

STANOVENIE KRYŠTALINITY TIOKOLU A RÖNTGENOVOU METÓDOU

LADISLAV ULICKÝ

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Rozbor infračerveného spektra a röntgenogramov tiokolu A (polyetylén-tetrasulfidu), pokusne vyrábaného v ČSSR, ukázal, že jeho rýchle tvrdnutie je spôsobené kryštalizáciou [1]. Táto práca je pokračovaním v štúdiu vlastností skryštalizovaného materiálu a predstavuje výsledky zisťovania kryštalinity röntgenovou analýzou, ktorú pôvodne vypracovali J. J. Arlman [2], J. M. Goppel [3] a P. H. Hermans [4].

Experimentálna časť

Použitá technika

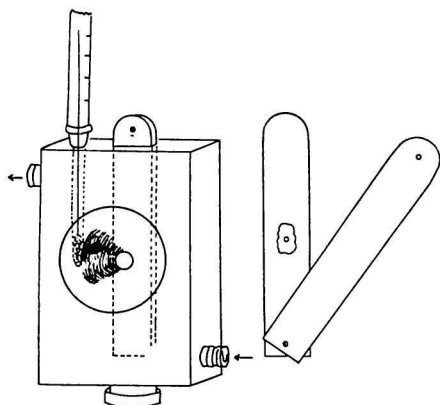
Kryštalinita bola stanovená v závislosti od teploty pre tri typy vzoriek tiokolu A, ktorý sa pripravil laboratórne ako modelová látka [5]. Typ *I* bol tiokol, skryštalizovaný voľne z latexu. Vzorky o hrúbke $150\ \mu$ sa pripravili mikrotomovými rezmi. Typ *II* bola fólia tiokolu o hrúbke $120\ \mu$, získaná z nasýteného roztoku tiokolu v sírouhlíku kryštalizáciou na skle. Typ *III* bola fólia tiokolu o hrúbke $120\ \mu$, skryštalizovaná z nasýteného roztoku v sírouhlíku na NaCl.

Röntgenové snímky sa získali na prístroji Mikrometa žiarením Cu za použitia Ni filtra. Snímkovalo sa metódou na priechod s clonkou o priemere 1 mm. Intenzita prúdu bola 25 mA, napätie 30 kV. Expozičná doba pre všetky tri typy vzoriek bola tri hodiny. Snímky boli exponované v lineárnej oblasti závislosti S od I . Každá séria snímok, zhotovených v závislosti od teploty (z jednotlivých typov vzoriek), vyvolala sa naraz v jednej vývojke Agfa 30 pri teplote $19,5\ ^\circ\text{C}$. Vzdialenosť vzorka—film bola vo všetkých prípadoch 5,79 cm a zistila sa kalibráciou na NaCl.

Vzorka sa vložila medzi dve duralové doštičky s otvormi o priemere 2 mm pre prechod röntgenového žiarenia, zasunuté do temperačnej komôrky (obr. 1). Temperovalo sa cirkuláciou vody hodinu pred expozíciou a počas celej expozície. Teplota sa kontrolovala termočlánkom Cu—Ko, kalibrovaným priamo vo vzorke tiokolu.

Snímky sa vyhodnotili na registračnom mikrofotometri Khol-F-2. Fotometrické záznamy po príslušných korekciách sa vyhodnotili priamkovým planimetrom.

Difrakcie kryštalického podielu boli oddelené od amorfného halo na základe fotome-



Obr. 1. Temperačná komôrka. Vzorka sa umiestila medzi dve duralové doštičky (vpravo).

trického záznamu 100 % amorfnej vzorky, čo umožnilo položiť hraničnú líniu rovnakým spôsobom pri všetkých záznamoch.

