

ω_e' erfüllt dann (22) für alle gemessenen Werte ($\omega_e' \sim N$), und $1/\tau_0$ nach (21) geht für $A'/\hbar \approx \omega_e$ in den Grenzwert der breitesten Linie über. Um schließlich die Abhängigkeit von p von den individuellen Radikalmolekülen interpretieren zu können, bedürfte es weiteren experimentellen Materials.

Für die Überlassung einiger freier Radikale bzw. für die Beratung in allen Fragen, die mit der Darstellung der aromatischen Radikale zusammenhängen, sind wir den Herren Prof. Dr. L. HORNER und Privatdozent Dr. R. C. SCHULZ vom Organisch-Chemischen Institut der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz zu besonderem Dank verpflichtet.

Elektronenbeugungsuntersuchung an Flüssigkeiten

I. Aliphatische Substanzen¹

Von G. ROTH²

Aus dem I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin

Herrn Prof. Dr. H. LASSEN zum 65. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. 17 a, 1022—1027 [1962]; eingegangen am 4. August 1962)

Durch Vergleich von Flüssigkeits- und Gasbeugungsaufnahmen konnte zwischen inter- und intramolekularen Interferenzen unterschieden werden. Dabei erwies sich eine bestehende Vorstellung über die seitliche Orientierung aliphatischer Moleküle als falsch. Es konnte der parakristalline Charakter der intermolekularen Interferenzen nachgewiesen werden. Die parakristallinen Bereiche werden dabei durch parallel liegende aliphatische Moleküle gebildet, wobei Abstandsschwankungen von etwa 20% auftreten. Die seitliche Ausdehnung der geordneten Bereiche erstreckt sich über drei bis vier Moleküle. Bei den mehrwertigen Alkoholen Glykol und Glycerin wurde als Assoziationsform die kettenförmige Hintereinanderreihung der stabförmigen Moleküle in Moleküllängsrichtung gefunden. Beim Verfolgen der Flüssigkeitsordnung in Abhängigkeit von der Molekülform ergab sich, daß zwischen größeren Molekülen nur dann ausgeprägte Ordnungszustände zu erwarten sind, wenn bei den Einzelmolekülen durch glatte Form die Möglichkeit zu gegenseitiger Anlagerung gegeben ist. Anderenfalls beschränkt sich die Flüssigkeitsordnung auf die gegenseitige Ausrichtung von Teilbereichen der Moleküle.

Die ersten Elektronenbeugungsversuche an Flüssigkeiten wurden von MAXWELL^{3,4} durchgeführt. Sie waren beschränkt auf Flüssigkeiten mit Dampfdrücken unter 10^{-3} Torr. Dies war bedingt durch die Notwendigkeit, das Untersuchungsobjekt in das Vakuum einer Elektronenbeugungsapparatur einführen zu müssen. Deshalb beschränkten sich MAXWELLS Arbeiten im wesentlichen auf die Untersuchung von Diffusionspumpenölen. Bei vorliegender Arbeit wurde eine spezielle Elektronenbeugungsapparatur benutzt, bei der der Objektraum durch Druckdrosselblenden bezüglich des Drucks von der übrigen Apparatur getrennt war. Dadurch gelang es, den Anwendungsbereich der Elektronenbeugung auf Flüssigkeiten bis zu Dampfdrücken von etwa 30 Torr auszudehnen. Dabei wurde in Durchstrahlung gearbeitet, wobei das Flüssigkeitsobjekt ähnlich wie bei MAXWELL⁴ in Form einer freitragenden Folie von etwa 500 – 1500 Å Dicke vorlag. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen betrug 75 kV. Untersucht wurden einige aliphatische und aromatische Flüssigkeiten sowie das Wasser. In der vorliegenden Arbeit soll zunächst nur über die Untersuchungen an aliphatischen Substanzen berichtet werden, in weiteren Teilen über flüssige Aromaten und das Wasser.

nigungsspannung der Elektronen betrug 75 kV. Untersucht wurden einige aliphatische und aromatische Flüssigkeiten sowie das Wasser. In der vorliegenden Arbeit soll zunächst nur über die Untersuchungen an aliphatischen Substanzen berichtet werden, in weiteren Teilen über flüssige Aromaten und das Wasser.

