

Reproduction Quality Notice

This document is part of the Air Technical Index [ATI] collection. The ATI collection is over 50 years old and was imaged from roll film. The collection has deteriorated over time and is in poor condition. DTIC has reproduced the best available paper copy utilizing the most current imaging technology. ATI documents that are partially legible have been included in the DTIC collection due to their historical value.

If you are dissatisfied with this document, please feel free to contact our Directorate of User Services at [703] 767-9066/9068 or DSN 427-9066/9068.

**Do Not Return This Document
To DTIC**

Reproduced by

CENTRAL AIR DOCUMENTS OFFICE

WRIGHT-PATTERSON AIR FORCE BASE - DAYTON, OHIO

F-TS/48

81935

The
U.S. GOVERNMENT

IS ABSOLVED

LITIGATION WHICH MAY ENSUE FROM ANY
RIGHT OF DOMESTIC OR FOREIGN PATENT RIGHTS
BE INVOLVED

UNCLASSIFIED

Best Available Copy

ATI No. 81935

KINETICS OF PHASE FORMATION

Kinetik der Phasenbildung

by **Dr. Max Volmer**

**Professor and Chairman of the Institute
for Physical Chemistry and Electrical Chemistry
at the Technische Hochschule Berlin**

Volume IV in Series "Die Chemische Reaktion" (Chemical Reaction)

Edited by K.F. Bonhoeffer, Leipzig

Translated by Intelligence Department, AMC

Theodor Steinkopff
Dresden and Leipzig
1939

TRAD 65+26
F-TS-7088-RE

Best Available Copy

BEST

AVAILABLE

COPY

ATI No. 81935

KINETICS OF PHASE FORMATION

Kinetik der Phasenbildung

by **Dr. Max Volmer**

**Professor and Chairman of the Institute
for Physical Chemistry and Electrical Chemistry
at the Technische Hochschule Berlin**

Volume IV in Series "Die Chemische Reaktion" (Chemical Reaction)

Edited by K.F. Bonhoeffer, Leipzig

Translated by Intelligence Department, AMC

**Theodor Steinbock
Dresden and Leipzig
1939**

**7AD 65426
F-TS-7068-RE**

Best Available Copy

PREFACE

Whereas the fundamental kinetic laws of physicochemical reactions in the narrower sense were essentially known to Guldberg and Waage, as well as Arrhenius, and have since been thoroughly verified and confirmed experimentally and theoretically, the theory of the origin of new phases long remained in the purely descriptive stage. Yet in this very field we have the records of extraordinarily numerous observations over a period of two hundred years, and there has been a more or less widespread and active interest in these processes throughout this time - understandably enough, inasmuch as they or their consequences are encountered on every hand, as in meteorological phenomena, in geological formations, in many industrial processes, notably for the production of materials, and in biological processes. It was not until very recently that an integral theoretical treatment was successfully attempted, leading to the incorporation of these processes - at least in principle - into the edifice of the kinetic theory. The general derivation and exposition of the resulting laws constitutes the purpose of this book. However, it will not be possible to include a survey of the enormous body of relevant experimental data. The long absence of a guiding principle, still felt today, is expressed in the fact that most experimental research has neglected precisely the controlling conditions, so that there are only isolated instances of exceptionally painstaking observation to be adduced in support of the theory. At the same time, a reference to earlier experiences that fixed current terminology and established familiar empirical rules has seemed necessary, as they have largely fallen into oblivion during the present generation. These extensive works of earlier days, to which as recent a text as Wilhelm Ostwald's Lehrbuch der Allgemeinen Chemie (Textbook of General Chemistry) devoted over a hundred pages, are practically ignored by modern treatises and textbooks - which shows how low a value may be placed on the sum total of years of purely empirical investigation not integrated with the framework of physical chemistry as a whole.

As a guide to the contents, the following note may perhaps be helpful. With- in the classification of chemical reactions, the origin of new phases ranks kinetically among multiple reversible sequence reactions. In characteristic cases, the number of stages is about 50 to 100, which while not mutually identical are so similar to each other that an otherwise hopeless analytical treatment becomes possible. The prerequisite for this is of course a known unit process, as e.g., that of molecular transfer between two established phases that are in contact but not in equilibrium. The formulation of molecular processes of phase transition gains in clarity and generality from the use of Gibbs' thermodynamic potentials (th.p.). These functions were specially introduced by Gibbs as particularly suited to the treatment of heterogeneous equilibrium. Two arbitrary phases I and II containing various components 1, 2, ... are in equilibrium if, at equal temperatures (equal pressures are not required), the thermodynamic potentials of all components are equal, i.e., $\mu_{I1} = \mu_{II1}$ and so forth. Kinetical-

ly expressed, this means the following: If exchange of heat and molecules can occur between two phases, then, for like temperature and like thermodynamic potentials of all components, the resultant flow of energy and molecules is zero. It is natural, and proves upon closer inspection to be the only possible rational procedure, to formulate the intensities of the molecular currents occurring when the temperatures are the same, and the thermodynamic potentials are different, as functions of the differences in thermodynamic potential between the two phases. This has been done. However, there remains the danger - particularly with respect to a wider audience - of difficulties of comprehension that would interfere with the reading of later chapters representing the specific content of the book. The terms employed have therefore been introduced with all possible clarity - closely following Gibbs - and, as suggested by the present scope of inquiry, with sole use of classical thermodynamics and statistics.

The term "potential" in thermodynamics is employed by Gibbs to refer exclusively to the functions designated by the letter μ and defined by him, and not to either of the characteristic functions first introduced by Massieu in 1869 and commonly known in Germany as F (Helmholtz' free energy) and G . As a matter of fact, the analogy with mechanical or electrical potential that justifies the use of this word in thermodynamics holds only for Gibbs' thermodynamic potentials. The author has deliberately eschewed more recent terminological proposals, in the conviction that no enduring nomenclature is possible without historical correctness. The specific quantities F/n and G/n (n number of mols or molecules) do not occur in Gibbs' work, nor are they employed in the present monograph. In a complete physicochemical thermodynamics, embracing capillarity - which occupies about two-fifths of Gibbs' entire work on the equilibrium of heterogeneous substances -, they offer no advantage. In the treatment of phases of small dimensions, even in one-component systems, we should have to distinguish carefully between Massieu's function $g = G/n$ referred to unit concentration and the thermodynamic potential $\mu = \partial G / \partial n$. Only the latter is of importance, and necessary to a rational treatment.

In the text, a relatively large amount of space is occupied by previously unpublished analysis and calculations. Where these relate to substantial extensions and modifications within the scope of published works, the permission of the writers in question has been obtained, and the author wishes to thank them for their ready acquiescence in his plans.

Special thanks are likewise due to the author's colleagues K. Neumann and G. Tohmfor, for critical reading and correction of many details in the manuscript.

Berlin, March 1939.

M. Volmer

TABLE OF CONTENTS

	Page
Preface	1
Special Symbols	v
1. Historical Survey	1
2. Phase Transition of Single Molecules	19
A. One-Component Systems	19
a. Gas - Liquid; Liquid - Gas; Gas - Crystal; Crystal - Gas	19
b. Crystal I - Crystal II	53
c. Liquid - Crystal	57
B. Mixed Phases	61
C. Electric Potential Differences Between Two Phases	67
3. General Theory of Transgression and Nucleogenesis	73
A. Transgression	73
B. Nucleogenesis	77
C. Illustrations and Examples	83
a. Thermodynamic Potentials in Phases of Small Dimensions	83
b. Work of Nucleogenesis	92
α . Nuclei within Homogeneous Phases	92
β . Nuclei on Boundary Surfaces; Two-Dimensional Nuclei	96
c. Forms of Growth and Dissolution of Crystals	103
4. Kinetic Analysis of Typical Special Cases, with Experimental Verification	113
A. Droplets in Vapors	113
B. Droplets on Gas Ions	137
C. Mixed Droplets	145

	Page
D. Bubbles in Liquids; Tensile Strength of Liquids	149
a. Liquids Under Stress; Ultimate Strength	154
b. Comparison with Experimental Data	157
E. Genesis of Crystal Nuclei	160
a. Crystals in Vapors	160
b. Crystals in Supercooled Liquids	175
c. Crystals in the Interior of Mixed Crystals	179
F. Nucleogenesis on Boundary Surfaces	185
a. Grafting of Crystals	185
b. Nucleogenesis on Electrodes	189
5. Identity of the New Phase (Step Principle)	197
6. Structure of the New Phase	202
Conclusion	209
Bibliography	210
List of definitions, laws and formulas	218

SPECIAL SYMBOLS

A_K	energy of activation (work of formation) of nucleus
A_K^*	energy of activation for a surface nucleus
n_K	number of molecules in nucleus
r_K	radius of a spherical nucleus
O_K	surface area of a nucleus
V_K	volume of a nucleus
Jdt	number of nuclei of a new phase II originating in time dt per cubic centimeter of the old phase I or per square centimeter on a boundary surface
E	electromotive force
d	density
M	molar weight
N	number of molecules per mol
m	molecular mass
k	Boltzmann's constant
R	gas constant
V_I	molar volume in phase I
$v_I = V_I/N$	space required per molecule in phase I
P_I, p_I	pressure in phase I
$P_{I/II}, p_{I/II}$	coexistence pressure of phases I and II for plane boundary surface (isotropic phases) or infinitely large crystals
$P_{\infty} = P_{I/II}$	(customary symbol in vapor-pressure equilibrium)
P_K	pressure in a nucleus
\tilde{v}	mean volume of oscillation of an atomic center of gravity

- u_I energy of activation for transfer of a molecule from a phase I to another phase
- $w_I dt$ probability of transition of a molecule from phase I to another phase within time dt
- W_I number of molecules emerging from a phase I per second per cubic centimeter of boundary surface
- Z_n number of particles of n molecules each per cubic or square centimeter
- α coefficient of condensation
- β ratio of the probabilities of transition of a molecule between phases I and II, in that order ($w_I/w_{II} = W_I/W_{II}$)
- ϵ potential energy of a molecule
- ϵ_0 potential energy of a molecule in the perfect gaseous state
- Δ heat of evaporation per mol
- λ heat of evaporation per molecule
- δ free boundary-surface energy per unit area of contact of phases I/II, $\delta_{I/II}$ (abbreviated δ when only two phases are involved)
- μ Gibbs' thermodynamic potential, th.p. (unit of concentration 1 molecule)
- μ_0 same in the perfect gaseous state, at a concentration of 1 molecule per cubic centimeter
- $\mu_I - \mu_{II}$ difference in thermodynamic potential between two phases at like temperature
- μ_I abbreviation of $(\mu_I - \mu_0)$ (T)
- μ_i thermodynamic potential at i -th position of a crystal lattice; abbreviation of $(\mu_i - \mu_0)$ (T)
- $\eta = \mu + H \cdot e E$. Lange and K. Nagel's "electrochemical potential" (H electrical potential in phase, e charge per unit concentration, i.e. per ion); used with same subscripts as μ

In subordinate computations, the use of a few letters as abbreviations with merely local significance has been unavoidable.

KINETICS OF PHASE FORMATION

Kinetik der Phasenbildung

Dr. Max Volmer

Professor and Chairman of the Institute
for Physical Chemistry and Electrical Chemistry
at the Technische Hochschule Berlin

1. HISTORICAL SURVEY

G. Fahrenheit, in 1724, was the first to publish observations on the freezing of water in evacuated vessels, and to describe the phenomenon of supercooling below the freezing point. His account of the various conditions that may give rise to the formation of ice possesses the characteristic trait more or less peculiar to all subsequent work in this field; namely an irregularity in the results of the experiments and a resulting difficulty in discovering the essential nature of the phenomena. For no apparent reason, parallel experiments turned out differently. Water was successfully supercooled in some test bulbs but froze in others. Violent concussion frequently induced crystallization of supercooled water, but only when the degree of supercooling was extreme. Opening of the vessels produced ice needles on which the ice proceeded to crystallize abundantly.

Of these observations, repeated and extended in the ensuing decades by various investigators with various degrees of success, the induction of crystallization by preexisting or introduced crystals of the same kind proved consistently reproduceable. J. T. Lowitz (1785), who verified this with particular care in the case of glacial acetic acid, and demonstrated the ineffectiveness of unlike crystals, further discovered the strictly analogous behavior of supersaturated solutions. On the basis of numerous experiments, he concluded that supercooling and supersaturation could occur for all substances, and that precipitation by crystals of the new type was likewise a general phenomenon.

This work inspired a large number of other investigations, nearly all of which concerned supersaturated solutions. They chiefly centered upon the problems of precipitation due to admission of air, contact with foreign bodies, and mechanical agencies such as concussion and friction on the walls of the vessel.

Special mention may be made of the work of Gay-Lussac (1819) on this subject, although it failed to lead to entirely consistent results, notwithstanding extreme care. The Glauber's salt solution selected by him was regularly crys-

tallizable by introduction of various gases, including air, hydrogen, carbon dioxide, nitric oxide, etc. Mechanical shock occasionally produced the same result, but never in small sealed tubes, not even when these were subjected to rapid acoustic vibration. Nevertheless, Gay-Lussac later arrived at the (mistaken) view that crystallization may be directly induced by purely mechanical agencies such as movement, scratching with rough objects, etc. He also, however, reached the important and correct conclusion that the liquid-gas transition belongs to the same group of problems, and he realized that all crystallization is preceded by supersaturation of a solution.

The numerous works which then appeared contributed many isolated observations of interest, but without succeeding in clarifying matters. Gradually, however, the conviction grew that minute traces of foreign solids introduced into the supersaturated solution in various ways were responsible for inducing crystallization. The nature and effect of such bodies remained obscure; H. Loewel (1850) classed these processes with the mysterious contact effects to which Berzelius had given the name of catalysis.

It was not until the second half of the 19th century that new light was forthcoming, namely through an association of ideas with the problem of the spontaneous generation of microscopic organisms. Redi and Spallanzani's experiments had resolved this problem in favor of the germ theory. As it had accordingly been shown that the air and all objects that had had contact with it bore the germs of a biologically varied microcosm, it was natural to suppose that the same might contain an equally rich variety of invisible particles representing inanimate nature, so that for each of these supersaturated solutions, the isomorphic germs (nuclei) required for inoculation would be more or less plentifully at hand.

This was an idea that could be experimentally examined and verified. Filtration and washing of the air eliminated or considerably reduced "germination," as did prolonged storage of air at rest prior to experiment, and avoidance of violent flow when supplying it to the solution; heating of the air above the melting point of the salt had the same effect. Solid objects which had produced mechanical precipitation lost this property when washed.

It may be noted that earlier students repeatedly used the same substances, particularly Glauber's salt, magnesium sulfate and other common salts that were even analytically traceable in the atmosphere of cities. The air in the room where any substance is handled always contains traces of the latter. At the same time, outside air generally proved ineffective.

On the basis of these and similar findings, it gradually became the established view - though not without extended controversy - that the observed precipitations were due to outside infection with the appropriate crystals. Actually it was only a case of circumstantial evidence, and much remained unexplained. Contrary to the analogous situation in biology, there happens to be such a thing

as "spontaneous generation" of crystals, demonstrable beyond a doubt in sealed vessels. The coexistence of the two possibilities constitutes the essential difficulty in interpreting the experiments.

An important contribution was made by Lecocq de Boisbaudran (1866), who noted that spontaneous precipitation occurs only in highly supersaturated solution, while many slightly supersaturated solutions (apparently) never crystallize spontaneously.

The same author is responsible for extended research on the precipitation of various modifications and hydrates of one and the same salt from its solutions. The subjects of this study were the vitriols, i.e., sulfates of certain bivalent metals, including magnesium. Each of these is capable of forming five distinct solid phases with water. A solution, depending on its concentration, may be supersaturated with respect to one or more of these phases, and with respect to several of them in varying degrees, in order of their solubility. By inoculation with the appropriate crystal, any of these forms may be made to crystallize out. The various isomorphous crystals can replace each other as nuclei. Regarding spontaneous crystallizations, earlier observations by Ziz (1815) and H. Loewel, according to which the resulting phase is not always the most stable of the possible ones, were confirmed.

D. Gernez (1865-1875) confirmed and enlarged this material by means of many interesting and very skillful observations. We may here mention the discovery that an isomorphous nucleus becomes effective at a higher degree of supersaturation than a nucleus of the salt itself. He was also one of the first to do detailed work on supersaturated solutions of gases, which had previously been little studied except by Schoenbein (1837). It appeared that the precipitation of gas bubbles proceeds quite analogously to that of crystals. In the overwhelming majority of cases, evolution of gas upon introduction of solid bodies is due to the entrainment of gas particles, which act as nuclei; as a matter of fact, any gas whatever will act upon a supersaturated gas solution.