Použité vzťahy

Na stanovenie kryštalinity sa použila metóda porovnania difrakcie a pozadia na tej istej snímke, pôvodne vypracovaná P. H. Hermansom a A. Weidingerom [6]. Kryštalinita K sa vypočítala podľa vzťahu

$$K = \frac{I_{cr}}{\Sigma I} \cdot 100, \quad (1)$$

kde I_{cr} je intenzita kryštálových difrakcií, $\Sigma I = (I_{cr} + I_a)$ je celková intenzita sčernania filmu a I_a je intenzita amorfného halo. Integrálne intenzity sa získali korekciou hodnoty I_0 , zistenou planimetrom z jednotlivých plôch, podľa vzťahu odvodeného na základe analógie plastickej látky neorientovanej vonkajším zásahom s polykryštalickou látkou [7]:

$$I \approx I_0 \cdot \Sigma |f|^2 \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \cdot A \cdot \cos^3 2\vartheta, \quad (2)$$

kde

$\Sigma |f|^2$ = súčet štvorcov atómových faktorov pre rozptyl na atónoch C a S obsiahnutých v jednej molekule,

$\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta}$ = upravený polarizačný faktor,

$A = e^{\mu h} \cdot \frac{x}{1 - e^{-x}}$ = faktor korigujúci absorpciu vzorky [8]; μ je stredný lineárny absorpčný koeficient vzorky, h je hrúbka vzorky a $x = \mu h \left(\frac{1}{\cos^2 \vartheta} - 1 \right)$, $\cos^3 2\vartheta$ korekcia na použitie rovinného filmu.

$\Sigma |f|^2$, faktor, udávajúci, o koľko je intenzita žiarenia difraktovaného v smere 2ϑ väčšia alebo menšia než intenzita žiarenia difraktovaného jedným voľným elektrónom, možno použiť iba vtedy, keď látka pozostáva z jedného druhu atómov, difraktujúcich nezávisle od seba. V prípade, že základná bunka je obsadená rozličnými atómami, nahradí sa výrazom $\Sigma f_j e^{2\pi i(hx + ky + lz)}$. Molekula tiokolu je tvorená, ak zanedbáme vplyv vodíkových atómov, atómami uhlíka a síry. Pretože nie je známa presná štruktúra a teda nie sú známe súradnice jednotlivých atómov, faktor $\Sigma |f|^2$ sa vypočítal podľa vzťahu $\Sigma |f|^2 = f_C^2 \cdot \text{počet atómov C v molekule} + f_S^2 \cdot \text{počet atómov S v molekule}$.

Vplyv teplotného kmitania na intenzitu difraktovaného žiarenia koriguje teplotný faktor. Pre látku s jednoduchou mriežkou, tvorenou rovnakými atómami, používa sa vzťah odvodený P. Debyeom [9]. Pre látku zloženú z dvoch druhov atómov odvodil M. Born [10] vzťah, ktorý sa však v praxi pre veľkú komplikovanosť nedá použiť. Korekcia na teplotu sa preto v tejto práci nerobila. Ako však vidieť z práce [8], chyba týmto spôsobená neprevyšuje 1 %.

Korekcia na parazitné sčernanie

Nežiaduce spojité sčernanie, ktoré sa superponuje s amorfným halo a zvyšuje tak zdanlivo amorfný podiel, je spôsobené:

1. žiarením rozptyleným na okrajoch clonky a žiarením rozptyleným na vzduchu,

2. Comptonovým rozptylom (nekoherentné žiarenie),

3. nemonochromatickým tvrdým žiarením.

Spojité sčernanie spôsobované rozptylom na okrajoch clonky sa zistilo snímkovaním bez vzorky. Ukázalo sa, že v tej oblasti, kde sú difrakcie tiokolu, je jeho hodnota malá a po prepočítaní na absorpciu vzorky prakticky zanedbateľná.

Sčernanie spôsobené nemonochromatickým tvrdým žiarením sa zistilo podľa P. H. Hermansa [11] pomocou hliníkovej fólie o hrúbke 0,3 mm.

Vplyv Comptonovho rozptylu niektorí autori [12, 13] zanedbávajú. Pri vyhodnocovaní snímok tiokolu sa však ukázalo, že korekciu na nekoherentný rozptyl je potrebné urobiť. V oblasti maximálnej hodnoty ϑ , ktorá je na snímke ešte zachytiteľná, zostáva po odčítaní intenzity sčernania nemonochromatickým tvrdým žiarením sčernanie, spôsobené Comptonovým rozptylom. Plocha, pripadajúca na toto sčernanie, je obmedzená priamkou, vedenou z daného bodu do bodu $\vartheta = 0$ (lineárny charakter intenzity Comptonovho rozptylu), a základňou. Podobne získali korekciu na nekoherentný rozptyl napríklad L. P. Tarasov a B. E. Warren [14].