1. Experimentelles

Die Beugungsapparatur bestand aus den drei Hauptteilen: Elektronenquelle, Beugungskammer, Kamerraum. Sie war stehend aufgebaut mit der Strahlrichtung von unten nach oben. Elektronenlinsen wurden nicht verwendet. Als Kathode diente eine Wolfram-Haarnadelkathode. Die Beugungskammer (Abb. 1) wurde im wesentlichen gebildet durch zwei Aluminiumscheiben (C) von etwa 15 cm Durchmesser und 1 cm Dicke samt dem dazwischenliegenden Dichtungsgummiring (D). Auf der Innenseite der beiden Scheiben waren die Druckdrosselblenden (G) vakuumdicht und leicht aus-

¹ Teil einer Dissertation (D 188, 1961), durchgeführt am I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin.

² Zur Zeit Chemische Werke Hüls, Marl.

³ L. R. MAXWELL, Phys. Rev. **44**, 73 [1933].

⁴ C. W. LUFLEY, F. S. PAULUBINSKAS u. L. R. MAXWELL, J. Chem. Phys. **19**, 217 [1951].



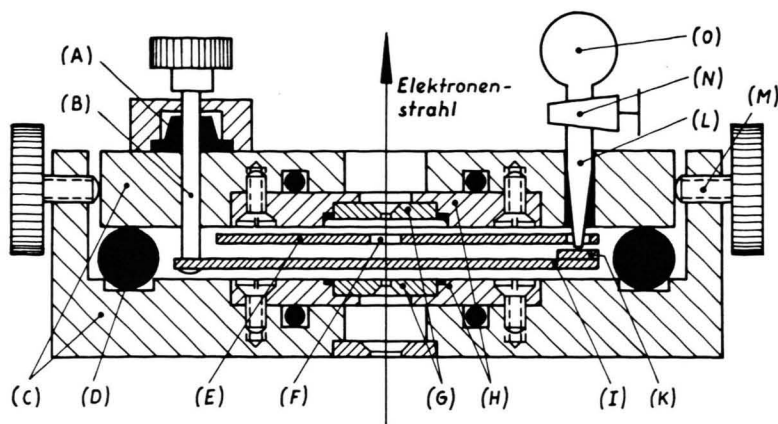


Abb. 1. Skizze der Beugungskammer (nicht maßstabgerecht). Die Achse (B) ist dabei außerhalb der Zeichenebene zu denken, und zwar so, daß sie gleichen Abstand hat zur Beugungskammermitte (F) und zum Flüssigkeitseinfüllkanal (L) (nähere Beschreibung im Text).

wechselbar angebracht. Die Beugungskammereintrittsblende war $30\ \mu$, die Austrittsblende $200\ \mu$ groß, ihr Abstand betrug 2 mm. Die Vorrichtung zur Erzeugung der Flüssigkeitsfolien und eine Flüssigkeitsnachfüllvorrichtung (O) waren an dem Beugungskammeroberteil angebracht. Erstere bestand aus dem Wischer (I), einem Bronzeblechstreifen, der an der Achse (B) befestigt war. Diese führte über eine Bunamanschette (A) vakuumdicht nach außen. So konnte der Wischer (I) während des Betriebes zwischen dem Flüssigkeitseinfüllkanal (L) und dem zum Aufspannen der Folien dienenden Blendenloch (F) hin und her bewegt werden [Durchmesser von (F) je nach Flüssigkeitskonsistenz 0,4 bzw. 1 mm]. Bei der Untersuchung dünnflüssiger Substanzen wurde zur besseren Flüssigkeitsmitnahme noch ein Gummiblättchen (K) aufgedrückt. Die Folien bildeten sich, wenn der mit Flüssigkeit getränkte Wischer langsam über das Blendenloch (F) hinwegbewegt wurde. Die Beugungsbilder wurden photographisch registriert.

