

Substanz in H ₂ O	nach 6 Tagen keimten von 100 Samen	Wurzellänge in mm
Sulforaphen 1:5000	34	2,5
Allylsenfö 1:5000	86	14,6
Sulforaphen 1:10000	78	5,3
Wasser	93	16,4
Allylsenfö 1:10000	92	13,7

Zusammenfassung.

Aus den Samen von *Raphanus sativus* var. *alba* wurde als Spaltstück des darin vorkommenden Senfölglycosids das 4-Methylsulfoxyd-buten-(3)-yl-cyanid gewonnen und dessen Formel aufgeklärt. Seine optische Aktivität verdankt es der asymmetrischen Sulfoxyd-Gruppierung.

Das in der letzten Mitteilung beschriebene Sulforaphen aus Rettichsamen hemmt die Keimung von Kressesamen in einer Verdünnung von ca. 1:5000. Gegenüber verschiedenen Mikroorganismen besitzt es schwache antibiotische Wirkung.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

149. Beziehungen zwischen Gestalt und Dipolmoment bei Fadenmolekeln

von Werner Kuhn.

(30. IV. 48.)

1. Problemstellung.

In einer demnächst erscheinenden Arbeit von *W. Kuhn* und *H. Kuhn* soll das Problem des dielektrischen Relaxationszeit-Spektrums von Hochpolymeren in Lösung behandelt werden. Es stellte sich im Rahmen dieser Betrachtungen das allgemeine Problem der Beziehungen zwischen Gestalt und Dipolmoment von statistisch geformten Fadenmolekeln. Die Frage besitzt für sich genommen, als statistisches Problem, ein Interesse und soll im nachfolgenden besprochen werden.

Wir betrachten somit einen aus N_m statistischen Fadenelementen der Länge A_m bestehenden Molekelfaden. Nach Festlegung von N_m und A_m können alle wünschbaren Aussagen über die geometrische Form der Molekelfäden bzw. über deren Häufigkeit gemacht werden. So ist die Wahrscheinlichkeit $W(h)dh$ dafür, dass der Abstand der

Fadenenden einen zwischen h und $h + dh$ liegenden Betrag besitzt, in erster Näherung gleich:

$$W(h)dh = \left(\frac{3}{2N_m A_m^2} \right)^{3/2} \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{3h^2}{2N_m A_m^2}} h^2 dh \quad (1)$$

Zur Beschreibung des dielektrischen Verhaltens muss neben dem geometrischen, aus s_m monomeren Resten bestehenden statistischen Fadenelement der Länge A_m ein dielektrisches, aus s_e monomeren Resten bestehendes statistisches Fadenelement eingeführt werden. In der oben erwähnten, demnächst erscheinenden Arbeit wird gezeigt, dass s_e kleiner oder gleich s_m ist, und dass es für Fäden, bei welchen N_m gross ist, stets zulässig ist, $s_m = s_e$ zu setzen; d. h.: geometrisches und dielektrisches statistisches Fadenelement dürfen einander in diesem Falle gleichgesetzt werden. Diesen Fall, in welchem es nur einerlei statistische Fadenelemente gibt, setzen wir im folgenden voraus.

Es sei μ_m das dem statistischen Fadenelement zuzuordnende Dipolmoment, μ_{ges} das resultierende Dipolmoment des Gesamtfadens. Analog zu (1) gilt dann für die Wahrscheinlichkeit $W(\mu_{ges})d\mu_{ges}$ dafür, dass der Gesamtfaden ein Dipolmoment besitzt, dessen Betrag zwischen μ_{ges} und $\mu_{ges} + d\mu_{ges}$ liegt:

$$W(\mu_{ges})d\mu_{ges} = \left(\frac{3}{2N_m \mu_m^2} \right)^{3/2} \frac{4}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{3\mu_{ges}^2}{2N_m \mu_m^2}} \mu_{ges}^2 d\mu_{ges} \quad (2)$$

Wenn μ_m parallel zu A_m gerichtet ist, ist auch das resultierende μ_{ges} parallel zu h gerichtet; dieser Fall, der für Betrachtungen zur Bestimmung des Relaxationszeit-Spektrums wichtig ist, wird in der erwähnten Arbeit genauer besprochen werden; in den praktisch vorkommenden Fällen wird μ_m nicht parallel zu A_m , sondern eher senkrecht zu A_m gerichtet sein. Es ist dann auch μ_{ges} im allgemeinen nicht parallel zu h orientiert.

