

O-Ion der zentralen PO_4 -Gruppe identisch ist; die genannten Oktaedergruppen sind aber, auch abgesehen von dem mit der PO_4 -Gruppe gemeinsamen O-Ion, nicht selbständig, sondern seitlich über gemeinsame Kanten mit den benachbarten Oktaedergruppen desselben Komplex-Ions verbunden; im ganzen teilt jedes W-Ion das schon erwähnte O-Ion mit zwei weiteren W-Ionen derselben Oktaedergruppe und dem zentralen P-Ion, 4 weitere O-Ionen mit je einem W-Ion der eigenen oder der benachbarten Oktaedergruppe; 1 O-Ion ist ihm allein zugeordnet; damit ergibt sich für das Komplex-Ion die Formel $[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]^{-3}$.

O. KRAUS hat an einem umfangreichen Material vergleichende Untersuchungen über die Konstitution der Heteropolysäuren und ihrer Salze durchgeführt [Z.

Kristallogr. **91**, 402 (1935); **93**, 379 (1936); **94**, 256 (1936)]. Er hebt besonders die Isomorphie zwischen Säure und Salz am Beispiel der tetragonalen *Borwolframsäure* $\text{H}_5[\text{B}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$ und ihres Ammoniumsalzes $(\text{NH}_4)_5[\text{B}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ hervor; aus der Formelverschiedenheit geht hervor, daß bestimmend für die Struktur allein das komplexe Anion ist. Ähnlich ist es bei der trigonal kristallisierenden *Silicowolframsäure* $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ und ihren Salzen. Ferner macht O. KRAUS auf die sehr nahen strukturellen Beziehungen zwischen den trigonal kristallisierenden niedrigen Hydraten ($24-28 \text{H}_2\text{O}$) der behandelten Heteropolysäuren (und ihrer Salze) und den kubisch kristallisierenden höheren Hydraten mit $29-31 \text{H}_2\text{O}$ aufmerksam. F. MACHATSCHKI, Tübingen.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Die Berechnung der Mizeldimensionen von Faserstoffen aus den unter kleinsten Winkeln abgelenkten Interferenzen.

Bei der Durchleuchtung eines Cellulosefaserbündels mit Röntgenstrahlen findet man am Äquator in der nächsten Umgebung des Durchstoßpunktes eine diffuse Interferenzerscheinung. Sie wurde von R. O. HERZOG, H. MARK¹ und J. HENGSTENBERG beschrieben und ihr Zustandekommen mehr qualitativ mit einer gewissen Periodizität in der Nebeneinanderlagerung der Mizellen gedeutet.

Im Verlaufe einer Untersuchung des Verfassers gemeinsam mit F. SCHOSZBERGER² wurde diese Interferenz photometrisch vermessen und im Zusammenhang mit den dort behandelten Fragestellungen ebenfalls qualitativ diskutiert. Im folgenden soll darüber hinausgehend gezeigt werden, daß die Interferenz eine Abschätzung der mittleren Mizellgröße zu ermöglichen scheint.

Fig. 1 gibt die experimentell bestimmte Schwärzung S als Funktion des Glanzwinkels oder, was bei der Kleinheit der Winkel bis auf einen Faktor das gleiche ist, als Funktion des

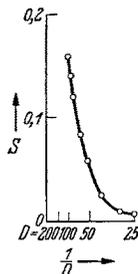


Fig. 1. Schwärzung S im Röntgenbild eines Ramiefaserbündels als Funktion des reziproken Netzebenenabstandes $1/D$. Auf der Abszisse sind einige zugehörigen D -Werte angegeben.

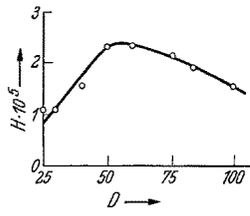


Fig. 2. Auf gleiche D -Intervalle entfallende Interferenzenergie H als Funktion des Netzebenenabstandes.

nach der BRAGGSchen Gleichung berechneten reziproken Netzebenenabstandes $1/D$. Man könnte geneigt sein, in dem fortgesetzten Anstieg bis zur Grenze von $D = 100 \text{ \AA}$ einen Beweis dafür zu sehen, daß die mittlere Mizeldicke — bzw. der Betrag der Periodizität — ebenfalls größer als 100 \AA und im übrigen unbestimmt ist.

