

## Soret-Koeffizienten von Gemischen aus n-Alkanen und cyclischen Kohlenwasserstoffen

H. KORSCHING

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforsch. 24 a, 444—446 [1969]; eingegangen am 4. Dezember 1968)

A convection controlled slit cell with corrected temperature gradient is described, and the concentration dependence of the Soret effect of some binary mixtures of cyclic and chainlike hydrocarbons is determined.

Die direkte Messung von Thermodiffusionseffekten in Flüssigkeiten mit kleiner Viskosität und großem Ausdehnungskoeffizienten ist empfindlich gegen systematische Fehler, die auf schwachen Konvektionsströmungen in der Meßzelle beruhen. In zwei früheren Mitteilungen<sup>1</sup> wurden Apparaturen beschrieben, die durch ein schmales Meßvolumen die störenden Strömungen weitgehend unterdrückten. Dieses Meßverfahren wurde weiterentwickelt und außerdem der leichte Temperaturabfall am Zellenrand verhindert.

In Abb. 1 ist ein vereinfachtes Schema der Meßvorrichtung, die die optische Methode benutzt, wiedergegeben. Ein Kollimator K1 mit Lochblende L erzeugt paralleles Licht von einer Na-Lampe Na. Dieses durchquert das streifenförmige Meßvolumen S senkrecht zum Temperaturgradienten und wird dabei abgelenkt. Mit

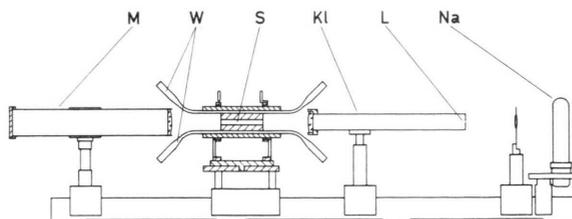


Abb. 1. Meßvorrichtung.

einem Fernrohr M mit Mikrometerschlitten wird die Ablenkung gemessen und hieraus der Konzentrationsgradient in der Zelle bestimmt. Die Meßzelle wird getragen von einem dünnen, durchbrochen gearbeiteten Gestell aus V2A, das eine schlechte Wärmeleitfähigkeit besitzt, und so die optische Bank vor Verbiegung durch Erwärmung schützt. Ein Kontrollstrahlengang, der neben der Zelle verläuft, zeigt die Konstanz des Nullpunktes an. Der Aufbau ist nach der Justierung fest mit der optischen Bank verschraubt und wird dann mit einer Wasserwaage (0,1 mm/Meter je Teilstrich) genau waagrecht eingestellt.

<sup>1</sup> H. KORSCHING, Z. Naturforsch. 20 a, 968 [1965]; 10 a, 242 [1955].

In Abb. 2 ist ein Querschnitt durch ein Ende der Zelle sowie eine optische Glasscheibe mit Hilfsstück für die Quecksilberdichtung wiedergegeben. S ist das streifenförmige Meßvolumen, das 10 mm hoch und 0,34 mm breit ist und den V2A-Block auf der ganzen Länge von 80 mm durchzieht. Dieser ist entstanden durch Elektronenstrahlschweißung aus zwei flachen Hälften. In diesem V2A-Block wird durch oben und unten vorbeifließendes Wasser W aus zwei Thermostaten, deren Konstanz  $\pm 0,005^\circ$  beträgt, der Temperaturgradient erzeugt. An diesen beiden vom Wasser berührten Flächen ist der Block in Flußrichtung um 0,04 mm abgeschrägt, um den Wärmeaufwand bei der Aufrechterhaltung des Gradienten zu kompensieren.

