

beim Hexatrien IV und 2-Vinyl-butadien V der erste Tripletzustand noch weit über dem Singulett-Grundterm liegt, wenn auch seine Anregungsenergie bei den Trienen etwas niedriger ist als bei dem Dien. Die Nichtexistenz der bereits klassisch nicht mehr mit abgesättigten Valenzen formulierbaren Kohlen-

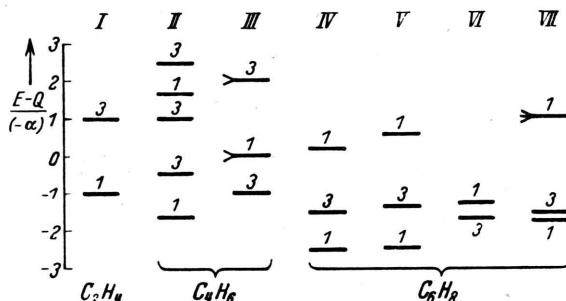


Abb. 1. Termschema der Kohlenwasserstoffe I bis VII. E ist die Termenergie, Q das für die relative Termlage belanglose „Coulombintegral“, α das (negative) „Austauschintegral“, welches etwa 40 kcal/Mol entspricht. Die Ziffern geben die Multiplizität der Terme an.

wasserstoffe III, VI, VII ergibt sich vom Standpunkt der Rechnung daraus, daß die Bildungsenergie ihres Grundterms (bei III und VI ein Tripletzustand) wesentlich — um etwa 30 kcal/Mol² — kleiner ist als bei den bekannten „stabilen“ Verbindungen³. Nach einer erstmalig vom Verf. gegebenen genaueren Definition⁴ sind diese Verbindungen (sofern sie

² Klassisch, d. h. ohne Berücksichtigung des Mesomerie-Effektes, würde dieser Unterschied etwa 60 kcal/Mol sein, nämlich gleich der Energiedifferenz einer doppelten und einfachen Kohlenstoffbindung.

³ Vgl. hierzu insbesondere F. Seel, Z. Naturforschg. **3a**, 35 [1948].

⁴ Chem. Colloquium der Universität Frankfurt a.M. am 21. Jan. 1944; vgl. auch F. Seel, Naturwiss. **33**, 61 [1946]. Eine ausführliche Arbeit über das Problem der Biradikale, welche in der Z. Elektrochem. erscheinen soll, befindet sich z. Zt. im Druck.

koplanar gebaut sind) keine „Biradikale“, weil sie im Hinblick auf Zahl und Art der Singulett- und Tripletz-Valenzzustände nicht entartet sind⁵. (Für Hexatrien und seine Isomeren sind z. B. in jedem Fall 5 Singulett- und 9 Tripletzvalenzzustände zu berücksichtigen.)

⁵ Die von Hartmann¹ gegebene Definition ist (in diesem Sinne) unvollständig. Nach ihr müßte auch der Stoff VII infolge der Fastentartung von tiefstem Singulett- und Tripletz-Term als Biradikal bezeichnet werden, obwohl er denselben Bautyp besitzt wie III und VI.

Die Abscheidung strömender Apiezonölnebel im Thermodiffusionsrohr. Einfluß der Teilchengröße

Von Richard Weber¹

(Z. Naturforschg. **3a**, 181—182 [1948]; eingeg. am 5. Januar 1948)

In einer früheren Arbeit² wurde die Abscheidung strömender Apiezonölnebel in einem Rohr mit axialem Heizdraht (Thermodiffusionsrohr) als Funktion des Temperaturgradienten, des Strömungsvolumens und der Nebelkonzentration untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Versuche über den Einfluß der Teilchengröße ausgeführt, die aber nicht mehr zum Abschluß gebracht werden konnten. Da vorerst keine Möglichkeit zur Fortsetzung der Versuche besteht, wird das bisher erhaltene Ergebnis mitgeteilt.

