

Über den Einfluß der Kristallitlänge auf die Röntgen- Interferenzen der Polyamide.

Von
L. G. Wallner.

Aus der Abt. Prof. Dr. K. Heß des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Chemie.¹
Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. Nov. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 20. Nov. 1947.)
Einleitung.

Nach den Strukturuntersuchungen an Polyamiden durch C. S. Fuller und Mitarbeiter,² R. Brill,^{3, 4} K. Heß und H. Kiessig,⁵ ferner unter Hinweis auf die vorläufige Mitteilung des Verfassers,⁶ sollen hier einige überraschende Interferenzeffekte in den Meridian- und Äquatorreflexen der Poly- ϵ -Aminocapronsäure (ϵ A)^{6a} ihre Klärung finden.

Zunächst zeigt das Verhalten der Äquatorreflexe eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Art der thermischen Vorbehandlung der ϵ A-Fasern. Dagegen hängen die Lagen der Meridianreflexe nicht nur von der thermischen Vorbehandlung ab, sondern es ergeben sich auch in einem bestimmten Diagramm aus den Reflexen (002) bis (0014) verschiedene Werte der Faserperiode a_3 .

Die detailliertere Untersuchung, besonders des letzteren Effektes, erwies sich wertvoll zum Studium von unter verschiedenen Umständen

¹ Derzeitige Anschrift des Verfassers: Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chem. Industrie. Wien XVII, Rosensteingasse 79. Die Arbeit wurde 1944 durchgeführt. Herrn Prof. Dr. K. Heß spreche ich für die Aufnahme in sein Institut meinen verbindlichen Dank aus.

² C. S. Fuller, W. O. Baker und N. R. Pape, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3275 (1940).

³ Z. physik. Chem., Abt. B **53**, 61 (1944).

⁴ J. prakt. Chem. **161**, 49 (1942).

⁵ Z. physik. Chem. **193**, 196 (1944).

⁶ L. G. Wallner, Mh. Chem. **79**, 87 (1948).

^{6a} In der vorl. Mitt. als ωA bezeichnet.

getemperten und auskühlenden Fasern und führte zu einer neuen Methode der Bestimmung der Kristallitlänge, in bester Übereinstimmung mit den von *K. Heß* und *H. Kiessig*⁵ gefundenen Werten der langen Perioden.

1. Herstellung der Präparate.

Untersucht wurden Fasern,⁷ welche im fabrikationsmäßigen Gang als Kondensat der ω -Aminocapronsäure $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ versponnen wurden. Die Diagramme derartiger Fasern werden wesentlich schärfer, wenn man diese vorher tempert. Hierzu wurden die mit Federn gespannten Faserbündel in evakuierten Glasröhren abgeschmolzen und diese dann im Ölbad auf 200° C erhitzt. Nach halbstündigem Tempern wurde die Heizung des Bades langsam herabgesetzt, so daß die Fasern etwa im Verlauf von 8 Stunden auskühlen. Die Röntgendiagramme derart behandelter Fasern zeigten die schärfsten Reflexe, ließen sich am besten ausmessen und erwiesen sich am günstigsten zur Ermittlung der Elementarzelle der Poly- ϵ -Aminocapronsäure (ϵ A). Vergleichsweise wurden auch Fasern hergestellt, welche nach halbstündigem Tempern bei 200° rasch in Wasser abgeschreckt wurden. Im folgenden werden die drei Fasertypen bezeichnet mit den Symbolen:

ϵ A-n normal fabrikationsmäßig hergestellt.

ϵ A-2001 ... nach dem Tempern langsam innerhalb 8 Stunden auskühlend.

ϵ A-200s ... nach dem Tempern schnell abgeschreckt.

2. Aufnahmetechnik.

Von sämtlichen besprochenen Fasertypen wurden Interferenzaufnahmen mit Ni-gefilterter Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) hergestellt. Die Auswertung stützte sich somit auf folgende Diagrammtypen:⁸

a) Aufnahmen mit evakuiertem Faserkamera, Abstand Präparat-Film 60 mm.

b) Um die höher indizierten Äquator- und Schichtlinienreflexe auswerten zu können, wurden auch Diagramme mit der Zylinderkamera hergestellt.

c) Zur eindeutigen Festlegung des sonderbaren Verhaltens der Meridianreflexe erwies sich eine andere Experimentaltechnik nötig. Die Faserbündel wurden hierzu in einer Zylinderkamera so justiert, daß sie in einer senkrecht zur Kameraachse liegenden Ebene verschwenkt werden konnten, man bezeichnet die so gewonnenen Aufnahmen daher am besten als

⁷ Die Fasern wurden uns damals vom I. G.-Farben-Werk Wolfen zur Verfügung gestellt.

⁸ Das interessante Aufnahmematerial ist mir leider durch die Kriegsereignisse verlorengegangen, damit auch wertvolle Meßergebnisse.

Schichtlinien-Schwenkaufnahmen oder kurz Schwenkdiagramme. Die Meridianreflexe derselben liegen dann dort, wo auf den normalen Faserdiagrammen die Äquatorreflexe erscheinen. Infolge senkrechten Einfalls des Interferenzstrahles auf den Film und gleichbleibender Entfernung der Reflexe vom Präparat ist ihre Intensität nur noch vom Winkel Θ abhängig (vgl. Abb. 2). Durch Verschwenken des Bündels um $\vartheta_{00h_3}/2$ gegen die Normale zum Primärstrahl kann man dann Aufnahmen herstellen, bei welchen die Reflexe (002) bis (0014) in Reflexionsstellung liegen, d. h. die Dichtemaxima der Orientierungsfunktion auf den Reflexionskreis fallen. Dadurch ist eine sorgfältige Abtastung sämtlicher Meridianreflexe nicht nur ihrem Glanzwinkel, sondern auch ihrer Intensität nach möglich. Die Kontrolle der Ausmessung erfolgte durch Vergleich mit den Reflexen von Aluminiumstaub, welcher in möglichst fein verteilter homogener Form auf die Fasern gebracht wurde.

d) Endlich wurden auch Walzpräparate hergestellt, welche sich verhältnismäßig gut zur Herstellung von Goniometeraufnahmen eigneten, wenn sie nach möglichst guter Verstreckung und Orientierung gewalzt, unter starker Spannung getempert und dann langsam auskühlen gelassen wurden.

e) Die Meridianreflexe der langen Perioden wurden mit einer Vakuumkamera nach *H. Kiessig*⁹ (Abstand Präparat-Film 412 mm) aufgenommen.