Celková korekcia na parazitné žiarenie sa zistila tak, že od celkovej plochy intenzity sčernania, ležiacej pod kryštalickými difrakciami, odčítal sa súčet plôch intenzity sčernania spôsobeného nemonochromatickým tvrdým žiarením a Comptonovým rozptylom. Ukázalo sa (obr. 2), že čiara, oddeľujúca parazitné sčernanie od sčernania spôsobeného amorfným podielom, je takmer rovnobežná so základňou vedenou od minimálneho sčernania na okraji filmu. Ako ukazuje tab. 1, rozdiel medzi amorfným podielom vypočítaným pomocou plochy ohraničenej základňou je 0,9 %, čo je prakticky v tolerancii chýb röntgenovej metódy. Plocha, zodpovedajúca amorfnému podielu, zistovala sa na všetkých snímkach od základne.

Tabuľka 1

Plochy jednotlivých difrakcií v cm^2

a) plochy korigované na Comptonov rozptyl a tvrdé žiarenie		
halo	200	201
21,26	4,41	3,44
b) plochy nekorigované, plocha halo obmedzená základňou		
20,85	4,41	3,44
Intenzity jednotlivých difrakcií		
a) korigované		
18,18	4,41	11,34
b) nekorigované		
17,83	4,41	11,34

Amorfný podiel:

korigovaný: 53,5 %

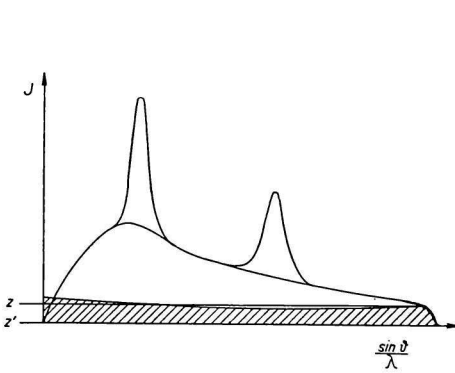
nekorigovaný: 53,1 %

Chyba vzhľadom na korigovanú hodnotu je 0,9 %.

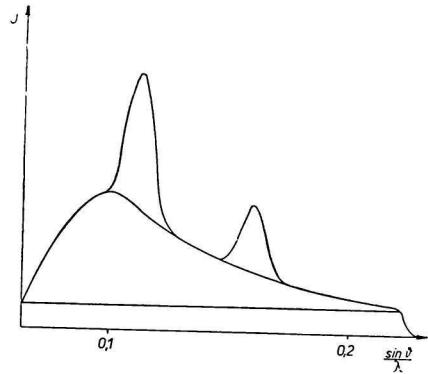
Výsledky

Typ I

Na röntgenograme sú dva intenzívne difrakčné kruhy, podložené spojitým amorfným halo (obr. 3). Medzirovinné vzdialenosti sú $d_1 = 4,29 \text{ \AA}$, $d_2 = 2,91 \text{ \AA}$. Na cylindricky



Obr. 2. Korekcia na parazitné sčernanie. Vyšrafovaná plocha zodpovedá súčtu rozptylu nemonochromatickým tvrdým žiarením a Comptonovho rozptylu. Z —základňa vedená od minimálnej hodnoty sčernania na okraji filmu, od ktorej sa merala plocha zodpovedajúca amorfnému halo.



Obr. 3. Fotometrická krivka sčernania röntgenogramu tiokolu skryštalizovaného voľne z latexu; $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$.

umiestenom filme je šesť čiar, ktoré opísali J. J. Trillat a R. Tertian [15, 16]. Títo autori uvádzajú, že tiokol kryštalizuje v rombickej sústave s mriežkovými konštantami $a = 8,56 \text{ \AA}$, $b = 5,0 \text{ \AA}$, $c = 4,3 \text{ \AA}$. V staršej práci [17] sa pre tiokol udáva monoklinická sústava s konštantami $a = 8,68 \text{ \AA}$, $b = 5,03 \text{ \AA}$, $c = 4,32 \text{ \AA}$, $\gamma = 87^\circ$. Ukázalo sa, že lepšie vyhovuje typ štruktúry navrhovaný Trillatom a Tertianom.