Der früher² untersuchte Apiezonölnebel war mit Hilfe eines Regener-Zerstäubers mit Spirale³ erzeugt worden, der bei einem Druck von 2,5 Atm. arbeitete, wobei die Strömungsgeschwindigkeit des abgeblasenen Nebels 25 l/min betrug. Für diesen Nebel waren auf Grund von Streulicht-Intensitätsmessungen und auf Grund der intensiven Brownschen Bewegung der Nebelteilchen unter dem Ultramikroskop die Teilchengrößen kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes und um 0,35 μ liegend angenommen worden. Diese Annahme wurde erhärtet durch bereits vorliegende Teilchengrößenmessungen an einem mit Hilfe eines Zerstäubers gleicher Bauart erzeugten Ölnebel⁴. In diesem Ölnebel wurden kleinste Teilchengrößen von 0,14 μ, größte von 0,41 μ und am häufigsten solche von 0,33 μ festgestellt.

Mit Hilfe von Zerstäubern dürfte es kaum möglich sein, die Dispersion noch weiter zu treiben als oben angegeben. Um den Einfluß der Teilchengröße zu studieren, mußte daher versucht werden, einen Zerstäubernebel mit größeren Teilchen zu erzeugen. Dies

¹ (16) Dickschied über Bad Schwalbach (Taunus). Die in vorliegender Arbeit mitgeteilten Versuche wurden im Laboratorium der Auer-Gesellschaft, Oranienburg bei Berlin, durchgeführt.

² R. Weber, Z. Naturforschg. **2a**, 48 [1947]; diese Veröff. ist beim Studium der hier unternommenen Versuche mit heranzuziehen.

³ H. Freundlich, Kapillarchemie, II. Bd., 1932, S. 787.

⁴ G. Stampfle, Z. Instrumentenkunde **51**, 400 [1931].



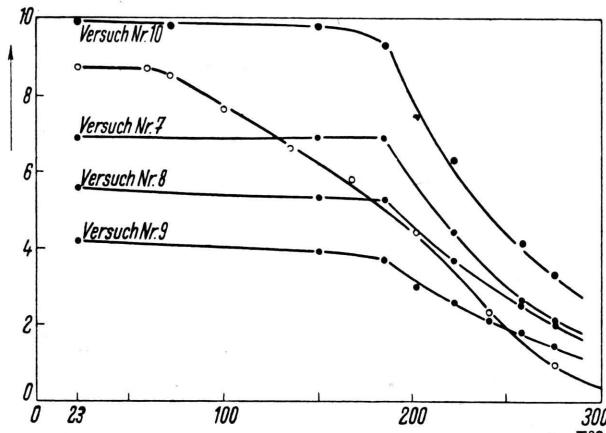


Abb. 1. Nebeldurchlaß des Trennrohres als Funktion der Heizdrahttemperatur T . Auf der Ordinate ist die am durchgelassenen Nebel gemessene Streulichtintensität angegeben. ○ Teilchengröße um $0,35 \mu$; ● Teilchengröße $2-5,8 \mu$.

gelang in erster Linie dadurch, daß der Betriebsdruck des Zerstäubers und damit die Strömungsgeschwindigkeit des abgeblasenen Nebels vermindert wurden. — Weiterhin sollte der Teilchengrößenbereich des Nebels möglichst eng begrenzt und die Nebelkonzentration nur gering sein. Diese Bedingungen wurden folgendermaßen erfüllt: Zum Zerstäuben wurde ein besonders hergerichteter Medikamentenzерstäuber von Draeger benutzt, der wie ein Regener-Zerstäuber, aber ohne Prallplatte arbeitet. Hierbei betrug die Strömungsgeschwindigkeit des abgeblasenen Nebelstromes, die mit Hilfe eines Rotameters kontrolliert wurde, $v = 3 \text{ l/min}$. Das entsprach einem Betriebsdruck des Zerstäubers von 0,65 Atm. Der Nebel durchströmte unmittelbar hinter den Zerstäuber geschaltete Glasspiralen und wurde dann in einer Verdünnungskugel mit soviel Luft versetzt, daß anschließend im Thermodiffusionsrohr die Strömungsgeschwindigkeit $v = 5,6 \text{ l/min}$ betrug, entsprechend einer linearen Strömungsgeschwindigkeit von $v = 68,5 \text{ cm/sec}$. Unter dem Ultramikroskop führten die Teilchen dieses Nebels eine messbare Fallbewegung aus. Mit Hilfe der Stockesschen Gleichung⁵ errechneten sich für die kleinsten Teilchen Durchmesser um 2μ und für die größten solche um $5,8 \mu$. Infolge der Wirksamkeit der Spiralen war der Teilchengrößenbereich nach oben verhältnismäßig scharf abgegrenzt. Der Nebel wurde im Verlauf der Versuche dauernd ultramikroskopisch kontrolliert.