3. Das qualitative Verhalten der Reflexe.

Rein qualitativ war auf den Diagrammen der verschiedenartig behandelten Fasertypen etwa folgendes zu beobachten: Der Temperungsprozeß in Verbindung mit langsamer Auskühlung bewirkt nicht nur eine wesentliche Verschärfung der Reflexe, sondern auch ein Hervortreten vieler höher indizierter Reflexe. Gleichzeitig schnüren sich die Reflexe der langen Perioden unter Vergrößerung derselben entlang der Schichtlinie zusammen. Daraus ist zu schließen, daß das Tempern unter Spannung nicht nur eine Verbesserung des Gitters, sondern auch ein Wachsen der Länge und des Querschnittes der kristallinen Bereiche zur Folge haben muß. Letzteres wird besonders durch die Verschärfung der Meridian-, ersteres durch die Verschärfung der Äquatorreflexe nahegelegt.

4. Die quantitativen Ergebnisse.

a) *Äquatorreflexe.* Zunächst führen die $\sin \vartheta/2$ -Werte der Äquatorreflexe auf die Absolutbeträge der Vektoren $h_1 b_1 + h_2 b_2$ des reziproken Gitters. Als Anhaltspunkt für die Indizierung diente die schon von *Brill*⁸ vorgenommene, welche durch unsere Goniometeraufnahmen nachher auch bestätigt wurde. Es ließen sich alle Reflexe des Äquators in das

⁹ Kolloid-Z. 98, 213 (1942).

derart aufgespannte Netz der reziproken Gitterpunkte einordnen, bis auf einige sehr schwache, innerhalb von (110) liegende Reflexe, welche eine Vergrößerung der Zellendimensionen nötig gemacht hätten. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß manche Ketten nicht in ihrer gittermäßigen Lage einfrieren, sondern so, daß sich gleiche Kettenstellungen erst nach drei Netzebenenabständen $d_{(200)}$ bzw. $d_{(020)}$ wiederfinden. Wenn derartige Gebiete mitunter in der Faser vorkommen, müßte das ebenfalls die verschwommenen Reflexe innerhalb von (110) zur Folge haben, was eine starke Stütze für die unten erwähnte Theorie der „parakristallinen“ Netze darstellt.

$\beta)$ Schichtlinienreflexe. Da es sich bei εA um ein monoklines Gitter handelt, ließen sich zu Indizierung derselben mit Vorteil die Netze von Bernal¹⁰ verwenden. Anderseits wurden auch die Absolutbeträge der Vektoren des reziproken Gitters und ihre Winkel ϱ_p gegen die Faserachse a_3 aus der Lage der Reflexe in den Diagrammen berechnet. So ließen sich auch die reziproken Vektoren der Schichtlinienreflexe einigermaßen in das schon mit Hilfe der Äquatorreflexe gewonnene Netz einordnen, womit die Schichtlinienreflexe indiziert waren.

γ) Meridianreflexe. Die Ausmessung und Auswertung derselben nach der Braggschen Gleichung führte auf folgende Werte der Faserperiode a_3 :

Tabelle I.

Reflex (Ind.)	$\epsilon A \cdot n$		$\epsilon A \cdot 2001$	
	$\sin \theta/2$	$a_3 (\text{\AA})$	$\sin \theta/2$	$a_3 (\text{\AA})$
(002)	0,0953	16,13	0,0917	16,8
(004)	0,1836	16,8	0,1812	17,0
(006)	abhanden		0,270	17,1
(0010)	gekommen		0,448	17,2
(0012)			0,568	16,25

Demnach würde also jede Ordnung einen anderen Wert der Faserperiode a_3 ergeben, wobei sich noch starke Unterschiede für die unbehandelten und getemperten Fasern zeigen. Dieses Verhalten ist zunächst derart unverständlich, daß ich mir die auf Grund der normalen C—C-, C—N- und N-CO-Abstände und ihrer Valenzwinkel sich zu 17,08 Å ergebende ideale Faserperiode a_3 ausrechnete (vgl. Abb. I).

δ) *Lange Perioden.* Die Untersuchung derselben mit einer Vakuumkamera nach *H. Kiessig* (Abstand Präparat-Film 412 mm) ergab für:

$\varepsilon A-n$ 65 Å
 $\varepsilon A-2001$ 88 Å

¹⁰ J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 113, 117 (1926).

Betrachtet man diese Vergrößerung wie auch die Verschärfung der Meridianreflexe beim Temperi als Folge einer Verlängerung der Kristallite, so könnte man die verschiedenen Werte der Faserperiode damit in Verbindung bringen, eine erste Vermutung, die sich nachher gut bestätigt hat.

e) *Problematik der Elementarzelle.* Nimmt man zunächst die Faserperiode von 17,08 Å als reell an, so führt die Auswertung der Äquatorreflexe, welche a_1 und a_2 bestimmen, auf die unten im Vergleich mit Brill³ angegebenen Abmessungen der Elementarzelle und der Hauptnetzebenenabstände $d_{(200)}$ und $d_{(020)}$.

	$\varepsilon A\text{-}2001$	BRILL
$d_{(200)}(\text{\AA})$	4,38	4,38
$d_{(020)}$	3,72	3,77
a_1	9,45	9,66 (a)
a_2	8,02	8,32 (c)
a_3	17,08	17,2 (b)
α_3	68	65

Beim Vergleich wird eine schwere, nicht mehr durch Ausmeßfehler zu erklärende Diskrepanz erkennbar. Es konnte aber festgestellt werden, daß die a_1 -, a_2 - und α_3 -Werte der Fasertypen $\varepsilon A\text{-}n$ und $\varepsilon A\text{-}200s$ auch in der Nähe der Brillschen Werte liegen. Demnach dürfte auch Brill bei seinen Versuchen Fasern verwendet haben, die aus der Schmelze rasch auskühlten. Das zeigt, daß das Netz der Polyamidketten weitgehend von der thermischen Vorbehandlung und Verstreckung abhängig ist.

Qualitativ liegen die Verhältnisse etwa so, daß die Ketten bei sehr langsamer Auskühlung unter stärkerer Spannung am dichtesten zusammenrücken, wobei der Gitterbau am besten durchgebildet sein dürfte und α_3 einen Wert von 68° annimmt.

