

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ.— Über eine Beziehung zwischen Spreitungsgeschwindigkeit von organischen Flüssigkeiten auf Wasseroberflächen und deren Molekülbau. II. Mitteilung¹, von G. Karagounis und D. Bersis*.

Vor einiger Zeit haben wir über eine Abhängigkeit der Spreitungsgeschwindigkeit von organischen Flüssigkeiten auf Wasseroberflächen von der Molekularstruktur derselben berichtet¹. Demnach massgebend für die Spreitungsgeschwindigkeit ist die geometrische Gestalt des Moleküls derart, dass die Spreitungsgeschwindigkeit um so grösser ausfällt je mehr die Gestalt des Moleküls sich der Form einer Spindel nähert. Es konnte experimentell für über 40 Substanzen gezeigt werden, dass die Spreitungsgeschwindigkeit v proportional einer Funktion σ der Moleküldimensionen ist, welche definiert ist durch die Formel (1):

$$\sigma = \frac{R}{\sum d_i \left(1 + \frac{2\alpha_i}{R} \right)} \quad (1)$$

$$v = k\sigma \quad (2)$$

Hierin bedeuten R die Grösse der Längstachse in Richtung der Ausbreitung, d_i die Abstände der Substituentengruppen von der Längstachse und α_i die Entfernungen der Projektionspunkte von d_i auf der Längstachse R vom Achenmittelpunkt. Im Nenner wird über diese Parameter sämtlicher das Molekül zusammensetzender Gruppen summierte.

Die experimentelle Ermittlung der Spreitungsgeschwindigkeiten geschah durch cinematographische oder photographische Bestimmung zu verschiedenen Zeitpunkten der Lage einer unter dem Spreitungdruck der Flüssigkeit in Bewegung geratender, sehr leichten Nylon-Barriere. In der vorliegenden Mitteilung soll über eine verbesserte Messtechnik berichtet werden mit deren Hilfe die Spreitungsgeschwindigkeiten von 30 neuen organischen Flüssigkeiten auf einer Wasseroberfläche gemessen wurden.

1. I. Mitteilung, Zeit. für phys. Chemie (1977), 1081, 139-144.

* Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ - Δ. ΒΕΡΣΗ, Περὶ μιᾶς συσχέτισεως τῆς ταχύτητος ἐξάπλωσεως ὑγρῶν μετὰ τῆς μοριακῆς αὐτῶν δομῆς.

Unter einem rechteckigen Trog aus Plexiglas ($90 \times 30 \times 2$ cm) T_2 sind in einem Abstand von 20 cm die Vorderflächen (Eingänge) L und L' zweier Lichtleiter montiert, deren Ausgänge auf einem Sperrschicht-photometer Ph zu liegen kommen (Fig. 2). Die Wasseroberfläche wird

