

Zur innermolekularen Statistik, insbesondere bei Kettenmolekülen I

Von

EUGEN GUTH

und

HERMANN MARK

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem I. Chemischen Laboratorium und dem Institut für theoretische
Physik in Wien

(Eingelangt am 30. Juli 1934; vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1934)

Einleitung. Gelegentlich wird in der statistischen Mechanik eine (*Raum-*) *Gesamtheit von (Gas-) Molekülen als ein einziges Gebilde*, als ein einziges „*Makromolekül*“ betrachtet¹. [Nach EHRENFEST: Übergang vom μ -Raum (Molekülraum) zum Γ -Raum (Gasraum).] Nun gibt es in der Natur ja auch *wirkliche Makromoleküle*, die eine große Anzahl von Teilmolekülen enthalten. Gewissermaßen in Umkehrung der eingangs erwähnten Betrachtungsweise wollen wir uns in der Folge mit der Aufgabe beschäftigen, wie man derartige Makromoleküle in Analogie zur Behandlung eines Gases im Γ -Raum statistisch-thermodynamisch erfassen kann.

Die verwendete Methodik ist die der BOLTZMANN'SCHEN *Statistik*, die für unsere Probleme am angemessensten sein dürfte. Der Ausgangspunkt hiebei ist die Ermittlung der BOLTZMANN'SCHEN Wahrscheinlichkeitsfunktion W in Abhängigkeit von den Parametern eines vorgegebenen Modells. Durch die W -Funktion ist sodann vermöge des BOLTZMANN'SCHEN Prinzips die Entropie unseres Systems bestimmt. Bei Kenntnis der Entropie ergibt sich die „Zustandsgleichung“ des Systems sowie das gesamte thermische Verhalten desselben auf rein thermodynamischem Wege.

Ein einziges Makromolekül allein bildet allerdings noch keine makroskopisch-beobachtbare Substanz. Um also zu einem Vergleich mit der makroskopischen Erfahrung zu gelangen, müssen wir uns auch ein Bild darüber machen, wie die betreffende Substanz sich aus den einzelnen Makromolekülen zusammensetzt, wie aus den Zustandsgrößen für ein einzelnes Makromolekül die makro-

¹ Diese Auffassung geht auf BOLTZMANN zurück, wurde aber insbesondere von GIBBS ausgebildet und von PLANCK vielfach verwendet.

skopischen Zustandsgrößen hergeleitet werden können. Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden.

Setzt sich die makroskopische Substanz aus den einzelnen Makromolekülen statistisch ungeordnet zusammen, so müssen wir über die geschilderte Statistik der einzelnen Makromoleküle, als Gesamtheiten ihrer Teilmoleküle, noch eine Statistik der makroskopischen Substanz, als Gesamtheit ihrer Makromoleküle, lagern. Ein Beispiel hierfür werden wir bei der Berechnung der Dielektrizitätskonstante eines aus großen Zwitterionen bestehenden Gases kennenlernen (§ 7).

Anders ist es jedoch, wenn die einzelnen Makromoleküle gesetzmäßig geordnet eine makroskopische Substanz bilden. In diesem Falle können nämlich die makroskopischen Zustandsgrößen offenbar mit mehr oder minder guter Näherung proportional zu den makromolekularen Zustandsgrößen angesetzt werden, wobei als Proportionalitätsfaktor die Zahl der Makromoleküle pro Kubikzentimeter oder dergleichen fungiert. Ein Beispiel hierfür werden wir bei der Ermittlung der Zustandsgleichung eines aus Makromolekülen aufgebauten Festkörpers (Kautschuk usw.) antreffen (§ 6).

Die Erscheinungen, die vermittelt „innermolekularer Statistik“ behandelt werden können bzw. müssen, sind sehr zahlreich. Prinzipiell gehört die Physik und Chemie jeder Substanz hieher, die sich aus Makromolekülen zusammensetzt.

Es ist vielleicht lehrreich, die hier vorliegenden Verhältnisse mit denen bei *Mehr-Elektron-Atomen* zu vergleichen. *Prinzipiell* kann man ja auch ein Uranatom mit seinen 92 Elektronen *dynamisch* — etwa nach der HARTREESCHEN Methode — behandeln. Die Rechenarbeit wäre aber so groß, daß man *in praxi* doch zu einer *statistischen* Methode — nach THOMAS-FERMI — greift. Die Anwendung einer statistischen Methode erfolgt also in diesem Fall mehr aus rechentechnischen Gründen. Anders bei den Makromolekülen. Da handelt es sich um *Temperaturabhängigkeiten*. Und die Temperatur ist *nur* statistisch definiert. Bei den Makromolekülen muß somit grundsätzlich eine statistische Methode zur Anwendung gelangen².

² Natürlich gibt es eine Reihe von Phänomenen, betreffend Makromoleküle, bei denen man von der (Wärme-)Bewegung der Teilmoleküle des Makromoleküls in erster Näherung absehen darf und bei denen es genügt, den Makromolekülen eine spezifiziertere, starre Gestalt modellmäßig zuzuweisen. (Kugel-, Ellipsoid- usw. -Form; starre Kettenmoleküle: aromatische Verbindungen ohne freie Drehbarkeit.)

Ein (experimentell verifizierbares) Kriterium dafür, daß ein aus mehreren Teilen aufgebautes Gebilde eine statistische Gesamtheit bildet, bietet das Auftreten von *Schwankungen*³. Bei einer aus Makromolekülen zusammengesetzten Substanz sind nun drei Arten von Schwankungen zu unterscheiden: 1. Schwankungen eines einzelnen herausgegriffenen Teilmoleküls des ganzen Makromoleküls, 2. Schwankungen des ganzen Makromoleküls, 3. Schwankungen der makroskopischen Substanz. Die Schwankungen 1 überwiegen im allgemeinen weitaus.

Ein — auch experimentell untersuchtes — Beispiel für die Schwankungen 1. bildet der Einfluß der Wärmebewegung auf die Röntgen- bzw. Elektronenbeugung an größeren Molekülen⁴. Der Nachweis der Schwankungen 2. und 3. ist wegen ihrer Kleinheit — die Schwankungen sind um so ausgeprägter, je kleiner die Anzahl der Bestandteile des betrachteten Gebildes ist — schwieriger⁵.

Zu den Erscheinungen, bei denen die Wärmebewegung innerhalb der Makromoleküle einen wesentlichen Zug bildet, gehören die mit der Interferenz der Eigenschwingungen zusammenhängenden Phänomene, wie Schwingungszerfall mehratomiger Moleküle⁶, „kracken“ von Petroleumketten⁷, ferner allgemein: physikalische und chemische Prozesse mit Temperaturabhängigkeit, wie thermische Dissoziation u. dgl. m. In allen diesen Fällen ließe sich prinzipiell der statistische Charakter der Prozesse durch den Nachweis entsprechender Schwankungserscheinungen belegen.

Im allgemeinen erfordert die Anwendbarkeit der statistischen Mechanik auf ein System die Kenntnis der Energiefunktion (bzw. der Energiestufen) desselben. Nun ist aber schon die Berechnung der Energiefunktion eines dreiatomigen Moleküls eine äußerst schwierige, noch fast ungelöste Aufgabe. Im Gegensatz zum Problem der innermolekularen Statistik von Makromolekülen im

³ Von exzeptionellen Fällen; nur ein mikroskopischer Zustand, keine Schwankungen, sehen wir hier ab.

⁴ Vgl. insbesondere die Elektronenbeugungsversuche von R. WIERL an Kohlenwasserstoffen.

⁵ Ein Beispiel für die Schwankungen 2. tritt bei den erwähnten Elektronenbeugungsversuchen auf; R. WIERL, Ann. Phys., 8, 1931, 541; 13, 1932, 453.

⁶ Vgl. K. F. HERZFELD, in MÜLLER-POUILLET, Bd. III, 2. Hälfte, 1925; VIEWEG, Braunschweig, 1. c., S. 199; M. POLANYI und E. WIGNER, Z. phys. Chem., A 139, 1928, 439.

⁷ H. PELZER, Z. Elektrochem., 39, 1933, 608.

allgemeinen läßt jedoch die Statistik der Kettenmoleküle (aliphatischer Verbindungen) mit „freier Drehbarkeit“ im speziellen eine angenäherte Lösung auch ohne Kenntnis der Energiefunktion zu. *Wir können nämlich einen Zustand des Makromoleküls hier anstatt durch seine Gesamtenergie charakterisieren durch seine gesamte Längen-, Flächen- bzw. Raum-Ausdehnung, und entsprechend diesen Makrozustand realisieren nicht durch Mikrozustände verschiedener Energie, sondern durch solche verschiedener Ausdehnung.* Ob diese Mikrozustände nun exakt oder nur angenähert gleiche Energie aufweisen, ist für unsere Behandlungsweise irrelevant, da wir ja anstatt einer „Energiestatistik“ eine „Lagenstatistik“ verwenden⁸. Unser Verfahren ist notwendig ein Mittel Ding zwischen rein molekularer und phänomenologischer Statistik, wie ja auch der Begriff der freien Drehbarkeit selbst ein halbphänomenologischer ist.

Bei Verwendung der Energiestatistik würde die BOLTZMANNSCHE Wahrscheinlichkeitsfunktion temperaturabhängig herauskommen. Bei unserem Modell und Lagenstatistik auf Grund der freien Drehbarkeit wird jedoch die Wahrscheinlichkeitsfunktion nur abhängen von den (molekularen) Daten des Kettenmoleküls und den Raumkoordinaten — unabhängig von der Temperatur. Hierauf kommen wir noch zurück.

Die Kenntnis der Wahrscheinlichkeitsfunktion — ohne jede Thermodynamik — ermöglicht, die statistisch-mittlere Ausdehnung des Kettenmoleküls anzugeben. Dies ist für die Viskosität und Strömungsdoppelbrechung biegsamer Kettenmoleküle von großer Bedeutung⁹. Freilich muß hier bemerkt werden, daß die Definition der mittleren Ausdehnung nicht ganz eindeutig ist. Ferner läßt

⁸ Es stört uns daher auch nicht, daß die Existenz von Mikrozuständen gleicher Energie eine hochgradige, dynamisch wahrscheinlich sogar unmögliche Entartung beim Modell des Makromoleküls darstellt und auch in der Energiestatistik — die wir aber ebensowenig kennen wie die Energien selbst — zu Schwierigkeiten Anlaß geben dürfte.