In highly supersaturated gas solutions, spontaneous formation of bubbles also occurs. The effect of friction on the walls of the vessel upon formation of bubbles (as well as of crystals) was investigated in detail (H. Schroeder, 1869 and 1871). It turned out that friction was more effective (i.e., would induce formation of bubbles in solutions with less supersaturation) the greater the hardness of the body with which the friction was applied. For example, steel was effective where copper was not, and so forth.

Gernez also attempted to use his results to interpret processes of evolution of gases in chemical reactions. Thus he developed a theory of catalytic decomposition of hydrogen peroxide by means of platinum sponge. As another special case of spontaneous formation of bubbles, he cited Berthelot's well-known experiment (1850) on liquids under vacuum. A liquid, deaerated as completely as possible, is introduced into a tube under vacuum and expanded by

heating until it fills the tube completely. Upon cooling, the tube remains full, although the normal volume of the liquid has become less than that of the tube. Upon further reduction of temperature, a bubble suddenly appears, with an audible report, and the liquid resumes its normal volume.

The generally known fact that spontaneous crystallization from solution tends not to occur below a fairly high degree of supersaturation was studied quantitatively by De Coppet (1872), by cooling solutions that were saturated at a certain temperature and noting the temperature at which spontaneous crystallization occurred. He thus came to realize the importance of elapsed time in this connection, and proceeded to determine the average life of solutions with a given degree of supersaturation.

Wilhelm Ostwald (1897) experimentally attacked the problem of the size of effective nuclei. The experiments were conducted with melted specimens of phenyl salicylate (Salol) and solutions of sodium chlorate, among other substances. An impressive experiment, illustrating the minuteness of the quantities required, is described as follows:

“A human hair will not affect supersaturated Salol. If a hair is brushed over a solid crystal of the substance and then introduced into liquid Salol, it produces solidification at once. Particularly heavy pressure is not required for this purpose; a light stroke, with the hair only slightly bent, will suffice in most cases. With great care, it is sometimes possible to avoid picking up a nucleus with the hair, so that it will fail to act on the liquid; but this happens only once in perhaps dozens of trials. Since a hair has a rough surface that may act like a file on the soft crystal of Salol, a glass fiber, drawn as fine as possible, was substituted. Again the effect appeared with great regularity. When, after touching the crystal, the hair was wiped off between the fingers, as often as twenty times, it failed to lose its effectiveness. Between two sheets of soft rubber, however, the Salol was rubbed off rather easily. If a broken hair is used, the end will often pick up enough to induce crystallization; this may be avoided by using a plucked hair. - A glass fiber was activated by contact and then washed in fine quartz powder. It remained effective, and some of its effectiveness had been transferred to the powder, some specimens of which, though not all, induced solidification.”

For the quantitative determination of nucleus size, Ostwald used two methods of subdividing the effective substance. One was the trituration of a sample with nine times the quantity of some indifferent substance (lactose, powdered quartz), whereby the concentration was reduced to 1/10. By n-fold repetition of this process, the content of the specimen was reduced to one 10ⁿ-th. In the case of Salol, this method yielded a limit of effectiveness between 0.022 and 0.045 cubic millimeters, a result which is in flat contradiction

with the experiment reported above, and which Ostwald himself rejected. His (doubtless correct) explanation is that the Salol does not remain in the crystalline state, but spreads out over the surface of the diluting particles as an adsorption layer, thus losing its effectiveness.

In the case of sodium chlorate, he wetted a platinum spatula with graded dilute solutions, and evaporated to dryness. This yielded a limiting nuclear mass of about 10^{-10} g, or $3 \cdot 10^{-4}$ cc. Ostwald himself does not appear to have attached too much importance to this quantitative result. He surmised, in connection with the analogous problem of gas nuclei, that the size of the nuclei depended on the degree of supersaturation, so that these figures are of only conditional significance.

For us there can be no doubt that these values are far too high, and that the explanation, in both cases, is to be found in the formation of a probably large number of individual minute crystals whose totality corresponded to the values given, while the nuclear effect depended on the actual size of the individual.

Ostwald's importance in this field is only very secondarily due to these direct observations; it rests rather upon the order and clarity he introduced into the chaotic multiplicity and confusion of existing data. His summary remains of so much interest today that we shall here quote it at length, merely omitting, for the sake of brevity, all comments relative to the now familiar aspects of equilibrium in general. His theorems are enunciated in terms of supersaturated solutions, which alone had been sufficiently studied at that time, but may be extended mutatis mutandis to supercooled liquids and vapors.

"Solutions whose concentration exceeds that of saturation with a possible solid phase are said to be supersaturated with respect to that phase. For this purpose, the concentration is to be measured for the chemical composition of the solid phase.

"Alternatively, a supersaturated solution may be defined purely empirically as a solution in which the solid phase, once introduced, increases. This definition coincides with the preceding in practice, provided the necessary care is employed in the definition of concentration.

"It is essential to note that the definition of supersaturation requires specification of a particular form of solid phase as imperatively as the definition of saturation (or of the unsaturated state).

"This relative character of supersaturation was appreciated by Loewel, even though the latter had not yet arrived at

sufficient clarity concerning the condition of saturation itself.

"If, in any manner, a solution is prepared in which the concentration is greater than that corresponding to saturation with a particular solid phase, but in which the solid phase is not present as the saturation point is passed or thereafter, the immediate result is always a supersaturated solution.

"Supersaturated solutions may thus be prepared by any means through which the substance in question may be brought into solution. The simplest and most familiar method is that of suitably changing the temperature so as to produce a solution of the solid substance in the solvent at a higher concentration than that of a saturated solution at the final temperature. In most cases the required initial temperature is higher than the final temperature, but it may also be lower, provided the solubility of the substance decreases with increasing temperature.

"However, supersaturated solutions may be prepared as well, or rather better (since nuclei of the solid phase are more readily excluded), by means of any reaction that yields the substance in question, if the reaction is allowed to take place in a solvent under such conditions that the concentration will assume the required value.

"Among supersaturated solutions there are some which, if nuclei are excluded, will apparently last indefinitely under certain conditions, without ever spontaneously forming a solid phase. Such solutions will be called metastable.

"There are other supersaturated solutions in which, even if nuclei are excluded, the solid phase will spontaneously appear after a limited time. Such solutions are called unstable.

"Metastable solutions always have a lower concentration than unstable solutions of the same substances. Through increase in concentration, therefore, a metastable solution can be converted to the unstable condition. The concentration at which this transition occurs may be called the metastable limit.

"The metastable limit is primarily a function of the nature of the substances, of temperature and of pressure. In addition, it is affected by various other factors that remain to be investigated. At the present time, therefore, we can hardly make any specific statement concerning the value of the metastable limit and the means of its determination.

"If a supersaturated solution is in the neighborhood of its metastable limit, it will readily precipitate crystals spontaneously when exposed to disturbing effects such as variations in pressure, temperature, local evaporation or the like. For since any transgression of the limit, in however small a region, may at once produce crystallization at that point, with ensuing propagation throughout the mass, the persistence of such a solution does not depend on the average value of the variables of condition, as indicated by our ordinary measuring devices, but upon the most minute deviations in the direction of the limit. Their persistence is therefore determined by the values that these deviations may assume. Hence, and because of the extremely small quantities in which nuclei are effective, there are many unknown and uncontrolled factors, as such called accidental, which can produce crystallization, often long before the metastable limit for the prevailing average temperature, pressure, etc., is reached.

"A possible contrary view is that any passage beyond the saturated condition yields an inherently transitory formation which must necessarily precipitate the solid form sooner or later. The so-called 'metastable' conditions would then differ from the unstable only in that the average time before initiation of precipitation is very long in the case of the former, amounting to months or years, and a matter of days or hours in the case of the latter. There would then be no difference in kind between the two conditions, but only one of degree.

"There is no objection in principle to such a conception, but the view first expounded may be regarded as the more plausible.

"When the supersaturated state is spontaneously destroyed, the solid phase produced is not the most stable under the existing conditions, but the next in order. There is no theoretical difficulty about establishing this theorem as generally valid, since any exceptions may always be regarded as merely apparent, with the initial and less stable phases changing instantaneously into more stable ones. There are some isolated examples in which the existence of such stages has been demonstrated. While the theorem can therefore scarcely be refuted experimentally in any conceivable manner, yet every exception poses the problem of somehow identifying the hypothetical unstable transitions (e.g., by retarding the reaction, reducing the scale or the like).

"Supersaturation may be destroyed not only by solid nuclei of the dissolved substance but also by solid nuclei of substances isomorphous with it. However, true isomorphism is required; mere

similarity of form will not suffice.

"In addition to strictly isomorphic substances, certain others without that character will also induce precipitation. It remains to be learned what conditions must be met in order for this to occur; presumably, miscibility in the solid state is one of these conditions.

"The quantity of solid substance required to act as a nucleus is very small, but not indeterminably so. So far as now known, the smallest quantities that have been shown to act as nuclei are between 10^{-9} and 10^{-12} grams of solid."

The formation of droplets in vapors - first observed by Coulier (1875) in the adiabatic expansion of a steam-air mixture, later by Aitken (1), Kiessling (2) and R. von Helmholtz (3) under various auxiliary conditions - was intensively investigated by C.T.R. Wilson (4). His device known as "Wilson's cloud chamber" has of course become one of the most important tools of modern atomic research. In the absence of dust and ions, the metastable range extends up to about five times the saturation pressure of water vapor. Within this range, droplets will be formed only in the presence of dust and various vapors and gases. Supersaturated solutions of liquids in liquids were long held to be impossible. Experiments by Rothmund (5), Fuechtbauer (6), and Liesegang (7) yielded ambiguous results. It was not until 1916 that Harold S. Davis (8) succeeded in satisfactorily demonstrating supersaturation for nitrobenzene and carbon disulfide in water.

A test of the validity of the stage principle was undertaken by G. Tammann and his pupil F. Becker (9). The aerated vapors of substances were adiabatically expanded below their melting point. The stage principle would require the appearance of droplets. The substances used were menthol (m.p. 43°), camphene (m.p. 43.5°), nitrophenol (m.p. 45°), benzophenone (m.p. 48°), iodine (m.p. 113°), camphor (m.p. 177° - 178°), borneol (m.p. 203° - 204°) and isoborneol (m.p. 213° - 214°).

In the case of the first four substances, the specimen was introduced into the expansion vessel as a supercooled liquid. Upon formation of crystalline nuclei in the vapor, the liquid would be inoculated and solidify. Experiments performed between 0° and 40° yielded only droplets, consistently with the stage principle. The last three substances were present in the solid phase. There was primary crystallization in the vapor, contrary to the stage principle. Iodine did not yield any unequivocal result.

According to Ostwald's quoted remarks, he himself would not have been inclined to infer the occasional failure of the rule from these findings. However, we shall hardly share the view he expresses in the words "any exceptions may always be regarded as merely apparent, with the initial and less stable phases

changing instantaneously into more stable ones." This plainly reveals a prejudice in favor of the stage principle, which Ostwald extends to all chemical processes and to which he is inclined to assign the rank of a general natural law, of decisive importance to the existence of life. We should of course approve a persistent adherence to a theoretically well-founded law; in the case of an empirically discovered rule, exceptions are to be expected, pending discovery of the law that embraces rule and exception alike. The rule, notwithstanding its exceptions, will retain its importance as expressing a natural phenomenon in contradiction with superficial preconceptions, and as alone responsible for our knowledge of numerous unstable forms.

Ostwald's concepts of a metastable and an unstable range, separated by the metastable limit, are in a similar situation. He himself - as appears from the quotation - considers two possible interpretations, and acknowledged the possibility, as an alternative to the assumption of an actual limit, of a continuous transition in which an apparent limit was created by a sudden increase in frequency of nucleus formation with degree of supersaturation. Recent findings favor the latter interpretation; nevertheless, the concept of the "metastable limit" is extraordinarily useful for the brief elucidation of many phenomena. Thus in vapors and solutions, nuclei generally appear so suddenly, and then so abundantly, with increasing supersaturation, that a metastable limit is practically realized.

The sharpness of the limit in solutions is impressively demonstrated by Liesegang's rings, for which Ostwald was the first to propose a provisional explanation. The original experiment, readily reproduceable, employs a gelatin solution with a little potassium dichromate added, spread on a glass plate. Upon solidification, a drop of fairly concentrated silver nitrate solution is applied. At the point of contact, there is an immediate precipitation of silver chromate. The excess silver nitrate then diffuses into the gelatin and produces new silver chromate precipitations, appearing in concentric rings around the drop. "The extraordinary sharpness and regularity of the rings is evidence that under the conditions in question, the cessation of the supersaturated condition is quite mechanically determined. A decision of the question posed above, whether the distinction between the metastable and the unstable condition is substantial or merely temporal, is not, as we shall here expressly emphasize, to be had from the experiments." (Ostwald.)

On the other hand, continuity of transition was first experimentally demonstrated for supercooled liquids by G. Tammann (10) and P. Othmer (11).

Substances were heated in sealed tubes above the melting point and then kept in a cold bath of definite temperature for a definite period of time. The nuclei formed, which remained extremely minute because of the slowness of crystallization, were "grown" to visible size at temperatures somewhat closer to the melting point, and counted. As an example, consider the results obtained for piperine (fig. 1). The tubes had been heated to 6° above the melting point

(129°) and then left for 10 minutes in the baths, with temperatures as shown on the horizontal axis. The nuclei were grown at 100° for 4 minutes. The number of nuclei has a pronounced maximum at about 40°, essentially independent of experimental variants. Thus, e.g., it persists if the liquid is first cooled to 0° and then placed in the baths.



Fig. 1. Number of Nuclei as Function of Temperature in Supercooled Liquids (Tammann).

Ordinate: number of nuclei.
 Abscissa: temperature, °C.

Substantially the same results were obtained with betol. The curve drops off steeply beyond the melting point, but ultimately turns towards the horizontal direction. In addition to the substances named, vanillin, stearic acid, lauric acid, phenol and naphthalene were investigated in this range of small numbers of nuclei. The rapid nuclear growth found in this temperature range necessitated a different procedure. The time required for the appearance of the first nucleus was measured; the reciprocal of this is the number of nuclei per unit time. In this manner, the continuity of decrease towards the melting point was demonstrated. In the immediate neighborhood of the melting point, however, no formation of nuclei was observable within a reasonable time. Othmer attributes this to a reduced capacity for growth.

In any event, the experiments as a whole suggest that the "metastable limit" is dependent on time of observation, and hence has no absolute significance. It is not apparent whether the nucleus formation observed actually occurred in the homogeneous liquid or partly - perhaps even exclusively - on

foreign particles. Othmer's observation to the effect that the number of nuclei was not proportional to the mass but depended on the surface area is noteworthy.

The fact that small solid particles favor nucleus formation in many cases was underscored by K. Schaum (12) and compared with the precipitation of droplets in supersaturated vapors. Experimental findings to this effect were confirmed by S.W. Young and R.G. Cross (13). Othmer had previously found, in experiments with liquefied dinitrobenzene and naphthalene slowly cooled in sealed tubes, that different tubes exhibit considerable deviation in behavior, even upon repetition of the experiment, whereas one and the same tube behaves fairly reliably. He concludes that solidification is always due to "localized causes, especially particles of any kind."

An extremely painstaking inquiry having special reference to these observations was undertaken by G. Kornfeld (14). The substance selected was Salol (m.p. 41°), which is readily supercooled. One thousand numbered tubes were filled with this material. Five hundred of these had been heated to only 58° , and the other five hundred to 70° . The latter were consistently more apt to be supercooled, a fact which Kornfeld is inclined to attribute to incipient decomposition of the substance. After melting the contents of the tubes, the latter were reheated to about 50° and then stored in a bath at 25° . After 24 hours the tubes whose contents had crystallized were removed and their number(s) recorded, after which they were again heated to about 50° and returned to the thermostat. Out of the first series - 484 tubes after breakage - 244 had not crystallized, 127 had crystallized once, 69 twice, 24 three times and 20 more than three times, in 32 days. The last 20 were thenceforth eliminated as peripheral, so that 464 tubes remained. A check to determine whether these should be regarded as equivalent, so that the result would be subject to statistical principles, was conducted by comparison with an experimental game of chance. A set of 464 marked copper coins of the same size and shape was placed in a bag and mixed, after which a coin was drawn, noted and returned. The drawing was repeated 337 times, corresponding to the 337 observed crystallizations. This series of drawings was repeated ten times, and it was found that the first half of the series sufficed to yield uniform average values. Comparison with the results obtained in the case of the tubes showed fair correspondence. If it is assumed that there were an additional 10 marginal tubes among those that had crystallized three times, the deviations are not greater than those among the series of drawings. The average rate was 8.3 crystallized tubes per day.