Na výpočet kryštalinity sa použili prvé dve čiary, prislúchajúce rovinám 200 a 201. Vzdialenosť vzorka—film sa volila tak, aby počiatok rozptylu na amorfnej časti padol na okraj filmu. Intenzita jednotlivých difrakcií sa vypočítala z plôch korigovaných na pozadie násobením príslušným celkovým korekčným faktorom. Výsledky sú v tab. 2.

Tabuľka. 2

Závislosť stupňa kryštalinity od teploty pre vzorku typu I

Celkové korekčné faktory pre vzorku skryštalizovanú voľne z latexu

halo	200	201
0,855	1	3,241

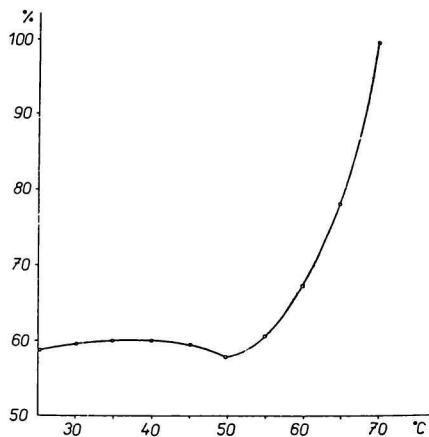
Korigovaná relatívna intenzita a kryštalický a amorfný podiel

t °C	I_{halo}	I_{200}	I_{201}	ΣI	Podiel	
					kryštalický %	amorfný %
25	29,09	7,64	12,96	49,69	41,5	58,5
30	32,47	8,90	13,16	54,53	40,5	39,5
35	33,22	8,83	13,42	55,47	40,1	59,9
40	34,08	8,49	14,20	56,77	40,0	60,0
45	33,28	9,22	13,45	55,95	40,5	59,5
50	30,39	8,44	13,71	52,54	42,2	57,8
55	31,89	7,93	12,67	52,49	40,0	60,0
60	36,57	7,10	10,24	53,91	32,2	67,8
65	40,76	4,67	6,74	52,17	21,9	78,1
70	vzorka je amorfná				0,0	100,0

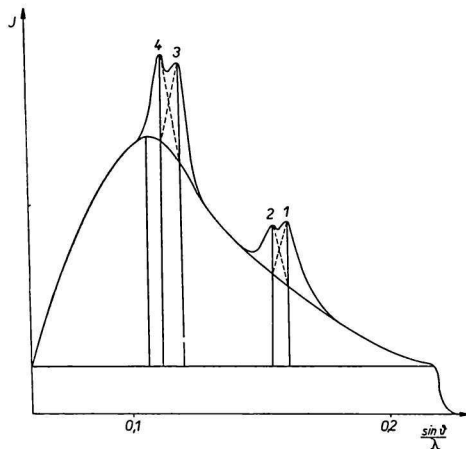
Teplotná závislosť kryštalinity sa stanovila v rozmedzí 25—70 °C po piatich stupňoch (obr. 4).

Typ II

Röntgenogram získaný pri laboratórnej teplote vzorky sa podstatne líši od röntgenogramu tiokolu skryštalizovaného voľne z latexu (obr. 5). Namiesto dvoch čiar rovín 200



Obr. 4. Závislosť obsahu amorfného podielu od teploty pri vzorke typu I.



Obr. 5. Fotometrická krivka sčernania röntgenogramu tiokolu skryštalizovaného na skle: $t = 23$ °C.

a 201 sú na snímke štyri čiary s medzirovinnými vzdialenosťami $d_1 = 4,6$ Å, $d_2 = 4,26$ Å, $d_3 = 3,18$ Å, $d_4 = 3,05$ Å. Súčasne došlo i k zmenšeniu uhla θ , prislúchajúcemu maximu sčernania amorfného halo. Ide zrejme o nový typ priestorového usporiadania v kryštalickej oblasti tiokolu, doteraz v literatúre neopísaný. Textúrna snímka pretiahnutého tiokolu ukazuje, že k zdvojeniu došlo aj pri ostatných stopách.

