

Diketon: Cyclohexandion¹⁾ (zu S. 147).

56 g Selendioxyd werden in 300 cm³ Alkohol gelöst und nach Zusatz von 50 g Cyclohexanon 2 h auf 70° erwärmt und dann 2 h unter Rückfluß gekocht. Man destilliert auf dem Wasserbad möglichst viel ab, gießt den Rückstand vom abgeschiedenen Selen ab, wäscht dieses mit Äther und destilliert im Vakuum. Von dem übergehenden Gemisch von Cyclohexanon, Cyclohexandion und Wasser nimmt man den öligem Anteil in Äther auf und schüttelt diesen mit einem Überschuß von eiskalter 10%iger Kalilauge aus. Der alkalische Extrakt wird zur Entfernung von Cyclohexanon mit Äther ausgeschüttelt, mit eiskalter Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz gesättigt. Beim erneuten Schütteln mit Äther nimmt dieser das gebildete Cyclohexandion auf, das nach dem Verdampfen des Äthers als grüne Flüssigkeit zurückbleibt. Kp.₂₅ 96—97°. Als Nebenprodukt entsteht etwas Adipinsäure.

Ungesättigter Alkohol: Heptin-(1)-ol-(3)⁴⁾ (zu S. 149).

2 Mol Heptin-(1) werden mit einer Lösung von 1 Mol Selendioxyd in Alkohol versetzt und unter Rückfluß 3 h gekocht. Es scheidet sich rasch Selen ab. Man destilliert mit Wasserdampf, äthert das Destillat aus, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert erst bei Atmosphärendruck den unveränderten Acetylenkohlenwasserstoff, dann im Vakuum bei 18 mm das gebildete Heptinol, das bei 67° übergeht. Ausbeute 27%.

Acetylierende Oxydation: Acetyl-dihydro- α -dicyclopentadienol-(3)¹²⁾ (zu S. 149).

25 g Dihydro- α -dicyclo-pentadien werden mit 25 g seleniger Säure und 25 cm³ Essigsäureanhydrid in einer gut verschlossenen Pulverflasche kräftig geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit tritt starke Erwärmung auf, und es scheidet sich ein dunklerroter Niederschlag von Selen ab. Bereits nach 20 min ist die Reaktion im wesentlichen beendet. Man schüttelt noch 2 h, filtriert dann das abgeschiedene Selen ab und erwärmt das Filtrat mit einem Überschuß von Wasser, bis das Essigsäureanhydrid verschwunden ist. Dann wird mit der berechneten Menge Natronlauge unter Kühlung neutralisiert und schließlich schwach alkalisch gemacht. Man äthert rasch aus, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und verjagt den Äther auf dem Wasserbad. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert und geht, nachdem man einen kleinen Vorlauf abgetrennt hat, von 116—120° bei 12 mm in einer Ausbeute von 26 g über. *Eingeg. 17. September 1940. [A. 95.]*

ZUSCHRIFTEN**Die Bildungswärmen der niederen Phosphide einiger Schwermetalle.**

Bei der Referierung meines obigen Vortrags auf der 45. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft am 26. Oktober 1940 in Leipzig¹⁾ ist ein Fehler unterlaufen. Berechnet man nämlich die Wärmetönungen bei der Anlagerung eines Grammatoms roten Phosphors an die Metalle bzw. die niederen Phosphide, so erkennt man, daß die ersten Anteile mit wesentlich größerer Festigkeit (und nicht mit der gleichen) an das Metall gebunden werden, als die späteren. So beträgt z. B. im System Ni—P die Wärmetönung für die Anlagerung der ersten Phosphoranteile mehr als das Zehnfache der für die Anlagerung des letzten Phosphoranteils. Es findet sich also hier ein offensichtlich ganz allgemein geltendes thermochemisches Prinzip bestätigt.

Durch weitere Messungen, die sich auch auf die Kobaltphosphide erstreckten, und durch die Zugrundelegung anderer Meßdaten für die spezifischen Wärmen sind inzwischen die im Vortrag genannten vorläufigen Zahlen überholt. Sie sind durch die in der nachstehenden Zusammenstellung genannten Werte zu ersetzen.

Verbindung	Bildungswärme in kcal	
	pro Mol	pro g-Atom
Fe ₃ P	34,5	11,5
Fe ₂ P	35,2	8,8
Co ₂ P	42,9	14,3
Ni ₂ P	95,9	13,7
Ni ₃ P	48,4	12,1
Cu ₃ P	32,0	8,0

Im übrigen verweise ich auf die im Märzheft der Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. erscheinende ausführliche Abhandlung.

Friedrich Weibke, Institut für physikalische Chemie der Metalle am Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

¹⁾ Diese Ztschr. 54, 68 [1941].

suchungen herbeigeführt werden. Auf eine Anfrage teilte Vortr. mit, daß die Keimbildungshäufigkeit bei der Kristallisation aus Schmelzen wegen der Schwierigkeit der Versuche experimentell bis jetzt nicht ermittelt werden konnte.

A. Winkel, Berlin-Dahlem: *Die elektrische Polarisation der Staube und ihre Bedeutung für die Elektrofiltration⁸⁾.*

Vortr. streifte kurz die grundlegenden Vorgänge bei der elektrischen Entstaubung und ging dann auf das Verhalten der Staube im elektrischen Feld näher ein. Ein einzelnes Staubteilchen wird in einem homogenen elektrischen Feld keine nach außen sichtbare Zustands- oder Lageänderung erfahren, obwohl es polarisiert ist, d. h. in dem der einen Elektrodenplatte am nächsten liegenden Ende des Staubteilchens wird die entgegengesetzte Ladung influenziert. Dieses Verhalten ändert sich bei Anwesenheit einer Vielzahl von Teilchen. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden: 1. inhomogenes Feld, 2. homogenes Feld.