⁹ Wie eine Diskussion auf dem Madrider Kongreß für reine und angewandte Chemie im April dieses Jahres zeigte, hat auch W. KUHN dieses spezielle Problem der statistisch-mittleren Ausdehnung in ähnlicher Weise angepackt. Herr KUHN stellte uns kürzlich — nachdem diese unsere Arbeit im wesentlichen schon abgeschlossen vorlag — das Manuskript seiner in der Kolloid-Z. erscheinenden (Anmerkung bei der Korrektur; unterdessen erschienen in Bd. 68, S. 2) Arbeit freundlich zur Verfügung. Wir kommen auf diese schöne Arbeit an geeigneter Stelle noch zu sprechen.

sich aus der Feststellung¹⁰ der Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Lösungen von Hochpolymeren folgern, daß das mittlere Knäuelvolumen dieser Moleküle eben von der Temperatur abhängt.

Zu bemerken ist noch, daß eine völlig freie Drehbarkeit¹¹ im allgemeinen nicht existieren wird. Vielmehr dürfte fast stets eine (wenn auch manchmal nur kleine) Behinderung der freien Drehbarkeit stattfinden.

Wegen diesem Vorbehalt und der schon erwähnten nicht exakten Ermittelbarkeit der Wahrscheinlichkeitsfunktion kann es nicht unser Ziel sein, die beobachteten Zusammenhänge für Makromoleküle quantitativ-exakt ausdeuten zu wollen. Die genauen Eigenschaften eines Kautschukstückes z. B. wird man auch weiterhin genauer nur durch Messungen ermitteln können. Was wir hingegen anstreben, ist die Interpretation der typischen Eigenschaften der Kettenmoleküle sowie die Herleitung schon bekannter oder neuer allgemeiner Gesetzmäßigkeiten auf Grund der als bekannt vorausgesetzten molekularen Daten (Zahl der Teilmoleküle, ihr Abstand und Valenzwinkel) und des Konzeptes der freien Drehbarkeit. Hierbei ist natürlich für die Anwendbarkeit unserer Betrachtungen nicht erforderlich, daß das betreffende Kettenmolekül in Wirklichkeit die freie Drehbarkeit aufweist, vielmehr genügt es, wenn es sich so verhält, „als ob“ es frei drehbar wäre.

§ 1. Exkurs über die freie Drehbarkeit bei Kettenmolekülen und deren statistische Konsequenzen.

Der Begriff der *freien Drehbarkeit* wurde in der klassischen Stereochemie eingeführt, um das Fehlen von Isomeren bei den symmetrischen Äthanderivaten (abweichend von den Äthylenderivaten) zu deuten. Zu einer Präzisierung des Begriffes reichten die rein chemischen Tatsachen jedoch nicht aus. Die Anbahnung einer Klärung erfolgte vielmehr erst durch die Heranziehung physikalischer Tatsachen (Dipolmomente, Kerr-Konstanten, optische Aktivität, spezifische Wärmen, schließlich Röntgen- und Elektronenbeugung) und theoretischer Ansätze über die innermolekularen Potentiale. Letztere beschränken sich allerdings auf Äthan und Dichloräthan, die wegen der geringen Zahl ihrer Teil-

¹⁰ Hier sind zahlreiche Arbeiten aus den letzten Jahren zu nennen. Am besten orientiert man sich am Buch: H. STAUDINGER, Der Aufbau der hochmolekularen organischen Verbindungen; Springer, Berlin 1932.

¹¹ Die wir einfachheitshalber angenommen hatten; vgl. hierzu § 1.

moleküle keineswegs als Makromoleküle angesehen werden können und keine statistische Behandlung ertragen; sie erlauben aber, ein Bild über das Zustandekommen der freien Drehbarkeit überhaupt zu gewinnen. Hiernach ist das Auftreten der freien Drehbarkeit eine Folge der Drehungssymmetrie der Ladungsverteilung bei einer einfachen Bindung um die Valenzrichtung. Das wäre die sogenannte unbehinderte freie Drehbarkeit, bei der eine wirkliche konstante Drehung infolge Wärmebewegung statthat. Das Hinzutreten der VAN DER WAALSschen Kräfte bewirkt jedoch im allgemeinen, daß bei der Drehung gewisse Gleichgewichtslagen (also verschiedene Isomere) auftreten, die sich jedoch energetisch nur so wenig unterscheiden, daß sie chemisch nicht voneinander zu trennen sind. Ist nun kT klein gegen die Differenz der potentiellen Energie zweier Gleichgewichtslagen, so werden die drehbaren Gruppen (kleine) Schwingungen um diese Gleichgewichtslagen ausführen. Mit zunehmender Temperatur gehen diese Schwingungen allmählich in eine ungleichmäßige Drehung über, die schließlich in der Grenze $T \rightarrow \infty$ eine gleichförmige wird.

Bei den (verwickelten) Makromolekülen, mit denen wir zu tun haben werden, lassen uns die theoretischen Ansätze und auch die obgenannten physikalischen Tatsachen, die für so große Moleküle noch nicht bekannt sind, im Stich. Immerhin würde eine für Äthan durchgeführte Rechnung von H. EYRING¹² wahrscheinlich machen, daß bei den aliphatischen Ketten für Zimmertemperatur schon freie Drehbarkeit vorhanden ist — die Übertragbarkeit der Rechnungen für Äthan auf längere Ketten vorausgesetzt.

Ein Kettenmolekül (mit freier Drehbarkeit) besteht aus Teilmolekülen, die man sich als durch Stäbe (Bindungen) verbunden vorstellen kann, wobei die Stäbe eben „frei drehbar“ sind, d. h. alle Bewegungen ausführen können, die die Konstanz der Stab-längen und der Valenzwinkel nicht verletzen. Z. B. kann bei einer Kette, bestehend aus *drei* Teilmolekülen, d. h. zwei Stäben, jeder der Stäbe um den anderen als Achse einen Kegel beschreiben.

Die Definition der (effektiven) *Länge einer Kette* ist nicht ganz eindeutig zu treffen. Man sieht dies schon am obigen Zwei-Stab-Fall. Je nachdem nämlich, ob der Valenzwinkel $\geq 60^\circ$ ist, würde man wohl die Verbindungsstrecke der zwei Stäbe bzw. die Länge eines Stabes¹³ als Länge der Kette ansehen. Ähnlich steht es mit der Definition der (effektiven) *Breite*.

¹² H. EYRING, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 1932, 3191.

¹³ Hiebei wurde die Gleichheit der Länge beider Stäbe vorausgesetzt.

Noch mehrdeutiger wird der Begriff der Länge und Breite, oder etwas allgemeiner, der räumlichen Ausdehnung bei mehr als drei Teilmolekülen, d. h. mehr als zwei Stäben. Während nämlich bei zwei Stäben die „Länge“ (und auch die Breite) durch die freie Drehbarkeit *nicht* geändert wird, tritt bei drei und mehr Stäben eine solche *Änderung* ein, wie man durch eine einfache geometrische Betrachtung erkennt. Zu diesem Zwecke definieren wir bestimmtheits halber (und in Hinblick auf das Folgende) als Länge die Verbindungsstrecke zwischen dem Anfangspunkt des ersten und dem Endpunkt des letzten Stabes. Diese Länge hängt aber offenbar von den „freien Drehungen“ ab. Statt von Stäben können wir auch von Vektoren sprechen, da ja den Stäben Betrag *und* Richtung zukommt. Bleiben wir insbesondere bei der soeben getroffenen Definition der Länge, so haben wir einfach mit der Addition von „frei drehbaren“ Vektoren zu tun.

Die Abhängigkeit der „Länge“ der Kette von der freien Drehung ist das für unsere Betrachtungen entscheidende Moment. Dies hat nämlich zur Folge, daß diese „Länge“ nur *statistisch* definiert werden kann. Die freien Drehungen erfolgen nämlich so rasch, daß nur Mittelwerte zur Beobachtung gelangen können, mit anderen Worten: die Länge ist keine scharf bestimmte Größe, sondern hängt von der Genauigkeit ab, mit der wir die freien Drehungen verfolgen können.

Die Verhältnisse sind ähnlich denen bei der BROWNSCHEN Bewegung, wo ja z. B. die Translationsgeschwindigkeit der Teilchen auch keine scharf definierte Größe ist, sondern von der Genauigkeit abhängt, mit der wir die Translation verfolgen können (vgl. hiezu den Einfluß der Wärmebewegung auf die Elektronen- bzw. Röntgenbeugung). Die Analogie mit der BROWNSCHEN Bewegung erhellt übrigens auch daraus, daß die „Stäbe“ bzw. „Vektoren“ offenbar den von den Teilchen unter Einfluß der Wärmebewegung (des Lösungsmittels) zurückgelegten einzelnen geradlinigen Wegstücken („Schritten“) entsprechen, während einem ganzen Kettenmolekül die Gesamtheit dieser einzelnen Schritte *eines und desselben* Teilchens (also *eine* Zickzackbahn) korrespondiert¹⁴. Die freien Drehungen bzw. Translationen (oder auch BROWNSCHEN Rotations-

¹⁴ Ein wesentlicher Unterschied besteht jedoch darin, daß die Zahl der Stäbe eines Kettenmoleküls konstant und damit die maximale Länge der Kette vorgegeben ist, während die Zahl der Schritte eines und desselben Teilchens bei der BROWNSCHEN Bewegung nicht fest ist. Vgl. Anmerkung 15 auf S. 100.

bewegungen) werden beidemals durch dasselbe Agens, die Wärmebewegung der Moleküle des Lösungsmittels bzw. der Teilmoleküle des Kettenmoleküls, selbst bewirkt.

Zur Ermittlung der statistischen Ausdehnung eines Kettenmoleküls wird die Kenntnis einer Verteilungsfunktion W benötigt, die die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß ein Kettenmolekül mit vorgegebener Stablänge, Stabanzahl und Valenzwinkel eine Länge bzw. Ausdehnung vorgegebener Größe aufweist. Die Bestimmung der statistischen Ausdehnung erfolgt dann durch Mittelbildung über die Länge bzw. Breite vermöge W . Bei der Berechnung von W wird bloß die Annahme gemacht, daß die freien Drehungen *ungeordnet* erfolgen¹⁵. Daß es sich speziell um Wärmebewegungen handelt, ist bei dem in dieser Arbeit zwecks Vereinfachung eingenommenen Standpunkt nicht ersichtlich, W kommt temperaturunabhängig heraus.