The second series of tubes, those whose contents had been superheated to 70° , was investigated similarly, but yielded a lower average of 2.1 crystallizations per day. The conclusion therefore is that similarly processed samples behave similarly; for although the crystallizations will occur at diverse times, these deviations are essentially random.

It was not determined whether the nucleus formation was actually homo-

geneous or whether foreign particles were involved. The liquid had been filtered, but this does not ensure elimination of minute particles in suspension, known to be one of the most difficult of laboratory problems [Le Blanc and Wolski (15)]. The difference between the two series might therefore be interpreted, contrary to Kornfeld, in terms of a destruction of catalytically active solid particles as a result of the higher temperature.

While most of the experimental works cited contain discussions of a theoretical nature regarding the process of nucleus formation, these do not transcend the realm of purely qualitative speculations, scarcely of service even as working hypotheses. Following Van der Waals, the existence of supersaturated vapors and superheated liquids has been referred, down to the present day, to Van der Waals' equation of state. It has repeatedly been shown that this equation remains valid for the portions of the curve beyond the line of coexistence, up to the region where spontaneous nucleus formation occurs and prevents further verification. For the liquid branch, this was demonstrated with particular thoroughness by Julius Meyer (16). This finding has commonly been interpreted in favor of Van der Waals' continuity principle.

It must be expressly stated that no justification for this exists. Otherwise the gas-liquid transition would have to be regarded as something basically different from the gas-solid or liquid-solid - a view which has as a matter of fact actually been advanced in this connection.

The truth is that all experiments in this direction merely show that the intersection of the isotherm of any phase with the line of coexistence, in the absence of the new phase, is not a particularly specialized point of any kind. Each phase simply follows its equation of state throughout the region, just as all other properties, e.g., electrical conductivity, optical refraction, etc., behave continuously. The special property of Van der Waals' equation, namely that it is approximately correct for both the gaseous and the liquid phase, has nothing whatever to do with the transition.

The only valuable theoretical work, oddly enough, has remained completely unknown. It is to be found in the second part of I.W. Gibbs' great treatise On the Equilibrium of Heterogeneous Substances (1876 and 1878), and is conveniently accessible in W. Ostwald's well-known German translation under the title of Thermodynamische Studien (17). It is strange that Ostwald, who was specially interested in the subject and who must have thoroughly penetrated the meaning of the work in the course of translating it, should have failed to recognize its importance. In his Textbook of General Chemistry, which contains a brief summary of Gibbs' works, he merely says, "Passing over a few sections of more abstract subject matter, concerned with the possibility of formation of a new phase within a homogeneous liquid or a third phase at the boundary surface of two pre-existing phases, etc. . . ." Full quotation of the "abstract" sections in question is impracticable, because of numerous special terms and symbols which render them unintelligible except in conjunction with preceding chapters. Instead, we

shall quote the corresponding passage from a note by Gibbs in which the results are briefly summarized. He is speaking of the stability of a phase in a region where a new phase - once present - is more stable. The reason for the continued existence of the first phase is to be found in the difficulty involved in the initiation of the discontinuity.

"The study of surfaces of discontinuity throws a considerable light upon the subject of the stability of such phases of fluids as have a less pressure than other phases of the same components with the same temperature and potentials. Let the pressure of the phase of which the stability is in question be denoted by p' , and that of the other phase of the same temperature and potentials by p'' . A spherical mass of the second phase and of a radius determined by the equation

$$(I) \quad 2 \delta = (p'' - p')r$$

(δ = boundary surface tension) would be in equilibrium with a surrounding mass of the first phase. This equilibrium, as we have just seen, is instable, when the surrounding mass is indefinitely extended. A spherical mass a little larger would tend to increase indefinitely. The work required to form such a spherical mass, by a reversible process, in the interior of an infinite mass of the other phase, is given by the equation

$$W = \delta s - (p'' - p')v''.$$

The term δs represents the work spent in forming the surface, and the term $(p'' - p')v''$ the work gained in forming the interior mass. The second of these quantities is always equal to two-thirds of the first. The value of W is therefore positive, and the phase is in strictness stable, the quantity W affording a kind of measure of its stability. We may easily express the value of W in a form which does not involve any geometrical magnitudes, viz:

$$W = \frac{16 \pi \delta^3}{3(p'' - p')^2}$$

where p'' , p' and δ may be regarded as functions of the temperature and potentials. It will be seen that the stability, thus measured, is infinite for an infinitesimal difference of pressure (increases). These conclusions are all, however, practically limited to the case in which the value of r , as determined by equation (I) is of sensible magnitude."

The treatise thus offers theoretical proof that a phase may persist beyond the ordinary limit of stability at which it can coexist with another under like pressure. For it is shown that work must be done in order for the new phase to appear. The amount of this work is determined by the parameters of condition of the first phase, and is equal to the amount of work required, under conditions of reversible isothermic conduction, to form a spherical particle of the new phase within the old, with components having the same thermodynamic potentials. But this requirement determines the pressure in the new phase and hence the radius of the spherical particle. The mere existence of a boundary-surface tension will accordingly, under the general principles of thermodynamics, create the necessary and sufficient condition for the existence of a metastable region, one limit of which will of course be $p' = p''$, i.e., the ordinary limit of stability, and the other (indefinite) limit of which will be at $p'' \gg p'$, i.e., where the sphere is of such small dimensions that it cannot be regarded as a phase. Stability decreases in this direction, namely, expressed in terms of the aforesaid quantity of work, from $W = \infty$ to $W = 0$.

This exposition may seem quite abstract, since there is no stated relation between the stability of a supersaturated phase, as thus quantitatively defined, and its observable behavior. Incidentally, however, we here have the concrete answer to the problem of the minimum spontaneously extensible quantity of the new phase, i.e., the problem attacked experimentally by Ostwald. It is true that the generality of the language obscures the practical meaning of the formula. This may explain the fact that Gibbs' remarks on this point remained completely unnoticed, for which Ostwald's curt dismissal was likewise largely responsible, in view of the prestige of his text. Consequently, the field of nucleogeny retained its purely empirical character for decades longer. This situation was not helped by the fact that, in the course of discovery and analysis of the phenomena of fluctuation described, it came to be felt that nothing better could be expected. This view was supported by the statistical character of the phenomena, as convincingly demonstrated by the cited work of Tammann, Othmer and Kornfeld. It was further utilized in the theoretical discussion broached by F. Haber (18) on the occasion of some research on "amorphous precipitates and crystallized sols." The distinguishing characteristic is the property of the latter of yielding definite interference rings by the Debye-Scherrer method. Both types of solid phase result from processes of transition. In precipitating reactions, the chemical process produces a new species of molecules in a concentration that exceeds the solubility.

Haber, with the support of Smoluchowski and Zsigmondy's theory of coagulation, assumes a subsequent random accumulation of the molecules into small aggregates. The rate of accumulation supposedly depends on "the extent to which the density of the molecules in question exceeds the solubility and on the mobility of the molecules in the liquid from which they are to precipitate," or in other words on the overconcentration and on the coefficient of diffusion.

Finally, the molecules become arranged in a lattice. The rate of arrange-

ment, in competition with the rate of accumulation, determines whether the precipitation will be amorphous or crystalline.

In order to obtain data on the rate of arrangement, Haber proceeds to consider crystallogenesis in supercooled liquids, which represent "a vast unarranged accumulation of molecules." It is this discussion, which transcends the special subject of his work, that particularly concerns us here.

The molecules of a supercooled liquid tend to assume the lattice arrangement at which the potential energy is a minimum. Heat motion both facilitates the process of arrangement and tends to destroy nascent arrangements. The stability of the initial arranged aggregates of molecules is less than that of larger crystals, and their melting point therefore lower. If we assume a small aggregate of spherical shape, the difference between its melting point and the melting point of normal crystals may be expressed by means of W. Thomson's equation as modified by J.J. Thomson (19):

$$\frac{T_s - T_r}{T_s} = \frac{2 \phi M}{r \cdot Q_s \cdot d}$$

(T_s melting point, T_r melting point of aggregate of radius r , ϕ specific free boundary-surface energy between crystal and liquid, Q_s heat of fusion, d density of solid phase, M molecular weight.) At very low temperatures, arranged aggregates of minimal size are stable. As the temperature rises, we arrive at a point where they melt - called by Haber the "trace melting-point." Below this trace melting-point, arranged aggregates can arise, and their formation is in fact favored by increase in temperature up to this point, owing to increased molecular mobility. Beyond the trace melting-point, i.e., between it and the melting point proper, we have Ostwald's range of metastability.

In this range, there was not supposed to be any spontaneous crystallogenesis; according to earlier conceptions, formation ceased discontinuously at the trace melting-point. In the light of present knowledge, owing to fluctuations in free energy, the transition is continuous, but the probability of transition decreases sharply as T_s is approached. Haber's "trace melting-point" coincides with the maximum frequency of nucleogenesis.

In application to precipitation from solutions, we have the added factor that the accumulated condition does not preexist but must precede the process of crystallogenesis. Depending on whether accumulation takes place rapidly or slowly relative to arrangement, the precipitated product will be amorphous or crystalline. For the occurrence of the first crystalline aggregates due to arrangement of amorphous accumulations, we have the same situation as before, except that temperature is replaced by solubility, so that the controlling relationship becomes

$$\frac{2 \phi M}{2r d} = RT \ln \frac{L_r}{L_m} ,$$

where M is the molecular weight of the solute, L_r is the trace melting-point and L_m is the solubility by mass.

These nuclei then grow by picking up molecules from the solution, and this is controlled by the difference in concentration.

Following this theoretical discussion, experimental results on the structure of sols and precipitates, in particular of metal hydroxides, are reported, but without further use of the foregoing. The explanation in terms of the concepts of rate of accumulation and rate of arrangement has been widely accepted and repeated in subsequent literature. We shall later see that this supposed explanation will not bear thorough investigation. We may here remark on Haber's view, reminiscent of the stage principle, that a crystalline precipitation is always preceded by the formation of amorphous aggregates. His general exposition of the genesis of crystalline nuclei in the liquid are incapable of development into a quantitative theory. This is prevented in particular by the lack of clear definition of the term "trace."

The sequence of ideas that put the author on the track was as follows. In collaboration with Notboom (20), experiments were made in the production of Liesegang rings by PbI_2 . In particular, it was observed that PbI_2 crystals tend to be formed on fresh $PbSO_4$ crystals. The PbI_2 solutions used were rather highly supersaturated, so that the minute $PbSO_4$ crystals were not to be regarded as nuclei, but merely as favoring the formation of nuclei. This idea of a more or less catalytic effect, in view of the general theory of chemical catalysis, suggested inquiry into the amount of energy serving as energy of activation in nucleogenesis.

The investigation (21) shifted to the simpler case of the formation of droplets, and specifically to the following question: How can external work performed on the supersaturated vapor produce a droplet just capable of growth. First it was necessary to determine the size of the droplet when the pressure p' of the supersaturated vapor was given. The answer was yielded at once by W. Thomson's familiar formula, which when solved for r reads as follows:

$$r = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{d \cdot RT \cdot \ln \frac{p'}{p_\infty}}$$

(p_∞ saturation pressure at temperature T).

For reversible formation of a droplet in the interior of the vapor, it was proposed that the required quantity of vapor be expanded from p' to p_∞ and then condensed onto a sheet of liquid, the droplets then being formed from the liquid. Thus the required minimum expenditure of work is obtained as the algebraic sum of the work gained in expansion and the work lost in formation, viz.

$$W = \frac{4 \pi r^3 d}{3 M} RT \ln \frac{p'}{p_{\infty}} + 4 \pi r^2 \phi = + \frac{1}{3} \phi O.$$

By a lucky chance, Gibbs' book came into the author's hands just at this time, and in the circumstances a mere glance at the formula sufficed to reveal its identity with his own, together with the significance of the chapters in question.

Gibbs' derivation proved far more general, and capable of extension to all the types of nucleogenesis concerned.

The next problem was to specify the "rate of nucleogenesis," i.e., the number of nuclei formed per second, for given values of the variables of condition, on the basis of the known energy of activation. A tentative solution was proposed in (21) (M. Volmer and A. Weber), at the same time explaining the catalytic effect of foreign crystals.

Further efforts were directed towards a more rigorous kinetic formulation. This was accomplished by L. Farkas (22) for the case of formation of droplets, on the basis of an approach suggested by Scillard. The result contained a remaining arbitrary constant, whose significance was later recognized by R. Becker and W. Doering (23).

While liquid droplets may change in size quasi-continuously by gain and loss of molecules, crystalline growth proved to be a stepwise change in volume, interrupted upon completion of each lattice layer.

In the course of further experiments in crystallogenesis from vapors, the author (24) came to realize that the addition of a new lattice layer involves a difficulty strictly analogous to that of ordinary nucleogenesis. Hence, upon completion of a lattice layer, there is a cessation of growth until formation of a new two-dimensional nucleus. Following more profound analysis of energy conditions on crystal surfaces by W. Kossel (25) and I. N. Stranski (26), R. Kaischew and I. N. Stranski (27) succeeded in deducing crystalline nucleogenesis from the kinetic theory. The complete analysis of this process was carried out by R. Becker and W. Doering, who succeeded in formulating the previously unintelligible multiplicity of unit molecular processes involved in the generation of crystals.

The extension of the theoretical formulations to other cases of phase genesis offers much in the way of interest but no fundamental difficulties. It turns out that the laws of nucleogenesis follow strictly from the general kinetic theory, without requiring the introduction of any further hypothetical factor. This places us on firm ground in evaluating the various problematical experimental results. The rules set up by Ostwald receive official formulation, from which their limits

of validity may be uniquely determined. Moreover, we acquire a guide for quantitative experimental research; in particular, the gaps in our knowledge of the simplest processes are exposed, and it is to be hoped that this may revive experimental work in this field.

(Note: The earlier works mentioned above are cited explicitly in W. Ostwald's Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, Leipzig 1896-1902, where the reader will find the exact bibliographical references.)

2. PHASE TRANSITION OF SINGLE MOLECULES

A new phase always arises from minute beginnings of molecular dimensions, through the addition of molecules from the parent phase; hence the molecular transition from one phase to another is the elementary process fundamental to that of phase formation, and its knowledge is the necessary condition for a rigorous treatment.

A. ONE-COMPONENT SYSTEMS

a. Gas - Liquid; Liquid - Gas; Gas - Crystal; Crystal - Gas

The molecular transition between the gaseous and liquid states has been the subject of many works. Heinrich Hertz (28) was the first to relate it to the postulates of the kinetic theory of gases. The argument is as follows: Let a liquid (phase II) be in equilibrium with its vapor (phase I), and let the pressure be so low that the vapor may be regarded as a perfect gas. The kinetic theory of gases implies that the number of molecules striking the surface of the liquid per square centimeter per second is $n\bar{c}/4$, if n is the number of molecules per unit volume and \bar{c} is their mean velocity. Let α be the fraction of these molecules that passes into the liquid phase, and $1 - \alpha$ the fraction reflected; then $W_I = \alpha n\bar{c}/4$ is the flow of molecules entering the liquid per unit area. At equilibrium, the magnitude of the evaporative flow W_{II} is the same. Assuming that the two processes are independent, $W_I = W_{II} = \alpha n\bar{c}/4 = p \propto N / \sqrt{2 \pi MRT}$ (N Avogadro's number, R gas constant, M molecular weight, T absolute temperature, p vapor pressure in dynes per cm^2) is the complete expression for the rate of condensation and evaporation.

Hertz was likewise the first to attempt to verify this result experimentally, by measuring the rate of evaporation of mercury at 100° . Assuming $\alpha = 1$, he computed an evaporation of 0.016 g/sec.cm^2 (the correct value is 0.0117); experimentally he obtained 0.0018 , corresponding approximately to $\alpha = 1/9$.

