff gleich 16 bezogene mittlere Gewicht des zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schwefelbrücken liegenden Fadens zu setzen ist. Ähnliches dürfte natürlich auch für andere Netzstrukturen gelten.

Für den vulkanisierten Kautschuk hat übrigens das eben Gesagte die Folge, daß mit zunehmender Vulkanisierung die Anzahl der Schwefelbrücken zunimmt und die Länge der als frei zu betrachtenden Fadenstücke abnimmt. Bei zunehmender Vulkanisierung wird also M , das Molekulargewicht der als frei zu betrachtenden Fadenstücke, klein. Man sieht dann durch Einsetzen in Gleichung (1), daß die Vulkanisierung (Herabsetzung von M) eine Vergrößerung des Elastizitätsmoduls ε zur Folge hat, also eine Vergrößerung der zur Erzeugung einer bestimmten Dehnung aufzuwendenden Kraft, eine Verhärtung des Materials⁹⁾.

Im weiteren sei noch darauf hingewiesen, daß die geschilderten Betrachtungen über die Kautschukelastizität

⁹⁾ Vgl. bereits W. Kuhn, I. c. III, insbes. S. 269.

mit kleiner Änderung auch angewendet werden können auf Mischungen, welche nicht ausschließlich aus vielgliedrigen Fadenmolekülen bestehen, sondern neben diesen noch niedrigmolekulare Verbindungen enthalten. Im allgemeinen werden in solchen Fällen die niedrigmolekularen Beimengungen beim Dehnen des Stoffes ihre Bewegungsfreiheit ähnlich wie im rein flüssigen Zustand beibehalten, während auf die Moleküle der hochmolekularen Substanz die im vorstehenden geschilderten Betrachtungen weiter angewendet werden können. Über die quantitativen Beziehungen, welche in solchen Fällen die Größe des Elastizitätsmoduls festlegen, ist bereits vor längerer Zeit das Wichtigste mitgeteilt worden, so daß wir auf jene Arbeit (l. c. III) verweisen können.

6. Zusätzliche Effekte.

Wir haben uns bisher fast nur mit der Besprechung von Substanzen befaßt, bei welchen die Kautschukelastizität in Vollkommenheit auftritt. Es waren das Substanzen, deren Moleküle Fadenstruktur besitzen und bei welchen im lösungsmittelfreien Zustand die Mikro-Brown'sche Bewegung frei, die Makro-Brown'sche Bewegung dagegen eingefroren ist. Bei diesen Substanzen ist die innere Energie unabhängig vom Dehnungsgrade, und der Elastizitätsmodul ist proportional der absoluten Temperatur. Es gilt hier Gleichung (1).

Bei verschiedener Gelegenheit haben wir indessen schon darauf hinweisen müssen, daß die Vorbedingungen, welche für die ideale Kautschukelastizität unerlässlich sind, nicht bei allen Substanzen mit gleicher Vollkommenheit erfüllt sein werden. Es ist wichtig, sich mit den Effekten zu befassen, welche auftreten werden, wenn die Bedingungen für die ideale Kautschukelastizität unvollkommen erfüllt sind oder wenn weitere Erscheinungen, wie insbesondere die Kristallisationserscheinungen beim Dehnen, hinzutreten.

a) Kristallisation.

Die Kristallisation, welche beim Dehnen vieler kautschukelastischer hochpolymerer Stoffe eintritt, ist ein besonders lehrreiches Beispiel. Es zeigt sich nämlich, daß dieser Effekt zwar das, was wir ideale Kautschukelastizität nannten, stört, daß er sich aber in das Gesamtbild trotzdem in ganz ausgezeichneter und natürlicher Weise einfügt.

Zunächst ist es verständlich, daß durch das Dehnen eine teilweise Orientierung im Sinne einer Parallelrichtung benachbarter Fadenmoleküle hervorgebracht wird und daß dadurch die Tendenz zu einer völligen Ordnung, d. h. zur Kristallisation, vergrößert wird. Die Tatsache, daß eine Kristallisation in der elastisch-festen Masse wirklich vor sich gehen kann, ist sodann ein ganz ausgezeichneter Beweis dafür, daß in der elastisch-festen Masse die oben als Punkt I formulierte Bedingung tatsächlich erfüllt ist. Es handelt sich um die Forderung, daß die Mikro-Brown'sche Bewegung in der elastisch-festen Masse frei sei. Wäre nämlich die Mikro-Brown'sche Bewegung im Kautschuk eingefroren, so erkennt man, daß auch bei noch so großer Tendenz zur Kristallisation ein tatsächlicher Kristallisationsvorgang ausbleiben müßte. Nur wenn die Mikro-Brown'sche Bewegung frei ist, können die einzelnen Fadenteile sich gegeneinander verschieben, um eine Lage minimaler potentieller Energie aufzusuchen. Bei genauem Zusehen zeigt also die Tatsache einer spontanen Kristallisation des Kautschuks bei starkem Dehnen nur das Erfülltsein einer der Bedingungen, welche wir oben für das Auftreten des kautschukelastischen Zustandes angegeben haben¹⁰⁾. Die Kristallisation ist eine Erscheinung, welche auf