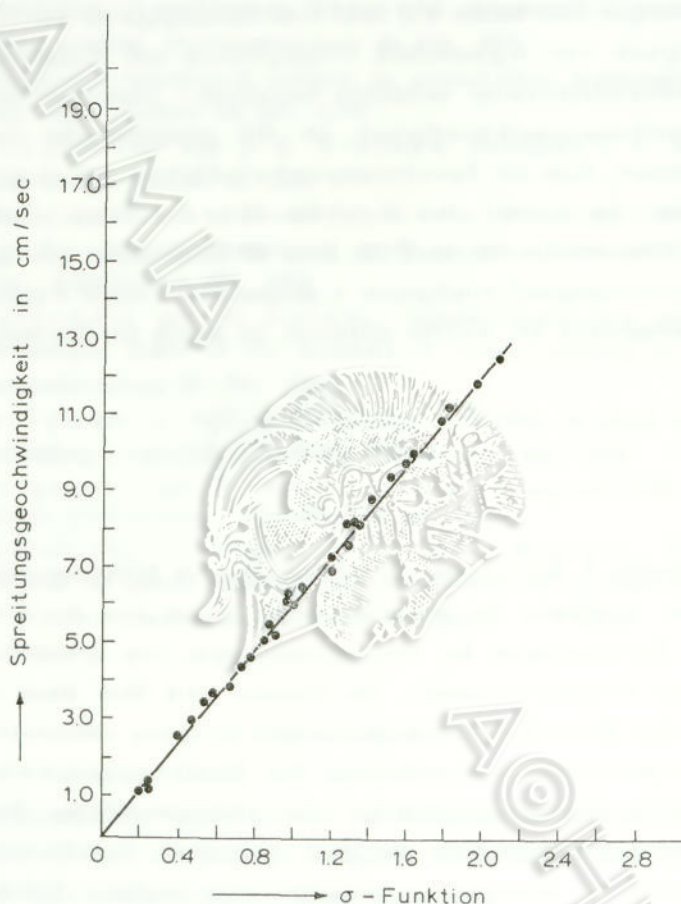


Fig. 1.

zur Entfernung etwaiger Fettspuren wiederholt mit Plexiglasstäben St gefegt. Sie wird von oben schwach illuminiert. Auf der Wasseroberfläche schwimmt eine dünne Folie F_0 ($29,5 \times 0,5 \times 0,003$ cm) aus schwarzem Nylon, welche eine Barriere bildet zwischen der Fläche F_1 auf welcher sich die Substanz ausbreitet und der substanzfreien Oberfläche, F_2 . Beim Aufbringen eines Tropfens der zu spreitenden Flüssigkeit auf die

Fl₁ Seite wird die Barriere in Richtung der Fläche Fl₂ fortgeschoben und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche der Spreitungsgeschwindigkeit entspricht. Hierbei fährt der Schatten des Nylonstreifens nacheinander über die beiden Lichtleitereingänge und verursacht eine plötzliche

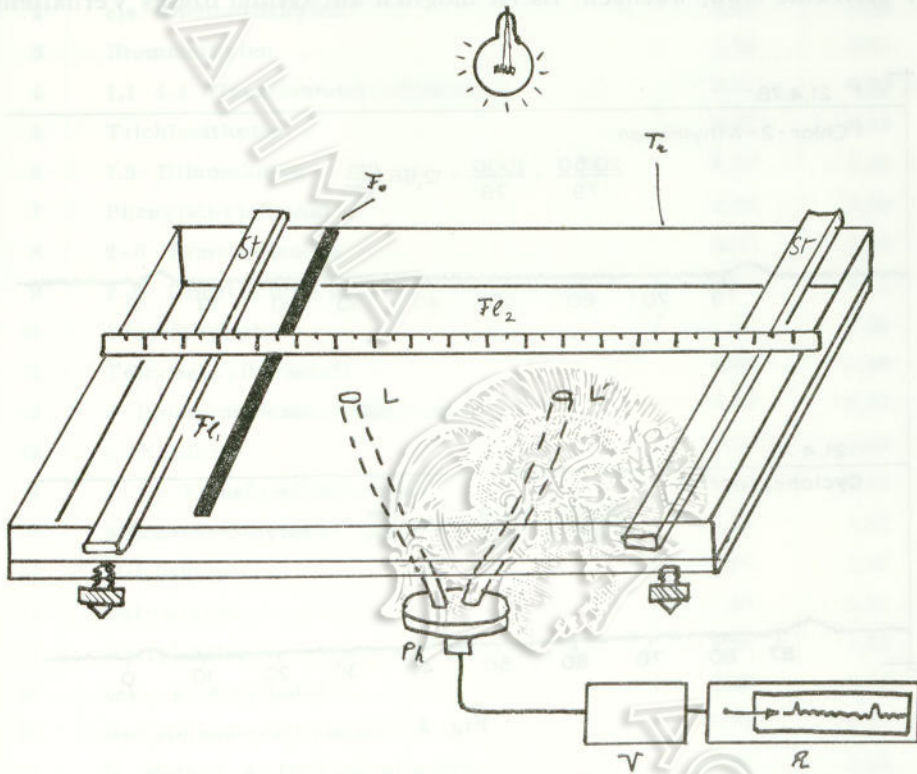


Fig. 2.