A further series of experiments was contributed by M.R. Marcelin (29). The apparatus consisted of a thin-walled glass tube with an inside diameter of 0.1 to 0.3 mm , fused to a larger bulb. The capillary was filled with the substance and the bulb used as a condensation chamber; the apparatus was under a good vacuum. The capillary was dipped in a temperature bath T_1 beyond the liquid-vapor (solid-vapor) boundary, and the bulb was either cooled to such an extent that the vapor pressure was negligible or kept at a certain lower temperature T_2 at which the vapor pressure of the substance $p_2 < p_1$. In this case the rate of evaporation is $W_{II}(T_1) - (W_I(T_2) = (p_1 - p_2) \propto N / \sqrt{2 \pi MRT_1}$.

The results are shown in Table 1. The entries are the values for $1/\alpha$.

Table 1

Substance	40° C	45° C	50° C	55° C	60° C	65° C	70° C
Nitrobenzene (liquid)	15	10	7.5	6	4.8	4	
Naphthalene (solid)	28	20	16	13	10.8	9	7.4
Iodine (solid)	18	15	10.2	8.4	7	5.8	4.8

The average result was $\alpha = 1/10$, approximately, or about the same as that of Hertz.

Not long after, the problem was studied with extreme care by M. Knudsen (30). The substance used was mercury, which is especially convenient for several reasons. Its vapor pressures are accurately known over a wide range, so that it is possible to select temperatures at which the free path of the mercury atoms is long enough so that a cold surface can be placed at a shorter distance from the liquid surface, thus eliminating return flow. The high conductivity of mercury further ensures accurate knowledge of the surface temperature, if evaporation is sufficiently slow.

Knudsen's first experiment yielded the surprising low value of $\alpha = 1/2000$. Knudsen correctly surmised that this was due to contamination of the surface with impurities. An improved procedure yielded $\alpha = 1/9$. Finally, extremely elaborate experiments with dripping mercury, for continuous renewal of the surface, yielded $\alpha = 1$, within an error of 1%.

Experiments similar to those of Knudsen were conducted by K. Bennewitz (31). For cadmium, he at first found $\alpha = 1/10$ to $1/100$. Again, after careful elimination of all possible sources of contamination, increasing values of α were found, up to between 0.388 and 0.650. In the case of mercury also, $\alpha = 1/10$ to $1/20$ were initially obtained, until finally a result between 0.651 and 0.185 was obtainable. These experiments show that the determination of α requires extreme care, and that experimental findings cannot be accepted until after thorough analysis of conditions.

M. Volmer and I. Estermann (32) have employed three different methods. A small quantity of mercury was distilled into a double-walled vessel under high vacuum (evacuated at about 350°), and the vessel sealed. For measurement, a droplet of mercury was placed on the outside of the inner wall and observed through a microscope with scale. After immersion of the vessel in a temperature bath, the inner tube was filled with liquid air and the diameter of the droplet measured at definite time intervals.

Below 0° C, this technique failed to give good results because of the slowness of evaporation. A second method was therefore used, depending on the measurement of mercury deposits condensed on a very cold surface, by means of electrical conductivity.

The values of α found by these two methods are shown in the following table.

Table 2 - Combined Results of Two Evaporation Techniques

Temperature ° C	Average Value of α	Number of Observations
59	1.04	5
49	0.94	4
40	0.95	5
30	1.01	6
22	0.99	9
0	1.07	4
- 9	0.98	5
-14	0.99	5
-20	1.045	7
-29	1.005	6
-30	1.00	3
-37	0.99	5
-41.5	0.94	5
-45	0.93	1
-55	0.82	3
-64	0.85	2

We see that the values of α for liquid mercury between -39° and +59° C are consistently and densely clustered around 1. For solid mercury, however, α appears to be definitely less than 1.

This observation was checked by means of a third method depending on the measurement of the number of molecules reflected from a moderately cold surface of solid mercury. This yielded values of α between 0.9 and 0.94. The values found by the reflection technique are somewhat higher than those found by the evaporative technique, and are probably more reliable because of the greater simplicity of the method.

The result of the experiments may be summarized to the effect that for surfaces of pure liquid mercury, α is 1 regardless of temperature, while

for solid mercury, α is somewhat less throughout, but differs from 1 by only 6 to 10%.

I. Langmuir (33) first utilized the rate of evaporation of heated filaments in a high vacuum - computed from weight loss - to determine vapor pressures and heats of evaporation of the high-boiling-point metals, determining these industrially as well as theoretically significant data, in collaboration with H.A. Jones and G.M.J. Mackay (34), for the metals tungsten, molybdenum, platinum, nickel, iron, copper and silver. A value of $\alpha = 1$ was assumed. This assumption appeared to be corroborated by the fact that the results could be expressed by the general vapor-pressure equation, with use of the Sackur-Tetrode-Stern chemical constants. A partly experimental and partly mathematical check of the data was made by P. Harteck (35) and A. Eucken (36). The vapor pressures of copper and silver were measured by Knudsen's escape method, repeatedly found highly reliable. It was found that the vapor pressure values determined by the filament method were about 1/3 to 1/4 too small. A critical reanalysis of the experimental findings of Langmuir et al. showed that the situation was similar for the other metals, excepting platinum.

We may thus conclude that in the majority of cases α is surely to be taken as less than 1, namely 1/3 to 1/4, while in one case (platinum) α appears to be about 1.

Except for Marcelin's measurements, all these experiments concern monatomic substances, in particular metals.

T. Alty (37), and later Alty and F.H. Nicoll (38), undertook the measurement of the coefficients of condensation of water and carbon tetrachloride. The difficulty here is the high vapor pressure of these liquids, even at their freezing points. The maximum rate of evaporation is not directly measurable, as this requires that the cold surface be no farther from the liquid surface than the length of the free path, and because the cooling due to rapid evaporation would be extraordinarily great. These authors therefore measured the rate of vaporization in a space filled with vapor of constant pressure p' , namely the quantity $(p - p') \propto N / \sqrt{2 \pi MRT}$. However, this procedure does not entirely eliminate the difficulty involved in the cooling of the evaporating liquid and the resulting uncertainty of the surface temperature. Of course, the rate of vaporization can be reduced at will by reducing the difference $p - p'$, but this equally increases the relative error due to the uncertainty of temperature. The surface temperature was measured with a thermocouple over the junction of which the evaporating surface was allowed to pass. However, this only gives an average that is certainly higher than the surface temperature. The value of α was found to be about 0.01 for water and approximately 1 for carbon tetrachloride.

In the repetition of the investigation, by Alty and C.A. Mackay (39), the surface tension was used as a means of determining surface temperature -

undoubtedly a basic advance. The resulting value of α was about 0.036. In the same work, the authors also attempt to determine Knudsen's coefficient of thermal accommodation (40), $\gamma = (T_2 - T_1)/(T_2' - T_1)$ (T_1 temperature of arriving molecules, T_2 temperature of departing molecules, T_2' surface temperature), obtaining a value of 1. This latter result is unacceptable, since the computation contains a fairly obvious error. The low value of α for water is surprising, and calls for further detailed investigation.

Apart from direct measurement, information on the magnitude of α may be obtained in another way, based on an experimentally and theoretically well-founded conception of the nature of molecular impacts on solid surfaces.

I. Langmuir (41) first definitely proved that the earlier purely mechanical conception is inadequate. As a molecule approaches a wall, and as soon as the distance is less than the range of molecular forces of attraction, an acceleration occurs. The resulting increment of kinetic energy is frequently a multiple of the mean thermal energy. This energy is generally not preserved at impact of the gas molecule, but is in part passed on to the elastically fixed molecules of the wall. Consequently the incident molecule is unable to leave the surface again, but continues to oscillate in the field, with further dissipation of energy (heat of condensation or adsorption). The molecule remains in this bound state until the required release energy happens to accumulate at that point, so that a return to the gas-filled space becomes possible. Reflection thus consists of a condensation and a re-evaporation. Langmuir documented this intuitively inescapable conclusion with overwhelming experimental evidence.

Yet it would be wrong to drop the purely mechanical conception entirely. In general, analysis of the impact must take account of the following two possibilities:

- 1) Mechanical reflection
 - a) Regular
 - b) Diffuse
- 2) Condensation and re-evaporation

The difference is that in (1) the impact energy is retained by the molecules directly involved, while in (2) we have a transfer to other molecules, i.e., evolution of heat.

While it is easy to distinguish regular reflection (1a) from the other cases, diffuse reflection is experimentally more difficult, and at times impossible, to distinguish from the case of condensation-evaporation, because the molecules returning from the wall have the same distribution in both cases, in accordance with the cosine principle for reflection of light from a white surface. In general, the proportion of regularly reflected molecules, determinable from measurements of the glide coefficient of gases, is relatively low, about 0 to 10%.

Predominantly regular reflection (1a), however, was found by O. Stern et al. (42) in their brilliant experiments demonstrating interference of molecular beams on surface lattices. The incident particles used were helium atoms and hydrogen molecules, impinging on sodium fluoride and lithium fluoride cleavage surfaces. The reason for the almost total lack of energy transfer, and the resulting failure of the particles to become bound to the surface, is the smallness of the impinging masses relative to those of the surface atoms, which in conjunction with reduced interactive forces is unfavorable to any energy transfer upon impact. In the case of hydrogen, which is nevertheless rather intensely adsorbed, another factor may be that the particles cannot be captured by the surface except in discrete oscillatory states.

Genuine diffuse reflection (1b) will occur when the same gas particles impinge on a surface consisting of small random particles of the same crystal surfaces that would otherwise produce regular reflection. Since the only difference from case (2) is the lack of energy transfer, the latter seems a promising criterion for distinguishing them. In this connection, it is desirable to know the coefficient of accommodation $\gamma = (T_2 - T_1)/(T_2' - T_1)$, on which there is an extensive literature (43). The close relationship between this and the coefficient of condensation is evident. The elementary processes in both cases are the transfer of kinetic energy from the impinging molecule to the wall or vice versa. The difference is that in one case the source of kinetic energy is the temperature difference, while in the other case it is potential energy of molecular attraction. The coefficient of accommodation, in the case of polyatomic molecules, also has component energies of rotation and oscillation. Without going into detail, we may summarize the general result to the effect that larger molecules more readily yield condensable gases with γ about equal to 1. The same is true of the inert gases argon and krypton. The compensation of energies of rotation and oscillation is less complete, a fact which is in line with recent discoveries on the excitation of energy of oscillation by collisions of polyatomic gas molecules with each other and with inert gas molecules. However, the fact that there is still a partial transfer to the wall indicates that the molecule remains on the surface throughout a rather large number of periods of oscillation, i.e., that Langmuir's impact mechanism is generally present. Unfortunately however, $\gamma < 1$ does not tell us whether the incompleteness of energy transfer is due to brief retention, or whether some of the molecules suffered true reflection, i.e., without any energy transfer.

In order to complete the ideas gained from these experimental findings, a purely theoretical discussion of the situation described is necessary. Such research was done by H. Baule (44) and later by Langmuir (41). However, their work has perhaps been superseded by the recent and significant investigations of M. Polany and E. Wigner (45). It is true that the latter consider only the case of like atoms and like binding forces, but this is just the situation in the conditions of evaporation and condensation to be explained here. Energy fluctuations within a system of solidly interconnected atoms, then, are due to interference of oscillations. The result of the calculation is that during one period of oscilla-

tion ($1/\nu$), the variation at a bond averages about kT , and that a mean time of approximately $e^{E/kT}/\nu$ is required for accumulation of an energy $E \gg kT$. Before release of an atom bound in three space directions, a mean time of $(1/2\nu)(kT/E)e^{E/kT}$. This yields a rate of evaporation per square centimeter of surface of $(2\nu/\delta^2)(\lambda/kT)e^{\lambda/kT}$, where δ^2 is the area required by an atom within the surface and the work of separation E is equated to the atomic heat of evaporation.

Comparison of this expression with the formula $p \propto N/\sqrt{2\pi MRT}$ yields an α of about 1. The same result is obtained from a consideration of the process of capture of an atom. An incident atom, for the duration of one period, is part of the configuration, and there is an appreciable probability of its losing enough energy in that time (about kT) to be retained.

At this point we may mention some other circumstances that might interfere with condensation and evaporation. First, consider the possible existence of an energy barrier which the arriving molecule must cross in order to reach the range of attraction of the surface molecules. Then there would be a minimum required entrance velocity, i.e., an energy of activation u . All slower molecules would be turned back, with only a fraction $\alpha = e^{-u/kT}$ achieving condensation. Such an assumption has occasionally been made in the literature (46). Entirely apart from the fact that no experimental indications of the existence of such a temperature function, the idea is a priori improbable (47). An energy of activation does occur, experimentally, when establishment of a bond requires the breaking or loosening of an old bond. In the case of condensation, however, there is generally nothing of the kind. The arriving molecule is free; the molecules at the surface point of impact are bound, of course, but no separation is required, provided the condensation involves superimposed Van der Waals forces rather than numerical valence bonds. Phase transitions associated with substantial changes in electron configuration or other inner molecular properties will not be considered in this place.

Having disposed of the activation hypothesis, we must give closer attention to another circumstance, namely the problem of possible steric hindrance, i.e., the question whether there are molecules and surface localities that determine unsuccessful impacts. In the case of pronounced heteropolar molecules, the total number of possible hits must be reduced by the number of those involving repulsive forces. In this case α must therefore be expected to be consistently less than 1. Even for nonpolar or only slightly polar molecules, however, there may well be regions determining unsuccessful impacts. Large molecules may have groupings that exert only moderate attractive forces upon mutual approach. Even if the bond energy is appreciably greater than kT , such an impact will involve only slight energy transfer to the oscillators of the condensate, so that the molecule is forced to return. If in addition there are prescribed directions of approach for entry of a molecule into the crystal lattice, a part of the incident molecules may not be accepted. This necessity of return due to a pre-

scribed arrangement in the condensate may possibly also occur in the case of atoms having magnetic axes. In any event, we see that the widespread notion that $\alpha = 1$ in all cases is not theoretically demonstrable. If it is recalled that there is only a single accurately investigated example (mercury) in support of this notion, the most that can be said today on the basis of available experimental data is that α is generally of the order of magnitude between 1 and 0.1. Such a tentative formulation of the result is likewise readily reconciled with the foregoing theoretical considerations.

However, this does not exhaust our present knowledge of the condensation-evaporation process. In the case of crystals, our experimental and theoretical insight is considerably more profound. We see at once that complete knowledge of the process of condensation on crystals includes the solution of the old and stubborn problem of crystalline growth; after all, the most conspicuous peculiarity of crystals, their polyhedral shape, is due to vectorially distinct rates of deposition. Anticipating the result of the work to be discussed below, we may say that the primary physical cause of this has been seen to lie in the varying strengths of the bindings suffered by molecules striking the surface of the crystals at unlike points. Wherever the work of separation is less than λ (molecular heat of evaporation) - namely over nearly the entire surface in the case of growing crystals - the exposure time is relatively short, and at not excessively low temperatures there should be considerable apparent reflection, or in earlier terms $\alpha \ll 1$, contrary to the cited experiments on solid metals. In the latter case, of course, we have a microcrystalline substance, rather than large crystals, and yet the number of surface points where the work of separation becomes λ is relatively small.

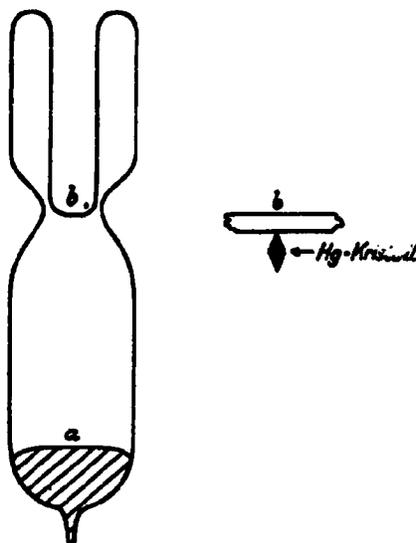


Fig. 2

Hg Kristall: Hg crystal

This paradox is explained in terms of the surface migration of the molecules. Even though incident molecules re-evaporate quite promptly at many points, there is still more facility of change of place in the surface, so that many points are reached during the exposure time. Hence the mobile molecules, at least under the conditions of the experiments mentioned, are very likely to reach a point of firmer binding.