1. Im inhomogenen Feld haben die auf die influenzierten Ladungen des Teilchens wirkenden Kräfte zur Folge, daß sich das Teilchen in Richtung auf die größere Feldstärke beschleunigt hinbewegt. Dabei ist die Geschwindigkeit des Teilchens seiner Länge und der Differenz der elektrischen Feldstärke an den beiden Enden proportional. Diese beschleunigte Bewegung des Teilchens wird noch vergrößert, wenn die Inhomogenität des Feldes keine gradlinige Charakteristik hat, wie es der Fall ist, wenn einer punktförmigen Elektrode eine größere kreisförmige Elektrode gegenübersteht.

2. Im homogenen elektrischen Feld kommen Bewegungen der Teilchen unmittelbar nicht zustande. Bei Vorhandensein einer größeren Anzahl polarisierter Teilchen in einem starken Feld bewirken diese jedoch eine Ablenkung der Feldlinien in ihrer Nähe, machen also das Feld inhomogen, was zu einer Koagulation führt. Die Erscheinung tritt um so stärker auf, je näher die Staubteilchen beieinander stehen und je höher die Feldstärke des äußeren homogenen Feldes ist. Es ergibt sich ein nadelförmiges Wachstum der Staubteilchen, das bei genügend hoher Feldstärke (größer als 200 V/cm) leicht zu beobachten ist. Bei Anwendung sehr hoher Feldstärken (etwa 5000 V/cm) kann diese Koagulation das 10000fache der natürlichen Aerosolaggregation übersteigen. Ammoniumchloridnebel und andere polarisierbare Aerosole werden in Bruchteilen von Sekunden zu langen fadenförmigen Gebilden niedergeschlagen.

Die im inhomogenen Feld auf den Elektroden abgeschiedenen Staubteilchen wachsen zu eigenartigen Formen, wie Bäumchen oder Büschen aus. Aber auch im homogenen Feld tritt diese Erscheinung auf, wenn durch Sedimentation oder Luftbewegung sich Teilchen auf den Elektroden ablagern. Sie rufen dort zunächst nur in ge-

⁸⁾ Vgl. hierzu auch Winkel, „Schwebstoffe in Gasen“, diese Ztschr. 49, 404 [1936].

VERSAMMLUNGSBERICHTE**Fachausschuß für Staubtechnik des VDI im NSBDT**

Wissenschaftliche Arbeitstagung
am 16. Januar 1941 im Ingenieurhaus zu Berlin.

Vorsitzender: Dr. Ph. Siedler.

I. N. Stranski, Sofia: Wesen der Keimbildung.

Vortr. ging zunächst auf die spontane Keimbildung in einem übersättigten Dampfraum näher ein und erläuterte die Beziehung zwischen Übersättigung und Tröpfchenradius der W. Thomsonschen Formel. Integrierender Bestandteil dieser Beziehung ist die Oberflächenspannung der flüssigen Phase. Bei der Kristallkeimbildung tritt an die Stelle der Thomsonschen Beziehung die analoge Gibbs-Wulfsche¹⁾ Gleichung. Statt der Oberflächenspannung tritt hier die „spezif. freie Oberflächenenergie“ auf. Letztere ist eine Funktion der Flächenindizes. Die Übereinstimmung mit der Thomsonschen Beziehung wird noch besser durch Einführung der sog. „Kantenenergien“ und „Eckenenergien“. Aus der Gibbs-Wulfschen Gleichung geht nach I. N. Stranski u. R. Kaischew²⁾ hervor, daß mit abnehmender Größe des Kristalls, also mit steigender Übersättigung der anderen Phase, die Gleichgewichtsform immer flächenärmer wird. Runde Kristallformen können unmittelbar am Schmelzpunkt entstehen, wenn die spezif. Oberflächenenergie verschwindend klein ist gegen die der Flüssigkeitsphase. Die Gleichgewichtsbedingungen folgen aus den Abtrennungsarbeiten einzelner Bausteine der Kristalloberfläche, wie sie von W. Kossel³⁾ u. I. N. Stranski⁴⁾ errechnet wurden.

Von besonderer Bedeutung ist die „Keimbildungsarbeit“ und daraus aus kinetischen Betrachtungen abgeleitet die „Keimbildungshäufigkeit“. Die Theorie dieser Erscheinungen stammt von M. Volmer⁵⁾ und wurde von Farkas⁶⁾, Becker u. Döring⁷⁾ kinetisch vertieft.

In der Aussprache wurde besonders das Auftreten runder Kristallformen erörtert. Es wurde darauf hingewiesen, daß auch weit unterhalb des Schmelzpunktes mikroskopische und ultramikroskopische Kristallite in Kugelgestalt vorkommen können ohne Störung der Struktur. Vortr. nahm an, daß in diesem Falle eine Sublimation vorliegt, wobei kein Phasengleichgewicht zu bestehen braucht. Eine weitere Lösung des Problems der runden Kristallform könnte schließlich durch übermikroskopische Unter-

¹⁾ G. Wulff, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 34, 449 [1901].

²⁾ Ann. Physik 23, 330 [1925].

³⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 135 [1927].

⁴⁾ Z. physik. Chem. 136, 259 [1928]; I. N. Stranski, R. Kaischew u. L. Krastanow, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 88, 325 [1934].

⁵⁾ M. Volmer u. A. Weber, Z. physik. Chem. 119, 277 [1926].

⁶⁾ Ebenda 125, 236 [1927].

⁷⁾ Ann. Physik 24, 719 [1935].