Wesentlich für das Folgende ist der Umstand, daß die Verteilungsfunktion W im Rahmen der für eine Lagenstatistik — anstatt der üblichen Energiestatistik — geeignet adaptierten BOLZMANN'SCHEN Methode als zum wahrscheinlichsten Zustand gehörig hergeleitet werden kann. Wir zeigen dies explizite im nächsten Paragraphen am Beispiel des einfachsten eindimensionalen Modells für ein Kettenmolekül. Wir werden sehen, daß diesem Modell eine allgemeinere Bedeutung zukommt, indem es, erweitert, auch das statistische Gebaren eines wirklichen Kettenmoleküls zu beschreiben gestattet.

§ 2. BOLZMANN'SCHE Lagenstatistik in einer Dimension.

Zwecks Illustration ersetzen wir zunächst das in der Einleitung und im vorhergehenden Paragraphen formulierte Problem des Kettenmoleküls mit freier Drehbarkeit durch etwas einfachere Probleme, nämlich die der „Irrwanderung“ bzw. des „Irrflugs“, Probleme, die von RAYLEIGH¹⁶ seit 1880 wiederholt behandelt

¹⁵ Man hat hier einen ähnlichen Fall, wie bei der Herleitung des EINSTEIN'SCHEN Gesetzes für das mittlere Abstandsquadrat bei der BROWN'SCHEN Bewegung, wo man zunächst auch nicht mehr anzunehmen braucht, als daß die Bewegungen ungeordnet erfolgen. Die Temperaturabhängigkeit von $\bar{x}^2 (= 2Dt)$ kommt erst mittelbar durch die T -Abhängigkeit von $D (= BkT)$ zustande. Von vornherein gilt übrigens $\bar{x}^2 \sim n$ (Zahl der Schritte). Also ist die *Inkonstanz* von n wesentlich für die T -Abhängigkeit von \bar{x}^2 . Vgl. auch Anmerkung 14 auf S. 99.

¹⁶ LORD RAYLEIGH, Scientific Papers Vol. VI, 604, 627: daselbst Hinweise auf die früheren Arbeiten des Autors. Erste Arbeit: Phil. Mag. Vol. 10, 1880, S. 73, oder Scientific Papers, Vol. I, 491.

wurden, wegen ihres Zusammenhanges mit der Frage nach der Superposition einer großen Anzahl von Wellen willkürlicher Phase, bis er 1919 eine, in gewissem Sinne abschließende Diskussion der Frage vornehmen konnte.

Die Irrwanderung („random walk“) besteht darin, daß ein Wanderer in willkürlicher Richtung eine Strecke l_1 zurücklegt, hierauf in einer anderen Richtung, die mit der ersten den Winkel ϑ_1 bildet, die Strecke l_2 wandert, sodann eine Strecke l_3 durchmißt, deren Richtung mit der von l_2 einen Winkel ϑ_2 einschließt usw. Die Winkel ϑ_i sollen hierbei zufällige sein. Gefragt wird nach der Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Wanderer nach n Strecken einen vorgegebenen Weg $L \leq \sum_1^n l_i$ zurücklegt. Der „Irrflug“ („random flight“) bildet die dreidimensionale Verallgemeinerung der „Irrwanderung“. Kurz gesprochen handelt es sich um die Addition von n zwei- bzw. dreidimensionalen Vektoren, die zufällige Winkel miteinander einschließen, wobei nach der Wahrscheinlichkeit dafür gefragt wird, daß der Schlußvektor eine vorgegebene Länge erreicht.

Die Vereinfachung gegenüber dem eigentlichen Problem der freien Drehbarkeit liegt darin, daß wir auch den (festen) Valenzwinkel als zufällig variabel ansehen. Übrigens sind die Längen l_i der Strecken, die Abstände der Teilmoleküle bei vielen Kettenmolekülen exakt gleich, und dies werden wir auch in der Folge annehmen.

Einfacher als die „Irrwanderung“ und der „Irrflug“ ist die Addition eindimensionaler Vektoren zu behandeln. An Stelle der Winkel ϑ_i treten hier die zwei möglichen Richtungssinne: positiv und negativ.

Wir idealisieren also das Kettenmolekül durch n Stäbe vom gleichen Absolutwert der Länge l , wobei die Stäbe zweier „Längenzustände“ fähig sind, nämlich der beiden „Längen“ $+l$ und $-l$, die für die „Gesamtlänge“ mit ihrem Vorzeichen in Rechnung zu setzen sind. Die Gesamtlänge ist dann die Vektorsumme der einzelnen Vektoren $+l$ und $-l$. Sind z. B. n_1 positive und n_2 negative Stäbe vorhanden ($n_1 + n_2 = n$), so ist die Gesamtlänge gegeben durch: $n_1(+l) + n_2(-l) = l(n_1 - n_2)$. Der freien Drehbarkeit entspricht, wie schon gesagt, daß zwei „Längen“ möglich sind, dem zufälligen Charakter der freien Drehungen, daß es auch hier zufällig sei, ob ein Stab eine positive oder eine negative

Länge aufweist, der Gleichheit der apriori-Wahrscheinlichkeit der Drehungen die Gleichheit der apriori-Wahrscheinlichkeit für die positiven und negativen Stäbe.

In der BOLTZMANN'SCHEN Energiestatistik korrespondiert diesem Modell eine Gesamtheit von n Gasmolekülen, deren jedes nur zweier Zustände (mit den Energien $+\varepsilon$ und $-\varepsilon$ etwa) fähig ist und wo beide Zustände gleich wahrscheinlich sind.

Die BOLTZMANN'SCHE Wahrscheinlichkeit dafür, daß n_1 Stäbe (Gasmoleküle) die Länge $(+l)$ (die Energie $+\varepsilon$) und n_2 Stäbe (Gasmoleküle) die Länge $(-l)$ (die Energie $-\varepsilon$) haben, ist bekanntlich¹⁷:

$$W = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{n_1! n_2!} \quad (1, 2)$$

mit der Nebenbedingung der Konstanz der Anzahl der Stäbe (Gasmoleküle):

$$n = n_1 + n_2. \quad (2, 2)$$

Für große n hat W ein Maximum bei

$$n_1 = n_2 = \frac{n}{2}, \quad (3, 2)$$

also bei der *gleichmäßigen Verteilung*, (3, 2) ist der *wahrscheinlichste Zustand* im Sinne BOLTZMANN'S. Man leitet (3, 2) bekanntlich ab, indem man das Maximum von $\log W$ mit Beachtung von (2, 2) bestimmt, wobei für $n!$, $n_1!$ und $n_2!$ die STIRLING'SCHE Formel verwendet wird.

Physikalisch entspricht für Gase die gleichmäßige Verteilung (3, 2) der Abwesenheit äußerer Kräfte. Die Gesamtenergie des Gases: $E = n_1(+\varepsilon) + n_2(-\varepsilon) = \varepsilon(n_1 - n_2)$ wurde nicht vorgegeben und verschwindet gemäß (3, 2).

Analog läßt sich (3, 2) für unser Modell interpretieren. Die Gesamtlänge der Kette $L = n_1(+l) + n_2(-l) = l(n_1 - n_2)$ wurde gleichfalls nicht vorgegeben und verschwindet gemäß (3, 2).

Wirken auf die Gasmoleküle Kräfte, so tritt zur Nebenbedingung der Konstanz der Teilchenzahl noch die der Gesamtenergie:

$$E = n_1(+\varepsilon) + n_2(-\varepsilon) = \varepsilon(n_1 - n_2). \quad (4, 2)$$

Aus allen mit (2, 2) verträglichen Komplexionen scheiden dann alle jene aus, die mit der Energiekonstanz nicht verträglich sind. Die mikroskopischen Zustandsverteilungen, durch die ein

¹⁷ Die Raumerfüllung durch die Teilmoleküle des Kettenmoleküls wird hierbei zunächst vernachlässigt.

makroskopischer Zustand realisiert werden kann, werden also jetzt durch zwei Nebenbedingungen eingeschränkt. Es sei noch betont, daß durch die *zwei* Nebenbedingungen (2, 2) und (4, 2) ebenfalls in dem von uns hier betrachteten Fall nur *zwei* Zustände n_1 und n_2 schon völlig bestimmt werden. Es gibt somit — gänzlich abweichend von dem gewöhnlich betrachteten Fall (unendlich) vieler mikroskopischer Zustandsverteilungen — hier nur *einen einzigen* Zustand, der auch die Rolle des wahrscheinlichsten Zustandes übernimmt. Es ist danach klar, daß der Temperaturbegriff für solch ein „Gas“ nicht einführbar ist. Man hat eine Art Nullpunktsenergie.

Analog zu (4, 2) kennzeichnen wir nun einen makroskopischen Zustand unseres Kettenmoleküls durch die vorgegebene Gesamtlänge desselben:

$$L = n_1(+l) + n_2(-l) = l(n_1 - n_2). \quad (5, 2)$$

Durch (5, 2) und (2, 2) werden n_1 und n_2 eindeutig bestimmt zu:

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= \frac{1}{2} \left(n + \frac{L}{l} \right) \\ n_2 &= \frac{1}{2} \left(n - \frac{L}{l} \right) \end{aligned} \right\} \quad (6, 2)$$

Einsetzung von (6, 2) in (1, 2) gibt:

$$W(n, l; L) = \left(\frac{1}{2} \right)^n \frac{n!}{\left[\left(\frac{1}{2} n + \frac{L}{l} \right) \right]! \left[\left(\frac{1}{2} n - \frac{L}{l} \right) \right]!} \quad (7, 2)$$

Dieser Ausdruck gibt also die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß unser Kettenmolekül vorgegebener Stabanzahl (n) und -länge (l) die statistische Gesamtlänge L hat. Aus (7, 2) folgt, daß

$$L \leq nl$$

ist, wie es sein muß, da die W -Funktion für $L > nl$ ihren Sinn verliert. Ist n gerade, so hat L die $(n+1)$ Werte:

$$0 \cdot l, \pm 2l, \pm 4l \dots, \pm nl; \quad (7a, 2)$$

Ist n ungerade, so kann L die $(n+1)$ Werte:

$$\pm 1l, \pm 3l \dots, \pm nl$$

annehmen. Das Intervall zwischen den aufeinanderfolgenden resultierenden L -Werten ist also gleich $2l$.