Das Ergebnis der Abscheidungsversuche an diesem Nebel findet sich in Abb. 1 wiedergegeben. Hierbei handelt es sich um die Abscheidungskurven von vier verschiedenen konzentrierten Nebeln mit gleichem Dispersitätsgrad (Teilchendurchmesser zwischen $D = 2 \mu$ und $D = 5,8 \mu$). Weiterhin ist in Abb. 1 auch noch die entsprechende Abscheidungskurve des in der früheren

⁵ E. Hiedemann u. O. Brandt, Z. Ver. dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1938**, S. 149.

Mitt.² untersuchten Apiezonölnebels (Teilchendurchmesser um $D = 0,35 \mu$) eingezeichnet.

Wenn man die in Abb. 1 eingezeichneten Abscheidungskurven im Hinblick auf die verschiedenen Dispersitätsgrade miteinander vergleicht, so ist ein Einfluß der Teilchengröße zu erkennen. Denn während für den feinteiligeren Nebel die Abscheidung bei Heizdrahttemperaturen $> 60^\circ$ einzusetzen beginnt, tritt für den anderen Nebel bei solchen bis zu 185° so gut wie gar keine Abscheidung ein, und erst bei Heizdrahttemperaturen $> 185^\circ$ kommt diese voll in Gang. Besonderswert ist das verhältnismäßig plötzliche Einsetzen der Abscheidung, einmal bei Heizdrahttemperaturen $> 60^\circ$, das andere Mal bei solchen $> 185^\circ$ (vgl. hierzu insbesondere auch die früheren Versuchsergebnisse²). Während weiterhin für den feinteiligeren Nebel der Nebeldurchlaß des Thermodiffusionsrohrs bei der Heizdrahttemperatur von $202,5^\circ$ bis zur Hälfte abgenommen hat, liegen für die Versuche 7, 8, 9 und 10 die entsprechenden Temperaturwerte bei 240° , $247,5^\circ$, $242,5^\circ$ und 240° , also etwa 40° höher. Infolge apparativer Schwierigkeiten konnte eine vollständige Abscheidung bei den Versuchen 7, 8, 9 und 10 nicht herbeigeführt werden.

Somit scheint in dem Teilchengrößenbereich zwischen $0,1 \mu$ und 6μ die durch einen Temperaturgradienten an Schwebeteilchen hervorgerufene Kraft mit zunehmender Teilchengröße geringer zu werden, ein Ergebnis, auf das auch bereits K. Clusius⁶ hingewiesen hat. Unter Berücksichtigung der Intensität des Thermodiffusionseffektes im molekulardispersen Gebiet⁷ würde dies bedeuten, daß die Intensität des durch Thermodiffusion erzielbaren Entmischungseffektes im Gebiet kolloider Dimensionen⁸ ein Maximum aufweist. Es wäre wünschenswert, ähnliche Abscheidungsversuche auch an einem Schwebstoff mit fester disperser Phase auszuführen.

* Alle Temperaturangaben in Celsius-Graden.

⁶ K. Clusius, Z. Ver. dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. Nr. 2, S. 24 [1940].

⁷ F. W. Dootson, Philos. Mag. J. Sci. **33**, 248 [1917].

⁸ Im allgemeinen rechnet man zum kolloiddispersen Gebiet Teilchen mit Durchmessern zwischen $D = 0,001 \mu$ und $D = 0,1 \mu$. Scharfe Grenzen existieren jedoch nicht. Insbesondere sind die Teilchengrößen der Aerosole (Durchmesser zwischen $D = 0,1 \mu$ und $D = 1 \mu$) durchschnittlich um eine Zehnerpotenz größer als die bei den Hydrosolen übliche Größenordnung. An Aerosolen dürften Teilchendurchmesser $< 0,1 \mu$ nur in höchsten Verdünnungen ($C < 1 \text{ mg/m}^3$) zu beobachten sein.

Zur Frage der Entstehung der Luftschaue

Von Karl-Heinz Höcker*

Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik,
Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. **3a**, 182–184 [1948]; eingeg. am 12. März 1948)

Bei Untersuchungen über die kosmische Strahlung mit Hilfe einer zählrohrgesteuerten großen Nebel-

* Jetzt Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart.