

Neuvermessung des Faserdiagramms von Hydratcellulose.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Treiber.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 2. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Im Zuge röntgenographischer Studien der Deformationsmechanik an Hydratcellulosefäden schien es wünschenswert, die Netzebenenabstände neu auszumessen und das Intensitätsverhältnis der Interferenz $A_3 : A_4$ zu bestimmen.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind die Netzebenenabstände bzw. Achsenlängen und Winkel mehrfach unabhängig voneinander bestimmt worden, jedoch zeigen die Werte untereinander Streuungen bis zu $\sim 6\%$. Außerdem geht aus den Angaben von *Andress*¹ hervor, daß die Interferenz A_0 (Netzebene 101) bei manchen Diagrammen nicht streng an derselben Stelle bleibt. Zur Klärung dieser Sachverhalte werden im vorliegenden die Ergebnisse kurz mitgeteilt.

Die Kamera bestand aus einer 140 mm langen Blende mit einem (inneren) Lochdurchmesser von 0,6 mm. Die Kupferstrahlung einer *Seemann*-Röhre wurde durch eine 0,02 mm dicke Nickelfolie gefiltert. Der Abstand: Präparat—Film betrug 80 mm. Das Präparat war ein trockener, mittelmäßig orientierter „Hermans“-Faden, gesponnen aus Standard-Normalviskose². Die Kamerajustierung wurde durch Mitaufnahme einer mit Rohrzucker gefüllten *Mark*-Kapillare überprüft und geeicht. Der Netzebenenabstand für Zucker wird in der Literatur³ mit 10,572 Å angegeben. Die Ausmessung der Aufnahme erfolgte mit einem *Zeiß*-Spektrallinienphotometer mit Alkalizelle. Die Spaltbreite betrug 0,11 mm.

Die aus dem Photogramm mit genügender Genauigkeit vermeßbaren Durchmesser der *Debye-Scherrer*-Kreise von A_0 , A_3 und A_4 ließen sich leicht mit einer großen Zahl in früheren Experimenten vermessener Photogramme mit anderen Filmabständen (40 bis 55 mm) und Präparaten vergleichen, indem die Verhältnisse der Halbmesser r_{A_3}/r_{A_0} , r_{A_4}/r_{A_3} gebildet wurden. Alle zur Diskussion stehenden Präparate waren nach Angaben von *Hermans*⁴ hergestellte Hydratcellulosefäden von annähernd gleicher Dicke. Variiert wurde Dehnungsgrad und Viskosekonzentration der Spinnlösungen.

¹ *K. R. Andress*, Z. physik. Chem., Abt. B 4, 190 (1929).

² *K. Götze*, Kunstseide und Zellwolle nach dem Viskoseverfahren. Berlin. 1940.

³ *A. Lindh* in *Wien-Harms*, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XXVI/2. Leipzig. 1930. — *W. Stenström*, Ann. Physik (4) 57, 347 (1918).

⁴ *P. H. Hermans* und *A. J. de Leeuw*, Kolloid-Z. 81, 321 (1937). — *P. H. Hermans*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 42, 798 (1939).

Die Radienverhältnisse an der hier vermessenen Aufnahme wurden zu 1,750 (r_{A_3}/r_{A_0}) und 1,088 (r_{A_4}/r_{A_3}) gefunden. Aus den übrigen Photographen ergaben Mittelwerte aus 15 bzw. 20 verschiedenen Aufnahmen die Quotienten 1,760 und 1,087. Für das Verhältnis r_{A_3}/r_{A_0} wurde in der Tat eine größere Streuung beobachtet. Zwei nicht weiter berücksichtigte Aufnahmen lieferten z. B. die Werte 1,732 und 1,786; im übrigen waren jedoch die Abweichungen vom Mittelwert kleiner als $1\frac{1}{2}\%$. Die gelegentlich auftretende größere Veränderung im Durchmesser des Interferenzkreises A_0 kann auf ein Übergangsstadium Wassercellulose \rightarrow Hydratcellulose hinweisen. *Sakurada* und *Hutino*⁵ finden nämlich an ihrer Wassercellulose eine Gitterausweitung ($D_{A_0} = 8,85 \text{ \AA}$) und beobachten, daß beim Austrocknen, besonders bei höherer Temperatur, ein allmählicher Übergang zum Hydratcellulosegitter stattfindet, wobei der zunächst ausgeweitete Netzebenenabstand A_0 wieder auf seinen in der Gegend von $7,5 \text{ \AA}$ liegenden Wert absinkt.

Ergebnisse.

(Die Bezeichnungen sind mit denen von *Hermans*⁶ konform!)

Die Netzebenenabstände D ergeben sich zu:

$$D_{A_0} = 7,47 \pm 0,06 \text{ \AA}, \quad D_{A_3} = 4,40 \pm 0,03 \text{ \AA}, \quad D_{A_4} = 4,08 \pm 0,03 \text{ \AA}.$$

Daraus errechnet sich der Achsenwinkel β zu $61,3 \pm 0,3^\circ$; der Winkel, den die Netzebenen A_0 und A_3 miteinander einschließen, weicht um $8 \pm 2^\circ$ vom rechten Winkel ab⁷. Die Längen der Achsen gehen aus der Tabelle 1 hervor, die zugleich einen Überblick über Meßresultate anderer Autoren vermittelt. Unsere heutige Modellvorstellung vom Elementarkörper wird durch die mitgeteilten Werte praktisch nicht beeinflusst.

Tabelle 1.

Autor	a_0	a_3	a_4
Eigene Messungen	$7,47 \pm 0,06$	$4,40 \pm 0,03$	$4,08 \pm 0,03^9$
<i>R. O. Herzog</i> und <i>W. Jancke</i> ⁸	7,19 — 7,52	4,42	4,02
<i>I. Sakurada</i> und <i>K. Hutino</i> ⁵	7,60	4,46	4,01
<i>Hermans</i> und Mitarbeiter ⁶	7,35	4,45	4,01

⁵ *I. Sakurada* und *K. Hutino*, Kolloid-Z. **77**, 346 (1936).

⁶ *J. J. Hermans*, *P. H. Hermans*, *D. Vermaas* und *A. Weidinger*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **65**, 427 (1946).

⁷ Vgl. *B. Baule*, *O. Kratky* und *R. Treer*, Z. physik. Chem., Abt. B **50**, 255 (1941).

⁸ *R. O. Herzog* und *W. Jancke*, Z. physik. Chem., Abt. A **139**, 235 (1928); Z. Physik **52**, 755 (1929).

⁹ Bestimmt man nach der graphischen Zerlegung der Interferenz A_3-A_4 in die beiden einzelnen Schwärzungskurven die Lage des nunmehrigen In-

Autor	β	a	c
Eigene Messungen	$61,3 \pm 0,3^\circ$	$8,1 \pm 2\%$	$9,3 \pm 2\%$
<i>K. R. Andress</i> ¹	$62 \pm 1^\circ$	$8,14 \pm 1\%$	$9,14 \pm 1\%$
<i>I. Sakurada</i> und <i>K. Hutino</i> ⁵	62°	8,1	9,1
<i>Hermans</i> und Mitarbeiter ⁶	62°	8,14	9,15
<i>K. H. Meyer</i> und <i>N. P. Badenhuizen</i> ¹⁰	62°	8,14	9,14

Das Schwärzungsverhältnis S_{A_3}/S_{A_4} der beiden Interferenzen A_3 und A_4 , die relativ gut im Photogramm aufgelöst werden konnten, wurde zu 1,27—1,30 abgeschätzt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Hinweise und Diskussionen bin ich Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* zu größtem Dank verpflichtet. Weiteren Dank erlaube ich mir an dieser Stelle der Lenzinger Zellwolle und Papierfabriks AG. auszusprechen, die durch ihre Förderung die experimentelle Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Über mittleren Polymerisationsgrad und Startgeschwindigkeit bei der Polymerisation des Styrols.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 6. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Von *Breitenbach* und *Schulz*¹ wurde die Polymerisation des Styrols bei gleichzeitiger Anwendung von p-Chlorbenzoylperoxyd als Beschleuniger und von Thymochinon als Verzögerer untersucht. Diese Versuche können nun etwas weitergehend ausgewertet werden, da auf Grund osmotischer Bestimmungen² jetzt auch mit genügender Genauigkeit die mittleren Polymerisationsgrade der dabei entstehenden Polymerisate angegeben werden können. Diese Auswertung führt zu überraschenden Ergebnissen bezüglich der Startgeschwindigkeit der Polymerisation, so daß wir sie hier kurz durchführen wollen.

tensitätsmaximums von A_4 aus dem aufgespaltenen Diagramm, so ergibt sich der Netzebenenabstand zu $\sim 4,01$ — $4,06$ Å. In den angegebenen Fehlergrenzen von β , a und c ist diese Verschiebung mitberücksichtigt.

¹⁰ *K. H. Meyer* und *N. P. Badenhuizen*, Nature (London) **140**, 281 (1937).

¹ *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, Mh. Chem. **80**, 463 (1949).

² Unveröffentlichte Versuche von *J. W. Breitenbach* und *A. Renner*.