This conception was first gained through observation of the origin of mercury crystals on moderately cool glass surfaces (24). In a glass vessel of the form shown in fig. 2, under high vacuum, there is a small quantity of mercury at a. This portion is immersed in a temperature bath of -10° . Melting chloroform (-63°) is poured into the tube b. During the first few seconds, no deposition of mercury is observed on the cold surface at b, but after about a minute small isolated crystalline flakes, clinging to the glass at one point and hanging down into the gas chamber like foliage, become visible. The vapor space above a is practically at the saturation pressure of mercury for -10° . The small rhombohedral crystals of mercury grow in a homogeneous vapor at this pressure - not in a directed jet of vapor, as has often been erroneously supposed in the field of mineralogy - because the glass surface b rejects all molecules except those which strike the crystals themselves. Microscopic measurement of the dimensions showed a maximum extension of $3 \cdot 10^{-2}$ cm, while the thickness of the largest transparent flakes was only about $1/104$ of this. From the number of impacts, the maximum rate of growth is computed at $3 \cdot 10^{-5}$ cm in a like period of 1 minute. Hence the crystals have grown 1000 times faster in width, and about 10 times slower in thickness, than the impact theory of condensation would predict. Hence the only possibility is that atoms striking the wide bases of the crystals have produced growth on the narrow surfaces perpendicular to them. This must have happened in one of two ways, one of which - the insertion of the newly arrived atoms into the finished lattice planes of the base - may be eliminated at once from energy considerations. The only remaining explanation is that while the atoms are retained on the base surfaces, they are not actually condensed, but continue their heat motion on the surface until they find a suitable binding location at the margin. But this is not the only alternative for the incident atoms, since the crystal does grow in thickness also, however slowly. According to this argument, three things can happen to atoms incident on the base areas: 1) Re-evaporation, which requires an energy value of less than λ (apparent reflection). 2) Departure from the surface by migration. 3) Unification of several atoms on the surface to form the nucleus of a new lattice plane. The optically perfect surface of the base shows that at first all of the atoms migrating on the surface are deposited at its margin, until occasional deposition of a new lattice plane.

The experiment has thus revealed three previously unknown effects, each subsequently confirmed independently of the rest: 1) The diverse binding capacity of surface points. 2) Surface migration. 3) Two-dimensional nucleogenesis.

The first two of these phenomena are part of the elementary process of condensation, and will therefore be discussed here.

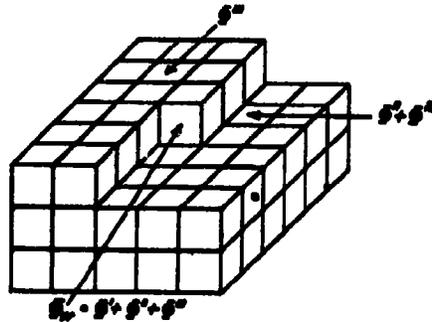


Fig. 3

The energy conditions on crystalline surfaces have been the subject of profound and instructive theoretical treatment, in terms of the rock salt lattice, by W. Kossel (25) and I.N. Stranski (26). We shall here employ the particularly simple yet theoretically adequate method of Kossel, taking account only of the Coulomb lattice forces among absolutely rigid undeformed atoms. Let fig. 3 be a diagram of such a crystal, with an incomplete lattice plane on its cubical face. A newly arrived ion will be bound by the lattice forces, with varying degrees of firmness, depending on its location. The work of detachment of the ion is obtained by algebraic summation of all binding and repulsion components exerted on the selected ion by the other ions of the lattice. A convenient unit is the quantity e^2/δ , i.e., the work of separation of two adjacent ions at an interval δ (1/2 of lattice constant). Kossel accomplishes this summation very conveniently by the use of the work of separation Φ' at the end of a row of ions parallel to the cubical edge, or, in the selected unit, $\Phi' = 1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + \dots = \ln 2 = 0.69315$, and the work of separation of an ion alongside such a row, on a perpendicular erected at the location of an ion of opposite charge. This work of separation is plotted as a function of distance in fig. 4. We may note both the small amount of the energy, hardly more than 1/10 at a distance of only 1, and its rapid decrease, so that positions of distance 3 and over may be disregarded. By summation, we at once obtain the work of separation of an ion at the edge of a lattice plane, $\Phi'' = 0.1144$, and that of an ion lying on a cubical face of the crystal, $\Phi''' = 0.0662$. At the point indicated by the arrow (fig. 3), the work of separation $\Phi_w = \Phi' + \Phi'' + \Phi''' = 0.8738$, or more than any of the other selected points. This point has still another important peculiarity; by successive removal or addition of ions in this location, the crystal may be torn down or built up in steps of consistently uniform energy. Deviations will occur only near the margin of the lattice plane, and for sufficiently large crystals these deviations become numerically negligible. Hence $2N \Phi_w$ is the total lattice energy, customarily referred to 1 mol of the salt, or $2N$ ions (Avogadro's number $N = 6.06 \cdot 10^{23}$). Let a building block at the designated point (subscript w) be said to be "bound to a half-crystal;" let addition or removal of such a block be called an "iterable step;" and let the point itself be called a "point of growth."

Variables referring to this position will be subscripted w, whereas the position corresponding to $\bar{\Phi}''$ will henceforth be subscripted ad.

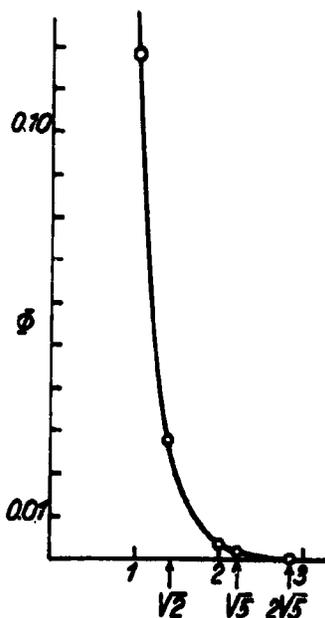


Fig. 4

The quantity $2N\bar{\Phi}_w$ will of course be the final result for any other manner of assembling the ions, but in that event the single components will differ from each other. If, e.g., we begin by applying single ions to the cubical face of an aggregate, we obtain only $\bar{\Phi}'' = 0.0662$. Later, however, in filling the open spaces between the ions, we get values $\bar{\Phi} > 0.8737$; for example, filling an isolated gap in an otherwise finished facial plane involves an energy of $2\bar{\Phi}' + 2\bar{\Phi}'' + \bar{\Phi}''' = 1.6814$.

In order to approach experimentally obtainable conditions, we must take account, with Stranski (26), of the fact that the gaseous phase, within the range of existence of alkali-metal halide crystals, consists of diatomic molecules. The work of detachment of pairs of ions (molecules), for which we shall use the subscript (2), is as follows, disregarding contraction: $\bar{\Phi}'(2) = 0.3863$; $\bar{\Phi}''(2) = 0.2288$; $\bar{\Phi}'''(2) = 0.1324$; $\bar{\Phi}_w(2) = 0.7475$. The order is the same as before, but the values themselves are smaller because the work of dissociation is not included. This is relatively large (unity), which in turn is the reason for the practical absence of dissociation in the gas.

The binding energies of the building blocks on and in a homopolar lattice are not accessible to so simple a calculation, but Kossel proposed a schematic approach that has become important as applied in further researches by Stranski et al. (67), as well as R. Becker and W. Doering (23). Consider a simple

cubical atomic lattice. A selected atom in the interior is surrounded by 6 immediate neighbors at distance δ , 12 atoms at distance $\delta\sqrt{2}$, 8 at distance $\delta\sqrt{3}$, 6 at distance 2δ , etc. This circumstance will be expressed by the following notation: 6|12|8|6... If we consider only the neighbors of first, second and third order, which yields a good approximation to actual conditions in view of the rapid attenuation of the homopolar forces, the work of separation from row, face and block of cube become $\Phi' = 1|0|0$, $\Phi'' = 1|2|0$, $\Phi''' = 1|4|4$, $\Phi_w = 3\ 6\ 4$. This tabulation does not give us the various energy values themselves, but does show their gradation. We note for example, the changed order relative to the heteropolar lattice, and the small differences among the values for the corresponding position. (A new and promising method of determining the force distribution has been reported by Stranski (48). It is based on the observation of growth forms of homopolar crystals as a function of the supersaturation of the vapor in which they grow. In the case of cadmium, it was found that the force decreases faster than the seventh power of the distance increases. The work of detachment of a building block from the point of growth is more than 96% attributable to separation from the primary neighbors only.)

This schematic approach may readily be extended to other lattices as well. We shall here tabulate the values of Φ_w and Φ_{ad} for various lattices and surfaces, as given by Stranski and R. Kaischew (27).

Table 3 - Cubical Lattices

Simple:	Space-centered:	Face-centered:
$\Phi_w = 3 6 4$ $\Phi_{ad} \begin{cases} 100 = 1 4 4 \\ 110 = \underline{2 5 2} \\ 111 = 3 3 4 \\ 211 = 3 5 3 \end{cases}$	$\Phi_w = 4 3 6$ $\Phi_{ad} \begin{cases} 100 = 4 1 4 \\ 110 = \underline{2 2 5} \\ 111 = 4 3 3 \\ 211 = 3 3 5 \end{cases}$	$\Phi_w = 6 3 12$ $\Phi_{ad} \begin{cases} 100 = 4 1 2 \\ 110 = 5 2 10 \\ 111 = 3 3 9 \\ 210 = \underline{6 2 10} \\ 311 = 5 3 10 \\ 531 = 6 3 0 \end{cases}$
Closest packed hexagonal:	Diamond:	
$\Phi_w = 6 3 1$ $\Phi_{ad} \begin{cases} 0001 = 3 3 1 \\ 1010 = \underline{4 4 0} \\ 0112 = 4 2 1 \\ 1011 = 5 2 0 \\ 1120 = 5 2 1 \end{cases}$	$\Phi_w = 2 6 6$ $\Phi_{ad} \begin{cases} 100 = 1 5 5 \\ 110 = 2 4 6 \\ 111 = 1 3 6 \\ 311 = \underline{2 5 4} \\ 310 = 2 6 5 \end{cases}$	

The minimal separation values Φ_{ad} have been underscored; comparison with Φ_w shows that the former are generally somewhat more than half the energy of the iterable step.

This energy analysis is at present quite unconnected with the research on condensation and evaporation, workers in the two fields being unaware of each other. The establishment of a connection is accordingly left to us. To begin with, instead of the relative values Φ , we need to know the absolute energy values. By ϵ_0 we shall mean the potential energy of a loose building block; by ϵ_i , that of a building block in i -th position, thus, e.g., ϵ_w that of a point of growth. In general, the energy of the iterable step may be referred to the heat of evaporation Λ_T . If the latter is measured at temperature T , then the heat of evaporation at absolute zero may be computed from the molar heats. Dividing by N , we obtain the molecular heat of evaporation λ_0 at $T = 0$, and addition of the zero point energy of oscillation yields the energy of the iterable step. This procedure is especially practicable in the case of monatomic substances.

Within the temperature range of the Dulong-Petit law,

$$(1) \quad \epsilon_0 - \epsilon_w = \lambda_T + \frac{kT}{2}$$

is a close and convenient approximation. For

$$N(\epsilon_0 - \epsilon_w) = \Lambda_T - \frac{5}{2}RT + \sum_1^{3N} \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} + \sum_1^{3N} \frac{h\nu_i}{2}$$

for 1 mol (h Planck's constant, ν_i frequency of i -th oscillator). In the classical range $h\nu_i \ll kT$,

$$\sum_1^{3N} \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} = \sum_1^{3N} \frac{h\nu_i}{1 + \frac{h\nu_i}{kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 + \dots} = 3RT - \sum_1^{3N} \frac{h\nu_i}{2}$$

Hence

$$N(\epsilon_0 - \epsilon_w) = \Lambda_T + \frac{1}{2}RT; \quad \epsilon_0 - \epsilon_w = \lambda_T + \frac{kT}{2}.$$

Energy values obtained in this or other ways do not, however, sufficiently describe the kinetics of the process, i.e., do not determine how frequently building blocks will enter the gas from the various positions and vice versa.

Once more, let us begin by examining the problem for monatomic substances. We shall call a position on the surface of the crystal "occupied" if

the center of gravity of an atom is to be found within a small neighborhood whose extent will depend on the range of the binding forces. Within this neighborhood, the center of gravity of the atom oscillates about a neutral position. We suppose this region of oscillation to be separated from the gas (I) by a surface f , passage through which is an act of evaporation in one direction and of condensation in the other direction. To compute the probability of evaporation $w_{II}dt$, Polanyi and Wigner (45) employ the model used by Stern (49) for the statistical calculation of vapor-pressure equilibrium. In the temperature range where the Dulong-Petit law holds - which alone is of practical importance for this problem - the bond is to be regarded as quasi-elastic, i.e., the retroactive force is proportional to the distance r of the center of gravity from the neutral position, and hence equal to $-ar$. This is not true without restriction; at high elongations, the force drops off sharply, so that the atom can leave the region of oscillation. This continuous transition will be replaced by a sudden reduction of the force to 0 at a definite elongation r_0 . Let the force be the same in all three space directions, so that the maximum volume of oscillation is represented by a sphere of radius r_0 . The imaginary surface f separating the region of oscillation from the gas then has an area $f = 4\pi r_0^2$, provided the center of attraction is freely accessible on all sides. This latter condition, however, is not satisfied, as only a part of this area, varying in size for different positions, is accessible for entry; at a point of growth in a simple cubical lattice, only $1/8$, and at a point on a crystal surface, $1/2$.

Assuming half the spherical surface to be available, Polanyi and Wigner computed the probability of evaporation with the following result:

$$(2) \quad w_{II}dt = 2\nu \frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT} e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT}} dt.$$

Since the justification for this is not stated, we shall here use a derivation due to H. Pelzer (50):

A bound molecule of mass m , having a radical velocity c and a distance from r_0 of less than $c \cdot dt$, will cross the boundary r_0 within the next element of time dt , i.e., will evaporate. The probability of such a position in the sphere is

$$w_1 dt = \frac{4\pi r_0^2 \cdot e^{\frac{ar_0^2}{2kT}} c dt}{\int_0^\infty 4\pi r^2 e^{-\frac{ar^2}{2kT}} \cdot dr} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{a}{2kT} \right)^{3/2} \frac{2(\epsilon_0 - \epsilon_w)}{a} c e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT}} dt,$$

since $ar_0^2/2 = \epsilon_0 - \epsilon_w$. The probability of a radical centrifugal velocity

$c \rightarrow c + dc$ is

$$w_2 dc = \frac{e^{-\frac{m c^2}{2 k T}} dc}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m c^2}{2 k T}} dc} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2 k T} \right)^{1/2} e^{-\frac{m c^2}{2 k T}} dc.$$

The probability of simultaneous occurrence of the designated position and of a velocity between 0 and ∞ in radical direction becomes

$$w_{\Pi} dt = \int_0^{\infty} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{a}{2 k T} \right)^{3/2} \frac{2(\epsilon_0 - \epsilon_w)}{a} \cdot e^{-\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{k T}} \cdot$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2 k T} \right)^{1/2} e^{-\frac{m c^2}{2 k T}} c dc dt.$$

In view of $a = (2 \pi \nu)^2 m$, we have, provided half the spherical surface is accessible,

$$w_{\Pi} dt = 2 \nu \frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{k T} e^{-\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{k T}} dt$$

This formula derived by Polanyi and Wigner is of great theoretical interest as the first calculation of the correct rate of evaporation in terms of emission for a physically possible model. For the inverse process we have

$$w_I dt = \frac{1}{4} n \bar{c} \cdot 2 \pi r_0^2 dt = \frac{1}{4} n \bar{c} \frac{2 \pi \cdot 2(\epsilon_0 - \epsilon_w)}{(2 \pi \nu)^2 m} dt,$$

and in view of $\bar{c} = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}}$;

$$w_I dt = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}} \cdot \frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{\pi \nu^2 m} dt.$$

In the equilibrium case, i.e., if n is the molecular saturation concentration of the vapor, we must have $w_I = w_{II}$. And in fact, if we substitute the saturation concentration

$$n = \frac{(2 \pi m)^{3/2} \nu^3}{(k T)^{3/2}} e^{-\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{k T}}$$

(51), we obtain

$$w_I dt = 2 \nu \frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{k T} e^{-\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{k T}} dt$$

as required.

The problem is to what extent the hypothesized model corresponds to reality. The quasi-elastic bond exists only in the neighborhood of the neutral position, while at high elongations a deviation from the elastic function must be expected. Figure 5 compares the hypothetical function (broken line) with the actual one. For an isolated center of attraction, the difference involves an enlargement of the transition surface, with resulting increase in statistical frequency; but in the calculation of the vapor pressure equilibrium, this inaccuracy of the model does not enter into the result. For equilibrium, only the mean region of oscillation of the atomic center of gravity - more briefly termed the mean volume of oscillation \tilde{v} of the atom - is essential. Its value is

$$\begin{aligned} \tilde{v} &= \int_0^{r_0} 4 \pi r^2 \cdot e^{-\frac{a r^2}{2 k T}} dr = \int_0^{\infty} 4 \pi r^2 \cdot e^{-\frac{a r^2}{2 k T}} dr = \\ &= \frac{(k T)^{3/2}}{(2 \pi m)^{3/2} \nu^3} \end{aligned}$$

The centroid of this integral is always so far from r_0 that the contribution of the region near r_0 may be disregarded.