Die Teile H und B geben der in einem dünnen V2A-Rahmen steckenden optischen Scheibe R, vorher zusammengefügt mit dem Bunagummi G, den Füllstutzen F, dem gebogenen Teflonrohr T und dem Teil D, den richtigen Sitz auf den geläpften Endflächen des V2A-Blocks und drücken gleichzeitig das rechteckige Teflonstück mit zwei Blattfedern auf die Glasscheibe. Die keilförmigen Konstantanfolien K liegen dann zwischen Teflonstück und Scheibe und können, schwach elektrisch geheizt, das Absinken der Temperatur am Zellenrand verhindern. Der V2A-Block trägt sechs Bohrungen von 1 mm Durchmesser, die in zwei waagerechten Zeilen von 1 cm Abstand angeordnet sind. Die Heizung der Folie K wird dann so eingestellt, daß ein genau in die Löcher passendes Thermolement in jeweils einer Zeile dieselbe Temperatur ( $\pm 0,01^\circ$ ) anzeigt. Leere Bohrungen werden mit V2A-Stifen gefüllt. Zwei Styroporplatten St, innen mit Aluminiumfolie beklebt, und der Plexiglastasten P isolieren die Zelle thermisch. Alle Dichtungen sind Quecksilber- und Metaldichtungen.

Um eine Messung durchzuführen, wird zunächst der Temperaturgradient in der leeren Zelle, etwa  $5,2^\circ$  pro cm, erzeugt. Dann erst wird das zu messende Flüssigkeitsgemisch eingesaugt. Die dabei auftretende Störung des Wärmegradienten klingt in etwa 7 Sekunden ab; die gegenüber V2A etwa hundertmal kleinere Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit spielt hier keine Rolle, da dem Flüssigkeitsstreifen von der Seite her durch das Metall seine Temperatur aufgeprägt wird. Diese kurze Einstellzeit des Tem-

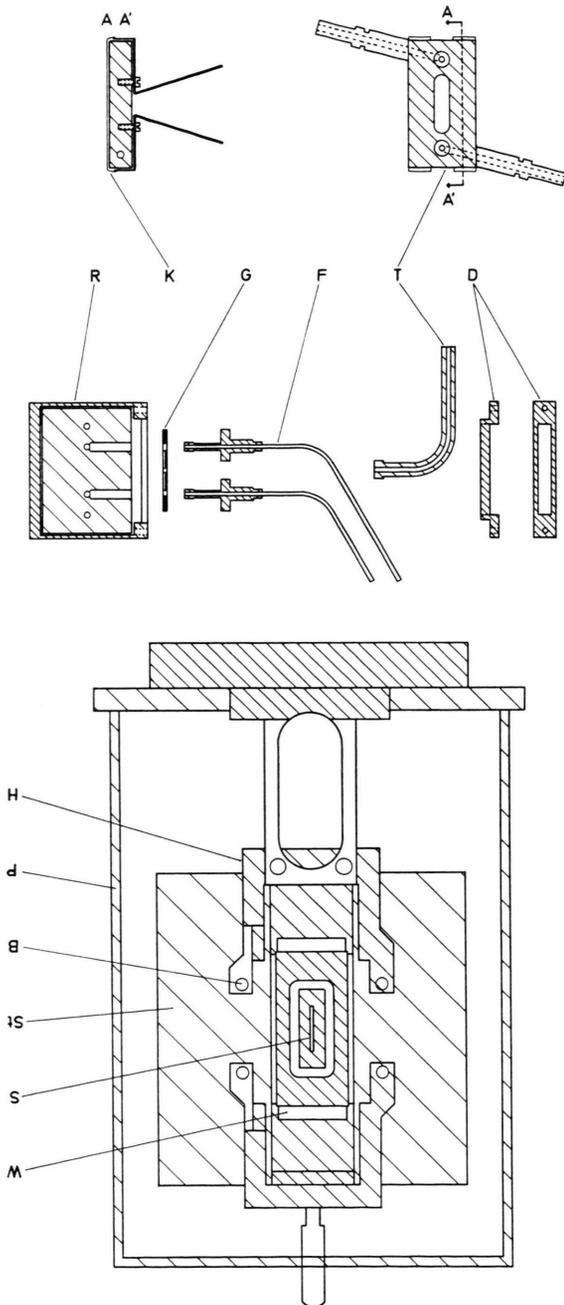


Abb. 2. Querschnitt der Meßzelle.