Für die uns interessierenden Kettenmoleküle ist nun n sehr groß und l sehr klein. In diesem Falle können wir die strenggenommen nur diskreter Werte fähigen n , n_1 und n_2 in (7, 2) angenähert als kontinuierlich-variabel ansehen und entsprechend von den diskreten Faktoriellen gemäß der Definitionsformel:

$$n! = \Gamma(n+1) \quad (8, 2)$$

zu den kontinuierlichen Γ -Funktionen übergehen. Aus (7, 2) kommt mit (8, 2) und Beachtung des Umstandes, daß das Intervall zwischen den aufeinanderfolgenden resultierenden L -Werten gleich $2l$ ist:

$$W^*(n, l; L) dL = W(n, l; L) \frac{dL}{2l} = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma\left[\frac{1}{2}\left(n + \frac{L}{l}\right) + 1\right] \Gamma\left[\frac{1}{2}\left(n - \frac{L}{l}\right) + 1\right]} \frac{dL}{2l} \quad (9, 2)$$

als Wahrscheinlichkeit dafür, daß die resultierende Gesamtlänge zwischen L und $L + dL$ liegt, wobei dL ein Vielfaches der kleinen Länge $2l$ beträgt.

Wir wollen nun annehmen, daß $\frac{n}{2}$ und damit erst recht n so groß sind, daß für $\frac{n}{2}! \left[= \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) \right]$ sowie $n! \left[= \Gamma(n + 1) \right]$ die STIRLING^{SCHÉ} asymptotische Näherungsformel:

$$n! = \Gamma(n + 1) \sim n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \quad (10, 2)$$

verwendet werden darf; für Kettenmoleküle, für die dies nicht zutrifft, kann eben *keine* innermolekulare *Statistik* getrieben werden. Wegen $n_1 = \frac{1}{2}\left(n + \frac{L}{l}\right) \geq \frac{n}{2}$ kann dann (10, 2) stets auch für $n_1!$ angewendet werden. Für $n_2! \left\{ = \left[\frac{1}{2}\left(n - \frac{L}{l}\right)\right]! \right\}$ gilt dies bloß im Falle $x \ll n$. Demgemäß haben wir zwei Fälle zu unterscheiden ($n, \frac{n}{2} \gg 1$ gilt beidemal!). Wir setzen: $\frac{L}{l} = x$ oder (was dasselbe ist) $l = 1$.

a) $n \gg x$: Hier können wir für alle drei Γ -Funktionen in (9, 2) die STIRLING^{SCHÉ} Formel (10, 2) einsetzen und erhalten nach einiger Rechnung unter Beachtung der Voraussetzung¹⁸ $x \ll n$:

$$W^*(n; x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{x^2}{2n}} dx = \frac{1}{l} \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{L^2}{2n l^2}} dL = W^*(n, l; L). \quad (11, 2)$$

[Die Rechnung erfolgt zweckmäßig für $\log W^*$. Einsetzung von (10, 2) in (9, 2) gibt:

¹⁸ Man erkennt schon aus (7, 2) leicht, daß für $n \gg 1$ die Wahrscheinlichkeit $W^*(n; x)$ nur bei $x \ll n$ merkliche Werte annimmt.

$$\begin{aligned} \log W^* = & \left(n + \frac{1}{2} \right) \log n - n + \frac{1}{2} \log 2\pi - (n+1) \log 2 - \frac{1}{2} (n+1+x) \cdot \\ & \cdot \log \frac{1}{2} (n+x) + \frac{1}{2} (n+x) - \frac{1}{2} \log 2\pi - \frac{1}{2} (n+1-x) \cdot \\ & \cdot \log \frac{1}{2} (n-x) + \frac{1}{2} (n-x) - \frac{1}{2} \log 2\pi = - \frac{1}{2} \log 2\pi n - \\ & - \frac{1}{2} (n+1+x) \log \left(1 + \frac{x}{n} \right) - \frac{1}{2} (n+1-x) \log \left(1 - \frac{x}{n} \right). \end{aligned}$$

Entwicklung der Logarithmen von $\left(1 + \frac{x}{n} \right)$ und $\left(1 - \frac{x}{n} \right)$ [$x \ll n!$] mit schließlicher Beschränkung auf Terme $\sim x^2/n^2$ unter Beachtung von $n \gg 1$ liefert dann nach Antilogarithmieren (11, 2)].

Aus (11, 2) ergibt sich auch für $L > nl$ eine endliche, wenn auch sehr kleine Wahrscheinlichkeit. Der hiedurch begangene Fehler entspricht (genau) den Vernachlässigungen, die wir bei der Herleitung von (11, 2) machten. Es gilt nämlich¹⁹ exakt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W^* dx = 1, \quad (12, 2)$$

so daß man auch bei den Mittelbildungen die Integrationsgrenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ nehmen darf²⁰.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der *Absolutbetrag* von L zwischen L und $L + dL$ liegt, ist natürlich doppelt so groß als W^* in (11, 2):

$$W_{\text{abs}}^* = 2W^*; \quad (11a, 2)$$

der Bereich von $|L|$ erstreckt sich hierbei von 0 bis ∞ :

$$\int_0^{\infty} W_{\text{abs}}^* dL = 1. \quad (12a, 2)$$

Für den Mittelwert von L ergibt (11, 2) den Wert Null:

$$\bar{L} = \int_{-\infty}^{+\infty} L W^* dL = 0, \quad (13, 2)$$

wie dies schon die Ausführungen auf S. 102 enthalten. Für den Mittelwert von $|L|$ folgt hingegen ein von Null verschiedener Betrag:

¹⁹ Für die exakte Formel (7, 2) gilt natürlich: $\sum_{-nl}^{+nl} W(n, l; L) = W(n, l; 0) +$
 $+ 2 \sum_2^{+nl} W(n, l; L) = 1$ für gerade n und analog auch für ungerade n .

²⁰ $\int_{-n}^{+n} W^* dx = 2 \int_0^n W^* dx = \sqrt{\frac{2}{n\pi}} \int_0^n e^{-x^2/2n} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\frac{n}{2}}} e^{-u^2} du = \Phi\left(\sqrt{\frac{n}{2}}\right)$.
 Für $n=8$ ergibt sich: $\Phi\left(\sqrt{\frac{8}{2}}\right) = \Phi(2) = 1 - 4 \cdot 7 \cdot 10^{-3}$ und für $n=32$ bereits:
 $\Phi\left(\sqrt{\frac{32}{2}}\right) = \Phi(4) = 1 - 1 \cdot 5 \cdot 10^{-8}$.

$$|\overline{L}| = \int_0^{\infty} LW^*_{\text{abs}} dL = 2 \int_0^{\infty} LW^* dL = l\sqrt{n} \sqrt{\frac{2}{\pi}}. \quad (13 \text{ a, } 2)$$

Für den Mittelwert von L^2 folgt:

$$\overline{L^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} L^2 W^* dL = nl^2. \quad (14, 2)$$

In (11, 2) kommen nun n und l bloß in der Kombination nl^2 bzw. $\sqrt{n \cdot l^2}$ vor, so daß man durch Einführung von $\overline{L^2}$ erhält:

$$W^*(n, l; L) = W^*(\overline{L^2}; L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \overline{L^2}}} e^{-\frac{L^2}{2\overline{L^2}}}. \quad (15, 2)$$

Hieran knüpfen wir zwei Bemerkungen:

1. (15, 2) bildet einen Spezialfall des GAUSSSCHEN Fehlergesetzes. Dies war auch zu erwarten. Denn (7, 2) stellt einen Spezialfall der NEWTONSCHEN Formel dar und (15, 2) den entsprechenden Spezialfall eines von LAPLACE auf Grund der STIRLINGSCHEN Formel für die NEWTONSCHE Formel hergeleiteten Näherungsausdruckes.

2. Weiß man, daß ein Wahrscheinlichkeitsgesetz den Typus (15, 2) des Fehlergesetzes aufweist:

$$W = Ae^{-\beta L^2}, \quad (16, 2)$$

so sind die zwei Koeffizienten A und β durch den Mittelwert von $\overline{L^2}$ wie folgt bestimmt:

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi \overline{L^2}}}; \quad \beta = \frac{1}{2\overline{L^2}}. \quad (16 \text{ a, } 2)$$

b) $x \sim n$. Hier können wir für $\Gamma(n+1)$ sowie $\Gamma(n_1+1) = \Gamma\left[\frac{1}{2}(n+x)+1\right]$ die STIRLINGSCHEN Formel (10, 2) verwenden, während wir für $\Gamma(n_2+1) = \Gamma\left[\frac{1}{2}(n-x)+1\right]$ eine andere, konvergente Reihenentwicklung, die gerade für kleine Werte von n_2 gilt, heranziehen. Diese lautet²¹:

$$\log \Gamma(z+1) = -Cz + \frac{\zeta(2)}{2} z^2 - \frac{\zeta(3)}{3} z^3 + \frac{\zeta(4)}{4} z^4 - \dots \quad (17, 2)$$

mit

$$C = 0.5742 \dots \text{ (EULERSCHEN Konstante);}$$

$$\zeta(s) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{n^s} \text{ (RIEMANNSCHE Zetafunktion).} \quad (17 \text{ a, } 2)$$

²¹ Da diese Reihe eine alternierende ist, beträgt der Fehler weniger als den Absolutbetrag des letzten noch mitgenommenen Terms.

