

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 bekäme 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. HOSE-MANN 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. Naturforsch. **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 KITT³ — 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. Naturforsch. **16 b**, 716 [1961]). In der II. und III. Mitteilung berichteten wir über die Ergebnisse derartigen 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. KITT, Trans. Faraday Soc. **52**, 1074 [1956].



I. 2. Konstruktionsbeschreibung der Küvette

Die Küvette besteht im wesentlichen aus Metall- und Glasteilen.

Abb. 1 zeigt Grund-, Auf- und Seitenriß der Metallteile.

Die größeren Bauteile 3, 4 und 6 sind durch etwas größere Zahlen gekennzeichnet, die Bauteile 3 und 6 sind zusätzlich im Aufriß gezeichnet.

Das IR-Lichtbündel tritt bei 1 in die Küvette ein, bei 2 aus dieser aus.

Teil 3 — hergestellt aus nichtrostendem Stahl — ist ein Teil einer normalen Flüssigkeitsküvette, wodurch ein rascher Einbau der Küvette in das Photospektrometer garantiert ist (g). Er wird mit vier Schrauben am Gehäuse 4 befestigt. Das Gehäuse 4 ist auf der einen Seite durch das mit Araldit⁴ angekittete Küvettenfenster 5 verschlossen. Teil 6 verschließt die Öffnung, durch welche der Probenträger mit der Probe in die Küvette gebracht wird (f). Teil 6 wird durch Teil 8 an das Gehäuse 4 angepreßt. 7 ist ein dichtender O-Ring aus Gummi und 10 eine Beilagscheibe.

Beschreibung des Teiles 6: Er besteht aus einem rotationssymmetrischen Aluminiumteil, in welchen innen ein Gewinde 11 geschnitten ist, um mit Hilfe eines Schraubinges 12 das Küvettenfenster 13 festzuhalten. 14 sind Gummiringe zur Dichtung, 15 eine Beilagscheibe.

Das Gehäuse 4 stellt man aus Messing her. Die Stutzen 19 dienen zum Einfüllen von Wasser (d) in dieses Gehäuse 4. Sie werden durch Gummikappen verschlossen. 17 ist der Anschluß für die unten beschriebenen Glasteile. Das Rohr 18 ermöglicht die Evakuierung des Küvetteninnenraumes (b), an welches über ein Stück Gummischlauch ein Glashahn angebracht ist (nicht eingezeichnet). Das Gehäuse 4 ist schließlich noch zusammen mit dem Glasteil, welcher in dieses eingesetzt wird, in Schaumstoff eingehüllt (nicht eingezeichnet) (d). In die Öffnung 20 kann ein Gummistopfen mit Thermometer eingesetzt werden. Die Stangen 21, die oben mit Gewinden versehen sind, welche in den Muttern 22 laufen, gestatten es, die ganze Küvette im Photospektrometer zu justieren (g)⁵.

Die Küvettenfenster 5 und 13 bestehen aus Thallium-Jodid-Bromid (44% TlBr plus 56% TIJ) (e).

Der Probenträger mit der Probe wird in die Federn 16 eingespannt (f).

⁴ Lieferfirma: Ciba A.G., Wehr (Baden) bzw. Isarchemie GmbH., München 9.

⁵ Da der Weg des Lichtstrahls innerhalb der Küvette ziemlich lang ist, treten Inkompensationen der beiden Strahlen (Meß- und Vergleichsstrahl) auf. Diese Störung kann man jedoch leicht verhindern, wenn man in den Vergleichsstrahl des Photospektrometers eine Küvette bringt, in welcher sich entsprechende Dampfdruckverhältnisse wie in der beschriebenen Küvette einstellen lassen. Hierzu kann man eine normale Gasküvette verwenden, an welche, ähnlich wie bei der von uns beschriebenen Küvette, ein kleines Gefäß (s. 24, Abb. 2) für die zur Dampfdruckeinstellung verwendete Flüssigkeit angebracht ist.

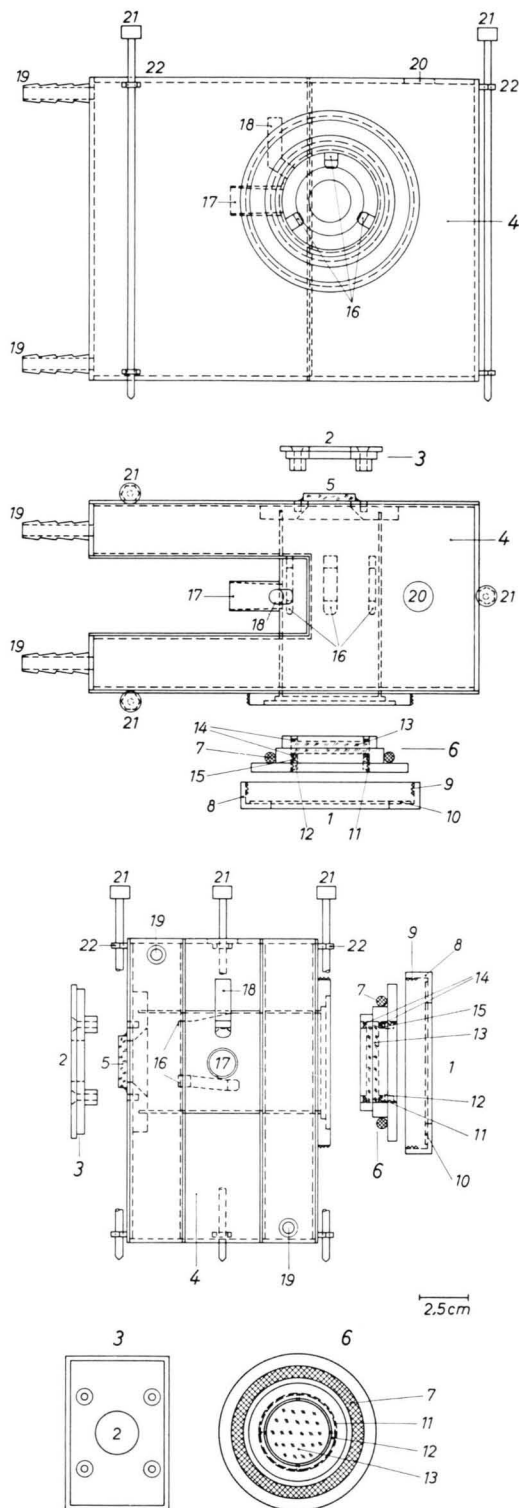


Abb. 1. Metallteile der IR-Küvette in Grund-, Auf- und Seitenriß.