Unter den Beziehungen zwischen Gestalt und Dipolmoment der Fadenmolekel wollen wir die Frage verstehen, wie das resultierende Dipolmoment μ_{ges} mit Grösse und Orientierung des Vektors h zusammenhängt und zwar in dem praktisch häufigen Falle, dass das Dipolmoment μ_m des statistischen Fadenelementes senkrecht zur Achse A_m orientiert ist. Für den Fall, dass μ_m parallel zu A_m gerichtet ist, sei auf die mehrmals erwähnte Arbeit verwiesen.

2. Komponenten von μ_m bei einer Molekel, deren Vektor h in die z -Richtung gelegt und dem Betrage nach festgehalten wird.

Um eine quantitative Formulierung der Beziehungen zwischen h und μ_{ges} zu erreichen, legen wir den Anfangspunkt des aus N_m statistischen Fadenelementen bestehenden Fadens in den Nullpunkt eines x -, y -, z -Koordinatensystems; der Abstand des Molekelendpunk-

tes vom Anfangspunkt soll einen fest vorgegebenen Wert h besitzen. Die Richtung dieses Vektors lassen wir mit der z -Richtung zusammenfallen; es liegt dann der Fadenendpunkt bei $z = h$. Wir fragen nach Grösse und Orientierung des dem Gesamtfaden zukommenden Dipolmomentes μ_{ges} in Abhängigkeit vom Betrage von h , wenn das Dipolmoment des einzelnen statistischen Fadenelementes μ_m senkrecht zum Vektor A_m gerichtet ist (Fig. 1).

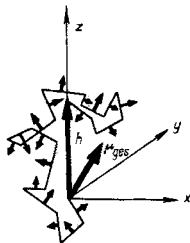


Fig. 1.

Resultierendes Dipolmoment (μ_{ges}) einer Fadenmolekel, deren Vektor h in die z -Richtung gelegt ist. Die an den einzelnen statistischen Fadenelementen angebrachten kurzen Pfeile deuten die beispielsweise Richtung der von den Fadenelementen herrührenden Teilmomente μ_m an. Das durch geometrische Addition der Teilmomente zu erhaltende resultierende Dipolmoment μ_{ges} des Gesamtfadens ist im allgemeinen schief zum Vektor h gerichtet und hinsichtlich des Absolutwertes vom Betrage und von der Orientierung relativ zu h abhängig. Die Abhängigkeit ist umso deutlicher ausgeprägt, je stärker der Faden entknäult ist.

Um die Lösung zu finden, fragen wir zuerst nach den Werten μ_{mx} , μ_{my} , μ_{mz} , d. h. nach den Komponenten, welche das Dipolmoment μ_m eines herausgegriffenen statistischen Fadenelementes in der x -, y -, bzw. z -Richtung besitzen wird. Da die Mittelwerte selber verschwinden, ist es günstig, anschliessend auch nach deren Quadraten, also nach $\bar{\mu}_{mx}^2$, $\bar{\mu}_{my}^2$, $\bar{\mu}_{mz}^2$ zu fragen.

Nach *W. Kuhn* und *F. Grün* ist nun für die betrachtete Molekel die Anzahl $dN_{\vartheta, \vartheta+d\vartheta \atop \varphi, \varphi+d\varphi}$ von statistischen Fadenelementen, deren Vektor A_m mit der z -Achse einen zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegenden Winkel bildet, während die Projektion dieses Vektors auf die x - y -Ebene mit der x -Achse einen zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegenden Winkel bildet, gleich¹⁾:

$$dN_{\vartheta, \vartheta+d\vartheta \atop \varphi, \varphi+d\varphi} = \frac{1}{4\pi} \frac{N_m \beta}{\sin \beta} e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta d\varphi d\vartheta, \quad (3)$$

wobei

$$\beta = \Omega^* \left(\frac{h}{N_m A_m} \right) = 3 \frac{h}{N_m A_m} + \frac{9}{5} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^5 + \dots \quad (4)$$

die inverse *Langevin*'sche Funktion des Argumentes $h/N_m A_m$ bedeutet. β wird unendlich für $h = N_m A_m$.

¹⁾ *W. Kuhn* und *F. Grün*, *Kolloid Z.* **101**, 248 (1942); siehe auch *W. Kuhn*, *J. Polymer Sci.* **1**, 380 (1946).