Der Sachverhalt stellt sich aber sofort anders dar, wenn man bedenkt, daß einem Intervall in $1/D$ von bestimmter Breite ein um so größerer Bereich von D -Werten zugehört, je weiter man dieses Intervall gegen den Durchstoßpunkt verschiebt. Die in ein solches Intervall fallende gesamte

Interferenzenergie entspricht daher auch zunehmenden D -Intervallen. Es empfiehlt sich aus diesem Grunde, die Kurve so umzuzeichnen, daß Energiebeträge miteinander verglichen werden, die auf gleich große D -Intervalle entfallen. In Fig. 2 ist die dort aufgetragene „Häufigkeit“ H in diesem Sinne durch die Gleichung gegeben:

$$-S \cdot d \left(\frac{1}{D} \right) = H \cdot dD \quad \text{oder} \quad H = \frac{S}{D^2}.$$

Wie ersichtlich, hat die Kurve in der Gegend von $50-60 \text{ \AA}$ ein Maximum. HENGSTENBERG und MARK¹ haben interessanterweise aus der Unschärfe der gewöhnlichen Celluloseinterferenzen durch Anwendung der von P. SCHERRER und M. v. LAUE² begründeten Theorie einen damit vollkommen übereinstimmenden Wert erhalten.

Damit ist die Deutung der H -Kurve als einer Art von Flüssigkeitsinterferenz nahegelegt. Wenn auch die Entwicklung einer entsprechend fundierten Theorie sicher auf große Schwierigkeiten stoßen würde, so wird man doch jetzt schon annehmen dürfen, daß die mittleren Teilchendicken mit der Lage des Maximums in der H -Kurve zumindest symbolisch gehen und ebenso die Kurvenform mit der Streuung in den Teilchendimensionen zusammenhängt. Die Übereinstimmung mit dem auf ganz anderem Wege erhaltenen Befund von HENGSTENBERG und MARK legt sogar die Vermutung nahe, daß man durch Anwendung der BRAGGSchen oder besser noch der KEESOMschen Beziehung auf das Maximum schon die ungefähre mittlere Teilchengröße erhält.

Die experimentellen Grundlagen weisen allerdings noch verschiedene, hauptsächlich durch die Untergrundschwärzung (Luftstreuung, Bremsstrahleneffekt) bedingte Unvollkommenheiten auf, die sich vor allem bei den Werten bis etwa $D = 30 \text{ \AA}$ auswirken. Wenn so auch die speziellen Ergebnisse noch nicht als endgültig angesehen werden können, so steht wohl fest, daß der skizzierte Weg eine neue Methode in die Hand gibt, welche sich beim Studium des mizellaren Aufbaues von Faserstoffen mit Vorteil wird verwenden lassen. Der Bedarf nach einer derartigen Methode ist vor allem dadurch gegeben, daß die übliche Messung der Interferenzbreite mit einer grundsätzlichen Unsicherheit behaftet ist: man kann diese Methode wohl stets formal anwenden, weiß aber nicht, ob die notwendige Voraussetzung erfüllt ist, nämlich die gemessene Verbreiterung ausschließlich durch die Kleinheit der Teilchen verursacht wird. Gerade bei mizellaren Systemen bestehen berechtigte Zweifel betreffs der Zuverlässigkeit einer solchen Voraussetzung. Die beiden Methoden liefern übrigens auch im Idealfall nicht das gleiche. Die eine mißt die Teilchengröße, die andere mißt Abstände von Teilchenmittelpunkten. Bei dichtgepackten Systemen werden allerdings beide Größen praktisch identisch.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium, den 23. Januar 1938. O. KRATKY.

¹ J. HENGSTENBERG u. H. MARK, Z. Kristallogr. **69**, 271 (1928).

² M. v. LAUE, Z. Kristallogr. **64**, 115 (1926); ferner A. L. PATTERSON, Z. Kristallogr. **66**, 637 (1928); R. BRILL u. H. PELZER, Z. Kristallogr. **92**, 398 (1930).

¹ Vgl. H. MARK, Physik und Chemie der Cellulose. Berlin: Julius Springer 1932. S. 139.

² O. KRATKY u. F. SCHOSZBERGER, Z. physik. Chem. (B) im Druck.