Tabuľka 3
Závislosť stupňa kryštalinity od teploty pre vzorku typu II
Celkové korekčné faktory pre vzorku skryštalizovanú na skle

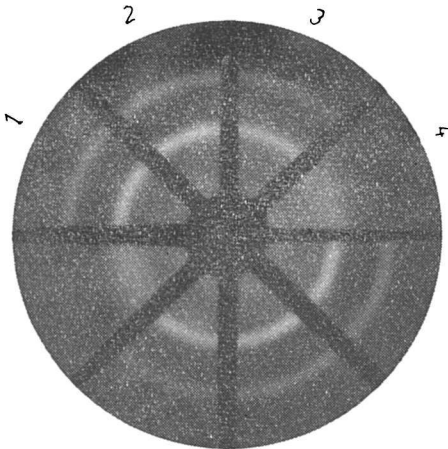
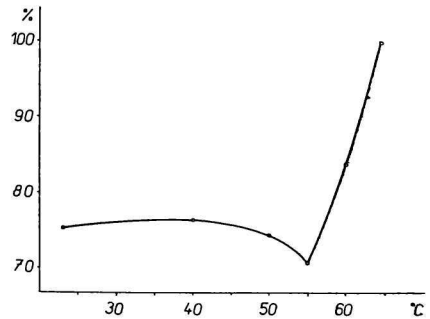
halo	1	2	3	4
0,630	3,227	2,748	1	0,776

Korigovaná relatívna intenzita a kryštalický a amorfný podiel

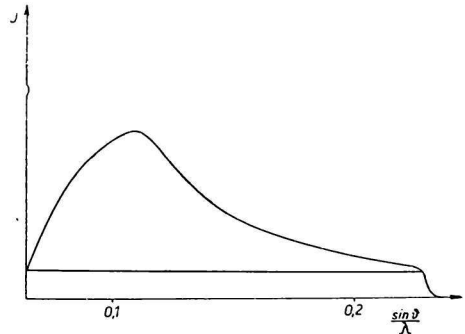
t °C	I_{halo}	I_1	I_2	I_3	I_4	ΣI	Podiel		
							kryštalický %	amorfný %	
23	58,08	10,00	3,68	3,75	1,64	77,15	24,8	75,2	
40	55,36	8,07	3,60	3,67	1,90	72,60	23,8	76,2	
50	54,35	8,39	4,59	3,53	1,98	72,84	25,4	74,6	
		200		201					
55	88,65	4,16		32,78		125,59	29,4	70,6	
60	84,65	2,80		13,35		100,80	16,0	84,0	
65	vzorka je amorfná						0,0	100,0	

Výsledky sú zhrnuté v tab. 3. Jednotlivé difrakcie sú označené číslicami 1 až 4. Závislosť kryštalinity od teploty ukazuje obr. 6.

Obr. 6. Závislosť obsahu amorfného podielu od teploty pri vzorke typu II.



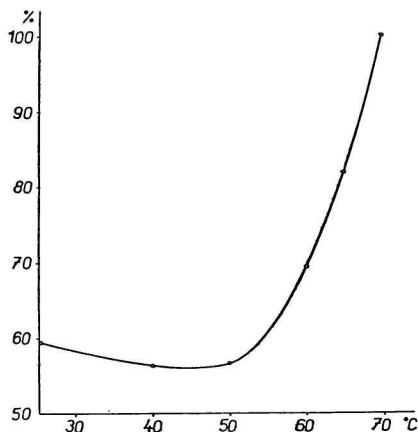
Obr. 7a. Röntgenogram tiokolu skryštalizovaného na NaCl.
1. $t = 25$ °C, 2. $t = 40$ °C, 3. $t = 60$ °C,
4. $t = 70$ °C.



Obr. 7b. Fotometrická krivka sčernania röntgenogramu pri $t = 70$ °C.

Typ III

Na získanie infračervených absorpčných spektier tiokolu [1] bolo potrebné pripraviť tenkú fóliu z roztoku v sírouhlíku na dosičke z NaCl. Z toho dôvodu sa pre röntgenové stanovenie použila aj fólia tiokolu skryštalizovaná na NaCl. Snímka je čo do charakteru totožná so snímkou tiokolu skryštalizovaného voľne z latexu (obr. 7). Výsledky obsahuje tab. 4. Teplotná závislosť kryštalinity je na obr. 8.



