

Thermodiffusion in n-Alkan – Bicycloalkan-Gemischen

H. KORSCHING

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik München

(Z. Naturforschg. **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 Trennspace S einschließen und am oberen Ende Flansche mit Keil-Nut-Dichtung und dazwischen gepreßter Metallfolie tragen. Der innere Zylinder wird durch die Heizung H erwärmt, der äußere durch strömendes Wasser K gekühlt. Die Bohrungen T können Thermolemente aufnehmen. Der äußere Zylinder besteht aus Kupfer (weite Schraffur), der innere Zylinder ist nur im Bereich des Trennspace 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 Trennspace 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. Naturforschg. **7b**, 187 [1952].

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

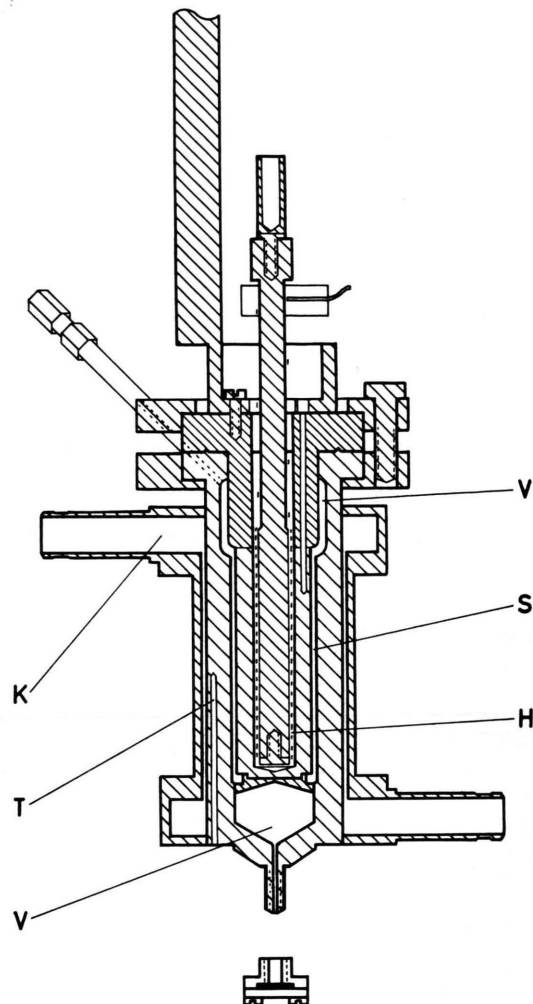


Abb. 1. Apparatur.

	n-Octan <i>M</i> : 114,2	n-Decan <i>M</i> : 142,3	n-Tetradecan <i>M</i> : 198,4
Bicyclo[2, 2, 1]-heptan <i>M</i> : 96,2	28,0	5,6	2,4
Adamantan <i>M</i> : 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].

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 Kolbische Elektrosynthese dargestellt. Gereinigt und rektifiziert hatten sie die Brechungsindizes 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. **20 a**, 968 [1965].

Zur Stabilisierung strahlenchemisch erzeugter Methyl- und Äthylradikale im Eisgitter

DIETER SARRACH UND GÜNTER LASSMANN

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

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

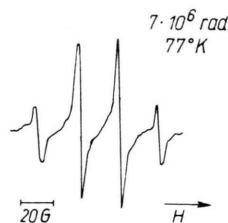
Die Lebensdauer radiolytisch erzeugter Alkylradikale im Festkörper hängt im wesentlichen von der Temperatur sowie von Art und Struktur des stabilisierenden Gitters ab. Die Stabilität des fixierten Radikals läßt sich durch Verwendung einer geeigneten inerten Matrix erhöhen¹.

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 Linienverbreiterungen auftreten sollten bzw. es wenig wahrscheinlich ist, daß die HfS-Kopplung des Thalliumkerns (beide Isotope ²⁰³Tl und ²⁰⁵Tl haben den Kernspin ½) 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 Äthylradikalen 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. AYSOUGH 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].