

Thermodiffusionseffekt auftreten. Anders verhält es sich jedoch mit der Entropie im Temperaturgebiet zwischen 50° K und Zimmertemperatur, wo merkliche Differenzen auftreten. So konnte denn auch in diesem Temperaturgebiet ein relativ großer Trenneffekt von oH_2 und pH_2 gefunden werden¹⁴⁾, der einem nur rund zehnmal kleineren Trennfaktor entsprach als im Falle einer ($\text{N}_2\text{-H}_2$)-Mischung, bei der der Trennfaktor verglichen mit anderen Gasen bekanntlich relativ hoch liegt. Zwar entspricht die Mischung $\text{oH}_2\text{-pH}_2$ nicht ganz unseren Bedingungen der Gleichheit der Molwärmen der Komponenten, was aber nichts an der Tatsache ändert, daß in diesem Falle eine Trennung in die Komponenten eintreten soll¹⁵⁾. Damit ist auch ein praktisch gangbarer Weg zur Reindarstellung von o-H_2 gewiesen.

Schluß

Es ist mithin durch die angeführten Versuche gezeigt worden, daß die wesentlich neuen Gesichtspunkte wohl richtig sind, daß eben Entropieunterschied und die Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitvermögens ausschlaggebend sind für die Größe und das Vorzeichen des Thermodiffusionseffektes. Es kann nach allem kein Zweifel bestehen, daß eine quantitative Durchrechnung der oben S. 84 geschilderten neuen Anschauung über das Wesen des Effektes zahlenmäßig richtige Werte für die Größe des Thermodiffusionseffektes liefert, wenn man die Wärmeleitfähigkeit λ der betrachteten Gasmischung und deren Diffusionskoeffizienten D als Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung kennt. Es ist hier nicht der Platz, die diesbezüglichen Rechnungen genauer durchzuführen, um zu zeigen, daß dieses Ziel tatsächlich und mit relativ geringem Aufwand erreicht wird¹⁶⁾.

Auf der anderen Seite mag hervorgehoben werden, daß die neue Anschauung auch zu Ergebnissen geführt hat, die von praktischer Bedeutung sein können, denn die wesentliche Vergrößerung des primären Trenneffektes durch Zusatz dissoziieren-

der Gase dürfte bei der praktischen Trennung von Isotopen mit Hilfe des Trennrohrs von Bedeutung sein. Es ist fraglich, ob man ganz ohne jede Theorie durch bloßes Probieren so bald den starken Einfluß dissoziierender Gase entdeckt hätte, denn selbst bei der experimentellen Untersuchung des Einflusses von Zusatzgasen hätte man wohl zunächst von der Verwendung eines Zusatzgases wie N_2O_4 abgesehen, da N_2O_4 das Hahnfett angreift und man zur Vermeidung von hierdurch bedingten Störungen mit Glasapparaturen ohne Hähne arbeiten muß, was bei den oben erwähnten Versuchen durch Benützung von Zertrümmerungsventilen geschah. Ähnlich wie beim N_2O_4 verhält es sich bei anderen dissoziierenden Zusatzgasen, so daß bei reinem Ausprobieren von Zusatzgasen auf diese besonders wirksamen wahrscheinlich verzichtet worden wäre. Anders verhält es sich mit der Trennung von oH_2 und pH_2 ; beim systematischen Ausprobieren des Einflusses der zwischenmolekularen Kräfte nach der alten Theorie auf die Trennung gleich schwerer Gaspartner wäre man vielleicht eher darauf gekommen, einmal ein Paar von Gasen auszuprobieren bei dem neben den Massen auch die Kräfte gleich sind, was verhältnismäßig schnell auf die Wasserstoffmodifikation als Beispiel führt¹⁷⁾. [A 16]

Eingeg. 11. 11. 1946 (A, 16).

¹⁴⁾ Vgl. K. Schäfer u. H. Corte, Naturwiss. 33, 92 [1946]. Die Trennung wurde in diesem Falle in einem Trennrohr nach Clusius u. Dickel vorgenommen, um bequemer meßbare Effekte zu erzielen.

¹⁵⁾ Man kann sich sogar relativ leicht davon überzeugen, daß durch die Verschiedenheit der Molwärmen der Komponenten der Effekt der Thermodiffusion nur verstärkt wird. In dem Sinne nämlich, daß bei dem Eindiffundieren der entropiereicheren Komponente (d. i. hier der p-H_2) in das oben dauernd betrachtete Rohrstückchen in diesem eine endotherme Reaktion abläuft, weil eben zur Konstanthaltung der Temperaturverteilung in diesem Rohrstück bei diesem Einstromungsprozeß Wärme nach außen abgeführt werden muß.

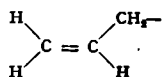
¹⁶⁾ Man vergleiche hierzu die Ausführungen in der Ztschr. f. Naturforsch., in der gerade dieser Punkt eingehend behandelt ist. K. Schäfer, Ztschr. f. Naturforschung (im Druck).