2. Auswertung und Meßergebnisse

Die Auswertung der Beugungsbilder geschah, indem die Beugungsringradien r mit einem Komparator ausgemessen wurden. Vergleichsaufnahmen kristalliner Aluminiumfolien (von ihrer Unterlage abgelöste Aufdampfschichten) lieferten in bekannter Weise das Produkt $\lambda \cdot L$ (λ Elektronenwellenlänge, L Abstand Objekt – Film). Daraus konnte dann der zugehörige BRAGG-Abstand d der einzelnen Beugungsringe berechnet werden (Tab. 1). Als BRAGG-Abstand wird dabei der Längenwert d verstanden, der sich bei Benutzung der BRAGG'schen Gleichung

$$2d \cdot \sin \vartheta/2 = \lambda$$

ergibt. Wegen der Kleinheit der Streuwinkel ϑ kann dabei stets $2 \cdot \sin \vartheta/2$ durch $\text{tg } \vartheta$ ersetzt werden, so daß für den BRAGG-Abstand gilt: $d = \lambda L/r$. Inwie-

Essigsäure flüssig	4,09	2,48	1,64	1,05
gasförmig	—	2,37	1,63	1,12
Glycerin	4,34	2,15	1,14	
Glycerintriacetat	4,07	2,08	1,20	
Glykol	3,96	2,12	1,15	
Isobutylalkohol flüss.	4,66	2,05	1,21	
gasf.	—	2,05	1,17	
Rizinusöl	4,51	2,08	1,19	
Vakuumpumpenöl F	4,61	2,08	1,24	

Tab. 1. BRAGG-Abstände der untersuchten aliphatischen Flüssigkeiten (Werte in Å, Meßfehler etwa 2%).

fern diese zunächst formalen Abstandswerte reale Bedeutung haben, wird in Abschn. 3 untersucht werden. FOURIER-Analysen der Streustrahlung waren wegen zu starker Mehrfachstreuung nicht möglich. (Eliminierung dieser Mehrfachstreuung war allein schon wegen der undefinierten Objektdicken nicht möglich.) Bei zwei der untersuchten Flüssigkeiten (Essigsäure und Isobutylalkohol) war der Dampfdruck genügend groß, um davon auch Gasbeugungsaufnahmen machen zu können. Dazu brauchten dann lediglich einige Tropfen der Substanz in die Beugungskammer eingeleitet zu werden, ohne daß davon Folien erzeugt wurden.

3. Diskussion der Meßergebnisse

Aus Tab. 1 geht hervor, daß alle untersuchten Flüssigkeiten mit Ausnahme der Essigsäure einen ihrer BRAGG-Abstände bei $2,1\ \text{Å}$, einen weiteren bei $1,2\ \text{Å}$ haben. Die Übereinstimmung dieser Interferenzen mit denen des Isobutylalkoholdampfes er-

⁵ Zum Beispiel in M. v. LAUE, Materiewellen und ihre Interferenzen, Akad. Verlagsgesellsch., Leipzig 1948, 2. Aufl., S. 72 u. f.

gibt, daß es sich dabei um intramolekulare Interferenzen handelt. Nach DEBYE⁵ kann deren Intensitätsverlauf durch eine Summe von $(\sin x)/x$ -Funktionen beschrieben werden:

$$I(\vartheta) = \sum_{i,k} f_i f_k \frac{\sin x_{ik}}{x_{ik}} \quad (1)$$

(f_i, f_k Atomformamplituden, $x_{ik} = (4\pi r_{ik} \sin \vartheta/2)/\lambda$ mit r_{ik} als Abstand zwischen dem i -ten und k -ten Atom; ϑ Streuwinkel).