Verminderung der Intensität an der Photozelle. Der durch Verstärker V vergrößerte Photostrom wird an der Registriertrommel R aufgezeichnet. Dem empfindlichen Registrierzeiger ist zugleich eine schwache Wechselspannung von 50 Perioden auferlegt, wodurch die gezeichnete Linie mit gleicher Frequenz gewellt erscheint. Durch Zählung der Anzahl der Wellen zwischen den beiden Ausschlägen wird die Zeit ermittelt, welche die Nylonbarriere braucht um die Strecke zwischen den beiden Lichtleitereingängen (20 cm) zu durchlaufen (Fig. 3). Die Ergebnisse der

Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt und durch den Verlauf der Gerade (Fig. 1) gekennzeichnet. Jeder Punkt der Fig. 1 entspricht einer Substanz in der Reihenfolge der Tabelle.

Man entnimmt daraus, dass die Spreitungsgeschwindigkeiten linear mit den σ - Werten, welche eine Funktion der geometrischen Gestalt der Moleküle sind, wachsen. Es ist möglich auf Grund dieses Verhaltens

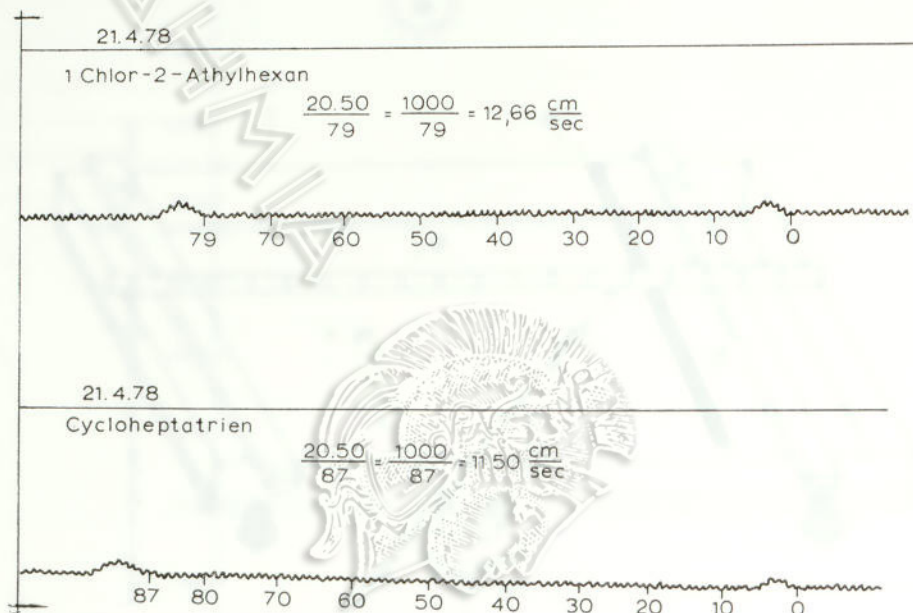


Fig. 3.

zwischen Stellungsisomeren bzw. zwischen cis- und trans- Isomeren zu entscheiden, da jedes Isomere, auf Grund seiner geometrischen Form, einen eigen σ - Wert besitzt. Hingegen haben optische Antipoden, wie d- und l- Limonen, innerhalb der Messfehler, die gleichen Spreitungsgeschwindigkeiten.

Wir haben bisher über 80 Substanzen gemessen, und ihre Spreitungsgeschwindigkeiten fügen sich der oben beschriebenen Gerade mit einer einzigen Ausnahme nämlich der Verbindung des Cyklododekatriens. Wir glauben, das der Grund für dieses abweichende Verhalten an dem grossen Durchmesser (4,81 Å) dieser Ringverbindung zu suchen ist, welcher einen freien Durchgang der Wassermoleküle durch den Ring

T A B E L L E 1.

