Zeitschrift: Prisma: illustrierte Monatsschrift für Natur, Forschung und Technik

Band: 2 (1947)

Heft: 2

Artikel: Über die Gestalt von Molekülen [Fortsetzung und Schluss]

Autor: Kuhn, Werner

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-653415

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

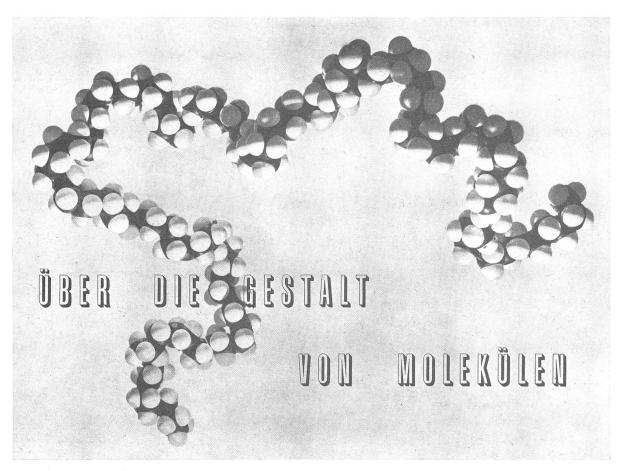
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 22.11.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch



Von Prof. Dr. Werner Kuhn

Fortsetzung und Schluß

Bild 10 oben: Ein Ausschnitt aus dem in Heft 1, 2. Jahrgang, gezeigten Fadenmolekül

c. Aussagen über die mittlere Gestalt von Fadenmolekülen

Auf Grund der außerordentlichen Kleinheit der Moleküle und insbesondere der sehr geringen Dicke, welche solche Molekülfäden besitzen (siehe das dritte der in Abschnitt 1 erwähnten Beispiele), kann eine unmittelbare Beobachtung der Molekülgestalt nicht in Frage kommen. Das einzelne Fadenmolekül ist viel zu dünn, als daß wir es sehen könnten und außerdem dauernd in Bewegung. Trotzdem gibt es Methoden (Viskosität, Dielektrizitätskonstante, Sedimentationsgleichgewicht, Dehnungsdoppelbrechung, Hochelastizität [Elastizitätskonstante], Absinkgeschwindigkeit, Strömungsdoppelbrechung, Wanderungsdoppelbrechung, Stereochemische Statistik), die Gestalt dieser Moleküle festzustellen.

Den Molekülen von Kautschuk und ähnlichen Substanzen im gelösten oder elastisch festen Zustand müssen wir auf Grund solcher Untersuchungen die Gestalt von ganz lose gebauten, in dauernder Bewegung befindlichen Knäueln (Bild 10) zuordnen. Selbstverständlich sind, etwa in einer Lösung von Kautschuk in Benzol, die in

Bild 10 zwischen den einzelnen Fadenteilen befindlichen leeren Räume von Lösungsmittel (Benzol) ausgefüllt und im elastisch festen Kautschuk sind die von einem einzelnen Molekülfaden freigelassenen Zwischenräume durch Teile anderer gleichartiger Molekülfäden ausgefüllt, wobei beständig alle Molekülteile in Bewegung sind. Man denke etwa an ein Gemenge von vielen Regenwürmern in einer Blechdose. Die Elastizität des Kautschuks und anderer hochelastischer Stoffe steht mit der gewundenen Konstellation des Einzelmoleküls in engstem Zusammenhang.

Von den genannten für die Bestimmung der Molekülgestalt bei hochpolymeren Fadenmolekülen in Frage kommenden Methoden wollen wir im folgenden nur über die vier letztgenannten Methoden einiges ausführen.

Um das Wesentliche einer der erwähnten Methoden, der Bestimmung der Absinkgeschwindigkeit zu erläutern, können wir etwa folgenden Versuch machen: Wir nehmen drei gleiche Stücke Eisendraht von je 5 Zentimeter Länge. Sie haben alle das gleiche Gewicht. Das eine der Drahtstücke belassen wir in gerader, gestreckter Form

(Bild 11a); das zweite verbiegen wir zu einer unregelmäßigen losen Spirale oder einem losen luftigen Knäuel (Bild 11b); das dritte rollen und drücken wir so fest als möglich zusammen, so daß praktisch eine Kugel ohne Hohlraum daraus entsteht (Bild 11c). Diese drei Gebilde, welche alle