Um die Komponenten μ_{mx} , μ_{my} und μ_{mz} des Dipolmomentes eines hervorgehobenen statistischen Fadenelementes angeben zu können, muss ausser ϑ und φ noch eine weitere Bestimmungsgrösse hinzugefügt werden. Da μ_m senkrecht zu A_m steht, wählen wir hierfür den Winkel ψ , den das Dipolmoment μ_m mit dem aufsteigenden Knoten einschliesst (mit der Schnittlinie der x-y-Ebene mit der bei Rotation von μ_m um die Achse A_m gebildeten Ebene) (Fig. 2). Da die Orientierung des statistischen Fadenelementes und damit auch die Orientierung des Vektors μ_m von der Orientierung des vorangehenden und des nachfolgenden statistischen Fadenelementes unabhängig ist, sind alle Orientierungswinkel ψ als gleich wahrscheinlich anzusehen. Daraus und aus (3) ergibt sich, dass die Anzahl von statistischen Fadenelementen, bei welchen die Orientierungswinkel in den Grenzen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$, φ und $\varphi + d\varphi$, ψ und $\psi + d\psi$ liegen, gleich ist:

$$dN_{\vartheta, \vartheta+d\vartheta}^{\varphi, \varphi+d\varphi} = \frac{1}{8\pi^2} \frac{N_m \beta}{\sin \beta} e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta d\varphi d\psi d\vartheta \quad (5)$$

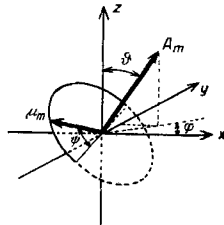


Fig. 2.

Orientierung des einem statistischen Fadenelement zukommenden Dipolmomentes μ_m .

Die Richtung der Achse A_m des statistischen Fadenelementes wird durch die Winkel ϑ und φ festgelegt. Steht μ_m senkrecht auf A_m , so ist zur Kennzeichnung der Orientierung von μ_m ausser der Angabe der Winkel ϑ und φ noch die Angabe des Winkels ψ notwendig.

Nach dem, was über die Gleichhäufigkeit der Winkelstellungen ψ gesagt wurde, folgt sofort, dass positive und negative Werte von μ_{mz} durchschnittlich gleich häufig vorkommen, dass also $\bar{\mu}_{mz}$ verschwinden wird; ebenso folgt aus der Gleichwahrscheinlichkeit aller Werte von φ , dass positive Werte von μ_{mx} bzw. μ_{my} gleich wahrscheinlich sind, und damit das Verschwinden von $\bar{\mu}_{mx}$ und $\bar{\mu}_{my}$.

Im einzelnen ergibt sich für die Komponenten μ_{mx} , μ_{my} und μ_{mz} des Dipolmomentes eines statistischen Fadenelementes, dessen Orientierungswinkel durch ϑ , φ und ψ gegeben sind:

$$\left. \begin{aligned} \mu_{mx} &= -\mu_m \cos \psi \sin \varphi - \mu_m \sin \psi \cos \vartheta \cos \varphi \\ \mu_{my} &= -\mu_m \cos \psi \cos \varphi + \mu_m \sin \psi \cos \vartheta \sin \varphi \\ \mu_{mz} &= \mu_m \sin \psi \sin \vartheta \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Auf Grund von (5) und (6) erhalten wir für das Mittelwertquadrat μ_{mx}^2 sofort:

$$\mu_{mx}^2 = \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\psi=0}^{\pi} \frac{\beta \mu_m^2}{8\pi^2 \sin \beta} e^{\beta \cos \vartheta} \sin \vartheta [\cos^2 \psi \sin^2 \varphi + \sin^2 \psi \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi - 2 \cos \psi \sin \psi \cos \varphi \sin \varphi \cos \vartheta] d\vartheta d\varphi d\psi = \frac{\mu_m^2}{2} \left[1 - \frac{1}{\beta} \left(\text{Cotg } \beta - \frac{1}{\beta} \right) \right] \quad (7)$$

Dabei ist

$$\text{Cotg } \beta - \frac{1}{\beta} = \mathfrak{L}(\beta)$$

die *Langevin'sche* Funktion des Argumentes β , also nach (4):

$$\text{Cotg } \beta - \frac{1}{\beta} = \frac{h}{N_m A_m}, \quad (8)$$

so dass wir schliesslich haben

$$\bar{\mu}_{mx}^2 = \frac{\mu_m^2}{2} \left[1 - \frac{h}{N_m A_m} \frac{1}{\beta \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)} \right] \quad (9)$$

oder auch, der Reihe nach wegen (4):

$$\bar{\mu}_{mx}^2 = \frac{\mu_m^2}{2} \left[1 - \frac{1}{3 + \frac{9}{5} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^2 + \dots} \right] \simeq \frac{\mu_m^2}{3} \left[1 + \frac{3}{10} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^2 + \dots \right] \quad (10)$$