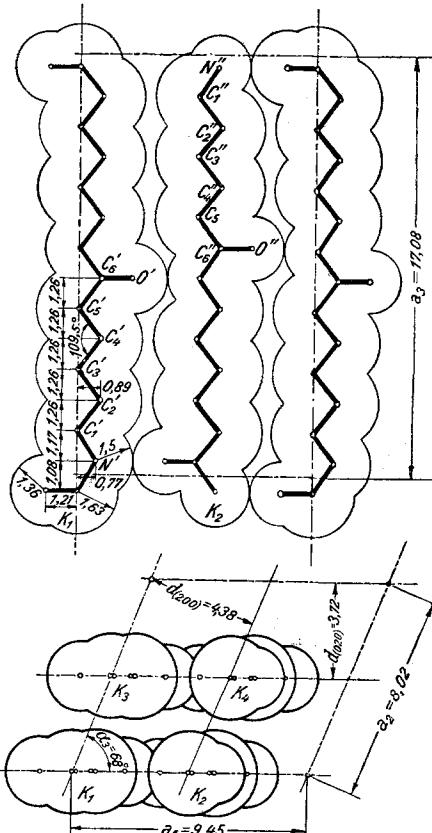


Abb. 1. Elementarzelle der Poly- ε -Aminocapronsäure mit Anordnung der 4 zur Zelle gehörigen Kettenmoleküle; die übrigen Ketten sind nur angedeutet. Die angegebenen Zellendimensionen sind nur für εA -Fasern gültig, welche nach dem Tempern bei 200°C langsam unter Spannung auskühlen. Bei rascher Auskühlung ohne Spannung dürften die Ketten mehr oder weniger gegeneinander verdreht sein, während die Netzebenenabstände $d_{(020)}$ und damit auch a_2 größer wird, α_3 aber von 68° auf 65° abnimmt.

Rasches Auskühlen unter geringer Spannung hat ein lockeres Netz zur Folge, wobei α_3 auf 65° abnimmt, sich das Gitter also mehr und mehr der hexagonalen Symmetrie nähert, die aber bei εA selbst nie erreicht wird.

Offensichtlich wäre es eine dankbare Aufgabe, die Veränderungen der Lage der Reflexe bei verschiedenen Behandlungsmethoden näher zu untersuchen und zwar nicht nur bei Polyamiden, sondern auch bei einer Reihe von anderen Hochpolymeren. Vielleicht käme man dann doch einmal zu einer Bestätigung der Auffassung, daß die Gitter der Hochpolymeren nicht irgend welche starren Gebilde sind, sondern daß sie mehr oder weniger von der Art ihres biologischen Entstehens bei natürlichen Hochpolymeren, von der Führung des Koagulations- und Verstreckungsprozesses bei Regeneratfasern und von der thermischen Vorbehandlung bei Fasern aus dem Schmelzfluß, abhängen könnten. Die Polyamide geben ein Schulbeispiel für die Abhängigkeit des Gitters von der thermischen Vorbehandlung. Doch zeigt dieses Gitter, wie auch das aller anderen Hochpolymeren eine nur geringe Anzahl von Reflexen (33 gut indizierte Reflexe von εA) im Gegensatz zu den Diagrammen von Atom- und Molekülkristallen mit Hunderten von Reflexen. Hervorstechend ist dabei der rasche Abfall der Intensität von Reflexen zunehmenden Glanzwinkels bzw. höherer Indizierung. Gerade dieses Verhalten erinnert stark an den Einfluß des Temperaturfaktors. In Verbindung mit den inneren Reflexen erhebt sich hier die Frage, ob es sich bei den sogenannten „Gittern“ der Hochpolymeren nicht überhaupt nur um „parakristalline“ Netze ihrer Kettenmoleküle handelt, bei welchen diese noch irgendwie gegeneinander verschoben und verdreht angenommen werden können. Führen die Röntgeninterferenzen derartiger Strukturen nicht eben zu dem, was uns in den Faserdiagrammen der Hochpolymeren entgegentritt? Dieses Problem sollte einmal mathematisch diskutiert werden. Die hier angeschnittene Problematik drängt sich auch auf, wenn man sich längere Zeit mit der elektronenoptischen Morphologie von Hochpolymeren beschäftigt.^{11 12}

5. Begründung des Verhaltens der Meridianreflexe.

In den folgenden Berechnungen wurden soweit als möglich die Bezeichnungen von *Laue*¹³ eingehalten. Es bedeuten:

$a_e \dots \dots \dots$ Elektronenradius,

$\hat{s}_0 \hat{s} \dots \dots \dots$ Einheitsvektoren in Richtung des einfallenden und reflektierten Strahles,

¹¹ L. Wallner, Mellian Textilber. **23**, 158, 211, 261 (1942).

¹² E. Franz, E. Schiebold und L. Wallner, Beih. z. Z. „Die Chemie“ S. 114 (1943).

¹³ Röntgenstrahl-Interferenzen, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1942.

- $\vartheta / 2$ Abbeugungs- und Glanzwinkel,
 $a_1 a_2 a_3$ Identitätsperioden des Raumgitters,
 $M_1 M_2 M_3$ Zahl der in Richtung von a_1 , a_2 und a_3 interferierenden Elementarzellen,
 $b_1 b_2 b_3$ Translationen des reziproken Gitters,
 $h_1 h_2 h_3$ Indizes einer Interferenz,
 $\delta_1^{(i)} \delta_2^{(i)} \delta_3^{(i)}$ Parameter des i -ten Atoms der Zelle,
 $f_i f_0 f_C f_N$ Allgemeine und besondere Atomformfaktoren des O-, C- und N-Atoms,
 $F |F|^2$ Strukturamplitude und Strukturfaktor,
 $|G|^2$ Gitterfaktor,
 $I_0 I$ Intensität der einfallenden und reflektierten Strahlung.

Befindet sich ein streuendes Volumen mit der Elektronendichte $\rho(r)$ im Primärstrahlbündel, so liefert die kinematische Theorie der Röntgenstrahlinterferenzen folgenden Ausdruck für die Richtungsabhängigkeit der Intensität I oder $I(\sin \vartheta/2)$ in großer Entfernung vom Streuvolumen

$$I(\sin \vartheta/2) = \frac{a_e^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \left| \int \rho(r) \cdot e^{2\pi i \left(\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} r \right)} dv \right|^2 \quad (1)$$

wobei sich die Integration über das ganze streuende Volumen zu erstrecken hat. Im Falle eines einzelnen Kristalliten wird nun

$$\rho(r + m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3) = \rho(r),$$

wenn sich r nur über eine Elementarzelle erstreckt. Damit folgt weiter

$$I(\sin \vartheta/2) = \frac{a_e^2}{R^2} \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \left| \underbrace{\int \rho(r) \cdot e^{2\pi i \left(\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} r \right)} dv}_F \right. \\ \left. \underbrace{\sum_0^{M_1-1} \sum_0^{M_2-1} \sum_0^{M_3-1} e^{2\pi i \left(\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} [m_1 a_1 + m_2 a_2 + m_3 a_3] \right)}}_G \right|^2 \quad (2)$$

wobei man den ersten Faktor als Struktur- und den zweiten als Gitteramplitude bzw. die Quadrate ihrer Absolutbeträge als Struktur- und Gitterfaktor bezeichnet. Für die in unserem Falle allein interessierenden Meridianreflexe wird:

$$|G|^2 = M_1^2 M_2^2 \left| \sum e^{2\pi i \left(\frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} m_3 a_3 \right)} \right|^2 = M_1^2 M_2^2 \frac{\sin^2 \pi M_3 \left(\frac{2 a_3 \sin \vartheta/2}{\lambda} \right)}{\sin^2 \pi \left(\frac{2 a_3 \sin \vartheta/2}{\lambda} \right)}. \quad (3)$$