peraturgradienten erlaubt eine sichere Abtrennung des Anteils der Lichtablenkung, der von der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex herrührt. Nach BIERLEIN<sup>2</sup> ist der sich aufbauende Konzen-

trationsgradient gegeben durch

$$\frac{\partial x}{\partial \xi} = -\sigma \tau x_0(1-x_0) \left[ 1 - \frac{4}{\pi} (\sin \pi \xi) \cdot e^{-t/\theta} \right],$$

hierin ist  $x$  der Molenbruch,  $\xi$  die reduzierte Zellenhöhe,  $\sigma$  der Soret-Koeffizient,  $\tau$  die Temperaturdifferenz,  $t$  die Zeit und  $\theta$  die charakteristische Zeit. Durch eine Blende wurde die Höhe des die Zelle durchquerenden Lichtbündels auf 8 mm beschränkt. Die Messungen gingen über mehrere Stunden bis  $e^{-t/\theta} = 0,1$  mindestens erreicht war. Die Ablenkung wurde graphisch gegen  $e^{-t/\theta}$  aufgetragen. Bei richtig gewähltem  $\theta$  resultiert eine gerade Linie, die für  $t \rightarrow \infty$  die Gleichgewichtsablenkung ergibt. Unter der Voraussetzung kleiner Ablenkungswinkel ergibt sich der Soret-Koeffizient aus

$$\sigma = \frac{D'}{D} = \frac{\delta h}{f l \tau x_0(1-x_0) \cdot dn/dx},$$

worin  $\delta$  die Lichtablenkung für  $t \rightarrow \infty$ ,  $f$  die Brennweite des Fernrohrs,  $h$  die Zellenhöhe,  $l$  deren Länge und  $n$  der Brechungsindex ist.

Für die einzelnen Gemische wurde der Brechungsindex in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt und durch eine Kurve dritten Grades dargestellt. Durch Differenzieren bekommt man dann  $dn/dx$ .

Es wurden bei einer Temperatur von 35,5° die folgenden binären Gemische untersucht.

Benzol-n-Hexan	(×)
Benzol-n-Heptan	(+)
Benzol-n-Octan	(◇)
Bicyclo-[2,2,1]heptan-n-Octan	(□)
Benzol-n-Tetradecan	(○)

In Abb. 3 sind die gemessenen Werte des Soret-Koeffizienten in Abhängigkeit des Molenbruchs  $x_1$  von Benzol bzw. Bicyclo-[2,2,1]heptan aufgetragen.

Die n-Alkan-Benzol-Gemische zeigen eine starke Konzentrationsabhängigkeit von  $\sigma$ , während n-Octan mit dem kugelförmigen gesättigten Bicycloheptanmolekül eine kleinere relative Änderung von  $\sigma$  erkennen läßt. Der Richtungssinn der Entmischung bei allen binären Gemischen – Benzol bzw. Bicycloheptan reichert sich an der kälteren Seite an – entspricht der Prigogine-de Brouckèreschen Regel, daß sich der Stoff mit der größeren Kohäsionsdichte (molare Verdampfungswärme/Molvolumen) zur kälteren Seite wendet. Das Verschwinden von  $\sigma$  bei kleinen Benzolkonzentrationen bei n-Tetradecan-Benzol ist in Übereinstimmung mit Versuchen von

<sup>2</sup> J. A. BIERLEIN, J. Chem. Phys. 23, 10 [1955].

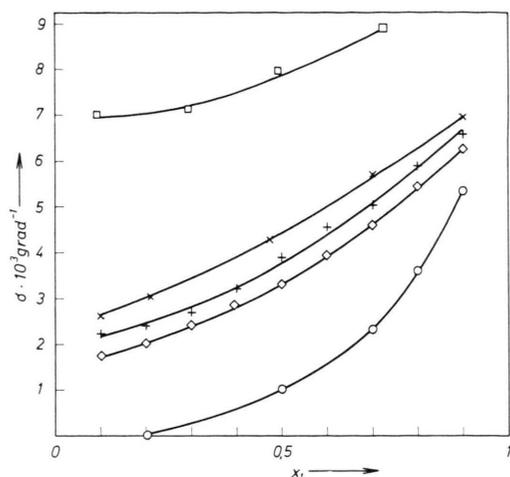


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit des Soret-Koeffizienten.