Für $\bar{\mu}_{my}^2$ ergibt die analoge Rechnung dasselbe, also

$$\bar{\mu}_{my}^2 = \frac{\mu_m^2}{2} \left[1 - \frac{h}{N_m A_m} \frac{1}{\beta \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)} \right] \simeq \frac{\mu_m^2}{3} \left[1 + \frac{3}{10} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^2 + \dots \right] \quad (11)$$

und für $\bar{\mu}_{mz}^2$

$$\bar{\mu}_{mz}^2 = \mu_m^2 \frac{h}{N_m A_m \beta \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)} \quad (12)$$

oder, wiederum unter Berücksichtigung der Reihenentwicklung (4):

$$\bar{\mu}_{mz}^2 \simeq \frac{\mu_m^2}{3} \left[1 - \frac{3}{5} \left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^2 + \dots \right] \quad (13)$$

Für grosse Werte von N_m , also für Fadenmolekel mit einer grossen Anzahl von statistischen Fadenelementen ist bekanntlich

$$\bar{h}^2 = N_m A_m^2,$$

also

$$\left(\frac{h}{N_m A_m} \right)^2 \simeq \frac{1}{N_m} \ll 1 \quad (14)$$

Nach (10, 11) und (12) ist in diesem Falle für alle häufig vorkommenden Molekelkonstellationen, d. h. für $h \simeq \sqrt{N_m} \cdot A_m$:

$$\bar{\mu}_{mx}^2 = \bar{\mu}_{my}^2 = \bar{\mu}_{mz}^2 = \frac{\mu_m^2}{3} \quad \left[\text{für } N_m \gg 1 \text{ und } h^2 \simeq N_m A_m^2 \right] \quad (15)$$

unabhängig vom genauen Werte des Quadrates von h .

3. Übergang zu $W(\mu_{\text{ges}})$.

Gemäss (9), (11) und (13) sind die Mittelwertsquadrate $\bar{\mu}_{mx}$, $\bar{\mu}_{my}$ und $\bar{\mu}_{mz}$ der Komponenten des Dipolmomentes der statistischen Fadenelemente in Abhängigkeit von h , N_m und A_m festgelegt; ausserdem haben wir gesehen, dass die Mittelwerte $\bar{\mu}_{mx}$, $\bar{\mu}_{my}$ und $\bar{\mu}_{mz}$ selber verschwinden, dass also der Betrag eines herausgegriffenen statistischen Fadenelementes zur x -, bzw. y - bzw. z -Komponenten des Gesamtmomentes μ_{ges} mit gleicher Wahrscheinlichkeit positiv oder negativ wird. Auf Grund dieser Ergebnisse ist es möglich, im allgemeinen Falle eines aus N_m statistischen Fadenelementen bestehenden Fadens, bei welchem der Betrag des Vektors h festgehalten und die Richtung desselben in die z -Achse gelegt ist, beispielsweise die Wahrscheinlichkeit $W(\mu_{\text{ges}, z})$ d $\mu_{\text{ges}, z}$ dafür anzugeben, dass das Dipolmoment μ_{ges} des Gesamtfadens eine z -Komponente besitzt, deren Betrag zwischen $\mu_{\text{ges}, z}$ und $\mu_{\text{ges}, z} + d\mu_{\text{ges}, z}$ gelegen ist. Die Betrachtung deckt sich bis auf die Bezeichnung mit der Berechnung, durch welche vor einigen Jahren die Verteilungsfunktion (1) begründet worden ist¹⁾:

Gehen wir dem Molekelfaden entlang vom Anfangspunkte nach dem Endpunkte des Fadens und stellen wir bei jedem der durchlaufenen statistischen Fadenelemente die z -Komponente des dem Elemente entsprechenden Dipolmomentes fest, so finden wir, dass der Betrag $|\mu_{mz}|$ im Mittel aus (12) zu entnehmen ist, wobei das Vorzeichen nahezu ebensooft positiv wie negativ ist. Es ist beim Durchlaufen jedes statistischen Fadenelementes etwa durch Würfeln festzustellen, ob der Betrag μ_{mz} mit positivem oder mit negativem Vorzeichen einzusetzen ist. Da im ganzen N_m statistische Fadenelemente zu durchlaufen sind, ist das Würfeln N_m mal zu wiederholen. Ist α eine Zahl, welche kleiner als N_m ist, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich beim N_m maligen Würfeln $N_m/2 + \alpha/2$ mal ein positives und $N_m/2 - \alpha/2$ mal ein negatives Vorzeichen ergibt, gleich der Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Zahl der positiven Vorzeichen sich von der der negativen Vorzeichen um

$$\alpha = \frac{N_m}{2} + \frac{\alpha}{2} - \left(\frac{N_m}{2} - \frac{\alpha}{2} \right) \quad (16)$$

unterscheidet und dies ist gleich der Wahrscheinlichkeit dafür, dass die z -Komponente $\mu_{\text{ges}, z}$ des Dipolmomentes des Fadens gleich wird

$$\mu_{\text{ges}, z} = \alpha \mu_{mz} \quad (17)$$

Die Überlegung deckt sich wie erwähnt weitgehend mit der von *W. Kuhn* für die Verteilungsfunktion (1) angegebenen Betrachtung. Das Ergebnis ist dementsprechend ganz analog dem dort gefundenen und kann daher, unter entsprechender Abänderung der Bezeichnung von dort übernommen werden.

