

experimentell zu ändern; die Untersuchung dieser interessanten und bedeutungsvollen Erscheinung ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

MAX GEIGER-HUBER und HANS HUBER

Botanisches Institut der Universität, Basel, den 17. März 1945.

stücke wünschbar ist. Von besonderem Interesse ist die Kenntnis der *äußeren Abmessungen* des herausgegriffenen Knäuels, vor allem seiner *Längsabmessung* H (Fig. 1). Man wird daher nach der Häufigkeit fragen, mit der bestimmte Werte der Größe H auftreten. Wir messen sie durch die Wahrscheinlichkeit $W(H)dH$ dafür, daß die Längsabmessung eines hervorgehobenen Moleküls einen zwischen H und $H+dH$ liegenden Wert annimmt.

Äußere Abmessungen von Fadenmolekülen in Lösung

Im gelösten Zustande können Fadenmoleküle zufolge der Valenzwinkelung und der teilweisen freien Drehbarkeit der die Kettenglieder verknüpfenden Bindungen sehr verschiedene Gestalten annehmen. Einige der sich bildenden Knäuelformen kommen aus statistischen Gründen besonders häufig, andere seltener vor. Auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen läßt sich die Häufigkeit angeben, mit der bestimmte, die zufällige Gestalt charakterisierende Parameter, wie etwa Längs- und Querabmessung der Knäuel, auftreten.

Eine für die zufällige Gestalt eines hervorgehobenen Moleküls besonders charakteristische Größe ist der Abstand h zwischen Anfangspunkt und Endpunkt des Molekülfadens (Fig. 1). Wie insbesondere von W. KUHN gezeigt worden ist, lassen sich nämlich bei alleiniger Kennzeichnung eines Moleküls durch den Vektor h dessen

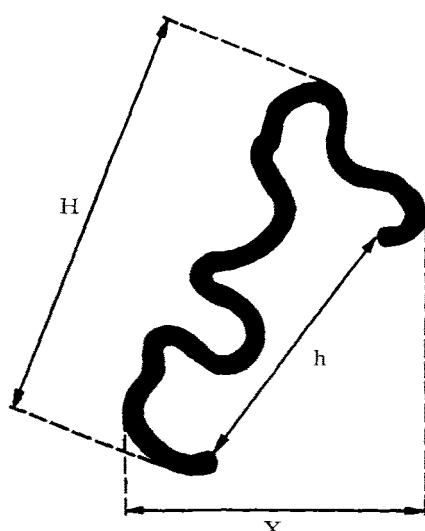


Fig. 1

mechanisches¹, optisches² und hydrodynamisches³ Verhalten mit sehr guter Näherung beschreiben.

Man erkennt nun aber leicht, daß für die vollständige Beschreibung der Gestalt und der von der Gestalt abhängigen Eigenschaften eines gegebenen Moleküls, wie etwa sein Verhalten im Strömungsgefälle, außer der Angabe der Größe h (Abstand von Anfangspunkt und Endpunkt des Fadens) die Angabe weiterer Bestimmungs-

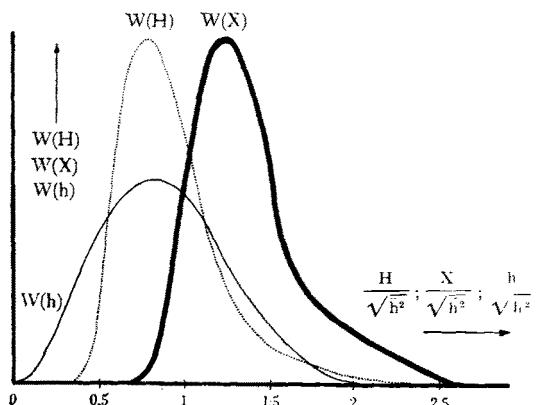


Fig. 2

Die Berechnung zeigt nun, daß die Verteilungsfunktion $W(H)$ von einer einzigen für die betreffende Molekülart charakteristischen Größe abhängt, nämlich vom mittleren Abstandsquadrat \bar{h}^2 ¹ zwischen Anfangspunkt und Endpunkt des Fadens, von derselben Größe, welche die von W. KUHN² berechnete Verteilungsfunktion $W(h)$ der Endpunktsabstände h festlegt.