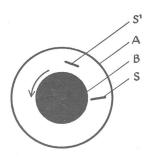


Bild 11, a, b und c: Drei Drahtstücke von gleicher Länge und Dicke. In Bild 11 a als gerader Stab, in 11 b als loser räumlicher Knäuel, in 11 c zu einer fast kompakten Kugel zusammengerollt. Von diesen drei gleich schweren Gebilden besitzt a die kleinste, b eine mittlere, c die größte Absinkgeschwindigkeit.

das gleiche Gewicht, aber verschiedene Gestalt besitzen, lassen wir jetzt gleichzeitig in einem Glaszylinder, welcher mit einem dickflüssigen Öl, wie Glyzerin oder Rizinusöl, gefüllt ist, zu Boden sinken. Wir beobachten dann, daß die Kugel am schnellsten, das lose Knäuel etwas langsamer und das gestreckte Drahtstück am langsamsten absinkt. Wir können daraus ersehen, daß die Absinkgeschwindigkeit eines Teilchens nicht nur vom Gewicht, sondern auch von der Form des Teilchens abhängt und daß sie somit ein Mittel sein muß, um einiges über die Gestalt eines vorgegebenen Teilchens zu erfahren. Dabei ist es weiter einleuchtend, daß es nicht nötig ist, um etwa an einer Kautschuklösung die Absinkgeschwindigkeit der Moleküle festzustellen, jedes einzelne Molekül für sich zu verfolgen. Wenn einige Milliarden gleichartige Moleküle dasselbe tun, können wir die Absinkgeschwindigkeit feststellen, ohne daß wir jedes einzelne Molekül für sich beobachten und verfolgen müssen. Beiläufig sei bemerkt, daß natürlich für einen solchen Versuch mit Kautschukmolekülen in Benzollösung künstliche Schwerefelder verwendet werden müssen, welche viel tausendmal stärker sind als das Schwerefeld der Erde, weil andernfalls das Absinken der Moleküle infolge der Wärmebewegung nicht oder ungenügend rasch oder unvollständig vor sich gehen würde.

Um die Strömungsdoppelbrechung als Methode zur Bestimmung der Molekülgestalt verständlich zu machen, betrachten wir einen Apparat, welcher

aus zwei konzentrischen Zylindern A und B (Bild 12) besteht. Der äußere der beiden Zylinder (A) steht fest, während der innere (B) um seine Achse in Rotation versetzt werden kann. Der Zwischenraum zwischen den beiden Zylindern hat dann



einen kreisförmigen Querschnitt; er sei mit einem Öl ausgefüllt, in welchem kleine Stäbchen S und S', beispielsweise kleine Streichhölzer, suspendiert sind. Wir denken uns jetzt den innern Zylinder in der Pfeilrichtung in Rotation versetzt. Die in der Nähe des innern Zylinders befindlichen Flüssigkeitsteile bekommen nun nach Größe und Richtung nahezu die Geschwindigkeit der innern Zylinderfläche, während Flüssigkeitsteile, die sich in der Nähe des äußern feststehenden Zylinders befinden, praktisch genommen in Ruhe bleiben. Betrachten wir jetzt ein kleines Stäbchen, welches die in Bild 12 angedeutete Lage besitzt. Das linke Ende befindet sich in der Nähe des innern Zylinders, ist also von Flüssigkeit umgeben, welche sich rasch nach oben bewegt (langer Pfeil in Bild 13); das rechte Ende des Stäbchens dagegen liegt in der Nähe des äußern Zylinders, ist also von Flüssigkeit umgeben, welche sich nicht oder kaum nach oben bewegt (kurzer Pfeil rechts in Bild 13). Man erkennt jetzt, daß offenbar das

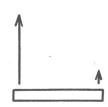


Bild 13: Stäbchen in der bewegten Flüssigkeit in der in Bild 12 am Beispiel von Stäbchen S angedeuteten Orientierung. Das linke Ende des Stäbchens befindet sich in einer Flüssigkeit, die sich rasch nach oben bewegt (langer Pfeil links), das rechte Ende des Stäbchens in einer nur langsam nach oben bewegten Flüssigkeit (kurzer Pfeil rechts).

linke Ende unseres Stäbchens von der es umgebenden Flüssigkeit rasch nach oben gerissen wird, während das andere Ende zurückbleibt. Es findet also eine Orientierung der suspendierten Stäbchen in der strömenden Flüssigkeit statt (Übergang aus der Orientierung S in die Orientierung S' in Bild 12). Wir können eine solche Orientierung im veranschaulichten Apparat unmittelbar beobachten und die Gesetze, nach denen die Orientierung erfolgt, genau feststellen.