¹⁷⁾ Die Quantenstatistik läßt auf Grund des Ununterscheidbarkeitsprinzips gleicher Teilchen beim o-H_2 und p-H_2 einen Effekt voraussehen, der aber geringer ist als der oben erwähnte; vgl. L. Waldmann, Z. Naturforsch. 1, 483 [1946].

Die Raman-Spektren von Olefinen (Auszug)*

Prof. Dr. J. GOUBEAU,
Chem. Institut der Universität Göttingen

Von 108 Einzelproben 61 verschiedener Olefine wurden die Raman-Spektren aufgenommen, um die Gesetzmäßigkeiten der Schwingungsspektren dieser Kohlenwasserstoffklasse zu studieren. Es ergab sich, daß diese in erster Linie bedingt sind durch die Art der Substitution an der Doppelbindung, die sich nicht nur in der Frequenzhöhe der Doppelbindungsline, $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ bemerkbar macht, sondern auch in den übrigen Schwingungen. So zeigen alle untersuchten α -Olefine, also die einfach substituierten Äthylene, eine Reihe von „konstanten Frequenzen“, die sich zwanglos den Schwingungen des Radikals



zuordnen lassen. Diese sind nahezu unabhängig von der Kettenlänge des Substituenten und von Verzweigungen. Auf der anderen Seite ließen sich ebenso deutlich aus den Spektren Frequenzen ableiten, die sich als charakteristisch für den Substituenten erwiesen, so daß sich die Spektren der α -Olefine aufbauen aus den Schwingungen des einfach substituierten Äthylenradikals und denen des Substituenten. Handelt es sich um verzweigte Substituenten, so sind charakteristische Veränderungen in den Spektren des Substituenten zu beobachten, während die konstanten Linien des einfach substituierten Äthylenradikals kaum verändert werden.

Bei den drei möglichen Disubstitutionen des Äthylens, cis, trans und asymmetrisch sind die Verhältnisse im Prinzip sehr ähnlich. Für cis- bzw. trans-Olefine setzen sich die Spektren gleichfalls zusammen aus konstanten Schwingungen des entsprechenden di-substituierten Äthylenradikals und aus den Frequenzen der Substituenten, die identisch sind mit den Frequenzen derselben Substituenten in den α -Olefinen. Ebenso bewirkt Verzweigung dieselben Veränderungen wie dort. Abweichungen von diesem einfachen Bauprinzip für die Spektren treten auf bei asymmetrisch disubstituiertem Äthylen und auch bei tri- und tetrasubstituiertem Äthylen, bedingt durch die gegenseitige Stör-

ung der beiden Substituenten am gleichen C-Atom der Doppelbindung. Aber auch in diesen Fällen ergeben sich „konstante“ von der Länge und Verzweigung der Substituenten unabhängige Schwingungen des Äthylenradikals und Frequenzen, die den Substituenten zuzuordnen sind. Diese letzteren sind jedoch nicht mehr identisch mit den Frequenzen der Substituenten von Olefinen, die an den C-Atomen der Doppelbindung nur einen Substituenten tragen.

Diese aus den Spektren abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten erlauben nun andererseits eine Voraussage der Spektren unbekannter Olefine. Diese lassen sich nämlich zusammensetzen aus den Frequenzen des zugehörigen Äthylenradikals, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelt wurden und aus den Frequenzen der Substituenten, die sich am einfachsten aus den Spektren der α -Olefine ergeben, aber auch, was sehr günstig ist, aus den Spektren entsprechender Chloride, Bromide, Phenyl-Acetylen-derivate usw. Setzt man Spektren nach diesem „Baukastenprinzip“ zusammen, so ergeben sich weitgehende Übereinstimmungen mit den gemessenen Spektren. 80 bis 90% der vorausgesagten Linien werden mit einem mittleren Fehler von $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ gefunden, Abweichungen durch fehlende oder überschüssige Linien erstrecken sich meistens auf schwache und sehr schwache Linien. Auf dieser Grundlage war es möglich, aus verschiedenen gemessenen Spektren abzuleiten, daß einzelne Olefinproben aus Gemischen von zwei Isomeren bestehen, die sich meistens nur durch die Verschiebung der Doppelbindung um ein C-Atom unterscheiden. Auch hier war es möglich, die Spektren der Einzelkomponenten aus den gemeinsamen Spektren abzuleiten. Diese Beispiele zeigen bereits sehr deutlich, daß die gefundenen Gesetzmäßigkeiten der Schwingungsspektren von Olefinen mit Erfolg benutzt werden können für Konstitutionsaufklärungen unbekannter Olefine, für Reinheitsprüfungen und für analytische Zwecke.

* Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst als Beiheft dieser Ztschr. Bestellungen sind schon jetzt an den Verlag Chemie, GmbH, Heidelberg, Lutherstraße 59, zu richten.

Eingeg. 31. März 1947 (A 35).