Für die niedrigsten ganzen Zahlen s gilt:

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}; \zeta(3) = \frac{\pi^3}{25 \cdot 7946 \dots}; \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90} \dots \quad (17b, 2)$$

Bildet man den Logarithmus von W^* in (9, 2), setzt für $\Gamma(n+1)$ und $\Gamma(n_1+1)$ die STIRLINGSCHE Formel (10, 2), für $\Gamma(n_2+1)$ jedoch die Entwicklung (17, 2) an, so folgt nach Antilogarithmierung:

$$W^* dx = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{n-x+1}{2}} \frac{n^{n+\frac{1}{2}}}{(n+x)^{\frac{1}{2}[n+x+1]}} \cdot e^{(C-1)\frac{1}{2}(n-x) - \frac{\pi^2}{12}\frac{1}{2}(n-x)^2 + \dots} \quad (18, 2)$$

Für sehr kleine $(n-x)$ darf man die e -Potenz durch die ersten zwei Terme ihrer Entwicklung ersetzen und erhält dann:

$$W^* dx = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{n-x+1}{2}} \frac{n^{n+\frac{1}{2}}}{(n+x)^{\frac{1}{2}[n+x+1]}} \cdot \left[(C-1)\frac{1}{2}(n-x)\right]. \quad (18a, 2)$$

Eine bessere Näherung, als (11, 2) darstellt, bekommen wir, wenn wir zu der üblichen Form (10, 2) der STIRLINGSCHE Formel, die in Wirklichkeit bloß den dominanten Term einer nach steigenden Potenzen von $1/n$ entwickelten divergenten, asymptotischen Reihe bildet, noch weitere Terme mitnehmen:

$$n! = \Gamma(n+1) \sim n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \left[1 + \frac{1}{12n} + \frac{1}{288n^2} + O\left(\frac{1}{n^3}\right)\right]. \quad (19, 2)$$

Einsetzung von (19, 2) in (9, 2) (für alle drei Γ -Funktionen) gibt:

$$W = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} e^{-\frac{x^2}{2n}} \left[1 - \frac{1}{4n} \left(1 - \frac{2x^2}{n} + \frac{x^4}{3n^2}\right) + \frac{1}{32n^2} \left(1 - \frac{44x^2}{3n} + \frac{38x^4}{3n^2} - \frac{12x^6}{5n^3} + \frac{x^8}{9n^4}\right) + O\left(\frac{1}{n^3}\right)\right], \quad (20, 2)$$

gültig für $O(x) \lesssim \sqrt{n}$. Interessant ist es, daß durch (20, 2) der Ausdruck (7, 2) selbst für mäßige n -Werte und für $x \lesssim n$ recht gut approximiert wird, jedenfalls besser, als man von vornherein erwartet hätte. Dies geht deutlich aus der folgenden, von RAYLEIGH berechneten Tabelle für $n = 10$ hervor, die wir hier reproduzieren:

$n = 10$

x	0	2	4	6	8	10
W nach (7,2)	0·24609	0·20508	0·11719	0·04394	0·00977	0·00098
W nach (20,2)	0·24608	0·20509	0·11722	0·04392	0·00975	0·00102

Mit Ausnahme des Wertes für $x = 10$ (völlig gestreckte Kette) erhält man also bei Verwendung der STIRLINGSCHE Reihe

(19, 2) eine vorzügliche Näherung für (7, 2). Die Summe der W -Werte (für $x = \pm 0$ doppelt genommen) muß gleich 1 werden (vgl. Anm. 19 auf S. 105). Gemäß der Tabelle resultiert für diese Summe nach (20, 2) : 1·00008.

§ 3. Dreidimensionale Verallgemeinerung der Statistik: W -Funktion für die Projektion des im Raume erreichten Abstandes auf eine vorgegebene Richtung.

Wir wollen uns zunächst von der Beschränkung befreien, daß unsere Stäbe nur in einer Richtung aufgereiht werden können. Wir betrachten nun den Fall, wo die Stäbe nach allen Raumrichtungen aneinandergereiht werden. Die Raumrichtungen seien alle gleich wahrscheinlich. Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Projektion des im Raume erreichten Abstandes auf eine *vorgegebene Richtung* einen vorgegebenen Wert aufweist²². Auch diese Wahrscheinlichkeit läßt sich — wie kurz angedeutet werden möge — in enger Analogie zur BOLTZMANN'SCHEN Gasstatistik ermitteln.

Ein vorgegebener Wert der Projektion des im Raum erreichten Abstandes auf eine vorgegebene Richtung läßt sich durch verschiedene Anordnungen der Stäbe realisieren.

Diese verschiedenen Anordnungen lassen sich durch die Winkel charakterisieren, die die Stäbe miteinander einschließen. Durch direkte Verwendung der Projektionen der Stäbe auf die vorgegebene Richtung kann man jedoch die etwas umständliche explizite Benutzung dieser Winkel vermeiden. Zu diesem Behufe konstruieren wir eine Kugel vom Radius l um den (festen) Anfangspunkt der Kette als Mittelpunkt und repräsentieren die vorgegebene Richtung durch einen in dieser Richtung gezogenen Durchmesser der Kugel. Diesen Durchmesser teilen wir in z gleiche Strecken.

Wir können nunmehr die Bindung der Stäbe (gedanklich) lösen und die Anfangspunkte aller Stäbe durch Parallelverschiebungen (also mit Beibehaltung der ursprünglichen Richtung der Stäbe) mit dem Mittelpunkt der Kugel zusammenfallen lassen. Die Stäberichtungen werden dann durch Halbmesser gleicher Richtung der Kugel repräsentiert. Die a priori-Wahrscheinlichkeit

²² Die Lösung der hier formulierten Aufgabe ist für die Berechnung der Dehnungskurve von Kautschuk erforderlich, wie wir sehen werden (§ 6).

dafür, daß der Endpunkt der Projektion eines dieser Halbmesser auf den Durchmesser sich in einer der z Teilstrecken befindet, ist offenbar für diese alle gleich groß. Bezeichnen wir die sukzessiven Teilstrecken mit $s_1, s_2 \dots, s_z$, ferner die Anzahl der Halbmesser (Stäbe), für die der Endpunkt ihrer Projektion in $s_1, s_2 \dots, s_z$ hineinfällt, mit $n_1, n_2 \dots, n_z$. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß n_1 Halbmesser den Endpunkt ihrer Projektion in s_1 , usw., schließlich n_z in s_z haben, ist dann:

$$W = \left(\frac{1}{z}\right)^n \frac{n!}{n_1! n_2! \dots n_z!} \quad (1, 3)$$

mit der Nebenbedingung:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_z. \quad (2, 3)$$

Im vorigen Paragraphen wurde der Spezialfall $z = 2$ betrachtet [vgl. (1, 2) und (2, 2)].

Wiederum hat W für große n ein Maximum bei

$$n_1 = n_2 = \dots = n_z = \frac{n}{z}, \quad (3, 3)$$

also bei der gleichmäßigen Verteilung.

Ein Unterschied gegenüber dem Fall $z = 2$ ergibt sich jedoch, wenn wir die Projektion der Kette auf die vorgegebene Richtung auch noch vorgeben, d. h. nach der Wahrscheinlichkeit dafür fragen, daß die n_x von den Werten (3, 3) um kleine Beträge abweichen, wobei die Summe dieser Abweichungen auf Null, die Summe der Projektionen auf den vorgegebenen Wert festgesetzt ist. Im Falle $z = 2$ war nämlich durch die Vorschreibung der Gesamtlänge die Gesamtheit der mikroskopischen Zustandsverteilungen auf einen einzigen Zustand beschränkt, so daß natürlich *keine* Schwankungen auftreten konnten. Hier hingegen ist dies — in genauer Analogie zur Gasstatistik, wo stets implizite $z \gg 1$ angenommen wird — nicht der Fall.

Die Berechnung der gesuchten Wahrscheinlichkeit bei vorgegebenem Werte der Projektion auf eine bestimmte Richtung aus (1, 3) mit Berücksichtigung der beiden Nebenbedingungen der Konstanz der Stabzahl [(2, 3)] und der vorgegebenen Projektion ist naturgemäß etwas umständlicher, als für $z = 2$, führt jedoch für den Fall: vorgegebene Projektion²³ $L_h \ll n \cdot l$ (maximale Länge im gestreckten Zustand) zu einem ebenso einfachen Resultat, nämlich:

²³ Der Index h bezeichnet die vorgegebene Richtung.

$$W_h^*(n, l; L_h) dL = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{3}{2\pi n}} e^{-\frac{3L^2 h}{2n l^2}} dL_h. \quad (4, 3)$$

Der Mittelwert von L_h verschwindet wiederum:

$$L_h = \int_{-\infty}^{+\infty} L W_h^* dL_h = 0, \quad (5, 3)$$

während für den Mittelwert des Absolutbetrages von L_h ein endlicher Wert resultiert:

$$|\overline{L_h}| = 2 \int_0^{\infty} L_h W_h^* dL_h. \quad (5a, 3)$$

Für den Mittelwert von L_h^2 ergibt sich

$$\overline{L_h^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} L_h^2 W_h^* dL_h = \frac{1}{3} n l^2 \left[= \frac{1}{3} \overline{L^2}; \text{vgl. (14, 2)} \right]. \quad (6, 3)$$

Einführung von $\overline{L_h^2}$ in (4, 3) ermöglicht es, diese Formel genau auf die Gestalt (15, 2) — nur mit $\overline{L_h^2}$ anstatt $\overline{L^2}$ — zu bringen:

$$W_h^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi \overline{L_h^2}}} e^{-\frac{L^2}{2\overline{L_h^2}}}. \quad (7, 3)$$

Hienach würde man (7, 3) direkt aus (11, 2) ableiten können, sofern nur der durch (6, 3) ausgedrückte Zusammenhang zwischen $\overline{L_h^2}$ und $\overline{L^2}$:

$$\overline{L_h^2} = \frac{1}{3} \overline{L^2} \quad (8, 3)$$

direkt hergeleitet werden könnte. Dies ist in der Tat möglich, und wir wollen diese Herleitung angeben, da ihre Verallgemeinerung uns ermöglichen wird, zu berücksichtigen, daß der Valenzwinkel bei den freien Drehungen fest bleibt, was wir bisher vernachlässigt hatten.

Zu diesem Zwecke führen wir neben der einen Richtung h noch zwei andere Richtungen k und l ein, die mit h zusammen ein rechtwinkliges Koordinatensystem bilden sollen. Der Anfangspunkt der Kette falle mit dem Koordinatenursprung zusammen. Der vom Endpunkt der Kette im Raume erreichte Abstand — bei *zufälligen* Winkeln zwischen den Stäben — sei gleich L . Seine Projektionen auf die eingeführten drei Richtungen bezeichnen wir bzw. mit L_h, L_k, L_l . Unter der Annahme, daß Betrag und Vorzeichen der Projektion auf eine Richtung (z. B. L_h) von denen der beiden anderen Richtungen (also L_k und L_l) völlig unabhängig ist, gilt:

$$\overline{L_h L_k} = \overline{L_k L_l} = \overline{L_l L_h} = 0, \quad (9, 3)$$

daher weiter:

$$\overline{L^2} = \overline{L_h^2} + \overline{L_k^2} + \overline{L_l^2} \quad (10, 3)$$

Wegen der Gleichberechtigung der drei Raumrichtungen h , k , l bestehen die Relationen:

$$\overline{L_h^2} = \overline{L_k^2} = \overline{L_l^2}, \quad (11, 3)$$

also gilt in der Tat: $\overline{L^2} = 3 \overline{L_h^2}$ oder

$$\overline{L_h^2} = \frac{1}{3} \overline{L^2}$$

im Einklang mit der Relation (8, 3), die auf diese Weise ohne vorherige Aufstellung von W_h^* hergeleitet werden konnte.