¹⁾ *W. Kuhn*, Kolloid Z. **63**, 2 (1934).

Demgemäss wird die Wahrscheinlichkeit $W(\mu_{\text{ges}, z}) d\mu_{\text{ges}, z}$ dafür, dass das Dipolmoment des Gesamtfadens eine z-Komponente besitzt, deren Betrag zwischen $\mu_{\text{ges}, z}$ und $\mu_{\text{ges}, z} + d\mu_{\text{ges}, z}$ liegt, gleich:

$$W(\mu_{\text{ges}, z}) d\mu_{\text{ges}, z} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N_m \bar{\mu}_{mz}^2}} e^{-\frac{\mu_{\text{ges}, z}^2}{2 N_m \bar{\mu}_{mz}^2}} d\mu_{\text{ges}, z}, \quad (18)$$

wobei $\bar{\mu}_{mz}^2$ aus (12) zu entnehmen ist.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Gesamtfaden eine Komponente des elektrischen Momentes in der y-Richtung aufweist, dessen Betrag zwischen $\mu_{\text{ges}, y}$ und $\mu_{\text{ges}, y} + d\mu_{\text{ges}, y}$ liegt, wird analog dazu:

$$W(\mu_{\text{ges}, y}) d\mu_{\text{ges}, y} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N_m \bar{\mu}_{my}^2}} e^{-\frac{\mu_{\text{ges}, y}^2}{2 N_m \bar{\mu}_{my}^2}} d\mu_{\text{ges}, y}, \quad (19)$$

wobei $\bar{\mu}_{my}^2$ durch (11) gegeben ist. Ein entsprechender Ausdruck gilt für die Komponenten des Gesamtmomentes nach der x-Richtung. Bei einer Molekel, bei welcher die Enden in einem Abstand h voneinander festgehalten werden und bei welcher der Vektor h in die z-Richtung gelegt ist, wird zusammengenommen die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Komponenten des Gesamtmomentes zwischen $\mu_{\text{ges}, x}$ und $\mu_{\text{ges}, x} + d\mu_{\text{ges}, x}$, $\mu_{\text{ges}, y}$ und $\mu_{\text{ges}, y} + d\mu_{\text{ges}, y}$, $\mu_{\text{ges}, z}$ und $\mu_{\text{ges}, z} + d\mu_{\text{ges}, z}$ liegen, gleich:

$$W(\mu_{\text{ges}, x}, \mu_{\text{ges}, y}, \mu_{\text{ges}, z}) d\mu_{\text{ges}, x} d\mu_{\text{ges}, y} d\mu_{\text{ges}, z} = \left(\frac{1}{2\pi N_m}\right)^{3/2} \frac{1}{\bar{\mu}_{mx}^2} \left(\frac{1}{\bar{\mu}_{mz}^2}\right)^{1/2} e^{-\frac{\mu_{\text{ges}, x}^2 + \mu_{\text{ges}, y}^2}{2 N_m \bar{\mu}_{mx}^2}} e^{-\frac{\mu_{\text{ges}, z}^2}{2 N_m \bar{\mu}_{mz}^2}} d\mu_{\text{ges}, x} d\mu_{\text{ges}, y} d\mu_{\text{ges}, z}, \quad (20)$$

wobei $\bar{\mu}_{mx}^2$ und $\bar{\mu}_{mz}^2$ aus (9) und (12) bzw. aus den Näherungen (10) und (13) zu entnehmen sind.