Mit $r = r_i + r_{ei}$ kann der Strukturfaktor noch weiter zerlegt werden gemäß

$$|F|^2 = \left| \sum e^{2\pi i \left(\frac{\hat{s} - \hat{s}_0}{\lambda} r_i \right)} \int \varrho(r_i + r_{ei}) \cdot e^{2\pi i \left(\frac{\hat{s} - \hat{s}_0}{\lambda} r_{ei} \right)} dv \right|^2 \quad (4)$$

Hier wird das über die Elektronenhülle der einzelnen Atome sich erstreckende Integral als Atomformfaktor bezeichnet. Damit erhält man

$$|F|^2 = \left| \sum f_i e^{2\pi i \left(\frac{\hat{s} - \hat{s}_0}{\lambda} r^{(i)} \right)} \right|^2 = \left| \sum f_i e^{2\pi i \left(\frac{2a_3 \sin \vartheta/2}{\lambda} \delta_3^{(i)} \right)} \right|^2 \quad (5)$$

Nimmt man $\frac{1 + \cos^2 \vartheta/2}{2}$ als langsam veränderlich gegenüber $|F|^2 \cdot |G|^2$ an, so liegen die Maxima der Interferenzfunktion dort, wo $|F|^2 \cdot |G|^2$ ein Maximum besitzt, also

$$\frac{d|F|^2}{d(\sin \vartheta/2)} \cdot |G|^2 + \frac{d|G|^2}{d(\sin \vartheta/2)} \cdot |F|^2 = 0 \quad (6)$$

wird. Die Maxima der Interferenzfunktion sind also nur dann mit jenen des Gitterfaktors identisch, wenn der Strukturfaktor in der Nähe der Hauptmaxima des Gitterfaktors als langsam veränderlich gegenüber demselben betrachtet werden kann. Man erhält die Intensitätsmaxima dann tatsächlich in jenen Richtungen von \hat{s} , für welche die *Laue-Bedingung* $\frac{\hat{s} - \hat{s}_0}{\lambda} a_3 = h_3$ oder in der *Ewaldschen Schreibweise* die Relation $\hat{s} = \hat{s}_0 + \lambda \mathbf{h}$ erfüllt ist. Eine eventuelle Verschiebung der Maxima von $|F|^2 \cdot |G|^2$ gegenüber jenen von $|G|^2$ wird aber um so größer sein, je größer $\frac{d|F|^2}{d(\sin \vartheta/2)}$ in der Nähe der Hauptmaxima des Gitterfaktors wird. Dabei werden für positive oder negative Werte von $\frac{d|F|^2}{d(\sin \vartheta/2)}$ die Maxima der Interferenzfunktion nach größeren oder kleineren Werten von $\sin \vartheta/2$ verschoben. Rechnet man nun mit diesen $\sin \vartheta/2$ -Werten die Netzebenenabstände nach der *Braggschen Gleichung* $a_3 = \frac{\lambda h_3}{2 \cdot \sin \vartheta/2}$, so ist klar, daß diese entweder zu klein oder zu groß ausfallen, je nachdem der eine oder der andere Fall eintritt. Bei allen bisherigen Methoden der Teilchengrößenbestimmung wie auch bei der Berechnung der *Lorentz-Faktoren* wurde in der Regel die Voraussetzung gemacht, daß der Strukturfaktor in der Nähe der Hauptmaxima des Gitterfaktors diesem gegenüber langsam veränderlich ist. Je größer die Zahl der interferierenden Zellen ist, um so besser wird diese Voraussetzung meist auch erfüllt sein. Anders liegen die Verhältnisse bei den Polyamiden, da infolge der langen Perioden von 65 und 88 Å höchstens 3 bis 5 in Richtung von a_3 interferierende Zellen vorliegen können, der Gitterfaktor also noch nicht rasch veränderlich ist. Hierzu kommt noch, daß der Strukturfaktor infolge der Unterperioden der C—C-, C—N- und N—CO-Abstände in den einzelnen Zellen einen bis zum Reflex (0014) stark veränderlichen Verlauf nehmen könnte. Die Bedingungen zum Auftreten von Verschiebungen der Maxima von I gegenüber jenen von $|G|^2$ wären also günstig.

Solange die Divergenz des einfallenden Strahlenbündels klein ist gegenüber dem Öffnungswinkel, in welchem die Interferenzfunktion merkliche Werte hat, wird nun diese allein den Intensitätsverlauf in den Reflexen bestimmen. Diese Bedingung war bei unseren Aufnahmen immer erfüllt und dürfte bei den verwaschenen Reflexen von Hochpolymeren wohl in der Regel erfüllt sein. Bei vielen, entsprechend der Orientierungsfunktion verteilten Kristalliten in der Faser bzw. im streuenden Faserbündel wird die Intensitätsverteilung im Interferenzfleck noch von der Ausdehnung des streuenden Volumens und von der Orientierungsfunktion abhängen. Die Lage der Intensitätsmaxima wird dagegen auch hier dieselbe bleiben wie für einzelne Kristallite, wenn man vom Einfluß der Absorption absehen kann. Es wurden deshalb die Durchmesser der bestrahlten Faserbündel stets unter der Halbwertsbreite der ϵA , und zwar auf etwa 0,3 bis 0,5 mm gehalten, während sich diese mit Hilfe der Jönssonschen Tabellen¹⁴ zu 0,9 mm ergibt. Die Bedingungen zur Vermeidung merklicher Verschiebungen der Intensitätsmaxima durch Absorption waren daher experimentell erfüllt. Berücksichtigt man nun, daß alle Z-Kristallite des streuenden Volumens V zur Intensität eines Reflexes beitragen, wobei entsprechend der Orientierungsfunktion $f(\Phi)$ etwa

$$C_0 Z f(\Theta - \vartheta/2) = C_0 \frac{V}{M_1 M_2 M_3 (\alpha_1 [\alpha_2 \alpha_3])} f(\Theta - \vartheta/2) \quad (7)$$

Kristallite (Micellen) auf das Streuintervall des Reflexionskreises fallen (vgl. Abb. 2), so erhält man die angenäherte Intensitätsverteilung der Reflexe

$$\begin{aligned} I &= C_0 \frac{V}{M_1 M_2 M_3 (\alpha_1 [\alpha_2 \alpha_3])} \frac{\alpha_e^2}{R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta/2}{2} f(\Theta - \vartheta/2) \cdot |F|^2 \cdot |G|^2 = \\ &= C \cdot \frac{(1 + \cos \vartheta/2) \cdot f(\Theta - \vartheta/2) \cdot |F|^2 \cdot |G|^2}{M_1 M_2 M_3} \end{aligned} \quad (8)$$

Nachfolgend wird diese Formel zur Diskussion der Abweichung der Meridianreflexe von ihrer idealen Lage herangezogen.