¹⁰⁾ Betr. neuere Untersuchungen, insbes. die Kristallisation von Kautschuk durch Druck; vgl. P. A. Thießen u. W. Kirsch, Naturwiss. 26, 387 [1938]; betr. Zeiteffekte bei der Kristallisation gedehnter Kautschuks vgl. W. Wittstadt, diese Ztschr. 51, 178 [1938].

Grund der Mikro-Brown'schen Bewegung in diesen Präparaten ungeheuer naheliegt.

In energetischer Hinsicht selbstverständlich bedeutet die Kristallisation, wenn sie erfolgt, eine wesentliche Komplizierung. Es ist dann nämlich der Energieinhalt des Stückes vor und nach der Dehnung nicht mehr derselbe, weil die beim Dehnen erfolgende teilweise Kristallisation mit einer Wärmetönung verbunden ist. Das Hinzutreten einer Wärmetönung hat, wie man sich auf Grund thermodynamischer Beziehungen leicht überzeugt, zur Folge, daß die bei idealer Kautschukelastizität (ohne Kristallisierungseffekte) gültige Beziehung (1) ungültig wird.

Trotzdem wird auch in diesem Falle noch das Wesentliche an den über die ideale Kautschukelastizität gegebenen Betrachtungen richtig bleiben, nämlich die Freiheit der Mikro- und die Gebundenheit der Makro-Brown'schen Bewegung sowie die Tatsache, daß die im gedehnten Stück wirkende rücktreibende Kraft davon herröhrt, daß unwahrscheinliche Konstellationen in wahrscheinliche zurückkehren wollen. Nur das Maß dieser Tendenz wird durch die Kristallisation geändert, indem die unwahrscheinlichen gestreckten Konstellationen durch die Kristallisation gewissermaßen stabilisiert werden. Die Kristallisation wird also die Tendenz zur Rückkehr in den wahrscheinlichsten, ungeordneten Zustand und damit die Größe der elastischen Spannung herabsetzen.

b) Elastische Nachwirkungen; Zeiteffekte.

Eine weitere und sehr wichtige Komplikation ist oben bei Besprechung der Bedingung II schon kurz erwähnt worden. Es handelt sich um den Fall, daß die Makro-Brown'sche Bewegung, welche im idealen Kautschuk ganz fehlt, in einem nicht idealen Kautschuk teilweise frei ist. Es ist dann die Zeit, welche ein Molekül braucht, um aus der Konstellation Abb. 2b von selbst in die Konstellation Abb. 2a überzugehen, nicht mehr unendlich groß; es wird vielmehr eine Makrokonstellationsänderung schon innerhalb endlicher Zeit erfolgen.

Da eine selbständige Konstellationsänderung der Moleküle das Verschwinden der elastischen Gegenkraft im gedehnten Stück zur Folge hat, heißt das, daß in solchen Fällen die Größe der elastischen Spannung in einem z. B. auf das Doppelte gedehnten Stück im Laufe der Zeit abnimmt. Je nachdem, ob alle in der Masse enthaltenen Fadenmoleküle oder nur einige von ihnen die Makro-Brown'sche Bewegungsmöglichkeit besitzen, wird die elastische Gegenkraft auf Null oder auf einen bestimmten endlichen Betrag absinken. Bei der unhomogenen Zusammensetzung der meisten hochpolymeren Substanzen wird ein Teil der in der Masse enthaltenen Moleküle die Konstellation rasch, ein anderer Teil nur langsam ändern. Für den zeitlichen Verlauf und den Grad der elastischen Nachwirkung sind in solcher Weise die verschiedensten Möglichkeiten offen.

Im allgemeinen wird die Relaxationszeit um so kleiner sein, das Abklingen der Spannung eines gedehnten Stückes also um so rascher erfolgen, je kleiner die Molekülgröße ist. Je höher der Polymerisationsgrad ist, desto länger wird es dauern, bis die Konstellation bei gegebener Beweglichkeit der Fadenteile eine merkliche Änderung wird aufweisen können.

Wir wollen die Folgerungen, die sich hieraus ergeben, durch Besprechung von Bunapräparaten verschiedenen Polymerisationsgrades etwas näher verfolgen.

Betrachten wir zunächst ein niedrigmolekulares Buna, so haben wir eine dickflüssige Masse ohne Kautschukelastizität.