Dabei beschreibt der Summand $f_i f_k (\sin x_{ik})/x_{ik}$ die Interferenzen der vom i -ten und k -ten Atom ausgehenden Streuwellen. Da die $(\sin x)/x$ -Funktion ihr erstes Maximum bei $x = 1,23 \cdot 2\pi$ hat, so gilt für die Lage des ersten Maximums einer einzelnen intramolekularen Interferenz:

$$(4\pi r_{ik} \sin \vartheta/2)/\lambda = 1,23 \cdot 2\pi \quad \text{oder} \\ 2r_{ik} \sin \vartheta/2 = 1,23 \cdot \lambda. \quad (2)$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der bei der Berechnung der BRAGG-Abstände benutzten Gleichung

$$2d \sin \vartheta/2 = \lambda \quad (3)$$

durch den Faktor 1,23. Die wahren innermolekularen Abstände r_{ik} sind daher um etwa 25% größer als die nach (3) berechneten BRAGG-Abstände d . Berücksichtigt man diese Korrektur bei obigen intramolekularen Interferenzen, so ergeben sich aus den zugehörigen BRAGG-Abständen von etwa 2,1 Å und 1,2 Å die verbesserten Werte von etwa 2,6 Å und 1,5 Å. Da die Lage der Maxima einer einzelnen solchen $(\sin x)/x$ -Funktion allerdings meist von den übrigen $(\sin x)/x$ -Funktionen beeinflusst wird, außerdem bei obiger Abschätzung nicht die Abhängigkeit der Atomformamplituden f_i, f_k vom Streuwinkel berücksichtigt wurde, ist auch von diesen verbesserten Werten noch nicht zu erwarten, daß sie völlig korrekt sind. Aber es läßt sich doch schon erkennen, um welche intramolekularen Interferenzen es sich dabei handelt: Bekanntlich sind die aliphatischen Kohlenwasserstoffketten zickzackförmig aufgebaut (Abb. 2),

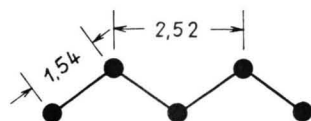


Abb. 2. Aliphatische Zickzackkette (Maße in Å).

wobei der Abstand benachbarter C-Atome 1,54 Å und der Abstand übernächster C-Atome 2,52 Å beträgt. Somit handelt es sich bei den beobachteten

intramolekularen Interferenzen um solche zwischen nächsten bzw. übernächsten C-Atomen. Damit wird das einheitliche Auftreten dieser Interferenzen verständlich, denn die hier untersuchten Flüssigkeiten haben alle mit Ausnahme der Essigsäure eine derartige Zickzackkette als Grundgerüst (beim Glykol sind dabei allerdings noch die O-Atome hinzuzunehmen). Daß keine Interferenzen zwischen noch weiter auseinanderliegenden C-Atomen beobachtet wurden, läßt sich mit Torsionsschwingungen erklären, die in solchen Kettenmolekülen jeweils um die Verbindungslinie benachbarter C-Atome auftreten. Denn dabei bleiben die Abstände zwischen benachbarten und ebenso zwischen übernächsten C-Atomen definiert, während die Abstände aller noch weiter auseinanderliegenden C-Atome „verschmiert“ werden.

Essigsäure ist bei Zimmertemperatur zu 90% zu Doppelmolekülen assoziiert⁶. Dieser Umstand bedingt die bei den intramolekularen Interferenzen dieser Substanz beobachteten Abweichungen. Aber auch hier ist nur die zum größten BRAGG-Abstand gehörende Interferenz intermolekularen Ursprungs, denn sie ist die einzige, welche im Gaszustand verschwindet (Tab. 1).

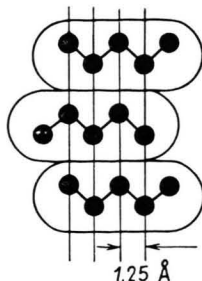
Zunächst kann also gesagt werden, daß von den in Tab. 1 aufgeführten BRAGG-Abständen lediglich die Werte der ersten Spalte mit intermolekularen Verhältnissen zusammenhängen, während alle übrigen Interferenzen intramolekularen Ursprungs sind. Dabei sind die wirklichen intramolekularen Abstände um etwa 25% größer als die in Tab. 1 angegebenen BRAGG-Abstände und dürfen nicht mit Gl. (3), sondern müssen mit (2) berechnet werden.