Obr. 8. Závislosť obsahu amorfneho podielu od teploty pri vzorke typu III.

Tabuľka 4

Závislosť stupňa kryštalinity od teploty pre vzorku typu III

Celkové korekčné faktory pre vzorku skryštalizovanú na NaCl

halo	200	201
0,857	1	3,201

Korigovaná relatívna intenzita a kryštalický a amorfny podiel

t °C	I_{halo}	I_{200}	I_{201}	ΣI	Podiel	
					kryštalický %	amorfny %
25	35,17	6,80	16,96	58,93	40,3	59,7
40	33,85	7,05	18,72	59,62	43,2	56,8
50	33,76	7,12	18,72	59,60	43,3	56,7
60	37,41	4,60	12,00	54,01	30,8	69,2
65	38,42	2,54	6,08	47,04	18,3	81,7
70	vzorka je amorfna				0,0	100,0

Diskusia

Z výsledkov vidieť, že všetky tri typy vzoriek majú relatívny obsah amorfneho podielu väčší než 50 %. Pri vzorke skryštalizovanej z latexu amorfny podiel mierne stúpa až po teplotu 40 °C. Potom nastáva pokles až po 50 °C. Po tejto

teplote obsah amorfného podielu prudko stúpa, až pri 70 °C je vzorka amorfná na 100 %. Možnosť, že amorfný podiel je až po 40 °C rovnaký a odehýlky sú spôsobené len experimentálnou chybou, vyvracia skutočnosť, že tendencia všetkých bodov je od teploty 25 °C až po 40 °C jasne stúpajúca, neprejavujú sa fluktuácie na obidve strany. Pri teplote 30 a 35 °C sa z tej istej vzorky, získanej tým istým mikrotcmmovým rezom (zhodná hrúbka), urobili kontrolné snímky a zistilo sa, že obsah amorfného podielu je prakticky rovnaký ako v pôvodnej vzorke.

Pri vzorke skryštalizovanej na skle je obsah amorfného podielu až po 50 °C prakticky rovnaký, pri uvedenej teplote nastáva jasný pokles až po minimum pri 55 °C. Ako sme už uviedli, tiokol kryštalizuje v kosoštvorcovej sústave. Pri tejto vzorke sa však zistilo nové priestorové usporiadanie, ktoré pri 55 °C prechádza na kosoštvorcové. Táto zmena sa na krivke závislosti od teploty prejavuje zlomom (obr. 6). Nové priestorové usporiadanie sa prejavuje rozštiepením všetkých difrakcií, čo by mohlo viesť k domnienke, že rozštiepenie je spôsobené vonkajším účinkom na vzorku. Vplyvom kryštalizácie na pevnej podložke by mohlo dôjsť k nerovnakému vyvinutiu mriežky na strane vzorky priliehajúcej na podložku a na strane stýkajúcej sa so vzduchom. V dôsledku toho by difraktované žiarenie z jednej strany vzorky bolo posunuté, čím by došlo k uvedenému rozštiepeniu. Použitá vzorka bola však príliš tenká, aby k takému efektu došlo. Možnosť mechanického vplyvu vyvracia najmä skutočnosť, že vzorka si podržuje svoje priestorové usporiadanie aj po pretiahnutí, a to až do teploty 55 °C. Pri pokuse o indexovanie sa postupovalo bežným spôsobom. Ukázalo sa, že kosoštvorcová sústava novej štruktúry nevyhovuje. Pre sústavu jednoklonnú a trojklonnú pristupujú nové premenné (uhly) a obmedzený počet difrakcií neumožňuje určenie mriežkových konštánt.

Pri vzorke skryštalizovanej na doštičke z NaCl amorfný podiel s teplotou mierne klesá, minimum dosahuje pri 50 °C.

Jasný pokles amorfného podielu pri všetkých troch typoch vzoriek v okolí teploty 50—55 °C nasvedčuje tomu, že optimálnou teplotou kryštalizácie je 50 °C (typ *I* a *III*) a 55 °C (typ *II*). Zaujímavé je, že kým vzorky typu *I* a *III* sa stávajú amorfnými na 100 % pri teplote 70 °C, vzorka *II* je amorfnou už pri 65 °C. Je to v súhlase s celkovým obsahom amorfného podielu, ktorý je pri tejto vzorke značne vyšší už i pri laboratórnej teplote.