Bei steigender Polymerisation erhält man eine Masse, welche sehr langsam, z. B. im Laufe von Tagen, fließt und welche sich z. B. durch Drücken in beliebige Gestalt bringen läßt. Merkwürdigerweise reagiert aber dieselbe Substanz auf sehr rasche Formänderungen bereits genau wie Kautschuk

(sog. Springelastizität)¹¹⁾. Bei einer sehr kurz dauernden Deformation des Stückes, beispielsweise dann, wenn wir eine aus der Substanz hergestellte Kugel auf den Tisch fallen lassen, treten offenbar in der Substanz Konstellationsänderungen ein (Übergang 2a → 2b), und die unwahrscheinlichen Konstellationen (2b) haben das Bestreben, in den wahrscheinlichen Zustand 2a zurückzukehren. Der ganze Vorgang spielt sich, wenn die Kugel springt, so rasch ab, daß in der Zeit, während welcher die Deformation besteht, eine Konstellationsänderung der Moleküle und damit ein Verschwinden der elastischen Gegen Spannung innerhalb der verformten Masse ausgeschlossen ist. Die Tatsache andererseits, daß wir dieselbe Substanz durch langsames Drücken in eine beliebige Gestalt bringen können, ohne daß elastische Gegenkräfte sich bemerkbar machen, ist dadurch zu erklären, daß die Fadenmoleküle bei der langsamen Verformung zwar auch in unwahrscheinliche Konstellationen übergeführt werden, daß sie aber infolge der Makro-Brownischen Bewegung in die wahrscheinlichste Konstellation zurückkehren, bevor die äußere Kraft, welche die Verformung bewirkt hatte, beseitigt wird.

Lassen wir den Polymerisationsgrad weiter ansteigen, so erhalten wir Präparate, welche bei kurzen Ziehen vollständig reversibel elastisch sind, bei langdauerndem und starkem Ziehen dagegen allmählich fließen. Die Erklärung ist dieselbe wie die bei der Springelastizität mit dem Unterschiede, daß bei den höherpolymeren Präparaten die Makro-Relaxationszeit größer ist. Hier dauert es in einem im gedehnten Zustande festgehaltenen Stück länger, bis die Gegenkraft infolge Rückkehr der unwahrscheinlichen Konstellationen in die wahrscheinlichsten abgeklungen ist.

Wir haben also gerade beim Bunakautschuk Gelegenheit, das Anwachsen der Makro-Relaxationszeit mit steigendem Polymerisationsgrad zu verfolgen.

Um die Mannigfaltigkeit der Effekte zu beleuchten, welche wir finden können, wenn in einer Substanz gleichzeitig verschieden große oder verschieden geartete Fadenmoleküle vorliegen, wollen wir uns noch das Verhalten einer Substanz überlegen, welche zu 90% aus Molekülen mit einer Makro-Relaxationszeit von einer Sekunde besteht und zu 10% aus Molekülen mit einer Relaxationszeit von einer Stunde. Deformieren wir diese Substanz beispielsweise während einer zehntel Sekunde, so spielt die Relaxation weder bei den Molekülen der ersten noch bei den Molekülen der zweiten Sorte eine Rolle. Eine Abnahme der elastischen Gegenkraft während der Dauer des Versuches ($\frac{1}{10}$ s) ist kaum festzustellen. Bei einem solchen kurz dauernden Versuch verhält sich die Substanz vollständig reversibel kautschukelastisch.

Halten wir indessen dieselbe Substanz während einer Minute in gedehntem Zustande, so werden die 90% der Moleküle, deren Makro-Relaxationszeit eine Sekunde beträgt, nicht mehr in unwahrscheinlichen Konstellationen anzutreffen sein. Die elastische Gegenkraft sinkt auf den Betrag, welcher von den Molekülen der zweiten Sorte herührt und deren Relaxationszeit nach der gemachten Annahme eine Stunde beträgt. Wenn wir also diese Substanz eine Minute in gedehntem Zustande gehalten haben, so haben sich die Moleküle der ersten Sorte dem neuen Zustande angepaßt; sie befinden sich alle im Zustand der wahrscheinlichsten Konstellation; die Moleküle der zweiten Sorte dagegen befinden sich noch in einem Zustand sehr unwahrscheinlicher Konstellation. Stellen wir uns vor, daß wir jetzt jede äußere Kraft entfernen und das Stück sich selbst überlassen. Die Moleküle der zweiten Sorte haben das Bestreben, in den wahrscheinlichsten Zustand zurückzukehren und werden demnach eine Verkürzung des gedehnten Stückes bewirken. Dadurch, daß sich das Stück

