

Thermodiffusion in n-Alkan – Bicycloalkan-Gemischen

H. KORSCHING

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik München

(Z. Naturforsch. 21 a, 1312–1313 [1966]; eingegangen am 14. Juni 1966)

Im allgemeinen reichert sich in einem binären System, das einem Temperaturgradienten unterworfen wird, der Stoff mit dem größeren Molekulargewicht an der kälteren Seite an. Aber es gibt auch eine starke Abhängigkeit des SORET-Koeffizienten von der Gestalt der Moleküle¹. Diese wird am reinsten dann hervortreten, wenn man Verbindungen betrachtet, die zwar in der Gestalt verschieden sind, aber sonst von den gleichen Atomarten gebildet werden und ähnlichen Bindungscharakter besitzen.

Es wurden daher binäre Systeme aus kettenförmigen n-Alkanen, die viele frei drehbare Gruppen enthalten, und den starren kugelförmigen Molekülen Bicyclo[2, 2, 1]-heptan und Adamantan untersucht. Um auch kleinere Effekte erfassen zu können, wurden die Konzentrationsverschiebungen in einer Thermodiffusionskolonne gemessen, die wie die früher² beschriebenen ganz aus Metall bestand, jedoch bezüglich Wärmeübergang und Zahl der Dichtungsflächen wesentlich verbessert war. In Abb. 1 ist ein Querschnitt durch die Apparatur wiedergegeben. Sie besteht aus zwei zapfenförmigen vergoldeten Zylindern, die zwischen sich Vorratsvolumina V und Trennspalt S einschließen und am oberen Ende Flansche mit Keil-Nut-Dichtung und dazwischen gepräster Metallfolie tragen. Der innere Zylinder wird durch die Heizung H erwärmt, der äußere durch strömendes Wasser K gekühlt. Die Bohrungen T können Thermoelemente aufnehmen. Der äußere Zylinder besteht aus Kupfer (weite Schraffur), der innere Zylinder ist nur im Bereich des Trennspaltes aus Kupfer, der obere Flanschteil aus Neusilber ist daran hart angelötet und ebenso unten vier Distanzstifte (enge Schraffur). Dieses Konstruktionsprinzip verhindert durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Neusilberteile einen merklichen Temperaturgradienten in der senkrechten Richtung des Spaltes und würde die Apparatur sehr geeignet machen für Bestimmungen der SORET-Koeffizienten nach dem Vorgehen von HORNE und BEARMAN³. Die Höhe des Trennspaltes betrug 47 mm, die Breite 0,23 mm.

Es wurden n-Octan, n-Decan, n-Tetradecan mit 15 Mol.-Proz. Bicyclo[2, 2, 1]-heptan und n-Decan, n-Tetradecan mit 4 Mol.-Proz. Adamantan ($C_{10}H_{16}$) untersucht. In Tab. 1 ist das gefundene Verhältnis der Konzentration von Bicycloheptan im unteren und oberen Vorratsvolumen c_u/c_o angegeben und ebenso für Adamantan.

² H. KORSCHING, Naturwiss. 31, 348 [1943]; Z. Naturforsch. 7 b, 187 [1952].

¹ H. J. V. TYRRELL, Diffusion and Heat Flow in Liquids, Butterworth, London 1961, S. 247.

