

gebracht und 4 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Dann wurde unter weiterem Rühren bis zum Erstarren abkühlen gelassen, das erkaltete Produkt mit Eis zersetzt und die Lösung mit dem dritten Teil ihres Volumens konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Die dabei resultierende rote Lösung wurde ausgeäthert, die Substanz in Benzol übergeführt und an Calciumcarbonat chromatographiert. Die hierbei erhaltene violette Hauptzone wurde in verd. Salzsäure gelöst, die Lösung mit Benzol extrahiert und der nach dem Entfernen des Benzols (Vakuum) hinterbliebene kristalline Rückstand aus wenig Ligroin umkristallisiert und im Hochvakuum (0,001 Torr, 85°) sublimiert.

Das so gewonnene 2-Äthyl-3,5,6,8-tetraoxy-naphthochinon-(1,4) bildete schöne spitze, rote Nadeln, welche im Mikroschmelzpunktsapparat bei 190 bis 192° schmolzen.

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

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

L. G. Wallner.

Aus der Abt. Prof. Dr. K. Hess des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Chemie.<sup>1</sup>

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

Anschließend an die Strukturuntersuchungen der Polyamide durch K. Hess und H. Kiessig<sup>2</sup> wurden die normalen Gitterreflexe, und zwar besonders die Meridian- und Äquatorreflexe, eingehend auf alle Effekte hin untersucht, welche die langen Perioden bestätigen.

Dabei führte überraschenderweise die Auswertung der *Meridian*-reflexe (002) bis (0014) von Poly- $\omega$ -Aminocapronsäure ( $\omega A$ ) nach Bragg auf *verschiedene* Werte der Faserperiode. Dieser ganz im Widerspruch zu allen bisherigen röntgenographischen Erfahrungen an Hochpolymeren stehende Effekt wird auf das Zusammenwirken zweier Umstände zurückgeführt. Einerseits sind schon in der Einzelzelle der ( $\omega A$ ) etwa 14 nahezu gleichartige C—C-Unterperioden von 1,26 Å vorhanden; das bewirkt im Strukturfaktor  $|F|^2$  stellenweise eine sehr rasche Veränderlichkeit mit  $\sin \vartheta/2$ . Andererseits zeigen die langen Perioden von höchstens 90 Å, daß maximal nur etwa 5 Elementarzellen im Kristallit interferieren können,

<sup>1</sup> Derzeitige Anschrift des Verfassers: Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chem. Industrie, Wien, XVII., Rosensteing. 79. — Die Arbeit wurde 1944 durchgeführt. Herrn Prof. Dr. K. Hess spreche ich für die Aufnahme in seinem Institut meinen verbindlichen Dank aus.

<sup>2</sup> K. Hess und H. Kiessig, Z. physik. Chem., Abt. A **193**, 196 (1944).

der Gitterfaktor  $|G|^2$  somit noch nicht rasch veränderlich gegenüber  $|F|^2$  ist. Überall, wo dies der Fall ist, können die Maxima des für den Intensitätsverlauf wesentlich maßgebenden Produktes  $|G|^2 \cdot |F|^2$  gegenüber den Maxima von  $|G|^2$  verschoben sein. Damit werden die verschiedenen, aus  $\sin \vartheta_{002}/2$  bis  $\sin \vartheta_{0014}/2$  gerechneten Faserperioden verständlich. Hat man nun ein chemisch plausibles Modell mit bekannten Bindungsabständen und Valenzwinkeln, ferner eine daraus sich ergebende ideale Faserperiode (17,08 Å für  $\omega A$ ), so kann man  $|F|^2$  als  $f(\sin \vartheta/2)$ , sodann durch Multiplikation mit  $|G|^2$  den für 2, 3, 4, 5 usw. interferierende Zellen zu erwartenden Intensitätsverlauf berechnen. Dessen Vergleich mit dem beobachteten Verlauf lehrt, bei welcher Zahl von interferierenden Zellen die beste Übereinstimmung besteht — ein sehr zuverlässiges Verfahren zur Ermittlung der Zahl interferierender Zellen und damit der Kristallitlänge. Bei fabrikmäßig aus der Schmelze abgezogenen Fasern von  $\omega A$  fanden sich nur etwa 2 bis 3 Zellen je Kristallit; durch *Tempern* und *langsames* Abkühlen solcher Fasern verlängern sich die Kristallite auf 4 bis 5 Zellen. Ganz entsprechend erhält man bei getemperten Fasern Langperioden von 88 Å, bei unbehandelten Fasern nur solche von 65 Å.