6. Der Gitterfaktor.

Gl. (2) zeigt, daß die Maxima des Gitterfaktors dort liegen, wo die Bedingung $\frac{2 \alpha_3 \sin \vartheta/2}{\lambda} = h_3$ (h_3 ganzzahlig) erfüllt ist. Mit der ideellen Faserperiode von 17,08 Å ergeben sich also die in Tab. 2 angeführten $\sin \vartheta/2$ -Werte für die Lage der Hauptmaxima des Gitterfaktors.

¹⁴ A. Jönsson, Absorptionsmessungen im langwelligen Röntgengebiet und Gesetze der Absorption. Diss. Uppsala 1928. Vgl. die Kurven bei Laue loc. cit. 13.

Diese $\sin \theta/2$ -Werte müßte man also aus den Diagrammen erhalten, wenn die Maxima der Reflexe mit jenen des Gitterfaktors zusammenfallen würden. Daß dies aber nicht der Fall ist, zeigt Tab. 1. Für den wirklichen Intensitätsverlauf ist nun der reduzierte Gitterfaktor $\frac{G(M_3)^2}{M_3}$

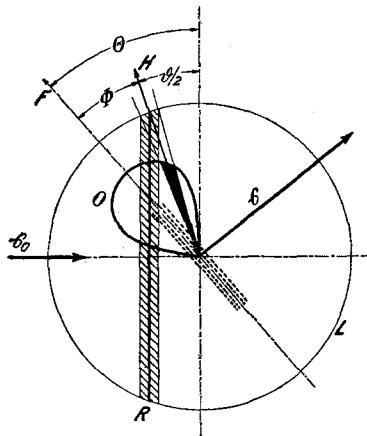


Abb. 2. Einfluß der Orientierung des Faserbündels gegenüber dem Primärstrahl auf die Intensität der Meridianreflexe, studiert auf der Lagekugel L . F Achse des Faserbündels; θ Winkel des Faserbündels mit der Normalen zu s_0 ; H Netzebenennormale; R Reflexionskreis; s , s_0 Einheitsvektoren des einfallenden und reflektierten Strahles; $\theta/2$ Glanzwinkel. Man erhält maximale Intensität des Reflexes, wenn $\Phi = \theta - \theta/2 = 0$ bzw. $\theta = \theta/2$ wird, also das Maximum der Orientierungsfunktion 0 auf den Reflexionskreis fällt.

Tabelle 2.

$(00h_3)$	$\sin \theta/2$
(002)	0,0902
(004)	0,1803
(006)	0,2704
(008)	0,3605
(0010)	0,451
(0012)	0,541
(0014)	0,6315

7. Raummodell und Strukturfaktor der εA .

Der Berechnung des Strukturfaktors wird das aus Abb. 1 zu erreichende Raummodell der εA zugrunde gelegt.¹⁵ Die Kernabstände und Valenzwinkel dieses Modells wurden einmal ebenfalls röntgenographisch, jedoch an niedermolekularen organischen Kristallen gefunden. Die Einzelkette besitzt eine Schrau-

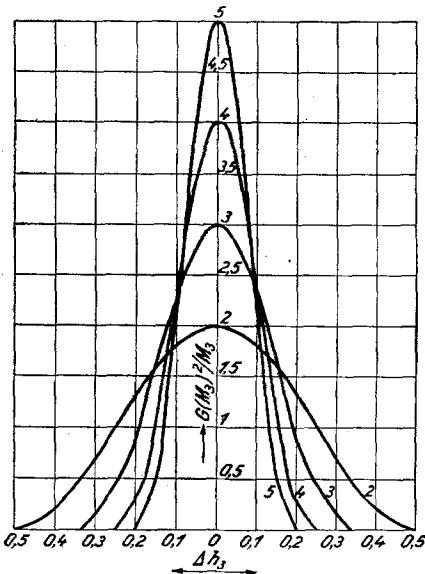


Abb. 3. Verlauf des den wirklichen Intensitätsverhältnissen Rechnung tragenden reduzierten Gitterfaktors $\frac{G(H_3)^2}{M_3}$ in der Nähe der ganzen Ordnung h_3 .

maßgebend. In der Nähe aller ganzzähligen h_3 nimmt er den aus Abb. 3 zu erreichenden Verlauf, wenn 2, 3, 4 und 5 Zellen interferieren.

¹⁵ W. Broser, K. Goldstein und H. E. Krüger, Kolloid-Z. 106, 187 (1944).

benachse und bei strengster Gittersymmetrie wäre diese Anordnung mit der Raumgruppe $C_2-P\bar{2}_1$ verträglich. Die Parameter der C—C-, C—N- und N—CO-Abstände werden, wie folgt, bezeichnet:

$$\begin{aligned} C-C &\dots \delta_{CC} = 0,0737 \\ O-C-N &\dots \delta_{ON} = 0,0632 \\ C-N &\dots \delta_{CN} = 0,0685 \end{aligned}$$

Zunächst erhält man den Beitrag F_1 einer Einzelkette K_1 zur Strukturamplitude:

$F_1 = \sum f_i e^{2\pi i h_3 \delta_s^{(i)}}$ ($2\pi h_3$ wird vorübergehend mit φ bezeichnet). Da infolge der Schraubenachse jedem Atom in der unteren Kettenhälfte ein gleichartiges, jedoch mit den Parametern $\delta_s^{(i)} + 1/2$ in der oberen Hälfte zugeordnet ist, ergibt sich weiter:

$$F_1 = (1 + e^{i\varphi}) \sum f_i e^{i\varphi \delta_s^{(i)}} = 2 \cos \frac{\varphi}{4} \sum f_i e^{i\varphi (\delta_s^{(i)} + 1/4)},$$

wobei nur noch über die Atome der unteren Kettenhälfte bzw. über $C'_1, C'_2, C'_3, C'_4, C'_5, C'_6, N'$ und O' zu summieren ist. Wählt man als Nullpunkt der Parameterzählung die strichpunktiierte Linie in der Mitte zwischen CO und N nach Abb. I, so besitzen die gleichartigen Atome der Kette K_2 , welche gegenläufig zu K_1 ist, die Parameter $1 - \delta_s^{(i)}$ und $1/2 - \delta_s^{(i)}$ und man erhält den Beitrag F_{12} der beiden Ketten K_1 und K_2 zur Strukturamplitude:

$$\begin{aligned} F_{12} &= 2 \cdot \cos \varphi/4 \sum f_i e^{i\varphi (\delta_s^{(i)} + 1/4)} + 2 \cos (-\varphi/4) \sum f_i e^{i\varphi (3/4 - \delta_s^{(i)})} \\ &= 4 \cos \varphi/4 e^{i\varphi/2} \sum f_i \cos \varphi (1/4 - \delta_s^{(i)}). \end{aligned}$$