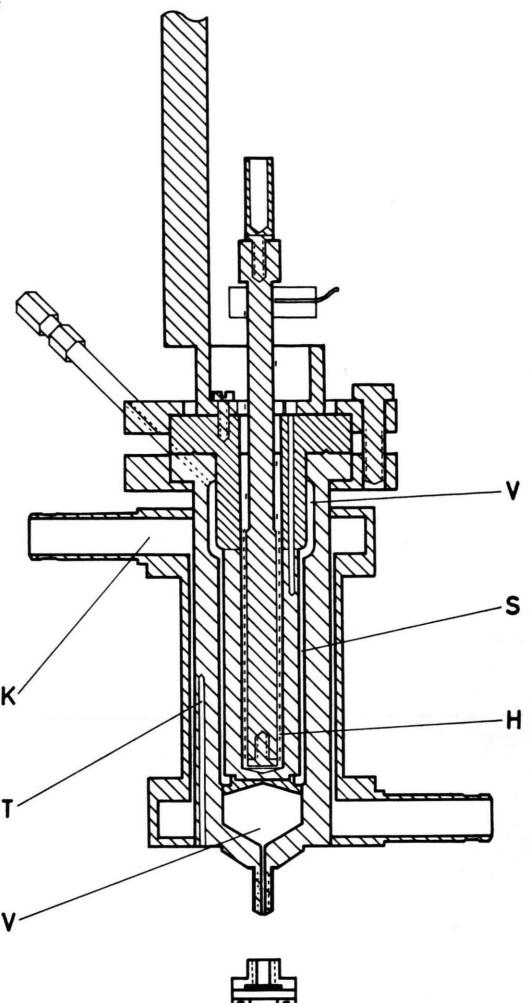


Abb. 1. Apparatur.

	n-Octan M: 114,2	n-Decan M: 142,3	n-Tetradecan M: 198,4
Bicyclo[2, 2, 1]-heptan M: 96,2	28,0	5,6	2,4
Adamantan M: 136,2	—	10,6	3,4

Tab. 1.

Die Versuchsdauer betrug 6 Stunden, die Temperatur der heißen Wand war 60° , die der kalten Wand betrug 15° .

³ F. H. HORNE u. R. J. BEARMAN, J. Chem. Phys. 37, 2842, 2857 [1962].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

In allen Fällen wandern die kugelförmigen Moleküle Bicycloheptan und Adamantan im Temperaturgradienten an die kältere Seite, obwohl sie das kleinere Molekulargewicht haben. Die freie Drehbarkeit der Segmente des kettenförmigen n-Alkans gestattet eine sukzessive Bewegung des Moleküls, das auch kleinere Leerstellen zwischen den Molekülen ausnutzen kann, während die starren kugelförmigen Moleküle nur als Ganzes beweglich sind und einen größeren Raumbedarf für den elementaren Diffusionsschritt haben.

Die Bestimmung der Soret-Koeffizienten wird mit der kürzlich beschriebenen direkten Methode⁴ durchgeführt werden.

n-Decan und n-Tetradecan wurden durch KOLBESCHE Elektrosynthese dargestellt. Gereinigt und rektifiziert hatten sie die Brechungindizes n_D^{20} 1,4118 und 1,4288 und waren jedes für sich in der Thermodiffusionskolonne ohne Trenneffekt. Bicyclo[2,2,1]-heptan war durch Dien-Synthese dargestellt und hatte nach Rektifikation und Zonenschmelzen Schmp. 85–86° (Lit. 86–87°). Das Adamantan war ein Produkt der Cilag-Chemie, Schaffhausen, und wurde noch sublimiert.

⁴ H. KORSCHING, Z. Naturforschg. **20a**, 968 [1965].

Zur Stabilisierung strahlenchemisch erzeugter Methyl- und Äthylradikale im Eisgitter

DIETER SARRACH UND GÜNTER LASMANN

Institut für angewandte Isotopenforschung und Institut für Biophysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch

(Z. Naturforschg. **21a**, 1313–1314 [1966]; eingegangen am 13. Juni 1966)

Die Lebensdauer radiolytisch erzeugter Alkyllradikale im Festkörper hängt im wesentlichen von der Temperatur sowie von Art und Struktur des stabilisierenden Gitters ab. Die Stabilität des fixierten Radikals lässt sich durch Verwendung einer geeigneten inertnen Matrix erhöhen¹.

Durch Bestrahlung eingefrorener 0,25–1-m. wäßriger Lösungen von Dimethyl- bzw. Diäthylthalliumsulfat mit RÖNTGEN-Strahlen und nachfolgendes stufenweises Erwärmen konnten wir in hohen Konzentrationen im Eisgitter eingefrorene Methyl- bzw. Äthylradikale erzeugen, die gut aufgelöste ESR-Spektren ergaben.