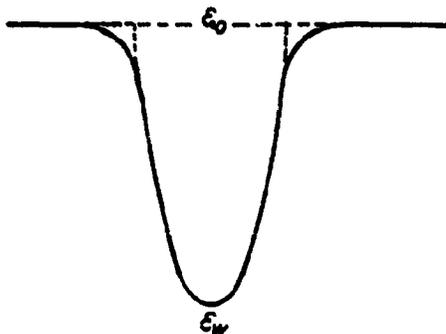


Fig. 5

Actual conditions on crystal surfaces, however, are considerably more complicated, because, owing to the variety of surface positions, the actual transition area at a point depends also on the surroundings. It is hence superfluous to inquire where in fig. 5 we are to choose the transition surface, whose position along the actual curve is to some extent arbitrary. For our purposes, it is far more desirable to formulate the probability of evaporation in such a way that the transition area will appear explicitly, because, among other reasons, we are always primarily interested in the ratios $\beta = w_I/w_{II}$, in which the transition areas are eliminated. These β -values are more readily determinable in all cases, and expressible in a form that can be extended to all possible phase transitions.

Figure 6 represents a point on the surface of an infinitely large crystal with a position, in particular a point of growth, occupied by an atom. Over this position there is a small cylinder and piston. For simplicity, we suppose that this is the only atom that can leave its place, and that it cannot be bound at any other point of the surface or of the cylinder wall. It will then be located either at its position w or in the cylinder cavity I . The time of residence in the latter is proportional to its size, if there is no preference for any particular part of it. We now adjust the piston so that the atom will be found in the space for just half of a long period of observation sufficient for many changes of place, while for the other half of the time it will be found at its position on the surface. The times of residence in both places will then be equal ($\tau_I = \tau_w$), or, in other words, the probabilities of residence are equal. In classical statistical mechanics, this is the case if the volume v_I occupied on the average by one atom in the gas chamber is equal to the mean volume of oscillation \bar{v}_w of the atom in the bound state multiplied by $e^{\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_w)}{kT}}$, where $(\epsilon_0 - \epsilon_w)$, as before, is the required expenditure of energy for bringing the atom from neutral position into the gas chamber:

$$(3) \quad v_I = \tilde{v}_W e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_W}{kT}} \quad \text{or} \quad v_I e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} = \tilde{v}_W \cdot e^{-\frac{\epsilon_W}{kT}}$$

(v_I is equal to twice the volume of the cylinder in our model, since this volume contains only half an atom on the average. The volume of oscillation \tilde{v}_W is present in our model for only half the time, for it exists only while the atom is bound. On the average, therefore, the model includes only half the volume of oscillation. We therefore have the factor 1/2 on both sides of the equation.) The residence time $\tau_I = \tau_W$ is readily specified, being the reciprocal of the average number of impacts upon the surface of transition f_W :

$$\tau_I = \tau_W = \frac{4 \cdot v_I}{\bar{c} \cdot f_W}$$

We take $\mu_I = -kT \ln v_I = \dot{\mu}_W = \epsilon_W - \epsilon_0 - kT \ln \tilde{v}_W$, obtaining

$$\tau_I = \frac{4}{\bar{c} f_W} \cdot e^{-\frac{\mu_I}{kT}} \quad \text{and} \quad \tau_W = \frac{4}{\bar{c} f_W} \cdot e^{-\frac{\dot{\mu}_W}{kT}}$$

The probabilities of condensation and evaporation within time dt , namely

$$w_I dt = \frac{dt}{\tau_I}, \quad w_W dt = \frac{dt}{\tau_W} \quad \text{in view of} \quad \tau = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad \text{become}$$

$$(4) \quad w_I dt = f_W \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_I}{kT}} dt;$$

$$w_W dt = f_W \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\dot{\mu}_W}{kT}} dt.$$

We wish to show that this quantity $\dot{\mu}_W$, initially defined for a point of growth w of an infinitely large monatomic crystal, is equal to the Gibbs thermodynamic potential μ_{II} of a crystal II, referred to that of its vapor at the same temperature and a concentration of one atom per cubic centimeter ($\mu_0 = 0$). Gibbs' potentials may be defined in various ways; for us the following definition, based on one of Gibbs' own proposed formulations, is the simplest and most convenient: "The thermodynamic potential μ_{II1} of a substance 1 in a homogeneous mass II, which may contain various substances 1, 2, 3, . . . , is equal to the work required to adjoin a unit quantity (here 1 molecule) of the substance to this mass, assumed sufficiently large so that its parameters of condition are not thereby appreciably affected, at constant volume, out of an

arbitrarily chosen neutral state at the same temperature, by a reversible process." This form of the definition shows the analogy with mechanical and electrical potential, if we observe that the work determined as stated is independent of the path, owing to the Second Law.

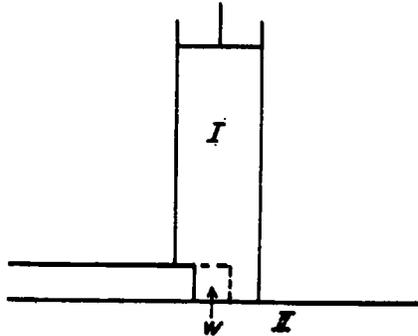


Fig. 6

In the present case, let us imagine two extremely large sealed reservoirs I and II, respectively filled with vapor and crystals of one and the same pure substance. The interstices between the crystals may be thought of as filled with vapor or with some inert fluid permeable to vapor, and having a pressure in this case equal to the vapor pressure. We take a cylinder and piston with head permeable only to the vapor and set it against the wall of reservoir I, which is here sealed with a slide. We open the slide and allow a mol of vapor to enter the cylinder at its equilibrium pressure p_I . We thereby gain a quantity of work $p_I V_I = RT$, if V_I is the molar volume of the vapor. We isothermally and reversibly compress or expand this vapor to the vapor pressure p_{II} of the same substance in reservoir II (determined by previous measurement), keeping the permeable head closed. The work required is $RT \ln p_{II}/p_I$. Finally, we place the cylinder against the wall of reservoir II, make the vapor connection and push the piston clear down (work required $p_{II} V_I' = RT$). Provided the reservoirs are sufficiently large the removal and addition of 1 mol at constant temperature and constant volume will not change the pressure. The sum of the two quantities of work required is by definition equal to the difference between the thermodynamic potentials of phases I and II; and since we transferred 1 mol, i.e., N times our unit,

$$N \cdot (\mu_{II} - \mu_I) = RT \cdot \ln \frac{p_{II}}{p_I} .$$

Let reservoir I contain the vapor in our arbitrarily but conveniently chosen zero condition ($\mu_0 = 0$), namely in a concentration of 1 molecule per cubic centimeter. Then $p_I = RT/N = kT$. The vapor pressure p_{II} of the crystals is obtained by applying classical statistical mechanics to the totality of N atoms (52):

$$p_{\Pi} = \frac{(2\pi m)^{3/2} \bar{v}^3}{(kT)^{1/2}} \cdot e^{-\frac{\Lambda'_0}{RT}}$$

(\bar{v} geometric mean of all proper frequencies of the crystal; Λ'_0 total potential energy of N gas molecules, referred to their potential energy at the neutral positions of the lattice, i.e., heat of evaporation at absolute zero plus zero energy of crystal:

$$\Lambda'_0 = \Lambda_0 + \sum_1^{3N} \frac{h\nu_i}{2}$$

Substituting the value of p_{Π} , we obtain

$$\mu_{\Pi} = -\frac{\Lambda'_0}{N} + kT \cdot \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} \bar{v}^3}{(kT)^{3/2}}$$

For comparison with the variable we have called μ_w , we note that $\Lambda'_0/N = \epsilon_0 - \epsilon_w$. If we write

$$\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{3/2} \frac{1}{\bar{v}^3} \equiv \sqrt[N]{\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{3N/2} \cdot \frac{1}{\sum_1^{3N} \nu_i}}$$

then the expression under the radical represents what Gibbs (53) calls the configurational extension for one mol of the crystal. Upon successive evaporation by iterable steps, this quantity is reduced each time by the same factor \bar{v}_w , whence necessarily $(kT/2\pi m)^{3/2}/\bar{v}^3 = \bar{v}_w$; i.e., the mean volume of oscillation of an atom at the point of growth is equal to the Nth root of the total configurational extension of the N-atomic crystal. We thus have

$$\mu_{\Pi} = \mu_w = \epsilon_w - \epsilon_0 - kT \cdot \ln \bar{v}_w$$

and, by (4), $w_{\Pi} dt = w_w dt$. This applies to the iterable step, in particular on an infinitely large crystal, as no account has been taken of any restriction on its size. The dependency of μ_{Π} upon surface area and shape will be taken up in the following chapter.

We can easily transfer the imaginary experiment of fig. 6 to any other

possible positions i whatever, and shall define the resulting

$$\dot{\mu}_i = -kT \cdot \ln v_{I(i)} = \epsilon_i - \epsilon_0 - kT \cdot \ln \bar{v}_i$$

as the thermodynamic potential of the building block in i -th position, although we are not as yet prepared actually to express this quantity thermodynamically. This thermodynamic potential referred to a definite position will be distinguished by a subscript 1, 2, ..., i and a dot on the letter μ . The dot is to avoid any possible confusion with the thermodynamic potential within the phase. The thermodynamic potentials referred to the phase will be written without dots and with a phase subscript I, II (The relationship between μ_{II} and $\dot{\mu}_i$ may be briefly expressed in terms of Massieu's function $G(T, p, n)$, as follows:
 $\mu_{II} = \partial G / \partial n$, $\dot{\mu}_i = (G_{n+1} - G_n)_i$; where the subscript i indicates the point where the difference is to be formed.) The time of residence in i -th position, as before, becomes

$$\tau_i = \frac{4 v_{I(i)}}{f_i c} = \frac{1}{f_i} \cdot \sqrt{\frac{2 \pi m}{k T}} \cdot e^{-\frac{\dot{\mu}_i}{k T}}$$

and the probability of evaporation becomes

$$(5) \quad w_i dt = f_i \sqrt{\frac{k T}{2 \pi m}} \cdot e^{-\frac{\dot{\mu}_i}{k T}} dt.$$

The ratio $\beta_i = w_I / w_i$ of the probability of condensation to that of evaporation in a vapor at arbitrary pressure p_I is

$$\beta_i = e^{-\frac{\mu_I - \dot{\mu}_i}{k T}}.$$

In order to bring equation (3) for a monatomic model in the classical temperature range into a generalizable form, we extend with respect to the mean impulse volume (51) of a monatomic molecule, in this case everywhere constant and equal to $(2 \pi m k T)^{3/2}$. The products \bar{w} by the spatial volumes yield the mean phase volumes per atom:

$$\bar{w}_I \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{k T}} = \bar{w}_W \cdot e^{-\frac{\epsilon_W}{k T}}$$

The formulas

$$\begin{aligned} \mu_I &= \epsilon_0 - kT \cdot \ln \tilde{\omega}_I; & \mu_{II} &= \mu_w = \epsilon_w - kT \cdot \ln \tilde{\omega}_w; \\ \dot{\mu}_I &= \epsilon_I - kT \cdot \ln \tilde{\omega}_I \end{aligned}$$

are the complete expressions, in this instance (by way of exception) not referred to our isothermic neutral state, for the thermodynamic potentials in the extended sense. In going on to more than six coordinates (di- and polyatomic molecules), the following must be noted: The coordinates that concern the internal configuration and movement of the atomic or molecular building blocks may in general be assumed to occur in the same manner for both phases at the temperatures in question, thereby becoming irrelevant. However, there are cases where this is not true and where the application of classical statistics becomes dubious in any event. At present our understanding of this in the case of phase transition is less advanced than in the analogous case of the dissociation equilibrium of gas molecules. In all cases where the inner molecular condition is different in the two phases, α is likely to be considerably less than 1. We shall confine ourselves to expounding the kinetic significance of a factor of orientation in the phase-volume ratio in terms of a fictitious example.

We consider the iterable step on an infinitely large crystal, and presuppose that the position of the lattice building-block is subject to a definitely specified orientation absent in the gaseous state. If we further assume that the probability of evaporation is not affected by orientation, then

$$w_{II} dt = f_w \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\frac{\mu'_{II}}{kT}} dt,$$

where μ'_{II} is the thermodynamic potential without the orientation term. The condensation process, however, is different. Since by hypothesis the atoms can enter the region of oscillation only with proper orientation, the probability of success is reduced to $\alpha' < 1$. Hence the frequency of impact has to be $1/\alpha'$ times as great as formerly in order to maintain equilibrium; and therefore the saturation concentration of the vapor is $1/\alpha'$ times as great as, and the thermodynamic potential $kT \ln 1/\alpha'$ greater than without the prescribed orientation, or

$$\mu_I = \mu'_{II} + kT \cdot \ln \frac{1}{\alpha'} = \mu_{II};$$

$$w_I dt = \alpha' f_w \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_I}{kT}} dt = \alpha' \cdot f_w \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu'_{II} + kT \ln \frac{1}{\alpha'}}{kT}} dt = w_{II} dt.$$

For perfect gases, the quantity \tilde{w}_I may always be resolved into two factors $\tilde{w}_I = v_I \cdot \tilde{w}_I^*$, where v_I is the mean spatial volume per molecule and \tilde{w}_I^* contains no terms dependent on the volume. Therefore, if we once more take the zero thermodynamic potential to be that of a gas molecule at the same temperature and a molecular concentration of 1, then

$$\dot{\mu}_I = -kT \cdot \ln \cdot v_{I(i)} = \epsilon_i - \epsilon_0 - kT \cdot \ln \frac{\tilde{w}_i}{\tilde{w}_I^*}.$$

The quotient $\tilde{w}_i / \tilde{w}_I^*$ has the dimension of a volume; for brevity, we shall employ the symbol \tilde{v}_i for it as well, but remembering that the simple intuitive meaning of the mean volume of oscillation will be restricted to the monatomic case.

Finally we again have

$$(6) \quad w_i dt = \alpha f_i \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\dot{\mu}_i}{kT}} dt.$$

We now consistently include the factor α as a precaution to take account of the possibility of unsuccessful impacts upon the transition surface f_i for the reasons given, such as lack of energy transfer or steric hindrance, hitherto disregarded.

In forming the expression $W = w/f$ for the number of molecules suffering transition per second per square centimeter of homotropic surface, we should actually take account of the fact that the molecular transition surfaces f may not cover the whole surface, leaving insensitive intervals.

Such possible additional steric hindrance would have to be taken care of by the introduction of a factor α^* instead of α . For simplicity, we shall dispense with such a distinction between α and α^* ; we have previously seen that the factor α^* is normally not substantially smaller than 1, in order of magnitude. As will subsequently appear, it is of no practical importance in phase formation.

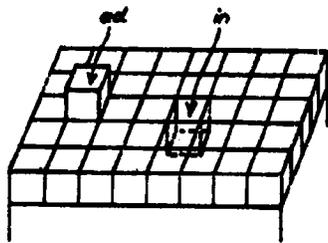


Fig. 7

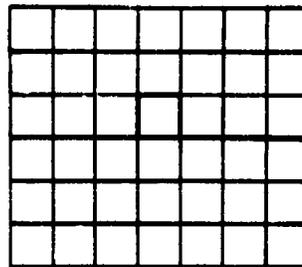


Fig. 8

The thermodynamic potentials in the phase are experimentally given or readily determinable. The μ_i values for crystals are at present only approximately specifiable, by the use of the thermodynamic potentials and a relationship between μ_i and μ_w . For purposes of numerical orientation, we shall frequently employ the approximation

$$(7) \quad \mu_i - \mu_w \approx \epsilon_i - \epsilon_w$$

($\bar{v}_i \sim \bar{v}_w$). Let us begin at once with a case that will lead us back to the starting point of our discussion.