Die Abhängigkeit der Verteilungsfunktion $W(H)$ von der Längsabmessung H wird durch Fig. 2 veranschaulicht. Der darin ersichtliche, stark ausgezogene Linienzug stellt den Ausdruck $W(H)$ als Funktion der Größe $H/\sqrt{h^2}$ dar. Fig. 2 gibt gleichzeitig die von W. KUHN erhaltene Verteilungsfunktion $W(h)$ der Endpunktsabstände h in Abhängigkeit von $h/\sqrt{h^2}$ als schwach ausgezogene Linie wieder. Die im Mittel anzutreffende Längsabmessung des Knäuels, für die wir uns ganz besonders interessieren, ist gleich $\bar{H} = 1,5$ $\bar{h} = 1,4 \sqrt{h^2}$, wenn wir mit \bar{h} den Mittelwert des Abstandes zwischen Anfangspunkt und Endpunkt des Fadens bezeichnen. Die mittlere Querabmessung \bar{Q} gelöster Fadenmoleküle wird dagegen gleich: $\bar{Q} = 0,5 \bar{H} = 0,8 \bar{h} = 0,7 \sqrt{h^2}$.

Die enge Verknüpfung der für das hydrodynamische Verhalten maßgebenden Größen H und Q mit dem Abstand h der Fadenenden läßt erkennen, daß das Verhalten eines Fadenmoleküls in der strömenden Lösung durch alleinige Angabe seines Vektors h schon mit recht guter Näherung beschrieben werden kann, eine Tatsache, die den erwähnten, vor einiger Zeit durchgeführten Beitrachten über Viskosität und Strömungsdoppelbrechung einer Lösung von Fadenmolekülen³ als Voraussetzung zugrunde liegt.

In ganz ähnlicher Weise wie die Verteilungsfunktion $W(H) dH$ der Längsabmessungen gelöster Fadenmoleküle angegeben werden kann, läßt sich auch die Wahr-

¹ Denken wir uns den Faden in N statistische Fadenelemente der Länge A eingeteilt, so ist $\bar{h}^2 = NA^2$. Näheres hierüber siehe W. KUHN, Experientia 1, 6 (1945).

² W. KUHN, Kolloid-Z. 68, 2 (1934).

³ W. KUHN und H. KUHN, Helv. 26, 1394 (1943).

¹ W. KUHN, Kolloid-Z. 76, 258 (1936), Angew. Chem. 51, 640 (1938).

² W. KUHN und F. GRÜN, Kolloid-Z. 101, 248 (1942).

³ W. KUHN und H. KUHN, Helv. 26, 1394 (1943).

scheinlichkeit $W(X)dX$ ermitteln, mit welcher die Abmessung eines herausgegriffenen Knäuels in einer beliebig gewählten Richtung, etwa der x -Richtung, einen Wert annimmt, der zwischen X und $X+dX$ liegt (Fig. 1). Es ergibt sich:

$$W(X) dX = \frac{16}{\pi^2} \frac{B}{X^3} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{B}{X^2} (2n+1)^2} \left(\frac{2B}{X^2} (2n+1)^2 - 1 \right) dX$$

wobei für $B = \frac{\pi^2}{6} \bar{h}^2 = \frac{\pi^2}{6} NA^2$ zu setzen ist.

Die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit ist in Fig. 2 als punktierter Linienzug angegeben. Für den Mittelwert \bar{X} folgt: $\bar{X} = \bar{h} = 0,92 \sqrt{\bar{h}^2} = 0,92 \sqrt{NA^2}$. Die mittlere Dicke \bar{X} gelöster Fadenknäuel ist also gerade so groß wie der mittlere Betrag \bar{h} des Abstandes zwischen Anfangspunkt und Endpunkt des Fadens (Fig. 1).

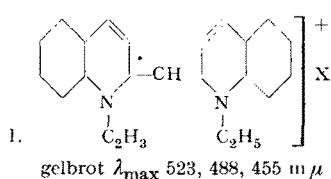
HANS KUHN.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Basel, den 17. März 1945.

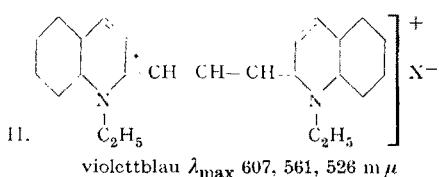
Über Pyrylocyanine und Thiopyrylocyanine

Obwohl schon länger bekannt ist, daß α - und γ -ständige Methylgruppen in Pyridiniumsalzen ähnlich wie in Pyridiniumsalzen reaktionsfähig sind, ist das Gebiet der Pyrylocyanine erst verhältnismäßig spät erschlossen worden (seit 1930 von R. WIZINGER mit einer größeren Zahl von Mitarbeitern). Da das Material hauptsächlich in Dissertationen niedergelegt, aber noch nicht in extenso veröffentlicht ist, sei hier ein kurzer Überblick gegeben.