Der wesentliche Unterschied zwischen dem in Wirklichkeit vorhandenen Fall eines festen Valenzwinkels und dem bisher behandelten Fall — alle Winkel zufällig — besteht darin, daß im ersteren Fall die Bewegungen der Stäbe nicht mehr voneinander unabhängig sind²⁴. Eine analoge Erscheinung tritt nun auch in der kinetischen Gastheorie auf, nämlich die Tendenz zur Beibehaltung (Persistenz) einer nach einem Zusammenstoß erlangten Geschwindigkeit oder in der BROWNSCHEN Bewegung zur Beibehaltung einer einmal eingeschlagenen Richtung zufolge der Trägheit. Der Fall der völlig unbehinderten freien Drehbarkeit kann nun, in Verallgemeinerung der soeben gebrachten Überlegung zur Herleitung von (8, 3), analog zum Vorgehen in der Gastheorie behandelt werden. Man gelangt — wir begnügen uns hier mit der Angabe des Resultates — formal zum selben Ausdrucke wie dort, nämlich²⁵:

$$\overline{L^2} = n l^2 \frac{1+k}{1-k} \quad (12, 3)$$

wo k der sogenannte Korrelationskoeffizient ist und in unserem Falle einfach den Kosinus des Valenzwinkels α bedeutet²⁶:

$$k = \cos \alpha. \quad (12a, 3)$$

²⁴ Man bezeichnet dies in der Wahrscheinlichkeitsrechnung als statistische Korrektion.

²⁵ Ohne Hinweis auf das Persistenzproblem der kinetischen Gastheorie hatten C. T. ZAHN (Physikal. Ztschr. 33, 1932, 400) sowie H. EYRING (Physical Rev. 39, 1932, 746) für die Berechnung des Gesamtmomentes eines Moleküls aus den Einzelmomenten seiner frei drehbaren Substituenten Formeln angegeben, aus denen (für große n) (12, 3) mit (12a, 3) hervorgeht. Die Einzelmomente werden ja wie frei drehbare Vektoren addiert.

²⁶ (14, 3) geht aus (4, 3) einfach durch Ersetzung von l durch l_α gemäß (13, 3) hervor.

Wegen (8, 3) können wir (12, 3) mit (12a, 3) auch schreiben:

$$\overline{L_h^2} = \frac{1}{3} n l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} = \frac{1}{3} n l_\alpha^2. \quad (13, 3)$$

Man sieht, daß $l_{90^\circ} = l$ ist.

Einsetzung von (13, 3) in (7, 3) gibt schließlich als Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Projektion der Gesamtlänge eines Kettenmoleküls (mit den Parametern n , l und α) bei unbehinderter freier Drehbarkeit auf einer vorgegebenen Richtung zwischen L_h und $L_h + dL_h$ liegt²⁷:

$$W_h^* dL_h = \frac{1}{l_\alpha} \sqrt{\frac{3}{2\pi n}} e^{-\frac{3 L_h^2}{2 n l_\alpha^2}} dL_h. \quad (14, 3)$$

Für den Fall, daß keine unbehinderte freie Drehbarkeit besteht, kann keine allgemeine Aussage gemacht werden, da die statistische Korrelation dann eben vom Grad der Behinderung abhängen wird. Jedenfalls wird man aber das Kettenmolekül so in Teilsysteme zerlegen können, daß eine Persistenz nur innerhalb der einzelnen Teilsysteme bestehen wird, während diese Teilsysteme selber (für $L \ll n l$) untereinander unkorreliert sind und daher dem Fehlergesetz unterliegen. Hierin liegt die allgemeinere Bedeutung der Überlegungen des § 2 bzw. des (folgenden) § 4 begründet.

§ 4. Fortsetzung: W -Funktion für den im Raume erreichten Abstand.

Zum Abschluß unserer allgemeinen statistischen Betrachtungen fehlt uns nur noch die Ermittlung der Wahrscheinlichkeitsfunktion für den räumlichen Abstand zwischen Anfangs- und Endpunkt eines Kettenmoleküls.

Dieser Ausdruck ist leicht zu finden für den Fall, daß dieser Abstand r klein gegenüber der Maximallänge der Kette ist. Wir betrachten zunächst den Fall des „Irrfluges“. Wir führen ein rechtwinkliges Achsenkreuz (x, y, z) mit dem Anfangspunkt der Kette als Ursprung ein. Für den Fall: $r \ll n l$ darf angenommen werden, daß die Wahrscheinlichkeiten für die Projektionen des im Raume erreichten Abstandes auf die x -, y - und z -Achse, also für die einzelnen Koordinaten, voneinander *unabhängig*²⁷ sind. Ge-

²⁷ Diese Voraussetzung machte bekanntlich MAXWELL bezüglich der Geschwindigkeitskomponenten bei dem ersten Beweis seines Verteilungsgesetzes. Auch die W -Funktion in § 2 hätten wir in dieser Weise herleiten

mäß dem Produkttheorem der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist dann die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Komponenten des Abstandes $r (= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2})$ bzw. zwischen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ liegen:

$$\begin{aligned} \varphi(n, l; x, y, z) dx dy dz &= \varphi(n, l; x^2 + y^2 + z^2) dx dy dz = \\ &= \varphi(n, l; x) dx \cdot \varphi(n, l; y) dy \cdot \varphi(n, l; z) dz. \end{aligned} \quad (1, 4)$$

Für die einzelnen $\varphi(n, l; x) dx$ usw. gelten nun Ausdrücke vom Typus (7, 3), also vom Typus des Fehlergesetzes, die aus (7, 3) hervorgehen, indem wir einfach L durch x , y bzw. z ersetzen:

$$\varphi(n, l; x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi x^2}} e^{-\frac{x^2}{2x^2}} dx \quad (2, 4)$$

usw. für $\varphi(n, l; y) dy$ und $\varphi(n, l; z) dz$. Hiebei gilt natürlich:

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2}. \quad (2a, 4)$$

Also haben wir nach (1, 4):

$$\varphi(n, l; x, y, z) dx dy dz = \sqrt{\frac{1}{(2\pi x^2)^3}} e^{-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{2x^2}} dx dy dz. \quad (3, 4)$$

Um die gesuchte Wahrscheinlichkeit dafür zu finden, daß r zwischen r und $r + dr$ liegt, brauchen wir bloß in (3, 4) Polarkoordinaten einzuführen ($r^2 = x^2 + y^2 + z^2$; $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$, $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$, $z = r \cos \vartheta$, $dx dy dz = r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$) und über die Polarwinkel zu integrieren. Es resultiert:

$$W(n, l; r) \cdot r^2 dr = \sqrt{\frac{2}{\pi (x^2)^3}} e^{-\frac{r^2}{2x^2}} \cdot r^2 dr. \quad (4, 4)$$

(4, 4) besitzt ein Maximum bei $r^2/2x^2 = 1$. Der wahrscheinlichste Abstand ist daher:

$$r_w = \sqrt{2} \sqrt{x^2}. \quad (5, 4)$$

Der Mittelwert von r ergibt sich zu:

$$\bar{r} = \int_0^\infty r W r^2 dr = \sqrt{2} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{x^2}, \quad (6, 4)$$

können, wobei außer dem aus dieser Voraussetzung fließenden Produktansatz (1, 4) nur noch die auch in (1, 4) angedeutete, aus der notwendigen Drehungsinvarianz von φ folgende Kugelsymmetrie der φ -Funktion benutzt wird. Es muß jedoch betont werden, daß die Kugelsymmetrie von φ mit dem Produktansatz (1, 4), also mit der Unabhängigkeit der Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Komponenten, nur dann verträglich ist, wenn φ eben den Typus des Fehlergesetzes aufweist.

und der Mittelwert von r^2 :

$$\overline{r^2} = \int_0^{\infty} r^2 W r^2 dr = 3 \overline{x^2}. \quad (7, 4)$$

(7, 4) erhellt auch schon aus (8, 3) bzw. (11, 3).

Führt man in (4, 4) für $\overline{x^2}$ den Wert aus (6, 3) ein, so erhalten wir explizite:

$$W(n, l; r) r^2 dr = \frac{3\sqrt{6}}{\sqrt{\pi} l^3 n^{3/2}} e^{-\frac{3r^2}{2nl^2}} \cdot r^2 dr. \quad (8, 4)$$

Wohlgermerkt bildet (8, 4) — ebenso wie (2, 4) — nur eine asymptotische Näherung ($r \ll nl$).

Entsprechend dem Zusammenhang zwischen (4, 3) und (14, 3) können wir auch hier von der W -Funktion (8, 4), die für *beliebige Veränderlichkeit sämtlicher Winkel* zwischen den Stäben („Irrflug“) hergeleitet wurde, übergehen zur W -Funktion für *feste Valenzwinkel*, indem wir gemäß (13, 3) bis (8, 4) l durch l_α ersetzen:

$$W(n, l, \alpha; r) r^2 dr = \frac{3\sqrt{6}}{\sqrt{\pi} l_\alpha^3 n^{3/2}} e^{-\frac{3r^2}{2nl_\alpha^2}} \cdot r^2 dr. \quad (9, 4)$$

In § 2 hatten wir für $\varphi(n, l; x)$ — dort mit $W^*(n, l; L)$ bzw. $W(n, l; L)$ bezeichnet — *exakte* Ausdrücke, nämlich die Formel (9, 2) bzw. (7, 2) aufgestellt, die für den ganzen Bereich von x ($0 \leq x \leq nl$) gültig waren. Für große n erhielten wir aus diesen Formeln durch Verwendung der STIRLINGSCHEN Formel in der Gestalt (10, 2), also durch Aufstellung einer asymptotischen Entwicklung für W in (9, 2), den Näherungsausdruck (11, 2) vom Typus des Fehlergesetzes. Weitertreibung der asymptotischen Entwicklung von W durch Verwendung der asymptotischen Reihe (19, 2) [anstatt Beschränkung auf den dominanten Term (10, 2)], die nach Potenzen von $1/n$ fortschreitet, ergab für W eine asymptotische Reihe, gleichfalls nach Potenzen von $1/n$, deren dominanter Term durch den Fehlergesetzausdruck (11, 2) dargestellt wird.