4. Diskussion der Extremfälle starker und schwacher Knäuelung.

a) Starke Knäuelung. Im Extremfalle, dass N_m sehr gross und gleichzeitig $h \ll N_m A_m$ ist, gilt für $\bar{\mu}_{mx}^2$ und $\bar{\mu}_{mz}^2$ die Näherung (15) und man erkennt, dass in diesem Falle (starke Knäuelung) die Beziehung (20) übergeht in

$$W(\mu_{\text{ges}, x}, \mu_{\text{ges}, y}, \mu_{\text{ges}, z}) d\mu_{\text{ges}, x} d\mu_{\text{ges}, y} d\mu_{\text{ges}, z} = \left(\frac{3}{2\pi N_m \mu_m^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu_{\text{ges}, x}^2 + \mu_{\text{ges}, y}^2 + \mu_{\text{ges}, z}^2}{2 N_m \mu_m^2}} d\mu_{\text{ges}, x} d\mu_{\text{ges}, y} d\mu_{\text{ges}, z} \quad (21)$$

(für $N_m \gg 1$, $h \ll N_m A_m$)

In diesem Falle (kleines h und grosses N_m) wird also die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das resultierende Dipolmoment des Gesamtfadens eine vorgegebene Richtung und Grösse besitzt, von h unabhängig, wobei wir

feststellen, dass der mittlere Beitrag des einzelnen statistischen Fadenelementes in diesem Grenzfall nach (15) ebenfalls von h unabhängig ist. Es sind also bei der stark geknäuelten Fadenmolekel μ_{ges} und h nach Grösse und Richtung für die meisten der vorkommenden Molekelkonstellationen voneinander statistisch unabhängig.

Durch Summierung über diejenigen Konstellationen, für welche

$$\mu_{\text{ges},x}^2 + \mu_{\text{ges},y}^2 + \mu_{\text{ges},z}^2 = \mu_{\text{ges}}^2$$

wird, geht (21) in (2) über.

b) Teilweise entknäuelter Faden. Für kleinere Werte von N_m , oder falls unter dem Einfluss äusserer Einwirkungen der Betrag des Abstandes h zwischen Molekel-Anfangs- und -Endpunkt Werte erhält, welche von ähnlicher Grösse sind wie die hydrodynamische Länge $L = N_m A_m$ des Gesamfadens, ist nach (20), (9) und (12) eine ausgesprochene Abhängigkeit der in Gleichung (20) vorkommenden Parameter μ_{mx}^2 und μ_{mz}^2 von h vorhanden. In diesem Falle relativ stark entknäuelter Fäden wird das Mittelwertsquadrat der Komponenten des Dipolmomentes des statistischen Fadenelementes in der x -Richtung und y -Richtung vergrössert [Gleichungen (10) und (11)], in der z -Richtung heruntersgesetzt [Gleichungen (12) oder (13)]. Da $\beta(h/N_m A_m)$ für $h/N_m A_m = 1$, also für den völlig gestreckten Faden unendlich wird, wird nach (9) und (11) für diesen Fall

$$\left. \begin{aligned} \bar{\mu}_{mx}^2 = \bar{\mu}_{my}^2 &= \frac{\mu_m^2}{2} \\ \bar{\mu}_{mz}^2 &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ [für } h \simeq N_m A_m; \text{ gestreckter Faden].} \quad (22)$$

Da in der ganzen Betrachtung vorausgesetzt wurde, dass das Dipolmoment des statistischen Fadenelementes senkrecht zu A_m steht, ist das Verschwinden von μ_{mz} für den in Richtung der z -Achse völlig gestreckten Faden sofort verständlich.

c) Beziehung der Komponenten von μ_{ges} zu denen von μ_m . Zur weiteren Veranschaulichung sollen auf Grund von (18), (19) und (20) die Mittelwertsquadrate $\bar{\mu}_{\text{ges},x}^2$, $\bar{\mu}_{\text{ges},y}^2$ und $\bar{\mu}_{\text{ges},z}^2$ der Komponenten des Gesamtmomentes des Fadens in der x -, y - und z -Richtung angegeben werden. Durch Mittelwertbildung erhält man aus (18), (19) und (20) sofort:

$$\bar{\mu}_{\text{ges},x}^2 = \bar{\mu}_{\text{ges},y}^2 = N_m \bar{\mu}_{mx}^2 = N_m \frac{\mu_m^2}{2} \left[1 - \frac{h}{N_m A_m} \frac{1}{\beta\left(\frac{h}{N_m A_m}\right)} \right] \quad (23)$$

$$\bar{\mu}_{\text{ges},z}^2 = N_m \bar{\mu}_{mz}^2 = N_m \mu_m^2 \frac{h}{N_m A_m} \frac{1}{\beta\left(\frac{h}{N_m A_m}\right)} \quad (24)$$

Durch Bildung des Quotienten von (23) und (24) erhalten wir

$$\frac{\bar{\mu}_{\text{ges}, z}^2}{\bar{\mu}_{\text{ges}, x}^2} = \frac{\bar{\mu}_{m z}^2}{\bar{\mu}_{m x}^2} = \frac{2}{\frac{N_m A_m}{h} \beta \left(\frac{h}{N_m A_m} \right) - 1} \quad (25)$$