Handelt es sich um eine Suspension von Fadenmolekülen, so können wir wiederum das einzelne
Molekül in der Flüssigkeit nicht verfolgen; wenn
aber einige Milliarden Moleküle gleichzeitig dasselbe tun, so können wir die in der Flüssigkeit
erfolgende Teilchenorientierung feststellen. Es geschieht in diesem Fall durch Messung der Lichtbrechung, welche in Längsrichtung der Teilchen
etwas anders als quer dazu ist. Wir haben also
auch hier eine Methode, durch welche wir aus
Beobachtungen an der Lösung, in diesem Falle

Bild 12: Vorrichtung zur Sichtbarmachung einer Orientierung suspendierter kleiner Stäbchen in einer strömenden Flüssigkeit. Die Flüssigkeit mit den Stäbchen S und S' befindet sich in dem kreisringförmigen Raum zwischen einem äuβeren feststehenden Hohlzylinder A und einem inneren, massiven, in der Pfeilrichtung um seine Achse rotierenden Zylinder B. durch Beobachtung des Lichtbrechungsvermögens an der strömenden Lösung, Rückschlüsse auf die Gestalt der Moleküle ziehen können. Wenn die in der Lösung befindlichen Teilchen beispielsweise Kugelgestalt besitzen würden, so erkennt man sofort, daß eine Teilchenorientierung und damit eine Änderung der Lichtbrechung in der strömenden Lösung gegenüber dem ruhenden Zustande ausgeschlossen wäre.

Die Bestimmung auf Grund der Wanderungsdoppelbrechung erwähnen wir besonders deshalb, weil es sich um einen erst vor etwa zwei Jahren an Lösungen von Fadenmolekülen gefundenen Effekt handelt. Es ist durch chemische Methoden möglich, am einen Ende eines langen Molekülfadens eine elektrisch geladene Gruppe anzubringen und man kann die Lösung solcher Teilchen der Wirkung eines starken elektrischen Feldes aussetzen. Die elektrische Feldkraft greift dann ausschließlich an der elektrischen Ladung des Moleküls, also am einen Ende des Molekülfadens an. Wie ein an der Angel hängender Fisch wird das Molekül durch die elektrische Kraft nach der einen Seite hin durch die Lösung gezogen und dabei so orientiert, daß die Längsrichtung des Moleküls mit der Richtung, in welcher die Bewegung stattfindet, zusammenfällt. Es findet also eine Orientierung der Moleküle statt, welche ähnlich wie bei der Strömungsdoppelbrechung durch Messung der Lichtbrechung festgestellt werden kann, indem ja die Lichtbrechung der Moleküle in der Längsrichtung nicht ganz gleich groß ist wie quer dazu.

Als letzte Methode zur Bestimmung der Gestalt von Fadenmolekülen erwähnen wir noch die sogenannte stereochemische Statistik. Wir haben ja schon bei der Besprechung des Octanmoleküls gesehen, daß ein Fadenmolekül eine große Zahl von Konstellationsmöglichkeiten besitzt. Wenn ich mir vornehme, dem Faden vom einen Molekülende zum andern zu folgen, so äußert sich diese Vielfalt der Möglichkeiten darin, daß ich, nachdem ich etwa vom ersten zum achten Kohlenstoffatom gegangen bin, gar nicht voraussagen kann, ob der Schritt vom 8. zum 16. Kohlenstoffatom der Kette wieder in derselben Richtung oder quer dazu oder auch nach rückwärts führen wird. Diese Unsicherheit kann in völlig analoger Weise ausgewertet werden wie die Unsicherheit, welche etwa beim Würfelspiel auftritt, wo ich, wenn ich einmal eine gerade Zahl gewürfelt habe, gar nicht voraussagen kann, ob beim nächsten Würfeln nochmals eine gerade oder aber eine ungerade Zahl herauskommen wird. Über das Ergebnis des Würfelns können wir aber, wenn das Würfeln genügend oft wiederholt wird, auf Grund von Wahrscheinlichkeitsberechnungen positive Aussagen machen.