Bei MAXWELLS Untersuchungen^{3,4} aliphatischer Substanzen mit weit niedrigerem Dampfdruck waren die gleichen intramolekularen Interferenzen aufgetreten, wie sie in Tab. 1 angegeben sind. (Das ist nach obigem nicht überraschend, da alle diese Substanzen das gleiche zickzackförmige Grundgerüst besitzen.) Da sich MAXWELL auf Substanzen mit sehr kleinem Dampfdruck beschränken mußte, fehlte ihm die Vergleichsmöglichkeit mit Gasbeugungsaufnahmen. So entging ihm, daß es sich bei den Abstandswerten der Tab. 1, die bei 2,5 Å und darunter liegen, um intramolekulare Interferenzen handelt. Er deutete sie vielmehr als intermolekular, indem er bei den in der flüssigen Phase parallelliegenden aliphatischen Molekülen noch eine zusätzliche seitliche Aus-

⁶ J. KARLE u. L. O. BROCKWAY, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 574 [1944].

richtung annahm. Diese sollte darin bestehen⁴, daß sich die einzelnen C-Atome nebeneinanderliegender Moleküle jeweils in einer Ebene befinden würden (Abb. 3). Die Abstände der so entstehenden „Netz-

Abb. 3. Zusätzliche seitliche Ausrichtung parallelorientierter aliphatischer Moleküle nach MAXWELL⁴ (● C-Atome).



ebenen“ wären dann halb so groß wie die Abstände übernächster C-Atome, also etwa 1,25 Å. Von den beiden beobachteten Beugungsringen mit zugehörigen BRAGG-Abständen von etwa 1,2 Å und 2,1 Å wurde deshalb von MAXWELL der erste als ein an solchen Netzebenen entstandener Reflex gedeutet. Zur Erklärung des zweiten Beugungsringes mußte er dann noch weitere nicht näher beschriebene Netzebenen annehmen. Wie aber im einzelnen schon ausgeführt, handelt es sich dabei gar nicht um intermolekulare, sondern um intramolekulare Interferenzen. Damit ist erwiesen, daß MAXWELLS Annahme einer zusätzlichen seitlichen Ausrichtung parallelorientierter aliphatischer Moleküle nicht zutrifft. Vielmehr ist anzunehmen, daß keine über die Parallelorientierung hinausgehende gegenseitige Ausrichtung besteht.

Die gemessenen BRAGG-Abstände der intermolekularen Interferenzen liegen nach Tab. 1 im Bereich von 4,0–4,7 Å. Es erhebt sich auch hier die Frage, inwieweit diese Werte mit realen intermolekularen Abständen übereinstimmen. Dazu kann folgendes gesagt werden: Aus dem Raumbedarf aliphatischer Moleküle in ihren Kristallgittern ergibt sich für das ebene Molekül (alle C-Atome der aliphatischen Zickzackkette in einer Ebene) ein „rechteckiger“ Querschnitt von etwa 4 Å × 5 Å. Da auch in der flüssigen Phase die Moleküle noch weitgehend dicht gepackt sind (die Dichten von fester und flüssiger Phase unterscheiden sich im allgemeinen nur um wenige %), müssen die Abstände der parallelorientierten aliphatischen Moleküle im wesentlichen mit der seitlichen Ausdehnung des Einzelmoleküls übereinstimmen.

Diese liegt nach obigem zwischen 4 und 5 Å, also im gleichen Bereich wie die gemessenen BRAGG-Abstände. Somit stellt die BRAGGSche Gleichung für diese intermolekularen Interferenzen eine gute Näherung dar. Nach HOSEMANN und BAGCHI⁷ kann aus einer derartigen Beobachtung geschlossen werden, daß es sich dabei um eine parakristalline Struktur handelt. Mit einer von HOSEMANN⁸ für solche Ordnungszustände abgeleiteten Beziehung:

$$g = 0,2/n \quad (4)$$

(g : mittlere relative Abstandsschwankung, n : maximal beobachtete Interferenzordnung) können die dabei auftretenden relativen Abstandsschwankungen abgeschätzt werden. Da bei den vorliegenden intermolekularen Interferenzen jeweils nur die erste Interferenzordnung beobachtet wurde, ergibt sich aus (4) für die relativen Abstandsschwankungen parallelorientierter aliphatischer Moleküle in der flüssigen Phase ein Wert von etwa 20%.