Die bei 77 °K RÖNTGEN-bestrahlten Lösungen zeigen bei 77 °K das ESR-Spektrum des bestrahlten Wassers, überlagert von einer Mehrlinienstruktur. Vier Minuten Erwärmung auf –130 °C lässt die bekannte, dem OH-Radikal zugeschriebene Resonanz verschwinden, so dass die Mehrlinienstruktur klar hervortritt. Das in Abb. 1 gezeigte Quartett der bestrahlten Dimethylthalliumsulfat-Probe muss auf Grund des Intensitätsverhältnisses 1 : 3 : 3 : 1 und der Hyperfeinstruktur-Aufspaltung von (24 ± 1) Gauß als ESR-Spektrum eines Methylradikals angesehen werden. Es stimmt völlig mit ESR-Spektren von aus anderen Substanzen radiolytisch oder photolytisch erzeugten Methylradikalen überein^{2–5}.

Strukturen, in denen Thallium als Träger bzw. als Hyperfeinstruktur(HfS)-Wechselwirkungspartner des ungepaarten Elektrons auftreten könnte, sind auszu-

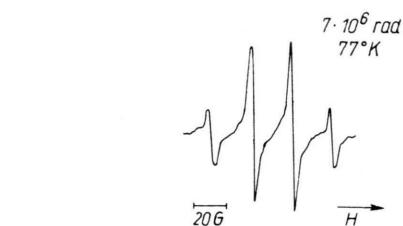


Abb. 1. ESR-Spektrum einer bei 77 °K RÖNTGEN-bestrahlten wäßrigen 1-m. Lösung von $[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}]_2\text{SO}_4$ nach Auftauen auf –80 °C für 4 min.

schließen, da hierbei in fester Phase stärkere anisotrope Linienvorbreiterungen auftreten sollten bzw. es wenig wahrscheinlich ist, daß die HfS-Kopplung des Thalliumkerns (beide Isotope ^{203}Tl und ^{205}Tl haben den Kernspin $\frac{1}{2}$) mit der zweier Methylprotonen äquivalent ist.

Das in Abb. 2 wiedergegebene 12 Linien-Spektrum wurde unter analogen Versuchsbedingungen wie bei der Methylverbindung von bestrahlter eingefrorener Diäthylthalliumsulfat-Lösung erhalten. Es kann als Resultat der Aufspaltung jeder Komponente eines 1 : 3 : 3 : 1-Quartetts mit einer HfS-Kopplung von (28 ± 1) Gauß in ein 1 : 2 : 1-Triplett der Aufspaltung (23 ± 1) Gauß verstanden werden. Das entspricht der Wechselwirkung des Radikalelektrons mit drei äquivalenten sowie zwei unter sich gleichartigen, schwächer gekoppelten Protonen und legt es nahe, die gemessenen ESR-Signale radiolytisch erzeugten Äthylradikal en zuzuordnen.

Tatsächlich stimmen die gefundenen Kopplungen mit den bisher am genauesten gemessenen HfS-Aufspaltungen der Äthylradikale³ innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Dieselben ESR-Spektren wie in Abb. 2 wurden auch von bestrahlten Äthylhalogeniden^{6, 7} sowie

¹ R. E. FLORIN, D. W. BROWN u. L. A. WALL, J. Phys. Chem. **66**, 2672 [1962].

² B. SMALLER u. M. MATHESON, J. Chem. Phys. **28**, 1169 [1958].

³ R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, Electron spin resonance studies of transient alkyl radicals, Mellon Institute, Radiation Research Laboratories (26. 4. 1963).

⁴ W. GORDY u. C. G. MCCORMICK, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3243 [1956].

⁵ T. COLE, H. O. PRITCHARD, N. B. DAVIDSON u. H. M. McCONNELL, Mol. Phys. **1**, 406 [1958].

⁶ P. B. AYSCOUGH u. C. THOMSON, Trans. Faraday Soc. **58**, 1477 [1962].

⁷ E. L. COCHRAN, F. J. ADRIAN u. V. A. BOWERS, J. Chem. Phys. **34**, 1161 [1961].