Hierbei wurde von der allgemein gültigen Beziehung

$$e^{i\alpha} + e^{i\beta} = 2 \cos \frac{\alpha - \beta}{2} e^{i\frac{\alpha + \beta}{2}}$$

Gebrauch gemacht. Unter der Annahme, daß die Parameter gleichartiger Atome in den Ketten K_3 und K_4 eine irgendwie geartete Verschiebung vom Parameter A gegenüber jenen von K_1 und K_2 haben, erhält man schließlich die Strukturamplitude der ganzen Zelle:

$$\begin{aligned} F &= 4 \cos \varphi/4 (1 + e^{i\varphi A}) e^{i\varphi/2} \sum f_i \cos \varphi (1/4 - \delta_s^{(i)}) \\ &= 8 \cos \varphi/2 \cdot \cos \varphi/4 \cdot e^{i\varphi/2 (1+A)} \sum f_i \cos \varphi (1/4 - \delta_s^{(i)}). \end{aligned}$$

Wird die Summation über die 8 Grundatome nun praktisch durchgeführt, so erhält man für das Summenglied die Form:

$$\begin{aligned} \sum f_i \cos \varphi (1/4 - \delta_s^{(i)}) &= f_N \cos \varphi \left(1/4 - \frac{\delta_{ON}}{2}\right) + f_O \cos \varphi \left[-\left(1/4 - \frac{\delta_{ON}}{2}\right)\right] + \\ &+ \sum_{k=0}^5 f_C \cos \varphi \left(1/4 - \frac{\delta_{ON}}{2} - \delta_{CN} - k \delta_{CC}\right). \end{aligned}$$

Hierin bildet man die Summe über die 6 C-Atome einfacher als Realteil der komplexen Form:

$$\sum_{k=0}^5 f_C \cos \varphi \left(1/4 - \frac{\delta_{ON}}{2} - \delta_{CN} - k \delta_{CC} \right) = R e \left[\sum f_C e^{i \varphi (1/4 - \frac{\delta_{ON}}{2} - \delta_{CN} - \delta_{CC})} \right] = \\ = f_C \cos \varphi \left(1/4 - \frac{\delta_{ON}}{2} - \delta_{CN} - \frac{5 \delta_{CC}}{2} \right) \frac{\sin 6 \varphi / 2 \cdot \delta_{CC}}{\sin \varphi / 2 \cdot \delta_{CC}}.$$

Werden nun alle Parameter eingesetzt, und die Winkel im Gradmaß, so findet sich endlich die Strukturamplitude der ganzen Zelle:

$$F = 8 \cos 180 h_3 \Delta \cos 90 h_3 \left[(f_O + f_N) \cos 78,6 h_3 + \right. \\ \left. + f_C \cos 12,43 \frac{\sin 79,6 h_3}{\sin 13,27 h_3} \right] e^{i \varphi / 2 (1 + \Delta)}$$

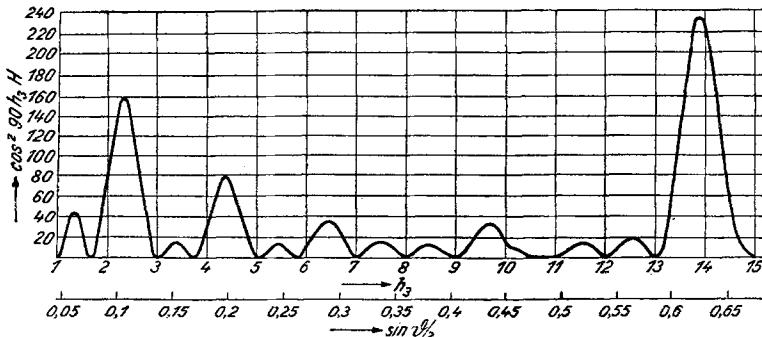


Abb. 4. Verlauf der dem Strukturfaktor von εA proportionalen Funktion $\cos^2 90 h_3 \cdot H$, in Abhängigkeit von h_3 bzw. entsprechend dem unteren Maßstab auch von $\sin \vartheta / 2$ gemäß der Beziehung

$$h_3 = \frac{2 a_3}{\lambda} \sin \vartheta / 2 = 22,2 \sin \vartheta / 2.$$

und für den Strukturfaktor:

$$|F|^2 = 64 \cos^2 180 h_3 \Delta \cos 90 h_3 \cdot H,$$

wenn der quadrierte Klammerausdruck mit dem Buchstaben H bezeichnet wird. In der normalen Strukturanalyse würde man sich nun damit begnügen, $|F|^2$ für ganzzahlige Werte von h_3 , also für verschiedene Ordnungen zu berechnen. Das Verhalten der Meridianreflexe fordert aber eine allgemeine Untersuchung seiner Abhängigkeit von $\sin \vartheta / 2$, um festzustellen, wie der wirkliche Intensitätsverlauf der Reflexe aussieht, bzw. ihre Maxima gegenüber jenen des Gitterfaktors verschoben sind.

Man hat also in $|F|^2$ nur statt h_3 den Wert $\frac{2 a_3 \sin \vartheta / 2}{\lambda}$ zu setzen und hat damit die Abhängigkeit des $|F|^2$ von $\sin \vartheta / 2$. Wir betrachten jetzt 17,08 Å als wirkliche Faserperiode, müssen dann aber beachten, daß wir der

kontinuierlichen Folge der $\sin \vartheta/2$ -Werte auch eine solche der h_3 -Werte entsprechend der Beziehung $h_3 = \frac{2 a_3 \sin \vartheta/2}{\lambda} = 22,2 \sin \vartheta/2$ zuordnen müssen.

Berechnet man nun zunächst $|F|^2$ als Funktion von h_3 , wobei man h_3 am besten zu 0,1 abstuft und von 1 bis 15 laufen läßt, so erhält man den Verlauf des Strukturfaktors über alle Ordnungen. Im Falle $\Delta = 0$, d. h. bei gleicher Lage der Ketten K_3 und K_4 , wie jener von K_1 und K_2 liefert die Funktion $\cos^2 90^\circ h_3 \cdot H$ den Strukturfaktor bis auf den belanglosen Koeffizienten 64. Infolge der Schraubenachse, welche den Faktor $\cos^2 90^\circ h_3$ bedingt, fallen die ungeraden Ordnungen der Meridianreflexe aus. Zur quantitativen Durchrechnung wurden die ebenfalls von $\sin \vartheta/2$ abhängigen Atomformfaktoren den Internationalen Tabellen¹⁶ entnommen.