Die Ergebnisse bilden wohl den stärksten röntgenographischen Beweis für das von *Powell, Clark* und *Eyring*<sup>3</sup> auf wellenmechanisch-molekularkinetischer Grundlage vorgeschlagene Strukturmodell der Hochpolymeren im allgemeinen und der Polyamide im besonderen. Ähnliche Interferenzeffekte müßten aber auch bei den Meridianreflexen gewisser organischer Kristalle, besonders bei Hochpolymeren zu finden sein; sicher dann, wenn die Zahl der innerhalb einer Zelle interferierenden gleichartigen Atome etwas größer ist als die Zahl der Zellen im Kristallit; d. h. bei höherhomologen Paraffinen, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren und Aminosäuren, bei Polyester und Polyamiden, ferner bei Seifen und Eiweißstoffen usw.

Aber auch die *Äquatorreflexe* zeigen in bester Übereinstimmung zum obigen Befund Absonderlichkeiten. Man beobachtet nämlich:

1. In den Faserdiagrammen von unter Spannung getemperten und dann *langsam* auskühlenden Fasern nicht nur äußerst *scharfe*, sondern auch viele der *höher* indizierten Reflexe, welche in nicht getemperten Fasern gar nicht auftreten. Demnach muß also hier nicht nur die Länge, sondern auch der *Querschnitt* der Kristallite größer sein. Dabei nehmen die Netzebenenabstände  $d_{(200)} = 4,38$  Å und  $d_{(020)} = 3,72$  Å und damit auch die Querabmessungen der Elementarzelle die kleinstmöglichen Werte an. Die Packung der Ketten ist also hier besonders dicht, das Gitter offensichtlich am besten ausgebildet.

<sup>3</sup> *R. E. Powell, C. R. Clark* und *H. Eyring*, J. chem. Physics **9**, 440 (1941).

2. Bei nach dem Tempern *rasch* abgekühlten Fasern tritt in den Diagrammen keine wesentliche Verschärfung der Reflexe gegenüber unbehandelten Fasern auf. Tatsächlich sind hier nicht nur die Kristallite kürzer, sondern auch ihr Querschnitt ist kleiner. Dagegen findet man bei diesen Fasern stets größere Netzebenenabstände  $d_{(020)} = 3,77 \text{ \AA}$ , während  $d_{(200)}$  etwa so wie oben liegt. Hier sind die Ketten also lockerer gepackt, besonders in Richtung senkrecht zur Kettenebene, das Gitter ist weniger vollkommen ausgebildet. Die Annahme, daß die Ketten bei raschem Auskühlen inhomogener, mit größeren Schwankungen ihrer Verdrehungen gegeneinander einfrieren, dürfte gut zu unseren Reflexbefunden passen.

Sowohl die Dimensionen eines solchen „Gitters“ (s. unten) als auch sein mikrokristalliner Bau sind weitgehend von der Art der thermisch-mechanischen Vorbehandlung abhängig, was wohl für alle aus der Schmelze gesponnenen Fasern gilt. Bedeutungsvoll ist die Frage, ob Gitterdimensionen und mikrokristalliner Charakter der *natürlichen* Hochpolymeren nicht auch von der Art ihrer biologischen Entstehung abhängen, während bei regenerierten Fasern die Koagulations-, Verstreckungsprozesse u. ä. maßgebend sein könnten. Schließlich weckt diese Arbeit Zweifel, ob Gitter von Hochpolymeren mit so wenigen Reflexen überhaupt noch als echte Kristallgitter anzusprechen sind, die Hunderte von Reflexen liefern. Die Auffassung der „parakristallinen“ Netze, in welchen die Kettenmoleküle noch irgendwie gegeneinander verschoben und verdreht sind, dürfte ihrem Interferenzbild besser gerecht werden.

Technologisch scheint sich hier ein Weg zu eröffnen, die Fasereigenschaften auf quantitativ faßbare Strukturparameter — z. B. Kristallitlänge, Hauptnetzebenenabstände und Orientierungsfunktion — zurückzuführen, und solche Zusammenhänge zur planvollen Strukturgestaltung im Sinne der erforderlichen Eigenschaften auszunützen. Fasern aus langen Kristalliten mit gut ausgebildetem Gitter sollten z. B. höhere Reißfestigkeiten besitzen, für deren Erzielung somit die Abkühlungsgeschwindigkeit in erster Linie bestimmend sein dürfte.