Diese Gleichung besagt, dass ganz allgemein der Quotient des Mittelwertquadrates der Komponenten des Dipolmomentes μ_{ges} des Gesamtfadens in der z- bzw. x-Richtung gleich ist dem Quotienten des Mittelwertquadrates der Komponenten des statistischen Fadenelementes μ_m in der z- bzw. x-Richtung. Was die Abhängigkeit dieses Quotienten von h betrifft, so erkennt man aus (25) unter Berücksichtigung der Reihenentwicklung (4), dass

$$\frac{\bar{\mu}_{\text{ges}, z}^2}{\bar{\mu}_{\text{ges}, x}^2}$$

für kleine Werte von h gleich 1, für grosse Werte von h (z. B. für $h = N_m A_m$; gestreckter Faden) gleich Null wird.

5. Verteilungsfunktion für h bei festgehaltener Grösse und Orientierung von μ_{ges} .

Wir haben im vorigen die Orientierung und Grösse des resultierenden Dipolmomentes eines Gesamtfadens angegeben, bei welchem die Endpunkte in einem Abstand h voneinander festgehalten werden, und bei welchem der Vektor h in die z-Richtung gelegt wird. Wir können umgekehrt auch die Frage stellen nach der Richtungsbeschaffenheit und Grösse der Vektoren h für diejenigen Fadenmolekeln, bei welchen das Dipolmoment μ_{ges} einen bestimmten Betrag und eine vorgegebene Richtung besitzt. Auch diese Frage lässt sich auf Grund der vorstehenden Betrachtungen sofort beantworten.

Es sei also wiederum eine Fadenmolekel vorgegeben, welche aus N_m statistischen Fadenelementen der Länge A_m besteht; jedes statistische Fadenelement trage ausserdem ein senkrecht zu A_m gerichtetes Dipolmoment der Grösse μ_m . Das maximal mögliche Dipolmoment ist dann $M_{\text{ges}} = N_m \mu_m$.

Legen wir das resultierende Dipolmoment μ_{ges} einer solchen Molekel in die ζ -Richtung eines ξ, η, ζ -Koordinatensystems, so folgt, analog zu (3), dass die Anzahl von Fadenelementen, bei welchen das Dipolmoment μ_m mit der ζ -Richtung einen zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ liegenden Winkel bildet, während die Projektion des Dipolmomentes μ_m auf die ξ - η -Ebene mit der ξ -Achse einen zwischen Φ und $\Phi + d\Phi$ liegenden Winkel bildet, gleich ist

$$dN_{\Theta, \Theta+d\Theta, \Phi, \Phi+d\Phi} = \frac{1}{4\pi} \frac{N_m \gamma}{\sin \gamma} e^{\gamma \cos \Theta} \sin \Theta d\Phi d\Theta, \quad (26)$$

wobei [analog zu (4)]

$$\gamma = \mathfrak{Q}^* \left(\frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m \mu_m} \right) = 3 \frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m \mu_m} + \frac{9}{5} \left(\frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m \mu_m} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m \mu_m} \right)^5 + \dots \quad (27)$$

ist.

Da A_m senkrecht, sonst aber statistisch zu μ_m orientiert ist, folgt durch eine zur vorigen ganz analogen Betrachtung, dass für den Mittelwert \bar{A}_ξ^2 der ξ -Komponente des Vektors A in der hinsichtlich Orientierung und Betrag des Dipolmomentes μ_{ges} festgelegten Molekel gilt [analog (9)]:

$$\bar{A}_\xi^2 = \frac{A^2}{2} \left[1 - \frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m \mu_m} \frac{1}{\gamma \left(\frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m A_m} \right)} \right]; \quad (28)$$

analog dazu wird

$$\bar{A}_\eta^2 = \frac{A^2}{2} \left[1 - \frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m \mu_m} \frac{1}{\gamma \left(\frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m A_m} \right)} \right] \quad (29)$$

und

$$\bar{A}_\xi^2 = A^2 \frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m \mu_m} \frac{1}{\gamma \left(\frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m A_m} \right)} \quad (30)$$

Liegt der Anfangspunkt des Fadens im Nullpunkt des ξ, η, ζ -Koordinatensystems, so folgt in völliger Analogie zu (18) als Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Fadenendpunkt des mit μ_{ges} in der ζ -Richtung orientierten Fadens eine zwischen ζ und $\zeta + d\zeta$ liegende ζ -Koordinate besitzt:

$$W(\zeta) d\zeta = \frac{1}{\sqrt{2\pi N_m \bar{A}_\zeta^2}} e^{-\frac{\zeta^2}{2 N_m \bar{A}_\zeta^2}} d\zeta \quad (31)$$

und als Wahrscheinlichkeit dafür, dass er eine ξ -Koordinate, welche zwischen ξ und $\xi + d\xi$ liegt, besitzt:

$$W(\xi) d\xi = \frac{1}{\sqrt{2\pi N_m \bar{A}_\xi^2}} e^{-\frac{\xi^2}{2 N_m \bar{A}_\xi^2}} d\xi \quad (32)$$

Analoges gilt für die η -Koordinate.