Aus Abb. 4 ist die Abhängigkeit des $|F|^2$ von h_3 bzw. $\sin \vartheta/2$ zu ersehen. Man merkt sofort, daß die wirklichen $\sin \vartheta/2$ -Werte für die Spitzen der Reflexe (002), (004) und (0012) größer sein müssen als die $\sin \vartheta/2$ der Gitterfaktormaxima. Dagegen müssen die wirklichen $\sin \vartheta/2$ -Werte der Reflexe (0010) und (0014) kleiner sein als die idealen. Wenn man die Reflexe also, wie normalerweise immer üblich, zunächst ganzzahlig indiziert, bedeutet das, daß die ersten Reflexe die Tendenz zeigen müssen, kleinere Faserperiode als 17,08 Å zu ergeben, während die zweiten mehr dazu neigen, größere Werte zu liefern. Diese Tatsache steht in bester Übereinstimmung zum Experimentalbefund (vgl. Tab. 1). Ebenso leicht ist ersichtlich, daß die stärksten Reflexe etwa (002), (004) und (0014) sein müssen, während (006) und (0010) schwach und (008) offensichtlich überhaupt nicht vorhanden ist, was in bester Übereinstimmung mit den Diagrammen steht.

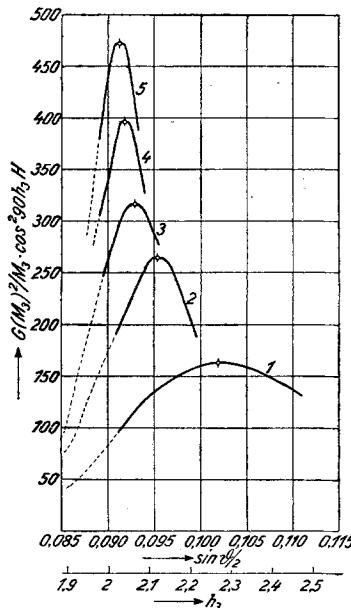


Abb. 5. Lage der Intensitätsspitzen des Reflexes (002) in Abhängigkeit von $\sin \vartheta/2$ bzw. h_3 bei 1 bis 5 interferierenden Zellen.

¹⁶ Internationale Tabellen zur Kristallstrukturbestimmung. Gebr. Bornträger, Berlin 1935.

8. Ermittlung der Kristallitlänge.

Mit den schon erwähnten Vernachlässigungen bleiben die Maxima der Funktion $\cos 90 h_3 \cdot H \cdot \frac{G(M_3)^2}{M_3}$ allein maßgebend für die Lage der Spitzen der Reflexe in der Skala der $\sin \vartheta/2$ -Werte. In Abb. 5 ist nun

der Verlauf der Funktion in der Umgebung der zweiten Ordnung dargestellt, und zwar nur etwa in der Nähe der Spitzen. Man sieht, wie mit wachsender Zahl interferierender Zellen die Maxima der Reflexe immer mehr an ihren, einer Faserperiode von $17,08 \text{ \AA}$ entsprechenden, ideellen $\sin \vartheta/2$ -Wert heranrücken. Tab. 3 gibt die zu erwartenden $\sin \vartheta/2$ -Werte für die Spitzen in Abhängigkeit von der Zahl

interferierender Zellen, während Abb. 6 das Ergebnis graphisch erfaßt.

In Spalte 3 sind noch die a_3 -Werte eingetragen, gerechnet unter der Voraussetzung, daß es sich hier wirklich um einen Reflex (002) handelt, ebenso in Kurve I der Abb. 6.

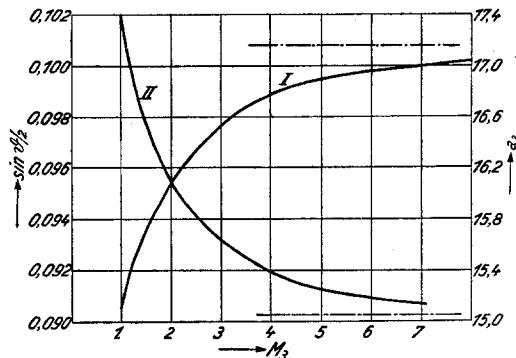


Abb. 6. Abhängigkeit der $\sin \vartheta/2$ -Werte für die Spitzen des Reflexes (002) von der Anzahl der interferierenden Zellen (Kurve II), wenn man a_3 zu $17,08 \text{ \AA}$ annimmt und den Verlauf des Strukturfaktors in Abhängigkeit von $\sin \vartheta/2$ bzw. von $h_3 = 22 \cdot 2 \sin \vartheta/2$ berücksichtigt. Dagegen zeigt Kurve I die Werte der Faserperiode an, welche man ermittelt, wenn man die Ordnung des Reflexes zu (002) annimmt und die Faserperiode dann mit der Braggschen Gleichung rechnet.

Das Ergebnis kann durch die Annahme interpretiert werden, daß 2 Zellen bei $\varepsilon A-n$ und 4 bei $\varepsilon A-2001$ interferieren. Das entspricht dem Experimentalbefund, wonach bei diesen Zellenzahlen die beobachteten $\sin \vartheta/2$ -Werte den gerechneten laut Gegenüberstellung am nächsten liegen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß man die Reflexe streng genommen nicht mehr ganzzahlig indizieren dürfte, wenn man die Faserperiode

	$\sin \vartheta/2$ beobachtet	$\sin \vartheta/2$ gerechnet	M_3	$L (\text{\AA})$ $L = a_3 \cdot M_3$
$\varepsilon A-n$	0,0953	0,0955	2	34,2
$\varepsilon A-2001$	0,0917	0,0919	4	68,4

von 17,08 Å als wirklich existierend betrachtet. Vielmehr richtet sich die Indizierung dann nach der Zahl interferierender Zellen, wie aus Abb. 6 zu entnehmen ist. Es müßte also bei

$$\begin{array}{ccccc} M_3 & = & 1 & 2 & 3 \\ h_3 & = & 2,26 & 2,12 & 2,07 \end{array} \quad \begin{array}{ccccc} 4 & 5 \\ 2,04 & 2,026 \end{array}$$

gewählt werden, statt 2. Natürlich wird man zunächst ganzzahlig indizieren, wodurch sich dann die Abweichungen der Faserperiode erklären, welche man aus den verschiedenen Reflexen rechnet.