LORD RAYLEIGH²⁸ hatte nun für das Problem des „Irrfluges“, also für unser $W(n, l; r)$ in (8, 4), im Anschluß an eine entsprechende Behandlung des zweidimensionalen Problems der „Irrwanderung“ durch J. C. KLUYVER²⁹, gleichfalls einen exakten Ausdruck zu konstruieren vermocht. Derselbe lautet:

²⁸ LORD RAYLEIGH, Scientific Papers, Vol. VI, 601.

²⁹ Zitiert bei LORD RAYLEIGH, l. c.

$$W(n, l; r) r^2 dr = \frac{2r dr}{l^2 \pi} \int_0^{\left(\frac{\sin lu}{lu}\right)^n} (lu) \sin(ru) d(lu). \quad (10, 4)$$

Entwickelt man nun $\left(\frac{\sin lu}{lu}\right)^n$ in eine Reihe³⁰, setzt diese in (10, 4) ein und integriert gliedweise, so kommt:

$$W(n, l; r) r^2 dr = \frac{3\sqrt{6} \cdot r^2 dr \cdot e^{-\frac{3r^2}{2nl^2}}}{\sqrt{\pi} l^3 n^{3/2}} \left[1 - \frac{3}{20n} \left(5 - \frac{10r^2}{nl^2} + \frac{3r^4}{n^2 l^4} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{40n^2} \left(\frac{29}{4} - \frac{69r^2}{nl^2} + \frac{981r^4}{10(nl^2)^2} - \frac{1341r^6}{35(nl^2)^3} + \frac{81r^8}{20(nl^2)^4} \right) + O\left(\frac{1}{n^3}\right) \right] \quad (11, 4)$$

gültig für $O(r/l) \lesssim \sqrt{n}$. Diese divergente, asymptotische, Entwicklung nach Potenzen von $1/n$ stellt das dreidimensionale Analogon von (20, 2) dar. Ihr dominanter Term ist identisch mit dem Ausdruck (8, 4). Bemerkt sei, daß sich (11, 4) nicht etwa — wie ihr dominanter Term gemäß (1, 4) bis (8, 4) — in das Produkt von drei eindimensionalen W -Funktionen von der Form (20, 2) zerlegen läßt. Denn die W -Funktionen (20, 2) und (11, 4) *weichen vom Fehlergesetz* ab, so daß die $\varphi(n, l; x)$, $\varphi(n, l; y)$, $\varphi(n, l; z)$ nicht mehr als voneinander *unabhängig* angesetzt werden dürfen, da dies der Kugelsymmetrie von (11, 4) widersprechen würde.

Aus demselben Grunde — Abweichung von (11, 4) vom Fehlergesetz — kann man natürlich auch *nicht* von (11, 4) zu dem äquivalenten Ausdruck für den Fall fester Valenzwinkel durch Ersetzung von l durch l_α gemäß (13, 3) übergehen. Dieser Vorgang war vielmehr gleichfalls nur bei Beschränkung auf den dominanten Term von (11, 4) legitim.

§ 5. Anwendungen, Größe und Gestalt von Kettenmolekülen.

Die nächstliegende Anwendung der Betrachtungen der §§ 2—4 betrifft die statistische Bestimmung der mittleren Größe und Gestalt von Kettenmolekülen mit freier Drehbarkeit. Die mittlere Längsdimension kann direkt durch \bar{r}^2 (7, 4) bzw. \bar{r} (6, 4) charakterisiert werden. Bezüglich der Querdimensionen kommt man mittels leichter Modifikation der Erörterungen der §§ 2—4 durch, die wir hier zunächst unterdrücken, da wir auf diesen ganzen Fragenkomplex speziell in Hinblick auf die Viskosität und Strömungsdoppelbrechung infolge länglicher suspendierter Teilchen

³⁰ Man entwickelt zweckmäßig zuerst $\log\left(\frac{\sin lu}{lu}\right)^n$ und antilogarithmiert sodann.

noch ausführlich zurückkommen werden. Hier nur einige kurze Angaben.

Bekanntlich vertritt H. STAUDINGER die Auffassung, daß die Kettenmoleküle von Hochpolymeren in Lösungen die gestreckte Form aufweisen (gestreckte „Fadenmoleküle“). Er basiert seine Auffassung auf eine modellmäßige Interpretation der von ihm aufgefundenen Regel, wonach die spezifische Viskosität dem Molekulargewicht proportional sei:

$$\eta_{sp} = K \cdot M.$$

Ohne hier auf diese modellmäßige Interpretation im einzelnen einzugehen, möchten wir betonen, daß STAUDINGERS Modellbetrachtungen mit der Hydrodynamik³¹ nicht ohne weiteres verträglich erscheinen. STAUDINGER und Mitarbeiter möchten zwar diesem Einwand durch die Bemerkung ausweichen, daß die Hydrodynamik auf *gestreckte* Fadenmoleküle, deren Längsausdehnung zwar groß, deren Querausdehnungen jedoch von derselben Größenordnung sind wie die Moleküle des Lösungsmittels, eben nicht anwendbar sei. Diese Bemerkung ist jedoch — auch wenn die Voraussetzung völlig gestreckter Fadenmoleküle richtig sein sollte — nicht stichhaltig, da für die Frage der Anwendbarkeit der Hydrodynamik eine (Vergleichs-) Kugel gleichen Volumens mit dem Fadenmolekül zu verwenden ist.

Der korrekte Vorgang ist unseres Erachtens folgender: Die Hydrodynamik liefert eine Beziehung zwischen η_{sp} und dem Achsenverhältnis des als starres Rotationsellipsoid idealisierten Teilchens. Bei Kettenmolekülen mit freier Drehbarkeit ist aber das Achsenverhältnis nur statistisch definierbar und sind somit hiefür die eingangs gemachten Bemerkungen zuständig — zumindest in erster Näherung, indem man nämlich von der Beeinflussung der statistischen Teilchengröße und Teilchengestalt durch die Flüssigkeitsströmung absieht. Daß das auf diese Weise erhältliche Knäuelvolumen temperaturunabhängig wird, haben wir schon in der Einleitung betont. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit von η_{sp} ist auf die in Wirklichkeit vorhandene Temperaturabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsfunktionen zurückzuführen, bzw. auf die Temperaturabhängigkeit des Einflusses des Lösungsmittels.

³¹ Vgl. E. GUTH und H. MARK, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.*, Bd. 12, 1933.

³² Wie an anderer Stelle gezeigt wird, gilt dies für eine beliebige (Couettesche, Poiseuillesche usw.) Strömung.

Für eukolloidale Kettenmoleküle mit BROWNSCHER Bewegung der Teilchenachsen gibt die Hydrodynamik³²: $\eta_{sp} \sim (\text{Länge})^2$; da nun bei gestreckten Molekülen die Länge $\sim M$ sein sollte, müßte nach STAUDINGERS⁸ Annahme eigentlich $\eta_{sp} \sim M^2$ gelten. Die Beziehung $\eta_{sp} \sim M$ spricht also nicht für die STAUDINGERSCHE Annahme des völlig gestreckten Fadenmoleküls.

§ 6. Zustands- (Dehnungs-) Gleichung von Kautschuk.

Ein (längliches) Stück Kautschuk besteht aus Kettenmolekülen mit („als ob“) freier Drehbarkeit, die — wie etwa ein löcheriges Netz — mehr oder minder untereinander zusammenhängen. Im Sinne der in der Einleitung formulierten innermolekularen Statistik sehen wir von diesen Verbindungen zunächst ab und betrachten ein einzelnes herausgegriffenes Kettenmolekül. Das thermische Verhalten dieses Moleküls ist bekannt, sobald wir seine Entropie S kennen, und diese wird wiederum mittels des BOLTZMANNSCHEM Prinzip

$$S = k \log W \quad (1, 6)$$

auf die BOLTZMANNSCHE Wahrscheinlichkeit zurückgeführt. Nun hatten wir in den §§ 2—4 für die Kettenmoleküle mit freier Drehbarkeit an Hand einer Lagenstatistik — anstatt Energiestatistik — W -Funktionen in BOLTZMANNSCHER Weise ermittelt. Diese W -Funktionen sind nun zwar — eine Folge der Lagenstatistik — temperaturunabhängig und auch die (innere) Energie geht in sie explizite³³ nicht ein. Wir können also nicht erwarten, daß das gesamte thermische Verhalten einer Kautschukkette durch die genannten W -Funktionen schon gegeben ist, wohl aber möchten wir annehmen, daß dies der Fall ist für eine jener Eigenschaften der Kette, die wir als Folge der (angenommenen) freien Drehbarkeit interpretieren, nämlich ihre *Dehnbarkeit*.

Vergleicht man ein *langgestrecktes* System — in unserem Falle das Kettenmolekül — mit einem Gas, so tritt an die Stelle des beim Gas nach außen wirkenden Druckes p die in der Längsrichtung nach *innen* wirkende Spannung (Zug) ($-s$), und an die Stelle des Gasvolumens V die Länge des Systems L . Sämtliche thermodynamischen Relationen bleiben bestehen, wenn man nur an Stelle des Volumens V die Länge L , an Stelle des

³³ Implizite ist sie ja in W zum Teil insoferne enthalten, als ja die Kette zusammenhalten soll. [Strenge gilt ja nach (7, 2): $W(n, l; L) = 0$ für $L > nl$.]

Druckes p die Spannung ($-s$) setzt. Entsprechend: $dA = p dV$ ist somit die gegen die Spannung geleistete Arbeit:

$$dA = -s dL \quad (2, 6)$$

und entsprechend der die Zustandsgleichung des Gases bei bekannter Entropie liefernden Relation: $\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E$ [und $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V$; E : innere Energie] ist die Zustandsgleichung der Kette bei bekannter Entropie gegeben durch (das Analogon der VAN DER WAALS^{SCHEN} Volumkorrektur) wird hierbei zunächst vernachlässigt; vgl. Anm. 17 auf S. 102):

$$-\frac{s}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_E; \left[\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_L\right] \quad (3, 6)$$

oder, indem wir statt S mittels (1) W einführen³⁴:

$$-\frac{s}{T} = k \left(\frac{\partial \log W}{\partial L}\right)_E; \left[\frac{1}{T} = k \left(\frac{\partial \log W}{\partial E}\right)_L\right]. \quad (4, 6)$$

Analog kann man die Zustandsgleichung für ein Kautschukmembran bzw. für eine Kautschukkugel aufstellen. An die Stelle von s tritt eine Flächenspannung bzw. Druck, an die Stelle von L eine Fläche bzw. ein Volumen. Selbstverständlich sind dann entsprechende andere W -Funktionen aufzustellen³⁵.