Schliesslich erhält man so die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Fadenendpunkt des hinsichtlich Betrag und Orientierung von μ_{ges} festgelegten Fadens Koordinaten besitzt, welche zwischen ξ und $\xi + d\xi$, η und $\eta + d\eta$, ζ und $\zeta + d\zeta$ liegen:

$$W(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta = \left(\frac{1}{2\pi N_m} \right)^{3/2} \frac{1}{\bar{A}_\xi^2} \left(\frac{1}{\bar{A}_\zeta^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{\xi^2 + \eta^2}{2 N_m \bar{A}_\xi^2}} e^{-\frac{\zeta^2}{2 N_m \bar{A}_\zeta^2}} d\xi d\eta d\zeta \quad (33)$$

In entsprechender Weise erhält man für den Mittelwert des Quadrates der ξ -Komponente (bzw. der η -Komponente) des Vektors h :

$$\bar{\xi}^2 = \bar{h}_\xi^2 = \bar{h}_\eta^2 = N_m \bar{A}_\xi^2 = \frac{N_m A_m^2}{2} \left[1 - \frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m \mu_m} \frac{1}{\gamma \left(\frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m \mu_m} \right)} \right] \quad (34)$$

und für die ζ -Komponente

$$\bar{\zeta}^2 = \bar{h}_\zeta^2 = N_m \bar{A}_\zeta^2 = N_m A_m^2 \frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m \mu_m} \frac{1}{\gamma \left(\frac{\mu_{\text{ges}}}{N_m \mu_m} \right)} \quad (35)$$

Für die Verteilung des Vektors h auf einen Faden, dessen Dipolmoment nach Grösse und Richtung festgelegt ist, ergeben sich auf Grund dieser Beziehungen ganz ähnliche Folgerungen wie vorher für Orientierung und Betrag des Dipolmomentes für einen Faden, bei welchem der Vektor h festgelegt war. Aus (35) ergibt sich z. B., dass \bar{h}_ζ^2 für einen Faden, dessen Dipolmoment in der ζ -Richtung orientiert und im Betrage gleich $\mu_{\text{ges}} = N_m \mu_m$ ist, gleich Null wird. In der Tat müssen bei einem Faden, in welchem sämtliche statistischen Fadenelemente das Dipolmoment μ_m nach der ζ -Richtung orientiert haben, die Vektoren A_m vollständig und ausschliesslich in der ξ - η -Ebene liegen und dies bedeutet, dass die geometrische Ausdehnung dieses Fadens in der ζ -Richtung gleich Null wird.

Es ist leicht einzusehen, dass Betrachtungen dieser Art wichtig sind für die Frage nach der Orientierung von dipolhaltigen Fadenelementen in elektrischen Feldern und die damit zusammenhängende optische Doppelbrechung. Die Anwendung auf diese Erscheinungen soll in einer späteren Arbeit besprochen werden.

Zusammenfassung.

Es wird ein aus N_m statistischen Fadenelementen der Länge A_m bestehender Faden betrachtet, bei welchem jedes statistische Fadenelement ein zu A_m senkrecht gerichtetes Dipolmoment vom Betrage μ_m besitzt.

Wird dem vom Fadenanfangs- zum -endpunkt führenden Vektor h ein bestimmter Betrag und eine bestimmte Orientierung erteilt, so wird die Orientierung und der Betrag des am Faden auftretenden Gesamtdipolmomentes μ_{ges} von der Orientierung und vom Betrage von h abhängig sein.

Es wird nun die Verteilungsfunktion für μ_{ges} bzw. für dessen Komponenten parallel und senkrecht zu h in Abhängigkeit von μ_m , A_m , N_m und h angegeben. Für grosse Werte von N_m und kleine Werte von h ist μ_{ges} nach Grösse und Richtung von h unabhängig; nur für grössere Werte von h (teilweise entknäuelter Faden) ist eine ausgesprochene Abhängigkeit vorhanden.

Durch eine Umkehrung der Betrachtung lässt sich auch das inverse Problem lösen, nämlich die Frage nach Grösse und Orientierung des Vektors h bei einem Faden, dessen Dipolmoment μ_{ges} gegeben und in bestimmter Orientierung festgehalten ist.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.