¹¹⁾ Das Wesentliche der hier gegebenen Deutung findet sich bereits bei W. Kuhn, I. c. III, insbes. S. 269. In neuerer Zeit sind ähnliche Effekte, nämlich eine Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls, von der Dehnungsgeschwindigkeit auch bei Naturkautschuk festgestellt worden. Vgl. V. Hauk u. W. Neumann, Naturwiss. 26, 365 [1938]. Die Deutung ist natürlich dieselbe wie die für die Springelastizität gegebene.

verkürzt, werden aber die Moleküle der ersten Sorte, die sich bereits angepaßt hatten, in einen Zustand unwahrscheinlicher Konstellation gebracht. Die Moleküle der ersten Sorte werden daher keine sofortige gänzliche Rückkehr des Stückes in den ursprünglichen Zustand dulden; sie erzeugen, sobald das Stück sich zusammenziehen will, eine Gegen Spannung. Die Gegen Spannung klingt aber mit einer Relaxationszeit von etwa einer Sekunde ab, während die von den Molekülen zweiter Sorte herührende, zusammenziehende Kraft erst nach einer Stunde abklingen würde. Die Folge davon wird sein: Die Moleküle der zweiten Sorte bewirken entgegen dem stetigen, stets wieder abklingenden Widerstande der Moleküle der ersten Sorte eine zuerst rasche, dann langsamere und schließlich asymptotische Rückkehr des gedehnten Stückes in seine ursprüngliche Gestalt.

Es ist wohl bekannt, daß es hochpolymere Substanzen mit den eben geschilderten Eigenschaften in großer Anzahl gibt. Die geschilderte Eigenschaft wird oft als der Nerv dieser Substanzen bezeichnet.

Das Spezielle an diesem Beispiel, der Ansatz, daß die Substanz aus 90% von Molekülen der ersten und 10% von Molekülen der zweiten Sorte bestehen soll, ist willkürlich. Was gezeigt werden sollte und was auch klar zum Ausdruck gekommen sein dürfte, ist dieses: Substanzen, welche, wie die meisten hochpolymeren Stoffe, aus Gemischen bestehen, können die verschiedenartigsten zeitlichen Effekte bei rascher, langsamer Dehnung usw. geben, wenn die in dem Gemisch vorhandenen Komponenten ungleiche Relaxationszeiten besitzen. Insbesondere haben wir den sogenannten Nerv der hochpolymeren Stoffe dann, wenn in der Substanz Komponenten mit extrem verschiedener Makro-Relaxationszeit vorhanden sind.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die Tatsache von elastischen Nachwirkungen, thermodynamisch gesehen, gleichbedeutend ist mit dem Vorhandensein irreversibler Vorgänge, welche sich bei der Dehnung und Entspannung in den Werkstücken dieser Substanzen abspielen. In solchem Falle dürfen selbstverständlich Beziehungen wie etwa die Gleichung (1) nie zur Diskussion des Verhaltens der Substanzen verwendet werden, denn jene Beziehung gilt unter der Voraussetzung, daß Dehnen und Entspannen des Werkstücks reversibel erfolge.

In einem Falle, wie z. B. beim Selenglas oder beim Polystyrol, bei welchem starke elastische Nachwirkungen vorkommen und bei welchem die Nachwirkungen zudem von der Temperatur abhängen, wird man beispielsweise keine Proportionalität von Elastizitätsmodul und absoluter Temperatur fordern können. Trotzdem ist zu vermuten, daß wir auch in solchem Falle die Deutung des elastischen Verhaltens auf Grund ähnlicher Vorstellungen und Überlegungen finden können, wie wir sie in dem vorstehenden Beispiel angewendet haben¹²⁾.

Zusammenfassung.

Im wesentlichen wird es sich meistens um die folgenden Grundvorstellungen handeln: Freiheit der Mikro-Brownischen Bewegung; gestufte, für die einzelnen Komponenten des Gemisches mehr oder weniger vollkommene Freiheit bzw. Unterbindung der Makro-Brownischen Bewegung; kinetische Tendenz der Riesenmoleküle, aus unwahrscheinlichen Konstellationen in wahrscheinliche Konstellationen überzugehen; Entstehung der Formänderungstendenz im gedehnten Material dadurch, daß die in unwahrscheinlichen Konstellationen befindlichen Riesenmoleküle ihre Umgebung, mit der sie verfilzt sind, in bestimmter Weise kinetisch beklopfen. [A. 86.]

¹²⁾ Trotz einiger z. B. von E. Jenckel (diese Ztschr. 51, 563 [1938]) geäußelter Bedenken ist es also durchaus möglich, daß die Hochelastizität solcher Stoffe grundsätzlich im derselben Weise zu deuten ist wie die ideale Kautschukelastizität.