Exakte Halbwertsbreitenmessungen der Beugungsringe zur Bestimmung der Größe der parakristallinen Bereiche waren im allgemeinen wegen zu starker Mehrfachstreuung (auf Grund zu großer Objekticken) nicht möglich. Beim Rizinusöl, wo diese Messung noch am genauesten durchgeführt werden konnte, ergab sich für die relative Halbwertsbreite $\Delta b/b$ ein Wert von $0,28 \pm 50\%$ [$b = (2 \cdot \sin \theta/2)/\lambda$]. Wegen dieser großen Ungenauigkeit erübrigte sich eine genauere Auswertung, und es wurde lediglich mit Hilfe der einfachen Kristallgrößenbeziehung:

$$\Delta b/b = 1/N \quad (5)$$

die Anzahl N der in den einzelnen parakristallinen Bereichen nebeneinanderliegenden Moleküle abgeschätzt. Aus obigem Meßwert ergibt sich: $N = 3,6 \pm 50\%$. Diese Abschätzung läßt darauf schließen, daß sich die Flüssigkeitsordnung jeweils über 3–4 parallelliegende Moleküle erstreckt.

Nach diesen allgemeineren Ausführungen sei im folgenden noch auf einige Besonderheiten der einzelnen Flüssigkeitsstrukturen eingegangen. Als erstes soll das Assoziationsverhalten des Glykols und Glyzerins untersucht werden:

Glykol und Glyzerin (Abb. 4) sind wie die meisten Alkohole stark assoziierte Flüssigkeiten. (Dies ergibt sich allein schon aus ihren großen Viskositä-

⁷ R. HOSEMANN u. S. N. BAGCHI, Direct Analysis of Diffraction by Matter, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1962.

⁸ R. HOSEMANN, Z. Phys. **127**, 16 [1949].

ten von $2 \cdot 10^{-1}$ und 15 P. Im Vergleich hierzu hat der nichtassoziierte Äthyläther nur $3 \cdot 10^{-3}$ P.) Von den primären Alkoholen mit nur einer OH-Gruppe

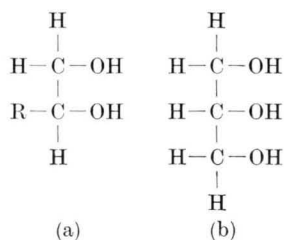


Abb. 4. Strukturformeln des Glykols (a) und des Glycerins (b).

ist bekannt, daß sie Assoziationsketten der in Abb. 5 skizzierten Form bilden⁹. Dies ergibt sich daraus, daß bei diesen Substanzen eine zusätzliche Interferenz mit der doppelten Moleküllänge $2L$ als BRAGG-Ab-

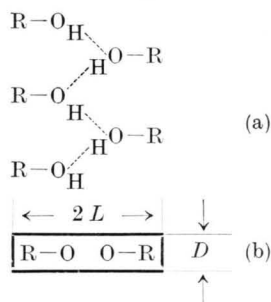


Abb. 5. Assoziationschema der primären Alkohole nach STEWART: (a) Teil einer Assoziationskette, (b) deren Querschnitt.

stand beobachtet wird. Beim Glykol und Glycerin konnte diese Interferenz *nicht* beobachtet werden. Deshalb muß bei diesen Alkoholen eine andere Assoziationsform vorliegen. Beim Glykol weisen nun Dipolmomentenmessungen^{10, 11} darauf hin, daß die beiden OH-Gruppen in trans-Stellung stehen. Dadurch bekommt das Molekül eine gestreckte Form, wobei sich die OH-Gruppen in exponierter Lage an den beiden Moleküleenden befinden. Dies legt die in Abb. 6 skizzierte Assoziationsform nahe. Wenn sich