The rate of evaporation W_{II} of a monatomic crystal II, if the entire surface consisted of points of growth, would be

$$W_{II} = \frac{1}{f_w} w_{II} = \alpha \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\frac{\mu_w}{kT}}$$

per square centimeter. But if the major portion of the surface is occupied by more firmly bound atoms inside the uppermost lattice planes (subscript in) as is actually so in a crystal (fig. 7), then the rate of evaporation will be less, namely

$$W_{in} = \alpha \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_{in}}{kT}}$$

Hence

$$\frac{W_{II}}{W_{in}} = e^{\frac{\mu_w - \mu_{in}}{kT}} \approx e^{\frac{\epsilon_w - \epsilon_{in}}{kT}}$$

Now in general, $(\epsilon_0 - \epsilon_{ad}) + (\epsilon_0 - \epsilon_{in}) = 2(\epsilon_0 - \epsilon_w)$, or

$$(7) \quad \epsilon_{ad} - \epsilon_w = \epsilon_w - \epsilon_{in}.$$

This relationship (25) may be expressed schematically in terms of fig. 8, which shows that the sum of the work of separation from the block (ad) and out of the uppermost lattice plane of the block (in) is equal to the work required to remove a block from the interior of the lattice, $2(\epsilon_0 - \epsilon_w)$.

Further, by Table 3,

$$\epsilon_0 - \epsilon_{ad} \sim \frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{2} \quad \text{or} \quad \epsilon_0 - \epsilon_{ad} \sim \epsilon_{ad} - \epsilon_w.$$

atoms resting on the densest lattice planes, of which the surface of the crystal is chiefly composed.

If we combine this approximate relation with (7), noting that $\epsilon_0 - \epsilon_w \sim \lambda$, we obtain

$$(8) \quad \epsilon_w - \epsilon_{in} = \epsilon_{ad} - \epsilon_w \sim \epsilon_0 - \epsilon_{ad} \sim \frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{2} \sim \frac{\lambda}{2}$$

as a suitable basis for estimates.

$$\frac{W_{in}}{W_{II}} \sim e^{-\frac{\epsilon_w - \epsilon_{in}}{kT}} \sim e^{-\frac{\lambda}{2kT}} \sim 10^{-\frac{\lambda}{9.14T}}$$

For $\lambda / 9.14T$ we may assume an average value of 5.7 (see below), so that $W_{in}/W_{II} \sim 10^{-5.7}$, approximately.

For a crystal bounded essentially by intact lattice planes, therefore, we should expect a very low rate of evaporation, or, in more old-fashioned terms, a small coefficient of evaporation, of 10^{-5} to 10^{-6} . The case of condensation would be analogous; the majority of the incident atoms strike the lattice planes at points of low bond energy ($\epsilon_0 - \epsilon_{ad}$), whence, at not-too-low temperatures, they shortly return into the gaseous space, or according to the old formulation, are reflected.

This conclusion is at variance with the cited experimental results according to which, even on crystalline metals, the rates of evaporation and condensation tend to approach the maximum. The explanation is to be found in the surface migration of the building blocks in the course of the processes of construc-

tion and destruction. This means that there is an indirect opportunity for both evaporation and condensation. At present our more detailed information relates chiefly to the case of condensation.

Let us begin our discussion of this process (54) in terms of the model of a homopolar crystal, namely by determining the energy of activation required for change of place at the surface. This energy cannot be found by application of Kossel's diagram alone, since the position of the atom at the peak of the energy hump does not correspond to any lattice position. We thus encounter new atomic distances intermediate between those of the first and second neighbors, etc. In order to obtain a reasonable estimate, we must therefore introduce assumptions concerning the force function. In the following examples, we have given the results that follow from the assumption that the work of separation of two molecules is proportional to the sixth power of the distance. This procedure, which disregards any directionality, is best justified in the case of the most closely packed lattices, and we shall accordingly restrict it to the cubical space- and face-centered lattices and the most closely packed hexagonal lattice. Change of place occurs by way of the saddle (subscript S) - the lowest saddle, in case of doubt - between two positions of residence on the surface. Regarding these rest positions (ad), we assume with Stransky that they coincide with the lattice points of the next plane. As an example of the method of calculation, we have selected the 1-1-0 surface of a cubical space-centered lattice, for comparison showing the results for potential decrease with the fifth and seventh power of the distance as well. We see that the proportion of corresponding Φ -values is only slightly affected by this.

Table 4

Position	Number of Building Blocks n	Distance r	n/r ⁵	n/r ⁶	n/r ⁷
Position on half-crystal Φ_w	4	1.000	4.000	4.000	4.000
	3	1.154	1.461	1.263	1.095
	6	1.633	0.516	0.316	0.192
	12	1.915	<u>0.456</u>	<u>0.243</u>	<u>0.120</u>
				6.433	5.822
Rest position on 1-1-0 surface Φ_{ad}	2	1.000	2.000	2.000	2.000
	2	1.154	0.974	0.842	0.730
	5	1.633	0.430	0.260	0.160
	10	1.915	<u>0.380</u>	<u>0.200</u>	<u>0.100</u>
				3.784	3.302
Position on saddle between two rest positions Φ_s	2	1.000	2.000	2.000	2.000
	2	0.775	0.559	0.432	0.336
	2	0.655	0.241	0.158	0.103
	4	0.577	0.252	0.148	0.085
	2	0.570	0.120	0.068	0.039
	2	0.516	0.073	0.038	0.020
	2	0.475	0.048		
	2	0.474	<u>0.048</u>		
				3.341	2.844

In the following Table 5 (these tables were prepared with the kind assistance of K. Herrmann), we have the Φ_w , Φ_{ad} , Φ_s values for some further cases, based on decrease with the sixth power of the distance.

Table 5

Cubical Space-Centered	Cubical Face-Centered	Closely Packed Hexagonal
$\bar{\Phi}_w = 5.822$	$\bar{\Phi}_w = 6.915$	$\bar{\Phi}_w = 6.761$
$\bar{\Phi}_{ad} 110 = 3.302$	$\bar{\Phi}_{ad} 110 = 3.756$	$\bar{\Phi}_{ad} 110 = 3.650$
$\bar{\Phi}_S 110 = 2.844$	$\bar{\Phi}_S 110 = 3.101$	$\bar{\Phi}_S 110 = 3.007$
$\bar{\Phi}_{ad} 100 = 4.861$	$\bar{\Phi}_{ad} 100 = 4.633$	
$\bar{\Phi}_S 100 = 2.622$	$\bar{\Phi}_S 100 = 2.830$	

In order to obtain the absolute energies from the $\bar{\Phi}$ values, we take $\bar{\Phi}_w = \epsilon_0 - \epsilon_w \sim \lambda$. The mean number of changes of place z during the period of residence on a surface is given by the quotient $\frac{\text{residence time on surface}}{\text{residence time at point}} = \frac{\tau}{\lambda}$. Hence

$$z = \frac{\tau}{\lambda} \sim \frac{e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_{ad}}{kT}}}{e^{\frac{\epsilon_S - \epsilon_{ad}}{kT}}} = e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_S}{kT}}$$

We want to concretize this result numerically with reference to actual conditions. For this purpose we should recall that for all substances we are concerned with practically corresponding temperature ranges, limited above by the melting point and below by the reduction of vapor pressure. If we assume 10^{-4} mm as an approximate limit for experimentally reasonable vapor pressures, and consider that at the melting point most substances have vapor pressures of the order of 1 to 10 mm, then temperatures where the vapor pressure is $0.1 \text{ mm} \sim 10^{-4} \text{ atm.}$ are the approximate mean corresponding temperatures. For further guidance, we employ Nernst's approximation

$$\log p = - \frac{\Delta}{2.3 RT} + 1.75 \log T + 3.$$

If we take $\log T = 2.5$ as the mean for the experimentally more accessible temperature range from 100 to 1000 degrees absolute, then $\Delta / 2.3 RT = 11.4$

(for $p = 10^{-4}$ atmospheres). Then since $\Lambda / RT \sim (\epsilon_0 - \epsilon_w) / kT$, and $\epsilon_0 - \epsilon_s$, according to the table, is about 1/3 to 1/2 of $\epsilon_0 - \epsilon_w$, we obtain

$$z = e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_s}{kT}} \approx 5 \cdot 10^4$$

as a reasonable mean value for the rate of change of place on the densest lattice plane of such a crystal.

This mean rate of change of place may be related to the ratio of indirect to direct evaporation or condensation, and we shall go through the reasoning in an idealized and simplified form for the case of vapor pressure equilibrium. Without appreciable loss of generality in our results, we may again use the simple cubical lattice. If we use W_I to mean the number of incident molecules per second per square centimeter, and δ^2 to mean the size of a space, then

$$w_I = W_I \frac{\delta^2}{4}$$

is of the order of magnitude of the number of molecules per second incident upon a point of growth directly from the vapor. The factor 1/4 is due to the fact that for direct incidence upon an area δ^2 at the point of growth, only 1/4 of the 180° space-angle at the point of growth is available.

On the surface itself, let there be n stationary molecules per square centimeter, adsorbed; then $W_{ad} = n / \tau$ is the number of particles per second leaving the surface, and the number of stationary particles present at equilibrium is $n = W_{ad} \tau$. The side of a square is equal to δ , and in a strip of length 1 centimeter and width δ , there are $n \delta = W_{ad} \tau \delta$ squares that are occupied by atoms. Of these, one 4th per second, or $W_{ad} \tau \delta / 4$, will cross either of the two 1-centimeter sides. The factor 1/4 is due to the fact that only one of the four adjacent squares counts. A boundary line of length δ , then, will be crossed by $W_{ad} \delta \tau / 4$ per second; that is, a point of growth, which we shall assume to be accessible from one side only, will be reached by

$$w_I^* = \frac{W_{ad} \cdot \delta^2 \cdot \tau}{4 \cdot \delta}$$

molecules per second due to migration. Since at equilibrium $W_I = W_{ad}$, these particles reaching the point of growth from the surface are

$$\frac{w_I^*}{W_I} = \frac{\tau}{2\delta} \sim e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_s}{kT}} = z;$$

times as numerous as those incident upon the point of growth directly from the vapor.

The same ratio is obtained when we consider the rates of decay. The rate of indirect decay w_{II}^* is the number of exits per second from a point of growth into the surface. The energy required for such a transition is equal to the total work of detachment $\epsilon_0 - \epsilon_w$ less the work of detachment from the block $\epsilon_0 - \epsilon_R$, plus the energy of activation $\epsilon_S - \epsilon_R$ for crossing the saddle, or $\epsilon_0 - \epsilon_w - (\epsilon_0 - \epsilon_R) + \epsilon_S - \epsilon_R = \epsilon_S - \epsilon_w$; so that the ratio sought becomes

$$\frac{w_{II}^*}{w_{II}} \sim \frac{e^{\frac{\epsilon_S - \epsilon_w}{kT}}}{\frac{e^{\epsilon_0 - \epsilon_w}}{e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_R}{kT}}}} = e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_S}{kT}} = z$$

as required in order for $(w^*/w)_I$ to be equal to $(w^*/w)_{II}$.

We are not yet done. The easiest way for a building block to evaporate from the point of growth is to go through the following three steps: 1) Detachment from the row and migration along the edge. 2) Detachment from the edge and migration over the surface. 3) Detachment from the block and transition to the gaseous phase. For orientation, however, it will suffice to analyze the two-step path which yielded $(w^*/w)_I = (w^*/w)_{II} \approx 5 \cdot 10^4$. Even if this number should be too large for the conditions that occur in actuality, it remains a correct conclusion that crystalline evaporation and condensation are predominantly indirect in practice. As we retreat from the point of equilibrium in either direction, the ratio of the indirect to the direct rate gradually becomes less, though not to such an extent as to effect the essential fact. At the same time, however, additional processes appear that modify the surface decisively, so that the schematic approach becomes of no practical importance. For the growth and decay of the unit crystal, we are concerned only with the immediate neighborhood of equilibrium.

The foregoing analysis has not as yet been verified by quantitative experiment directly upon crystals. However, there are some measurements on the migration of metallic atoms over surfaces of other metals, and these may to some extent confirm the theoretical predictions. The experiments in question were suggested by study of the technically important electron emission of tungsten filaments activated with thorium, caesium or barium. The migration of such foreign atoms over the surface of filaments, first observed by G.A. Becker (55), has since been widely investigated because it plays an important part in the process of activation, i.e., in the uniform distribution of atoms over the surface.

In particular, we may here report the results of the more recent observations of John B. Taylor and I. Langmuir (56) on caesium atoms and of K.C.L. Bosworth (57) on potassium atoms, all of which have data of value in this connection. The experimental idea consists in covering only a certain segment of the length of a filament, with an atomic film of known thickness. Then, at appropriate intermediate temperatures where evaporation remains negligible, the propagation of atoms over the initially bare sections is observed. For measuring the surface densities, various reliable methods have been developed in the course of time, most of which make use of thermionic emission or else of the photoelectric effect, and which require no detailed exposition in this place. From these measurements, the authors computed the coefficient of diffusion. They agree in finding that the same increases sharply with the density of the atomic layer. We must make the comment that, basically, the coefficient of diffusion has no simple theoretical meaning except in the range of validity of Fick's law of diffusion, or in the present case at such low surface density that the two-dimensional equation for perfect gases will hold. Outside this range, a law of diffusion extended to non-ideal conditions should be used as a starting point, and this may be developed either on a kinetic or on a thermodynamic basis.

For caesium atoms, the coefficient of diffusion D_1 , for about 3% average occupancy of the tungsten surface, is given by the equation $\log D_1 = -0.70 - 3080/T$. Tungsten and caesium form cubical space-centered lattices with lattice intervals in the ratio of 1:2. The tungsten surface is composed essentially of 1-1-0 faces, the number of tungsten atoms per square centimeter being $1.425 \cdot 10^{15}$. A caesium atom will occupy a lattice position of the following (unoccupied) lattice plane as rest position. The distance to a neighboring rest position is $a_1 = 2.64 \cdot 10^{-8}$ cm. At sufficiently moderate temperatures - sufficiently so that the residence time τ_1 may be regarded as large relative to the time required for the step itself -, $D_1 = a_1^2/4 \tau_1$, whence $\log \tau_1 = -15.90 + 3082/T$. This yields an energy of activation for change of place of $U_1 = 14,100$ calories per mol, whereas the authors, by means of other measurements, found the heat of evaporation of caesium atoms from a sparsely occupied layer to be $L_1 = 85,000$ calories. At a mean experimental temperature of $T = 500^\circ$, the number of changes of place during the total mean residence time of a caesium atom on the tungsten is computed at $z \sim 10^{14}/10^{-9} \sim 10^{25}$. For potassium atoms on tungsten, the results are similar.

For purposes of our specific problem concerning the mobility of atoms on surfaces of their own lattice, the further data on the behavior of caesium atoms bound in a diffuse second layer on a complete or nearly complete initial layer of caesium atoms upon tungsten are of particular interest. The heat of evaporation of these second-layer atoms is substantially less, only $\Delta_2 = 17,600$ calories, or even less than the heat of evaporation of metallic caesium ($\Delta_{\text{solid}} = 23,000$ calories; $\Delta_{\text{liquid}} = 18,300$ calories). In comparing these figures, we must avoid the erroneous conclusion that the bond is weaker than on

a pure caesium substratum. A correct picture is obtained if we compare, not the heat of evaporation of caesium, but the energy of detachment of a caesium atom on an 0-1-1 face of a caesium crystal. This is about $\Delta_{\text{solid}}/2 \sim 11,500$ calories, or substantially less than 17,600 calories, showing that the tungsten substratum favors the bond in the second layer. The authors arrived, by a certainly not quite unobjectionable inference, at the result that the change of place in this second layer is given by $\log \nu_2 = -15.09 + 1000/T$, i.e., requires an energy of activation of only $U_2 = 4600$ calories. At $T = 500^\circ$, by analogy with the preceding, we calculate a mean number of changes of place $z = 10^8$ during the residence time. This figure exceeds our theoretical prediction, and is very probably too high in fact; for the argument by analogy upon which the authors based their calculation gives rise to an error in that direction.

The fact of the very frequent change of place during the extremely short absolute residence time in the second layer explains the early-discovered circumstance that each caesium atom incident upon the surface becomes firmly bound, i.e., bound in the first layer, even when the tungsten wire is already almost completely occupied by first-layer caesium atoms. Necessarily, therefore, the evaporation of the latter is almost exclusively indirect, i.e., by passage to the second layer and evaporation from the latter.