Wenn wir beispielsweise je zehnmal hintereinander würfeln und jeweils feststellen, wieviel unter den zehn Würfen eine gerade und wieviel eine ungerade Augenzahl liefern, so erhalten wir für die Häufigkeit das Ergebnis, welches in der untenstehenden Tabelle festgehalten ist.

Die Tabelle besagt, daß der Fall 504mal häufiger vorkommt, daß unter 10 aufeinanderfolgenden Würfen insgesamt 5 gerade und 5 ungerade Augenzahlen auftreten, als etwa der Fall, daß alle 10 Würfe gerade Zahlen liefern (erste Zahl der obersten Reihe), oder daß alle 10 Würfe ungerade Zahlen liefern (letzte Zahl der mittleren Reihe).

Nun haben wir gesehen, daß beim Verfolgen des Molekülfadens vom einen Ende zum andern das Fortschreiten nach vorwärts oder rückwärts dem Würfeln einer geraden oder ungeraden Augenzahl an die Seite gestellt werden kann. Wenn ich je 10 Schritte dem Molekülfaden entlang gehe, muß es also 504mal häufiger vorkommen, daß 5 Schritte nach rechts und 5 wieder nach links geführt haben, als daß alle 10 Schritte nach rechts oder alle 10 Schritte nach links geführt haben. Es wird also viel häufiger vorkommen, daß der Molekülendpunkt in einer nicht allzu großen Entfernung vom Molekülanfangspunkt liegt, all daß Molekülanfangs und -endpunkt die maximal mögliche Entfernung erhalten, ein Fall, der dann eintritt, wenn das Molekül die Gestalt eines geraden gestreckten Fadens besitzt.

Die Fadenmoleküle, mit denen wir es bei den hochpolymeren Verbindungen wie Kautschuk und andern zu tun haben, bestehen nun nicht nur aus wenigen, sondern aus vielen hundert oder vielen tausend Kettengliedern. Dementsprechend ist beim Fortschreiten vom Anfang zum Ende des Molekülfadens nicht nur 10mal, sondern einige 100mal die Richtung des weiteren Fortschreitens durch Würfeln zu ermitteln. Schon wenn wir 12mal anstatt 10mal würfeln, steht in der Mitte der untersten Zahlenreihe, welche die Häufigkeit der Ergebnisse des Würfelns in der vorstehenden Zahlentabelle angab, statt der Zahl 504 die Zahl

Gerade Augenzahl	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Ungerade Augenzahl	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Häufigkeit											

924, wenn wir 20mal würfeln, die Zahl 100 000, und wenn wir 40mal würfeln, die Zahl 1000 Milliarden. Dies heißt, auf ein Fadenmolekül mit 40 statistischen Fadenelementen übertragen: Es kommt 1000 Milliarden mal häufiger vor, daß der Endpunkt in der Nähe des Ausgangspunktes liegt, als daß ein gerader gestreckter Faden vorliegt. Wenn die Zahl der im Faden enthaltenen statistischen Fadenelemente weiterhin zunimmt, wird das Ergebnis im selben Sinne noch ausgeprägter.

Wir erhalten also durch solche Häufigkeitsoder Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen dieselben Aussagen über die durchschnittliche oder häufigste Gestalt von hochmolekularen gelösten Fadenmolekülen, wie wir sie durch Versuche über die Absinkgeschwindigkeit, die Strömungs- und Wanderungsdoppelbrechung gefunden hatten und wie sie an dem Beispiel von Bild 10 anschaulich gemacht wird.

Abschließend sei noch gesagt, daß sowohl die Versuche als auch die Wahrscheinlichkeitsberechnungen in Wirklichkeit nicht ganz so einfach sind, wie es vielleicht auf Grund der vorstehend beschriebenen Versuche und Überlegungen scheinen könnte.