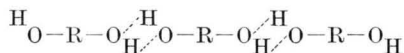


Abb. 6. Kettenassoziation in Richtung der Moleküllängsachse.

solche Assoziationsketten in der üblichen Weise parallel anordnen, sind die OH-Gruppen schon innerhalb der einzelnen Ketten „abgesättigt“, und es sind wie bei den einfachen Aliphaten keine zusätzlichen seitlichen Ausrichtungen mehr zu erwarten. In Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund tritt dann also trotz Assoziation nur die zur Molekül-

dicke D gehörende Interferenz auf. Beim Glycerin sind die mittelständigen OH-Gruppen an dieser Assoziation nicht beteiligt und können daher noch „Vernetzungen“ der einzelnen Assoziationsketten bewirken. Dies liegt sicher auch vor, wie sich aus dem hohen, gegenüber Glykol um fast zwei Zehnerpotenzen angestiegenen Viskositätswert ergibt. Da aber auch bei dieser Flüssigkeit nur die zur Moleküldicke gehörende Interferenz beobachtet wurde, treten diese Querverbindungen offenbar ohne größere Regelmäßigkeit auf.

An der Flüssigkeitsgruppe Glycerin – Glycerintriacetat – Rizinusöl kann der Einfluß der Molekülform auf die Flüssigkeitsstruktur verfolgt werden: Die OH-Gruppen des Glycerins sind dabei zunächst durch die noch relativ kurzen Acetatgruppen – OCOCH_3 ersetzt (Glycerin \rightarrow Glycerintriacetat) und diese wiederum durch die schon um ein Beträchtliches längeren Rizinolsäurereste – $\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33}\text{O}$ (Glycerintriacetat \rightarrow Rizinusöl). Nach Tab. 2 geht bei der ersten Substitution die Intensität des Beugungsringes zurück, und gleichzeitig verringert sich trotz Zunahme der Molekülgröße der gemessene BRAGG-Abstand. Da dieser außerdem sehr gut mit dem der Essigsäure übereinstimmt, muß angenommen werden, daß wegen der uneinheitlichen Molekülform nicht mehr das Gesamtmolekül, sondern nur noch die außen liegenden Acetatgruppen an der beobachteten zwischenmolekularen Interferenz beteiligt sind. Anschaulich kann man sich dies so vorstellen, daß (zumindest in der flüssigen Phase) das einzelne

Substanz	Bruttoformel	d_{Bragg}	Intensität
Glycerin	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	4,34	mittel
Glycerintriacetat	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOCH}_3)_3$	4,07	schwach
Rizinusöl	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33}\text{O})_3$	4,51	stark
Essigsäure	HOCOCH_3	4,09	

Tab. 2. Vergleich der bei verschiedener Molekülform beobachteten Interferenzen (BRAGG-Abstände in Å, Meßgenauigkeit 2%; Intensitäten geschätzt).

Molekül nicht in geknäuelter Form vorliegt, sondern mit vom zentralen Molekülteil nach außen abstehenden Acetatgruppen. Dadurch können sich dann Nachbarmoleküle bevorzugt längs dieser „ausgestreckten Arme“ berühren, während für die Abstände ihrer Schwerpunkte keine definierten Werte zu erwarten sind.

Die beobachtete Intensitätszunahme beim Übergang vom Glycerintriacetat zum Rizinusöl könnte zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß Rizinusöl

⁹ G. W. STEWART u. M. MORROW, Phys. Rev. **30**, 232 [1927].

¹⁰ C. T. ZAHN, Phys. Z. **33**, 525 [1932].