Für W ist nun konsequenterweise W_h^* aus (14, 3), also die Wahrscheinlichkeit dafür einzusetzen, daß die Projektion der Gesamtlänge auf die vorgegebene Richtung h des makroskopischen Kautschukbandes, d. h. der Längs-(Zugs-)Richtung, einen vorgegebenen Wert hat. Wir erhalten:

$$s = kT \cdot \frac{3L}{nl^2} \frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha}, \quad (5, 6)$$

also eine Art temperaturabhängiges HOOKE^{SCHES} Gesetz.

Da (14, 3) nur für $L \ll n \sin \frac{\alpha}{2}$ (völlig gestreckte Kette) legitim ist, gilt dasselbe auch für (5, 6). Nun haben wir aber für den

³⁴ Aus der zweiten Relation in (2, 6) würde wegen der (expliziten) Unabhängigkeit von W von E , die bei uns explizite gar nicht auftritt, folgen: $1/T = 0$, also $T = \infty$. Nun bemerkten wir ja in § 1, daß eine gleichförmige freie Drehung erst im Limes $T = \infty$ auftritt. Nichtsdestoweniger müssen wir schließen, daß unser W , wie zu erwarten war, nicht von dem gesamten thermischen Verhalten eines Kettenmoleküls Rechenschaft gibt. Man sieht dies auch daraus, daß ja $\frac{\partial W}{\partial T} = 0$ ist, so daß auch dasselbe von $\frac{C_v}{T} = \frac{\partial S}{\partial T} = k \frac{\partial \log W}{\partial T}$ gilt.

³⁵ Herrn Dozenten Dr. PH. GROSS sind wir für häufige Diskussionen über den Gegenstand zu bestem Danke verpflichtet.

eindimensionalen Fall und nur für diesen in § 2 beide Grenzfälle ($L \ll nl$; und $L \sim nl$) erfassen können. Wenn wir zu einem Bild über den Verlauf der Dehnungskurve bis zur Sättigung gelangen wollen, müssen wir also auf diesen Fall zurückgreifen. Für $L \ll nl$ folgt aus (11, 2):

$$s = kT \frac{L}{nl^2}. \quad (6, 6)$$

Für größere L können wir die genauere Formel (20, 2) verwenden. Wir erhalten zunächst durch Logarithmieren:

$$\log W = \text{const} - \frac{x^2}{2n} \log \left[1 - \frac{1}{4n}(\dots) + \frac{1}{32n^2}(\dots) + O\left(\frac{1}{n^3}\right) \right].$$

Entwicklung des Logarithmus $\left[\log(1 + \varepsilon) = \varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} + \frac{\varepsilon^3}{3} - \dots \right]$ gibt bei Beschränkung auf Terme von der Größenordnung $1/n^2$:

$$\begin{aligned} \log W &= \text{const} - \frac{x^2}{2n} \left[-\frac{1}{4n}(\dots) + \frac{1}{32n^2}(\dots) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4n}(\dots) \right)^2 + O\left(\frac{1}{n^3}\right) \right] = \\ &= \text{const} - \frac{x^2}{2n} \left[-\frac{1}{4n} \left(1 - \frac{2x^2}{n} + \frac{x^4}{3n^2} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{32n^2} \left(-\frac{32x^2}{3n} + \frac{8x^4}{n^2} - \frac{16x^6}{15n^3} \right) + O\left(\frac{1}{n^3}\right) \right], \end{aligned}$$

und hieraus folgt mittels $\frac{\partial}{\partial L} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial L} = \frac{1}{l} \frac{\partial}{\partial x}$ und bei Ersetzung von x durch L/l :

$$\begin{aligned} s &= kT \cdot \frac{L}{nl^2} \left[-\frac{1}{4n} \left(1 - \frac{4L^2}{nl^2} + \frac{L^4}{(nl^2)^2} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{32n^2} \left(-\frac{64x^2}{3nl^2} + \frac{24x^4}{(nl^2)^2} - \frac{64x^6}{15(nl^2)^3} + O\left(\frac{1}{n^3}\right) \right) \right]. \quad (6a, 6) \end{aligned}$$

Für $L \cong nl$ schließlich können wir (18, 2) bzw. (18a, 2) benutzen. Die dort benutzte Reihe für $\log \Gamma \left[\frac{1}{2}(n-x) + 1 \right]$ gibt, abgeleitet, die Reihe:

$$\frac{d}{dz} \log \Gamma(z) = \Psi(z) = -C + \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{k+1} - \frac{1}{k+z} \right); \text{ speziell: } \Psi(1) = -C. \quad (7, 6)$$

Mit dieser Bezeichnung erhalten wir³⁶:

$$s = kT \cdot \frac{1}{2l} \left\{ \log \frac{1}{2} \left(n + \frac{L}{l} \right) - \frac{1}{n + L/l} - \Psi \left[\frac{1}{2} \left(n - \frac{L}{l} \right) + 1 \right] \right\}. \quad (6b, 6)$$

Speziell für die völlig gestreckte Kette liefert (6b, 6) mit (7, 6):

$$s = kT \frac{1}{2l} \left\{ \log n - \frac{1}{2n} - \Psi(1) \right\} = kT \frac{1}{2l} \left\{ \log n - \frac{1}{2n} + C \right\}. \quad (6b', 6)$$

³⁶ Zur Ableitung von (6b, 6) wurde für $\Gamma(n_1+1)$ die STIRLINGSCHE Formel in der Gestalt (10, 2) verwendet, während in (6a, 6) sowohl für $\Gamma(n_1+1)$ als auch für $\Gamma(n_2+1)$ Formel (19, 2) verwendet wurde.

Durch die Gleichungen (6, 6) bis (6b', 6) ist die Dehnungskurve in ihrem ganzen Verlauf (von 0 bis $n l$) festgelegt.

Die *direkte* Proportionalität der Spannung mit der Temperatur, die von K. H. MEYER experimentell nachgewiesen wurde, ist eine Folge der T -Unabhängigkeit von W bzw. der Entropie S und gibt qualitativen Einklang mit dem Experiment:

- a) Wird ein Kautschukband gedehnt, so erwärmt es sich.
- b) Je höher die Temperatur des Bandes ist, desto stärkeren Widerstand setzt es einer Dehnung entgegen.
- c) Ein gestrecktes Band beharrt bei genügender Abkühlung in diesem Zustand.

Bei diesem Vergleich mit der Erfahrung wird in Hinblick auf den Bau des Kautschuks — *starre*³⁶ Verbindung der Ketten untereinander — angenommen, daß die makroskopische Spannung σ mit der Spannung s der Einzelkette in der Beziehung steht:

$$\sigma = K \cdot N \cdot s, \quad (7, b)$$

wo N die Zahl der Ketten in dem betrachteten Kautschukstück und K einen Zahlenfaktor bedeutet, der quasi ein Maß der Starrheit der Bindung der Ketten untereinander darstellt.

Abweichungen von der durch die obigen Zustandsgleichungen geforderten Linearität in T können entweder durch Unstarrheit der Bindung der Ketten untereinander bzw. durch eine schon in der Einzelkette statthabende Behinderung der freien Drehbarkeit gedeutet werden.

Eine geeignete „halbstarre“ Bindung der Ketten untereinander dürfte jedenfalls erst die spezifischen Verhältnisse beim Kautschuk (Polyvinylalkohol, Dupren usw.) ermöglichen. Die Tatsache, daß andere, gleichfalls aus Ketten aufgebaute Substanzen, wie Zellulose usw., keine „Kautschukeffekte“ zeigen, dürfte dahin zurückzuführen sein, daß entweder schon bei den einzelnen Kettenmolekülen (der Zellulose z. B.) keine freie Drehbarkeit vorhanden ist oder daß die geeignete „halbstarre“ Bindung der Ketten untereinander bei diesen Substanzen fehlt. Natürlich werden diese beiden Vernichter des „Kautschukeffekts“ beide zugleich vorhanden sein.

³⁷ Nicht so starr, daß die freie Drehbarkeit behindert würde, aber auch nicht so unstarr, daß K in (7, b) T - und L -abhängig wird.

§ 7. Elektrisches Moment von Zwitterionen.

Wir betrachten ein längeres Molekül, das an den Enden je eine Ladung (verschiedenen Vorzeichens) trägt und dessen einzelne Glieder gegen ihre Nachbarglieder um die Valenzrichtung frei drehbar sind. Vernachlässigen wir die in Wirklichkeit vermutlich nie zu vernachlässigende COULOMBSCHER Anziehung der endständigen Ladungen, so würden diese sich so verhalten, als ob sie bindfadeweich miteinander verbunden wären. Der Abstand der Ladungen voneinander wäre dann gemäß unseren Erörterungen in § 2 statistisch definiert und damit auch das permanente, aber eben unstarre Dipolmoment des Zwitterions.

Bringt man nun ein Zwitterion in ein elektrisches Feld, so tritt zu dem permanenten Moment, weil es unstarr ist, noch ein induziertes Zusatzmoment hinzu und überdies wird das Ion gerichtet. Betrachten wir nun einfachheitshalber ein Gas von derartigen Zwitterionen in einem elektrischen Feld. Es tritt dann auch noch eine Orientierungspolarisation auf und, um diese zu erfassen, muß über die Statistik eines einzelnen Zwitterions noch eine Statistik der Gesamtheit der Zwitterionen gelagert werden.

Leider wurden Zwitterionen bisher bloß in polaren Lösungsmitteln (Wasser) untersucht³⁸, wo sehr komplizierte Verhältnisse statthaben. Wir kommen hierauf in der nächsten Mitteilung noch zurück.

³⁸ G. DEVOTO, Gazz. chim. Ital. 60, 1930, 530; 61, 1931, 897; 63, 1933, 247; Z. physiol. Chem. 222, 1933, 227; Z. Elektrochem. 40, 1934, 490; J. WYMAN und T. L. Mc MEEKIN, Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 1933, 908; R. KUHN und F. GIRAL, B. 67, 1934, 1130.