Schon bei den Absinkversuchen haben wir darauf aufmerksam gemacht, daß das Schwerefeld der Erde nicht ausreicht, um beispielsweise die in einer Kautschuklösung suspendierten Fadenmoleküle mit meßbarer Geschwindigkeit zum Absinken zu bringen. Der mit den Fadenmolekülen vorzunehmende Absinkversuch muß also in dem künstlichen Schwerefeld einer Zentrifuge, in der sogenannten Ultrazentrifuge vorgenommen werden. In einem solchen Apparat werden die sämtlichen Materialien bis an die Grenze der mechanischen Belastbarkeit beansprucht. Antrieb- und Regulierungsvorrichtungen, sowie die Sicherheitsmaßnahmen, welche den Beobachter bei Bruch des Apparates vor Lebensgefahr schützen, füllen ein ganzes Laboratorium aus, während die eigentliche Versuchszone, in welcher das Absinken der Fadenmoleküle stattfindet, nur einen winzigen Teil des Gesamtapparates ausmacht.

Ähnlich steht es mit den Versuchen über die Messung der Strömungsdoppelbrechung und der Wanderungsdoppelbrechung. Um den letzteren Effekt bei Fadenmolekülen zu finden, mußten Spannungen von einigen 1000 Volt pro Zentimeter angewandt werden, wobei sich aber die Flüssigkeit infolge der hohen auftretenden Stromstärke innerhalb weniger Sekunden zum Sieden erwärmen würde, während für den Versuch schon eine Temperaturschwankung von einigen Zehntel Grad verhängnisvoll ist. So mußte dafür gesorgt werden, daß der Versuch einschließlich der Beobachtung in den genannten hohen elektrischen Feldern innerhalb von etwa einer Hundertstel-

sekunde durchgeführt wird, was natürlich einen erheblichen apparativen Aufwand notwendig macht.

Auch in theoretischer Hinsicht ist die Behandlung etwa der Strömungsdoppelbrechung weniger einfach als beispielsweise auf Grund der vorstehend angedeuteten Modellbetrachtung mit einer Suspension kleiner Streichhölzer vermutet werden könnte. Tatsächlich sind ja die in einer Lösung suspendierten Fadenmoleküle keine starren Gebilde; wir sehen, daß sie schon unter der Wirkung der Wärmebewegung ihre Gestalt fortwährend ändern; erst recht werden also Gestaltänderungen auftreten, wenn die Molekülfäden in eine strömende Lösung gebracht werden. Wie wir anhand von Bild 13 sehen, werden dann einzelne Teile des Molekülfadens rascher oder langsamer von der den entsprechenden Molekülteil umgebenden Flüssigkeit fortgerissen. Da der Faden aber praktisch keine Festigkeit hat, wird also auch seine Form, nicht nur seine Orientierung in der Flüssigkeit, durch die Flüssigkeitsströmung beeinflußt. Allem überlagert sich dann noch die Wärmebewegung, und so wird es verständlich, daß die richtige Deutung der Beobachtung keine selbstverständliche Angelegenheit ist, daß also große experimentelle Sorgfalt und ziemlich viel Rechnung notwendig ist, um die richtigen Versuche anzustellen und die richtigen Schlüsse über die Gestalt der Moleküle daraus zu ziehen.

Auf der andern Seite ist aber einzusehen, daß es sich bei der Ermittlung der Gestalt und der Eigenschaften solcher Fadenmoleküle um ein sehr wichtiges Gebiet handelt. Es wurde schon gesagt, daß die Eigenschaft des Kautschuks mit der beschriebenen Gestalt seiner aus Fäden bestehenden Moleküle auf das engste zusammenhängt. Aber auch weitere wichtige natürliche und künstliche Stoffe sind nach ähnlichen Prinzipien, das heißt aus Fadenmolekülen aufgebaut. Es seien, einschließlich den bereits erwähnten Stoffen etwa genannt der natürliche und der künstliche Kautschuk, Paraffinöle, Schmieröle; die Baumwolle, Azetylzellulose, Methylzellulose, Nitrozellulose, Naturseide, Stärke, Wolle, die Nervensubstanz, das Myosin des Muskels, das Protoplasma, die verschiedenen Eiweißstoffe, Styroflex, verschiedene Kunststoffe. Bei den Eigenschaften und bei der Verarbeitung aller dieser Stoffe muß das Bauprinzip und auch die Gestalt der Moleküle von größter Bedeutung sein. Es ist sogar wahrscheinlich, daß die Kontraktion des Muskels mit Konstellationsänderungen von Fadenmolekülen eng zusammenhängt. Wir haben daher allen Grund, diesem Gebiet weiterhin unsere Aufmerksamkeit zuzuwenden und die Fortschritte, welche in der Aufklärung der Gestalt dieser Moleküle erzielt werden, genau zu verfolgen.