

Der Soret-Koeffizient von Benzol-Tetrachlorkohlenstoff

Von H. KORSCHING

Max-Planck-Institut für Physik, München

(Z. Naturforsch. 17 a, 93 [1962]; eingegangen am 23. Dezember 1961)

Kürzlich haben TYRRELL und FIRTH¹ Messungen des elementaren Effekts mit der Methode der optischen Lichtablenkung angestellt, aus denen sie schließen, daß das Vorzeichen des Soret-Koeffizienten nicht, wie die bisherigen Messungen² ergeben, positiv ist — das Benzol geht zur heißen Seite der Apparatur —, sondern negativ, was bedeutet, daß vielmehr der Tetrachlorkohlenstoff an die heiße Seite wandert.

Um eine unabhängige Prüfung zu bekommen, wurden die Strömungs- und Anreicherungsverhältnisse einer hierzu konstruierten flachen Apparatur untersucht. Bei der Kombination von elementarem Thermomodiffusionseffekt mit einer Umlaufströmung tritt, wie zuerst DE GROOT, HOOGENSTRAATEN und GORTER³ gezeigt haben,

¹ H. J. V. TYRRELL u. J. G. FIRTH, Proc. Chem. Soc. 1961, 201.

³ S. R. DE GROOT, W. HOOGENSTRAATEN u. C. J. GORTER, Physica 9, 923 [1942].

manchmal eine Umkehrung der Strömungsrichtung auf („Vergessener Effekt“). Reichert sich nämlich der spezifisch schwerere Stoff eines binären Gemisches an der heißen Seite stark an, so kann er die durch die thermische Ausdehnung verursachte Aufwärtsbewegung in ihr Gegenteil verkehren. Die Flüssigkeit sinkt dann an der heißen Seite nach unten. Nach TYRRELL sollte dieser Fall beim vorliegenden Gemisch eintreten. Jedoch ergab die mikroskopische Beobachtung der Umlaufströmung (mit Graphitflocken als Indikator) in jedem Falle ein Aufsteigen der Flüssigkeit an der heißen Seite und eine Anreicherung des Benzols im oberen Vorratsvolumen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der früheren Messungen².

Um mögliche Entmischungseffekte, hervorgerufen durch unterschiedliche Löslichkeit von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in elastomeren Dichtungsmaterialien zu vermeiden, besaß die Apparatur nur Quecksilber- und Metaldichten. Die Molkonzentration des Tetrachlorkohlenstoffs betrug jeweils 0,05; 0,1 und 0,2. Die mittlere Temperatur war 30°.

² H. KORSCHING, Z. Naturforsch. 10 a, 242 [1955]. — L. J. TICHACHEK, W. S. KMAK u. H. G. DRICKAMER, J. Phys. Chem. 60, 660 [1956].

Eine Methode zur Bestimmung der Polarisation von Triplett-Triplett-Übergängen in organischen Farbstoffmolekeln

Von FRIEDRICH DÖRR, JULIUS KERN, JÜRGEN THIES
und VALENTIN ZANKER

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 17 a, 93–94 [1962]; eingegangen am 27. Dezember 1961)

Es wird eine Methode beschrieben, mit der an anisotrop angefärbten Folien die Polarisation der optischen Übergänge zwischen angeregten Triplett-Zuständen von Molekeln mit Singulett-Grundzustand bestimmt werden kann.

Das Termschema organischer Molekeln hat i. allg. folgenden Aufbau^{1, 2} (Abb. 1): S_0 = Grundzustand; $A(S)$ = erlaubte Absorptionsübergänge aus S_0 ; F = Fluoreszenz; τ = Lebensdauer; J = strahlungslose Übergänge; $A(T)$ = erlaubte Absorptionsübergänge aus T_0 .

T_0 wird besetzt durch intensive Einstrahlung in die S-S-Absorptionsbanden. Bei Acridinfarbstoffen konnten in eingefrorener Lösung bis zu 90% der Farbstoffmolekeln auf T_0 angeregt und die T-T-Absorptionsbanden $A(T)$ gemessen werden^{3, 4, 9}. Wegen ihrer Intensität muß es sich dabei um Dipolübergänge handeln;

die Übergangsmomente müssen eine meßbare Polarisation relativ zum Molekelgerüst haben. Die Konzentration auf T_0 wird durch die Abnahme der $S_0 \rightarrow S_1$ -Extinktion ermittelt.

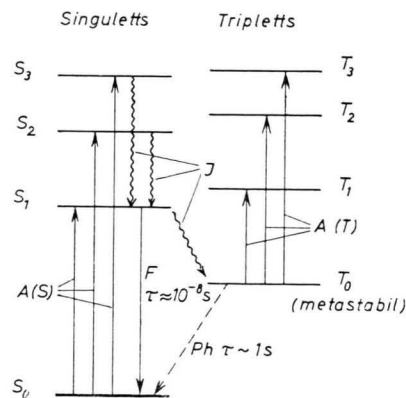


Abb. 1.

Die Polarisation der S-S-Übergänge kann auf verschiedene Weise bestimmt werden⁵. Eine Methode besteht darin, die Molekeln an einer anisotropen Folie (z. B. angereckter Polyvinylalkohol) aus gesättigter wäs-

¹ G. N. LEWIS u. M. KASHA, J. Amer. Chem. Soc. 66, 2100 [1944].

² G. N. LEWIS, D. LIPKIN u. T. T. MAGEL, J. Amer. Chem. Soc. 63, 3005 [1941].

³ V. ZANKER u. E. MIETHKE, Z. phys. Chem. N.F. 12, 13 [1957].

⁴ V. ZANKER u. E. MIETHKE, Z. Naturforsch. 12 a, 385 [1957].

⁵ F. DÖRR u. M. HELD, Z. Angew. Chemie 72, 287 [1960].