¹¹ YIN LIN WANG, Z. phys. Chem. **B 45**, 323 [1940].

besonders dünne Folien ergab. (Dadurch geht die Mehrfachstreuung zurück, und die Beugungsbilder werden schärfer.) Es ist aber auch an folgende Erklärung zu denken: Das Glycerintriacetatmolekül war wegen der kurzen Seitenketten recht uneinheitlich. Beim Rizinusöl hingegen stellen die drei einheitlichen Seitenketten den Hauptbestandteil des Moleküls dar. Diese sind so lang, daß sie sich zunächst einmal innerhalb jedes einzelnen Moleküls parallel orientieren können. Diese Tendenz wird möglicherweise noch verstärkt durch die in jeder

Seitenkette vorhandene CO-Gruppe. Dadurch käme dann das einzelne Rizinusölmolekül (zumindest in der flüssigen Phase) scheibenähnliche Gestalt. Für die Interferenz zwischen parallelorientierten Molekülen bedeutete dies einen großen Strukturfaktor, was die beobachtete große Intensität der Interferenz erklären würde.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. LASSEN für die Anregung zu dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. R. HOSEMANN für wertvolle Diskussionen.

Folien aus Polystyrolsulfonsäure und ihren Salzen

IV. IR-Küvette zur Untersuchung von Proben bei definiertem Dampfdruck

VON G. ZUNDEL, A. MURR und G.-M. SCHWAB

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **17 a**, 1027—1029 [1962]; eingegangen am 24. August 1962)

A container for infra-red investigations is described, with which test pieces can be studied at a definite vapour pressure.

In addition, a magnetic test-piece holder is described, with which test pieces can rapidly be placed in the container.

Mit Hilfe der im folgenden beschriebenen Küvette untersuchen wir Polystyrolsulfonsäure und ihre Salze in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit ir-spektroskopisch¹. Hierbei stellen wir die definierten Feuchtigkeiten der Probe mittels definierter Luftfeuchtigkeiten an der Probe ein.

I. 1. Eigenschaften der Küvette

a) An den Proben ist ein definierter Dampfdruck — in unserem Fall Wasserdampfdruck — einstellbar. Dies läßt sich mit Hilfe gesättigter Salzlösungen — Dampfdrucke nach STOKES und ROBINSON² — bzw. Schwefelsäure verschiedener Konzentration — Dampfdrucke nach GLÜCKAUF und KIT³ — durchführen.

b) Die Küvette ist evakuierbar, damit sich das Dampfdruckgleichgewicht rasch einstellt.

c) Soll der Dampfdruck an der Probe verändert werden, so ist es nötig, den einen Raum, in welchem sich die zur Dampfdruckeinstellung verwendete Flüssigkeit befindet, vorübergehend vom

Probenraum abzutrennen. Damit wird beim Austausch der zur Dampfdruckeinstellung verwendeten Flüssigkeit der Dampfdruck an der Probe nicht vorübergehend völlig undefiniert verändert. Dies ist insbesondere dann wesentlich, wenn es von Bedeutung ist, daß das Dampfdruckgleichgewicht stets in Adsorption bzw. Desorption eingestellt wird.

d) Die Küvette hat eine große Wärmekapazität (Wassermantel) und ist gut wärmeisoliert. Damit kann die Küvette ohne weitere Thermostatisierungsvorrichtung zur Messung vorübergehend aus dem thermostatisierten Schrank, in welchem sie aufbewahrt wird, genommen und in das Photospektrometer gebracht werden.

e) In unserem speziellen Fall bestehen die durchlässigen Küvettenfenster aus feuchtigkeitsbeständigem Material.

f) Die Probe kann in einem Probenträger (s. unten) rasch in die Küvette eingebracht werden.

g) Die Küvette ist in das PERKIN-ELMER-Photospektrometer Modell 221 leicht einsetzbar.

¹ In der I. Mitteilung schilderten wir die Herstellung dieser Folien (Z. Naturforschg. **16 b**, 716 [1961]). In der II. und III. Mitteilung berichteten wir über die Ergebnisse derartiger IR-Untersuchungen (Z. Elektrochem. **66**, 122 und 129 [1962]).

² R. H. STOKES u. R. A. ROBINSON, Industr. Engng. Chem. **41**, 2013 [1949].

³ E. GLÜCKAUF u. G. P. KIT, Trans. Faraday Soc. **52**, 1074 [1956].