Plynulý pokles amorfného podielu od teploty 25 po 50 °C pri vzorke skryštalizovanej na doštičke z NaCl možno vysvetliť tým, že jednotlivé makromolekulové reťazce tiokolu nemali možnosť — v dôsledku účinku nevyvážených elektrostatických síl iónov Na⁺ a Cl⁻ na povrchu doštičky — dostať sa do stavu maximálneho možného usporiadania kryštalického a amorfného podielu. Sklo, ktoré je amorfné a nemá na svojom povrchu nevyvážené elektrostatické sily, umožnilo jednotlivým makromolekulovým reťazcom dostať sa už pri

laboratórnej teplote prakticky do stavu s maximálne možným obsahom kryštalického podielu. Pri tiokole, skryštalizovanom voľne z latexu po odparení vody, musia sa najprv jednotlivé zrnká tiokolu, vzniknuté polykondenzáciou, vzájomne pospájať a vytvoriť kompaktnú látku, spočiatku amorfnú. Kryštalizácia prebieha veľmi pomaly. Maximálny obsah kryštalického podielu sa dosiahne až po 5—6 mesiacoch. Za tento čas majú makromolekuly možnosť dosiahnuť i pri laboratórnej teplote takmer také usporiadanie ako pri optimálnej teplote kryštalizácie.

Súhrn

Röntgenovou metódou porovnávania difrakcie a pozadia na tej istej snímke stanovila sa závislosť kryštalinity tiokolu A od teploty pre tri typy vzoriek. Typ *I* je vzorka tiokolu skryštalizovaného voľne z latexu, typ *II* vzorka tiokolu skryštalizovaného z roztoku v sírouhlíku na skle, typ *III* vzorka skryštalizovaná z roztoku v sírouhlíku na NaCl.

Intenzity difrakcií od kryštalického podielu a intenzita amorfného halo sa získali korigovaním integrálnej intenzity súčtom štvorcov atómových faktorov, polarizačným a absorpčným faktorom a korekciou na rovinný film. Integrálne intenzity sa získali priamkovým planimetrom.

Maximálny obsah kryštalického podielu pri type *I* je 42,2 %, pri type *II* 29,4 % a pri type *III* 43,3 %. Optimálnou teplotou kryštalizácie pre typ *I* a *III* je 50 °C, pre typ *II* 55 °C.

Pri kryštalizácii tiokolu z nasýteného roztoku v sírouhlíku na skle vznikla vzorka s novou štruktúrou, ktorá nevyhovuje kosoštvorcovej sústave. Na snímke na priechod sú štyri difrakčné kruhy, zodpovedajúce medzirovinným vzdialenostiam $d_1 = 4,6 \text{ \AA}$, $d_2 = 4,26 \text{ \AA}$, $d_3 = 3,18 \text{ \AA}$, $d_4 = 3,05 \text{ \AA}$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ТИОКОЛА А РЕНТГЕНОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

ЛАДИСЛАВ УЛИЦКИ

Кафедра физической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Рентгеноскопическим методом сравнения диффракции и фона на одном и том же снимке была установлена зависимость кристалличности тиокола А от температуры для трех типов образцов. Первый образец — тиokol, закристаллизованный свободно из латекса, второй — тиokol, закристаллизованный на стекле из раствора сероуглерода, третий образец тиокола был закристаллизован из раствора сероуглерода на NaCl.

Интенсивности диффракций кристаллической части и интенсивность аморфного гало были найдены коррекцией интегральной интенсивности суммой квадратов атомных факторов, поляризационным и абсорбционным факторами, а также коррекцией на плоскую пленку. Интегральные интенсивности были найдены линейным планиметром.

Максимальное содержание кристаллического тиокола для первого образца было 42,2 %, для второго — 29,4 % и для третьего — 43,3 %. Оптимальная температура кристаллизации для первого и третьего образцов 50°, для второго — 55°.