JONES und MILBERGER<sup>3</sup>, die bei der Trennung von n-Octadecan – Benzol in einem Clusius-Dickel-Rohr ein ähnliches Verhalten feststellten. TREVOY und DRICKAMER<sup>4</sup> haben mit einer Thermodiffusionskolonne  $\sigma$  zu  $3,92$  und  $4,04 \cdot 10^{-3}$  für n-Heptan – Benzol bestimmt und für n-Tetradecan – Benzol

$\sigma = 1,34 \cdot 10^{-3}$  (umgerechnet) gefunden, beides bei  $33^\circ\text{C}$  und  $x_1 = 0,5$ .

Durch Messung des elementaren Effekts hat BIERLEIN<sup>5</sup> für n-Heptan – Benzol wesentlich kleinere Werte erhalten, kommt jedoch zu dem Schluß, daß noch störende Konvektionen in der Meßzelle vorhanden sind.

TYRRELL und PIGONIOWA<sup>6</sup> finden mit einer neuentwickelten Zelle von nur 1 mm Höhe  $\sigma = 3,7$  und  $4,7 \cdot 10^{-3}$  für n-Heptan – Benzol bei  $x_1 = 0,5$  und  $x_1 = 0,6$ .

In Tab. 1 sind die erhaltenen Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha$  für den jeweiligen Molenbruch von Benzol bzw. Bicycloheptan wiedergegeben.

Das Bicyclo-[2,2,1]heptan wurde durch katalytisches Hydrieren von 2,5-Norbornadien (Dr. Schuchardt GmbH) dargestellt und durch Destillation und Zonenschmelzen gereinigt (Schmp. 85 – 86, Lit. 86 – 87).

n-Octan wurde durch Kolbesche Synthese aus n-Valeriansäure dargestellt (57% A. d. Th.) und hatte nach chemischer und physikalischer Reinigung  $n_D^{20} 1,3974$ .

Für die Durchführung der Elektronenstrahlschweißung bin ich Herrn Dr. HANSEN von der Firma MAN, München-Allach, sehr zu Dank verpflichtet.

Benzol-n-Hexan		Benzol-n-Heptan		Benzol-n-Octan		Benzol-n-Tetradecan		Bicyclo[2,2,1]heptan-n-Octan	
$\alpha$	$x_1$	$\alpha$	$x_1$	$\alpha$	$x_1$	$\alpha$	$x_1$	$\alpha$	$x_1$
0,81	0,10	0,69	0,10	0,54	0,10			2,17	0,09
0,94	0,21	0,75	0,20	0,62	0,20	0	0,20		
		0,84	0,30	0,75	0,30			2,20	0,30
		1,00	0,40	0,88	0,40				
1,33	0,47	1,21	0,50	1,03	0,50	0,32	0,50	2,46	0,49
		1,41	0,60	1,22	0,60				
1,77	0,70	1,56	0,70	1,43	0,70	0,72	0,70	2,76	0,72
		1,83	0,80	1,68	0,80	1,12	0,80		
2,15	0,90	2,02	0,90	1,94	0,90	1,65	0,90		

Tab. 1.

<sup>3</sup> A. L. JONES u. E. C. MILBERGER, *Industr. Eng. Chem.* **45**, 2689 [1953].

<sup>4</sup> D. J. TREVOY u. H. G. DRICKAMER, *J. Chem. Phys.* **17**, 1120 [1949].

<sup>5</sup> J. A. BIERLEIN, *J. Chem. Phys.* **36**, 2793 [1962].

<sup>6</sup> H. J. V. TYRRELL, persönliche Mitteilung.