In ähnlicher Weise könnte man auch die Abweichungen aller übrigen Meridianreflexe von ihrer idealen Lage zur Berechnung der M_3 heranziehen. Man hat damit eine gewisse Selbstkontrolle des Verfahrens und tatsächlich liegen die gewonnenen M_3 -Werte bei allen Ordnungen etwa für:

$$\begin{array}{ll} \varepsilon A-n \dots \dots 2 \text{ bis } 3 \dots \dots L = 34,2 \text{ bis } 51,3 \text{ \AA} \\ \varepsilon A-2001 \dots 4 \text{ bis } 5 \dots \dots L = 68,4 \text{ bis } 85,3 \text{ \AA.} \end{array}$$

Unter allen Umständen liegt also die Kristallitlänge unter den Werten der langen Perioden von 65 Å für $\varepsilon A-n$ und 88 Å für $\varepsilon A-2001$. Damit hat das Verfahren einer neuen Kontrolle standgehalten, gleichzeitig ist aber auch der eindeutigste Beweis dafür erbracht worden, daß der mikrokristalline Charakter der εA von der Art der Temperungs- und Auskühlungsverhältnisse abhängig ist.

In dieser Arbeit ist nur die Verschiebung der Reflexmaxima von ihrer idealen Lage zur Ermittlung der Kristallitlänge herangezogen worden. Natürlich könnte man das Verfahren noch verallgemeinern und den gesamten Intensitätsverlauf am Meridian in Abhängigkeit von $\sin \vartheta/2$ und M_3 , welchen die Berechnung liefert, mit dem beobachteten Verlauf vergleichen und daraus auf die Zahl der interferierenden Zellen schließen. Dazu ist allerdings die röntgenographische Aufnahmetechnik nur dann geeignet, wenn man Schwenkaufnahmen mit rotierendem Faserbündel herstellt, bei welchen jeder Einfluß der Orientierungsfunktion auf den Intensitätsverlauf ausgeschaltet ist. Man könnte auch an eine ionometrische Abtastung des Intensitätsverlaufes denken, bei welcher das Faserbündel, ähnlich wie bei der Braggschen Spektrometermethode, zunächst senkrecht zum Primärstrahl liegt, sich dann aber um den Winkel $\vartheta/2$ dreht, während der Ionometerspalt um den Winkel ϑ weiterwandert. Auf Grundlage derartiger Experimente würde es sich auch lohnen, die Berechnung des Strukturfaktors etwas zu verfeinern und auf verschieden-

artig gegeneinander verschobene Ketten, ferner auf halbe Zellenlängen auszudehnen. Es bestünde dann sicher die Möglichkeit, die Längenstruktur der εA -Fasern bis auf die feinsten Details zu ermitteln.

9. Molekularstruktur und „mikrokristalliner“ Charakter der εA .

Insgesamt kommt man etwa dazu, den aus Abb. 7 zu erschenden Charakter der Molekularstruktur von εA anzunehmen. Verhältnismäßig

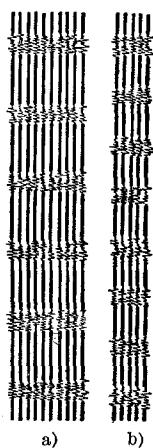


Abb. 7. Annähernde Form der mikrokristallinen Streubereiche in εA -Fasern. a) Für langsam auskühlende Fasern, b) für rasch auskühlende Fasern.

gut geordnete Längenbereiche oder Segmente (starke Striche) wechseln periodisch ab mit Gebieten niedrigeren Ordnungsgrades (Zackenlinie). Anscheinend sind die Ketten hier im rotierenden oder mit stärkeren Winkelamplituden um ihre vertikale Achse schwingenden Zustand eingefroren. Vielleicht sind die Übergänge dabei nicht so kraß, wie in Abb. 7, so daß die Gebiete kleiner Schwingungsamplitude, eben unsere „parakristallinen“ Bereiche, etwa stetig übergehen in Gebiete großer Amplitude. Zumaldest könnte diese Annahme den Interferenzeffekt der langen Perioden erklären. In bester Übereinstimmung mit diesem Bild stehen die Ergebnisse, welche Powell, Clark und Eyring¹⁷ auf wellenmechanisch-molekularkinetischer Grundlage erhalten haben. Es wäre zu erwarten, daß die Kopplung der hier vorgeschlagenen Methode der Kristallitlängenbestimmung mit jener der drei genannten Autoren zu einer wesentlich besseren Einsicht in das Wesen der Molekularstruktur der Polyamide führen könnte.

Das Verhalten der normalen Reflexe des Faserdiagrammes der εA -n und εA -2001 zeigt, daß die Länge der Kristallite, vielleicht würde man besser sagen „parakristallinen Bereiche“, und der Querschnitt derselben wächst, wenn man ihnen Zeit läßt, nach dem Tempern langsam auszukühlen. Die gittermäßige Ordnung wird dadurch verbessert, während die Ketten gleichzeitig am dichtesten gepackt sind, besonders in Richtung normal zu $d_{(020)} = 3,72 \text{ \AA}$, wobei $\alpha_3 = 68^\circ$ wird (Abb. 7a).

Hingegen haben rasch auskühlende Fasern kleinere Kristallite und ein lockeres Netz ihrer Kettenmoleküle, besonders $d_{(020)} = 3,77 \text{ \AA}$ ist gegenüber langsam auskühlenden Fasern stark vergrößert (Abb. 7b). Offensichtlich hatte hier die ordnende Tendenz der die Kristallstruktur anstrebenden Gitterkräfte nicht genügend Zeit, sich zu entfalten.

¹⁷ J. chem. Physics 9, 440 (1941).

Ferner ist noch anzunehmen, daß sich derartige Elemente wie in Abb. 7 nicht allzu stark gekrümmt durch die Faser ziehen. Dies kann aus der elektronenoptischen Morphologie von Polyamidpräparaten gefolgert werden.¹⁸

Der hier behandelte Effekt an den Meridianreflexen müßte noch an einer Reihe von organischen Kristallen zu finden sein, besonders dann, wenn die Zahl der in die Faserperiode fallenden Kettenatome etwas größer ist als die Zahl der Zellen im Kristallit. Diese Möglichkeit bestände noch am ehesten bei den höherhomologen Paraffinen, Carbon-, Dicarbon- und Aminosäuren, bei Polyester und Polyamiden, ferner bei Seifen und besonders auch bei Eiweißstoffen.

Ich hoffe, noch den einen oder anderen Fall behandeln zu können, und zwar einerseits zur Strukturaufklärung solcher Stoffe, als auch zur Bewährung dieser neuen Methode der Kristallitlängenbestimmung.

¹⁸ *F. Günther*, Beih. z. Z. „Die Chemie“ S. 9, (1943). Besonders Abb. 14 scheint treffend mit allen auch hier vertretenen Ansichten übereinzustimmen.