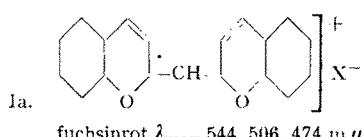
Die Pyrylocyanine werden im wesentlichen nach den gleichen Methoden dargestellt wie die Pyridinocyanine. Sie absorbieren aber bei wesentlich längeren Wellen als diese z. B.:



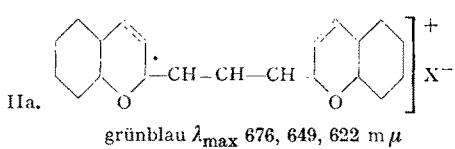
gelbrot $\lambda_{\max} 523, 488, 455 \text{ m}\mu$



violettblau $\lambda_{\max} 607, 561, 526 \text{ m}\mu$

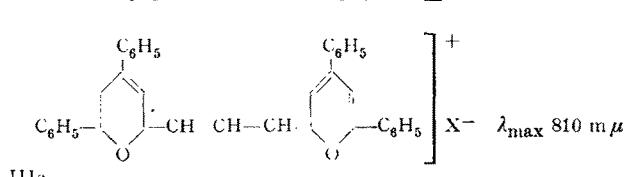
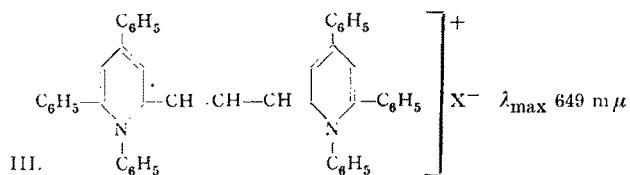


fuchsinrot $\lambda_{\max} 544, 506, 474 \text{ m}\mu$

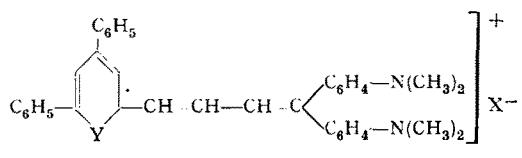


grünblau $\lambda_{\max} 676, 649, 622 \text{ m}\mu$

Bei den Monomethinen I und Ia beträgt die bathochromie Wirkung des $-\text{O}$ -Ringschlusses rund $20 \text{ m}\mu$, bei den Trimethinen II und IIa bereits rund $70-80 \text{ m}\mu$. Noch wesentlich größer ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen beim Trimethin IIIa gegenüber III, nämlich rund $160 \text{ m}\mu$:



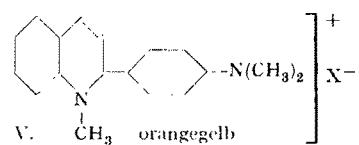
Noch erheblich stärkere Effekte — rund $260 \text{ m}\mu$ — sind in der Reihe der unsymmetrischen Methin-Farbstoffe zu beobachten, z. B. bei IV und IVa.



IVa.

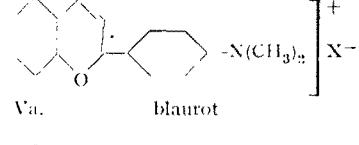
Absorptionen im langwelligen Ultrarot sind im Gebiet der Pyrylocyanine sehr häufig.

Einen noch stärkeren bathochromen Effekt als der $-\text{O}$ -Ringschluß bewirkt der $-\text{S}$ -Ringschluß in den Thiopyryliumsalzen bzw. Thiopyrylocyaninen. Dies zeigt sich schon in der Gegenüberstellung der einfach gebauten Farbsalze:

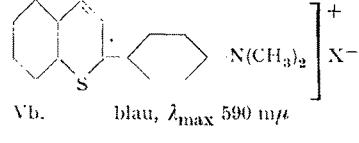


Va.

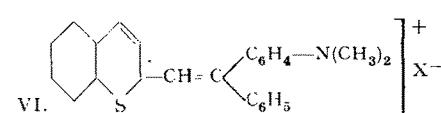
orangegegelb



blaurot



blau, $\lambda_{\max} 590 \text{ m}\mu$



Noch auffallender ist die farbvertiefende Wirkung des $-\text{S}$ -Ringschlusses bei den Thiopyryliumsalzen mit ungesättigter Seitenkette, z. B. bei