Abb. 2 zeigt die Glasteile. Diese sind mittels des Schliffs 23 über die Hülse 17 mit dem Metallgehäuse verbunden.

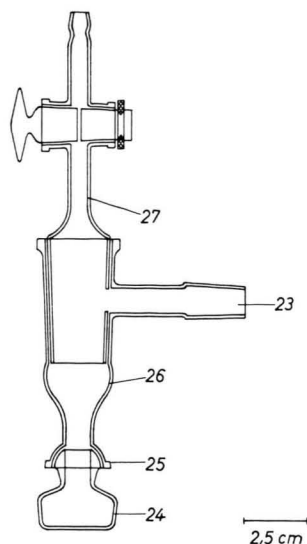


Abb. 2. Glasteile der IR-Küvette.

Diese Glasteile dienen zur Einstellung definierter Dampfdrucke in der Küvette (a). In das Gefäß 24 bringt man die im jeweiligen Fall zur Dampfdruckeinstellung verwendete Flüssigkeit. An das Gefäß 24 schließt sich über einen Kugelschliff 25 Teil 26 an, mit Klemme – nicht eingezeichnet – gehalten.

Die Teile 26 und 27 sind im wesentlichen ein Winkelhahn. Er ermöglicht es, den Raum über der zur Dampfdruckeinstellung verwendeten Flüssigkeit vorübergehend vom Probenraum abzutrennen (c).

Der oben an Teil 27 angebrachte Hahn erlaubt es, die Küvette bzw., wenn der Winkelhahn geschlossen ist, den Glasteil allein zu evakuieren (b).

II. 1. Eigenschaften des Probenträgers

h) Die Probe kann – dank magnetischer Halterung – rasch in den Probenhalter eingelegt und unbeschädigt aus diesem wieder herausgenommen werden.

i) In unserem speziellen Fall handelt es sich bisweilen um Metallen gegenüber sehr aggressive Proben. Überzieht man den metallenen Probenträger mit einer dünnen Polyäthylen-Folie, so kann er auch in diesem Fall verwendet werden (Rhodinierung erwies sich als unzureichend!).

k) Der Probenträger kann leicht in die Küvette eingebracht werden.

II. 2. Konstruktionsbeschreibung des Probenträgers

Abb. 3 zeigt einen Probenträger, welcher die Proben magnetisch festhält (h).

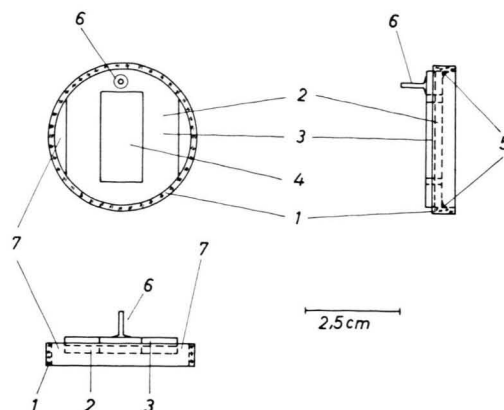


Abb. 3. Probenträger.

Die Teile 2 und 3 bestehen aus der magnetischen Legierung Magnetoflex 35⁶ (Zusammensetzung 52% Co, 13% V, 35% Fe). Sie sind in ihrer Längsrichtung magnetisiert und liegen Nordpol an Südpol – Südpol an Nordpol aneinander.

Teil 2 wird dabei so an den Glasring 1 gekittet 5, daß der auf Teil 2 gelegte Teil 3 durch den Glasring 1 noch eine Führung erhält (h). (Der Glasring 1 soll etwa 0,2–0,5 mm über Teil 2 vorstehen.) Die zu untersuchende Folie wird zwischen den sich anziehenden Teilen 2 und 3 festgeklemmt und so festgehalten. Um beim Ein- und Ausbringen der Folie Teil 3 leichter auf Teil 2 auflegen bzw. von diesem abheben zu können, wurde an Teil 3 ein Messingnagel ohne Spitze 6 angekittet. Beim Abheben des Teiles 3 muß man beachten, daß man Teil 3 von Teil 2 immer möglichst senkrecht abhebt, um die Magnetisierung nicht zu schwächen. Außerdem ist es ratsam, darauf zu achten, daß beim Aufbewahren des Probenträgers die magnetischen Teile 2 und 3 immer aufeinanderliegen. Hält man diese Vorsichtsmaßnahme ein, so nimmt die Magnetisierung bei einjährigem Gebrauch praktisch nicht ab.

An den Berührungsstellen zwischen Metallteilen und Folie sind diese Metallteile mit einer dünnen angeklebten Polyäthylenfolie überzogen (i).

Die Schlitze 7 ermöglichen es, den Probenträger mit der Pinzette anzufassen und in die IR-Küvette einzusetzen (k).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit sehr dankbar.

⁶ Lieferfirma: W. C. Heraeus GmbH., Hanau.