При кристаллизации тиокола на стекле из насыщенного раствора сероуглерода был получен образец с новой структурой, которая не принадлежала к ромбической сингонии. На пленке в плоской кассете находились четыре диффракционных круга, для которых межплоскостные расстояния были $d_1 = 4,6 \text{ \AA}$, $d_2 = 4,26 \text{ \AA}$, $d_3 = 3,18 \text{ \AA}$, $d_4 = 3,05 \text{ \AA}$

Поступило в редакцию 11. 5. 1962 г.

BESTIMMUNG DER KRISTALLINITÄT DES THIOKOLS A MITTELS DER RÖNTGENMETHODE

LADISLAV ULICKÝ

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Mittels der Röntgenmethode eines Vergleichs der Diffraktion und des Untergrunds auf ein und derselben Aufnahme wurde die Abhängigkeit der Kristallinität des Thiokols A von der Temperatur bestimmt, u. zw. für drei Typen von Proben. Typ *I* — Probe von Thiokol, frei aus Latex kristallisiert, Typ *II* — Probe von Thiokol, aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff auf Glas kristallisiert, Typ *III* — Probe von Thiokol, aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff auf NaCl kristallisiert.

Die Intensitäten der Diffraktionen vom kristallischen Anteil und die Intensität des amorphen Halo wurden durch Korrigieren der integralen Intensität durch die Summe der Quadrate der Atomfaktoren, durch den Polarisations- und Absorptionsfaktor, und durch die Korrektur auf den ebenen Film erhalten. Die integralen Intensitäten wurden mittels eines Linearplanimeters erhalten.

Der Maximalgehalt des kristallischen Anteils beim Typ *I* beträgt 42,2 %, beim Typ *II* 29,4 %, und beim Typ *III* 43,3 %. Die optimale Kristallisationstemperatur beträgt für den Typ *I* und *III* 50 °C, für den Typ *II* 55 °C.

Bei der Kristallisation des Thiokols aus einer gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff auf Glas entstand eine Probe mit einer neuen Struktur, die nicht dem rhombischen Kristallsystem entspricht. Auf der Aufnahme befinden sich im Durchgang vier Diffraktionskreise, die den Netzebenenabständen $d_1 = 4,6 \text{ \AA}$, $d_2 = 4,26 \text{ \AA}$, $d_3 = 3,18 \text{ \AA}$, $d_4 = 3,05 \text{ \AA}$ entsprechen.

In die Redaktion eingelangt den 11. 5. 1962

LITERATÚRA

1. Tkáč A., Kellö V., Ulický L., Chem. zvesti 12, 391 (1958). — 2. Arlman J. J., Appl. Sci. Res. A. 1, 347 (1947). — 3. Goppel J. M., Appl. Sci. Res. A. 1, 3 (1947). — 4. Hermans P. H., Weidinger A., J. Appl. Phys. 19, 491 (1948). — 5. Ulický L., Sborník prác Chemickej fakulty I, Bratislava 1962, 85. — 6. Hermans P. H., Weidinger A., Kolloid-Z. 115, 103 (1949); Hermans P. H., Kolloid-Z. 120, 3 (1951). — 7. Ulický L., Štúdium kryštalinity a štruktúry polyetyléntetrasulfidu, Kandidátska dizertačná práca, Bratislava 1961. — 8. Trillat J. J., Barbezat S., Delalande A., J. chim. phys. 47,

877 (1950). — 9. Debye P., *Ann. Physik* 43, 49 (1914). — 10. Born M., Kun Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford 1954.

11. Hermans P. H., *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, New York—Amsterdam 1949. — 12. Johnson J. E., *J. Appl. Polymer Sci.* 5, 205 (1959). — 13. Hurt V., Jambrič M., Javorek M., *Chem. zvesti* 14, 137 (1960). — 14. Tarasov L. P., Warren B. E., *J. Chem. Phys.* 4, 236 (1936). — 15. Trillat J. J., Tertian R., *Compt. rend.* 219, 395 (1944). — 16. Tertian R., *Gén. Caout.* 23, 245 (1946). — 17. Fuller C. S., *Chem. Rev.* 26, 143 (1936).

Do redakcie došlo 11. 5. 1962

Adresa autora:

Inž. Ladislav Ulický, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.