No.	S u b s t a n z	v - Werte in cm/sec.	σ - Werte
1	trans - Dichloroäthylen	1,25	0,21
2	cis - Dichloroäthylen	1,49	0,25
3	Brommethylen	1,38	0,25
4	1,1 - 4,4 - Hexafluorotetrachlorbutan	2,77	0,42
5	Trichloräthylen	3,13	0,49
6	1,3 - Dibrombutan	3,66	0,55
7	Phenyläthylalkohol	3,79	0,59
8	2 - 6 - Dimethylanilin	4,00	0,68
9	2 - 5 - Dimethylanilin	4,48	0,74
10	Vinyläthyläther	4,83	0,80
11	Tetramethylharnstoff	5,65	0,90
12	a - Brompropionsäurediäthylester	5,28	0,87
13	o - Xylidin	5,46	0,92
14	d (+) Weinsäurediäthylester	5,59	0,92
15	Milchsäureäthylester	6,23	1,01
16	Milchsäure	6,66	1,06
17	Butylacetat	7,46	1,21
18	Acetylaceton	7,04	1,22
19	sek. - n - Amyljodid	8,35	1,30
20	Bernsteinsäureäthylester	7,75	1,30
21	N - Methyl - 4 - Hydroxypiperidin	8,40	1,33
22	Allyl - cyclohexylpropionat	8,30	1,36
23	2,2 - 3,3 - Tetrafluorocyclobutylcarbinol	9,00	1,41
24	Benzaldehyd	9,62	1,52
25	2 - Äthylhexanol	9,96	1,60
26	m - Bromstyrol	10,20	1,63
27	Zimtsäureäthylester	11,11	1,77
28	Cycloheptatrien	11,50	1,83
29	Phenyläthylisoamyläther	12,10	1,96
30	1 - Chlor - 2 - Äthylhexan	12,66	2,07
31	(-) - Limonen	6,28	0,98
32	(±) - Limonen	6,49	0,98

erlauben. Dadurch werden beim Spreiten die hydrodynamischen Verhältnisse komplizierter sodass Formel (1) nicht mehr anwendbar ist. Das kleinere Cykloheptatrien mit einem Durchmesser von 2,69 Å ist hingegen undurchlässig für die Wassermoleküle (die freie Fläche des Ringes ist dreimal kleiner als die des Cyklododekatriens) und es fügt sich mit den Werten $v = 11,50$ und $\sigma = 1,83$ der Gerade der Formel (1).

Wir haben die Absicht diesen Fragekomplex einer systematischen Untersuchung zu unterziehen.

Die freie Drehbarkeit der C-C-Bindung bedingt eine Flexibilität des Molekülmodelles, welche das Auftreten mehrerer, unterschiedlicher Molekülformen erlaubt. Auf der Wasseroberfläche jedoch und unter den Bedingungen des Fließens stellt sich automatisch diejenige Form ein, welche den geringsten Reibungswiderstand aufweist. Zu einer solchen Orientierung tragen auch die hydrophilen Gruppen bei, die unter die Wasseroberfläche tauchen, während die hydrophoben aus dem Wasser herausragen. Man denke an die fallenden Regentropfen, welche anfänglich kugelgörmig sind, um beim Fallen eine ovale Gestalt anzunehmen.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Διὰ τῆς παρούσης ἐργασίας ἀποδεικνύεται πειραματικῶς, ὅτι εἶναι δυνατόν νὰ ἐφαρμοσθοῦν ἐπὶ σωματιδίων μοριακῶν διαστάσεων, εὐρισκομένων ἐν κινήσει ἐξαπλώσεως, ὑδροδυναμικὰ κριτήρια μακροσκοπικῶν σωμάτων. Ἐκ τῆς μεταφορᾶς αὐτῆς προκύπτει μία γραμμικὴ ἐξάρτησις τῆς ταχύτητος ἐξαπλώσεως ὑγρῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας τοῦ ὕδατος ἀπὸ τὰς μοριακὰς διαστάσεις τῆς ἐνώσεως. Ἐμετρήθησαν μέχρι σήμερον, συνολικῶς, ἄνω τῶν 80 ἐνώσεων, αἵτινες ὑπακούουν εἰς τὴν ἀναφερθεῖσαν ἐξάρτησιν.