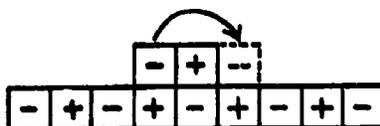


Fig. 9

Regarding surface migration of polyatomic molecules, only quantitative observations are available. In view of the special importance of the NaCl lattice in the problem of crystalline growth, a theoretical examination of the process in terms of this example will be of interest. The molecules of common salt on the cubical face of the rock-salt lattice can change places, with very small expenditure of energy, where one ion remains on the surface and another leaves the surface to hop over it (fig. 9). This involves crossing an energy hump of just about $U = \frac{\Phi}{2}$. The mean rate of change of place is accordingly $z = e^{\frac{\Phi}{2kT}}$.

According to the previous method of calculation for fixed ions, we have, e.g., for NaCl ($\delta = 2.814 \cdot 10^{-8}$) $z_{1000} \sim 25$ for $T = 1000^\circ$ and $z_{500} \sim 1000$ for $T = 500^\circ$.

The argument is meaningful only for temperatures somewhat remote from the triple point, since in the neighborhood of that point, even for merely saturated vapor, the surface is so densely covered with molecules that account must be taken of their reciprocal influence, which probably facilitates change of place. In the immediate neighborhood of the triple point, the surface may be coated with a liquid film of indeterminate thickness which mediates the molecular vapor-crystal transition.

Experimentally we have only a qualitative observation of NaCl by Z. Gyulai (58), who did not however recognize the effect as one of migration. An NaCl crystal is held in a platinum wire loop that may be heated by an electric current. There is an observable growth of minute crystals at the cooler points of the block, at the expense of the heated parts. The author is of the opinion that the transfer of material occurs through the vapor space. A repetition of the experiment by K. Neumann (54), with careful observation of air current conditions and probing with crystals placed close to the specimen, definitely show that this conception is incorrect, and that the effect is rather one of surface migration.

We may add mention of a few more relevant observations. Lew Kowarski (59) reports a sort of microscopically visible Brownian movement on the surface of paratoluidine crystals growing in their own vapor. The experimental apparatus is described under C.c) in Chapter 3. At temperatures (approximately 40°) not too far below the melting point, a small droplet about 10^{-3} mm in diameter might frequently be seen migrating on the surface of the growing crystal lamella. Such a droplet often exhibits a movement having random or ordered character, depending on circumstances. When the crystals are growing rapidly, it is driven into an outermost corner of the lamella as though by a force. The droplet thus indicates a molecular current from the interior towards the margin during rapid growth. As was demonstrated by further observations, these droplets consist of liquid paratoluidine. The surface of the crystal lamellae is apparently not, or rather not completely, wetted by the (supercooled) liquid. In the neighborhood of the melting point, the vapor may be supersaturated not only with respect to the solid but also with respect to the liquid phase. Under these circumstances, owing to the slow growth of the lamella surfaces, the formation of such a droplet, supercooled relative to the lamellae, is possible. It will give off molecules to the crystal, but is maintained temporarily on its surface by the condensation of other molecules.

A phenomenon that has been known for some time and that is also due to surface movement in a fluid or diffuse surface film is the growth of crystals from supercooled drops of liquid in such a manner as to project beyond the boundaries of the latter (fig. 10). The relief of frostwork on a windowpane covered with a film of water is produced in the same manner.



Fig. 10 - Crystal of Benzophenone Projecting Beyond Original Contours (. . .) of Drop from Which Formed.

Surface migration in the decay of a crystal was first demonstrated by Volmer and Adhikari (60). The second component process of decay, the removal of the mobile molecules from the surface, took place through a liquid that did not wet the crystal; for many organic crystals, such a liquid is mercury, which has the property of strongly adsorbing alcohol, ester, ketone and acid molecules on its surface. If a continuing sequence of drops is allowed to drip onto the surface of such a crystal, the crystal will gradually decay. It is observed that not only the points of contact are eroded; the loss of material takes place in neighboring portions also. By the choice of a substance of low volatility at room temperature (benzophenone), evaporation may be practically excluded, as is readily verified by suitable control tests. Similar observations on crystals of phthalic anhydride have been reported by F. Moll (61).

b) Crystal I \rightleftharpoons Crystal II

While our knowledge of the elementary steps in condensation and evaporation may be regarded as fairly advanced, we have no correspondingly developed insight into any other type of phase transition. Observations or measurements referring to the transitions of single molecules, directly and in abstraction from other accompanying phenomena, are wholly lacking. At present, therefore, we can only use our general knowledge of the kinetics of aggregate states to form a theoretical picture and see whether it will fit into the frame of observed phenomena. We shall find that by the aid of experience gained in our investigation of the condensation-evaporation process, we can nevertheless make a preliminary statement concerning the frequency of molecular transitions, if not in absolute magnitude then at least as functions of the parameters of condition, and that this statement will later prove sufficient for the formulation of phase generation in such cases also.

The essential difference between molecular transition from any arbitrary phase to another as compared to the process of condensation of a perfect vapor, previously discussed, consists in the fact that the transition requires a detachment of existing bonds, which presupposes an energy of activation. In transition from a perfect vapor into some other phase, this energy is zero as expected, so that the energy of activation for the inverse process is the required energy of evaporation itself.

In all other cases, the molecule exits from one milieu in which it is retained by forces and enters into another, and it is to be expected that the direct and inverse processes will require energies of activation u_I and u_{II} whose difference will of course always be equal to the energy difference between the initial and the final state.

We will begin with the molecular transition between two condensed one-component phases of one and the same substance, and in particular with the solid-solid case that exists when two modifications or two like crystals have different thermodynamic potentials because of mechanical strain or surface tension. We shall think of the phases as initially separate, and then gradually bring them into contact. Figure 11 represents the variation in potential energy of a molecule as we transfer it from a surface position of phase I to one of phase II (both of which may be positions on the half crystal). Underneath, the positions of the surfaces of emergence have been diagrammed. When phase I is still some distance off (a), the molecule will pass through an interval of complete freedom. The probability of transition is then in each case equal to the probability of evaporation per unit area, multiplied by the path length, which is the same both ways:

$$w_I' dt = \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_I}{kT}} dt; \quad w_{II}' dt = \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_{II}}{kT}} dt.$$

Actually we ought also to take account of the distances of the two rest positions, replacing f by the reciprocal of the resistance, like that of a pipe, to the molecular flow. However, we may safely neglect the transit time of the free molecule relative to its residence times, the more so as the quantity f is going to drop out anyhow.

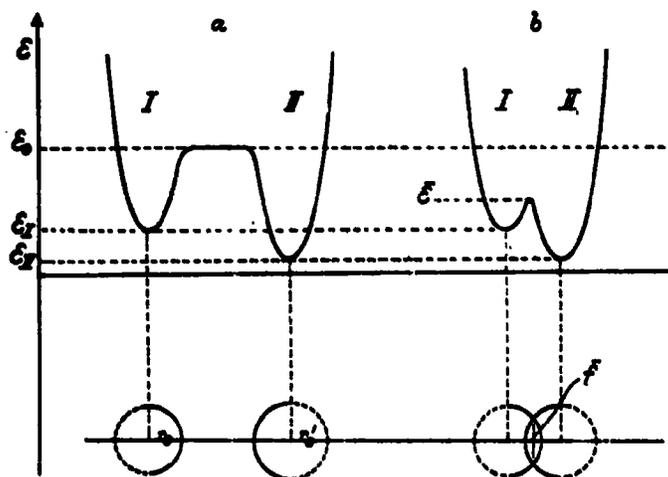


Fig. 11

If phase I is moved up into contact with phase II (b), then the potential energy curve along the straight line connecting the two rest positions becomes more or less as shown in the figure. The peak lies below ϵ_0 , namely at $\bar{\epsilon}$. Hence there is a concentration of transition paths about the shortest line connecting the rest positions. Instead of investigating the distribution of paths about this line, we will imagine that a central region of the total transit area f , to be called the mean transit area \bar{f} , differs from other portions in that the peak potential energy for all paths passing through \bar{f} is uniformly about $\bar{\epsilon}$, while for all other paths it remains ϵ_0 . Then the ratio of the number of paths passing through \bar{f} to the number passing through $f - \bar{f}$ is

$$\frac{w(\bar{f})}{w'(f - \bar{f})} = \frac{\bar{f}}{f - \bar{f}} \cdot e^{\frac{\epsilon_0 - \bar{\epsilon}}{kT}}$$

and

$$w_I dt = \alpha \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_I}{kT}} \left[\bar{f} \cdot e^{\frac{\epsilon_0 - \bar{\epsilon}}{kT}} + (f - \bar{f}) \right].$$

Now if $\epsilon_0 - \bar{\epsilon}$ is substantially greater than kT , the second term in the brackets may be neglected, and

$$w_I dt = \alpha \bar{f} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_I}{kT}} \cdot e^{\frac{\epsilon_0 - \bar{\epsilon}}{kT}} dt$$

(9) as well as

$$w_{II} dt = \alpha \bar{f} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_{II}}{kT}} \cdot e^{\frac{\epsilon_0 - \bar{\epsilon}}{kT}} dt.$$

Both processes are thus accelerated by the same factor $e^{(\epsilon_0 - \bar{\epsilon})/kT}$.

Hence $\beta = w_I/w_{II} = e^{(\mu_I - \mu_{II})/kT}$ is always preserved. If we make the substitution $\mu_I = \epsilon_I - \epsilon_0 - kT \ln \bar{v}_I$, $\mu_{II} = \epsilon_{II} - \epsilon_0 - kT \ln \bar{v}_{II}$, then

$$w_I dt = \alpha \bar{f} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot \frac{1}{\bar{v}_I} \cdot e^{-\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_I}{kT}} dt,$$

$$w_{II} dt = \alpha \bar{f} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot \frac{1}{\bar{v}_{II}} \cdot e^{-\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_{II}}{kT}} dt.$$

The energies of activation are by definition $u_I = \bar{\epsilon} - \epsilon_I$, $u_{II} = \bar{\epsilon} - \epsilon_{II}$. The factor $\alpha \bar{f} \sqrt{kT/2\pi m} \cdot 1/\bar{v}_I$ has the dimension of reciprocal time; if we designate it by $1/\tau_{I^0}$, $1/\tau_{II^0}$, the preceding equations take the form

$$w_I dt = \frac{dt}{\tau_{I^0}} \cdot e^{-\frac{u_I}{kT}} dt$$

(9a)

$$w_{II} dt = \frac{dt}{\tau_{II^0}} \cdot e^{-\frac{u_{II}}{kT}} dt.$$

If, much as for evaporation above, we let $\alpha \bar{f} = b \pi r_0^2$ where r_0 is the distance from rest position to crest of saddle and b is a coefficient of the order of magnitude of 0.01 or so, and if we consider that $r_0^2 = 2u/(2\pi \nu)^2 m$, at the same time replacing \tilde{v} by its value $(kT)^{3/2}/(2\pi m)^{3/2} \nu^3$, we obtain $1/\tau_0 = b \nu u/kT$, and

$$(9b) \quad w_I dt = b \nu_I \frac{u_I}{kT} e^{-\frac{u_I}{kT}} dt; \quad w_{II} dt = b \nu_{II} \frac{u_{II}}{kT} e^{-\frac{u_{II}}{kT}} dt.$$

We see that the $1/\tau_0$'s are only very slightly dependent on temperature, while the w 's, owing to the factors $e^{-u/kT}$, vary sharply with T . Concerning the quantities u_I and u_{II} , we can say a priori only that they are smaller than the heats of evaporation.

Otherwise, it is not easy to obtain a sufficiently clear picture of the boundary at which two crystals in process of transformation meet, or of the path taken by the molecules to pass from a position in the old lattice to one in the new. As it is not to be expected that points of growth of the decaying and the growing crystal will just match, or that this coincidence would be preserved if they did, we become convinced that a migration along the grain surface is generally required. Such a movement has been demonstrated for foreign atoms (thorium in the grain boundaries of a tungsten filament) and the surface coefficient of diffusion measured (62) ($D = 0.74 e^{-90,000/RT}$). The latter was found to be smaller than the coefficient of diffusion at the free surface of the filament ($D' = 0.47 e^{-66,400/RT}$). There is no reason to doubt that building blocks proper to the lattice can also migrate along the grain boundaries.

The heat of activation for exit of building blocks from the old lattice is probably determined not only by position in the old lattice but also by the nature of the opposite part of the new lattice. The formula is thus of a provisional and summary character. Basically, it finds experimental confirmation in the fact that with substantially unilateral molecular transition - i.e., in polymorphic transformations far removed from the transition point - the rate of transformation rises with temperature, like a chemical speed of reaction. The same sort of thing has repeatedly been ascertained in the case of recrystallization. This function may be experimentally determined from point to point, giving a means for the approximate calculation of u_I , u_{II} , w_I , w_{II} .

c) Liquid \rightleftharpoons Crystal

Experimental observation tells us that the crystallization of a liquid proceeds similarly, by and large, to the transformation of one modification into another. However, a complication is the heat evolved because of the generally more rapid progress of crystallization. In all more or less rapid processes of solidification, it is uncertain what temperature should be assumed at the phase boundary and coordinated with the observed speed. The difference from the surrounding temperature, under otherwise constant experimental conditions, will be greater the greater the heat evolved per second, i.e., the more rapid the crystallization. Beginning at very low temperatures, therefore, we frequently find an initial gradual increase of speed with the temperature of the bath, until, upon arrival at a fairly sharp limit, the rate of crystallization suddenly rises very sharply. The phenomenon is akin to the transition from a slow chemical reaction to an explosive one due to insufficient removal or distribution of the heat of reaction. Such rapidly crystallizing liquids have the additional peculiarity that at its maximum, the rate of crystallization is independent of the temperature of the bath within a certain interval (fig. 12 a).

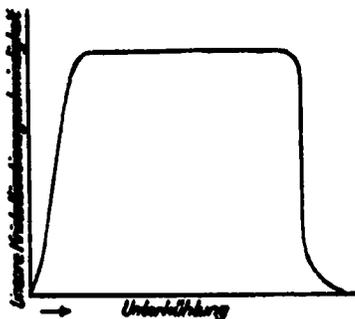


Fig. 12a

Ordinate: linear rate of crystallization
Abscissa: supercooling

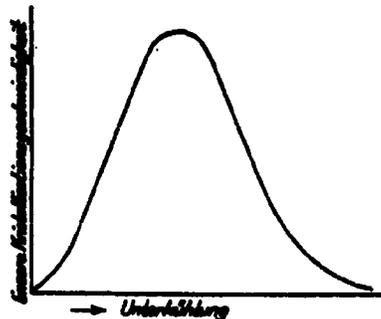


Fig. 12b

Ordinate: linear rate of crystallization
Abscissa: supercooling

It may be best to postpone consideration of this complicated phenomenon until later, since we cannot at the moment relate it to the elementary processes, at least not without difficulty. We shall find the slow processes of crystallization, where the decisive temperature at the boundary is not much different from the temperature of the bath under suitable experimental conditions, more instructive (fig. 12b). We shall likewise temporarily disregard the segment in the neighborhood of the melting point, where analysis is possible only with reference to the specialized properties of crystalline growth, and shall concentrate upon the falling

branch of the curve, corresponding to a highly supercooled condition. (The inverse procedure is not observable over a temperature interval, as attempts to superheat crystals beyond the melting point do not succeed.) G. Tammann (10) has surmised that there is a relationship between the fall in rate of crystallization with falling temperature and the rise in viscosity of the liquid. J. Frenkel (63) has submitted a theoretical justification for such a supposition. This is based on a conception of molecular motion in liquids that deviates from the idea, going back to Van der Waals, of liquids as closely akin to gases. It is assumed that the molecules, as in solid bodies, are for the most part in oscillation about equilibrium positions. In recent years this idea has received substantial support from X-ray analysis. In contradistinction to the solid state, however, there is a very frequent change of place, and this accounts for the property of fluidity. Change of place requires transgression of an energy hump of magnitude u . Hence the residence time at a point is calculated at $\tau = \tau_0 e^{u/kT}$. This residence time determines the coefficient D of "self diffusion," viz. $D = \delta^2/6\tau = \delta^2 e^{-u/kT}/6\tau_0$, where δ is the distance between two points. At the same time the coefficient of diffusion $D = kT/6\tau r \Gamma$. The denominator is Stokes' expression for the friction on a spherical particle of radius r in a medium of internal friction Γ . Eliminating D , $\Gamma = (\tau_0 kT/\pi r \delta^2) e^{u/kT}$. This equation is a tolerably accurate expression of the actual behavior of viscosity as a function of temperature for simple (non-polymerizing) substances.

The energy of activation turns out to be a multiple of the heat of fusion, and increases slowly with temperature. The approximation is improved if we introduce a constant not depending on temperature in place of the expression $\tau_0 kT/\pi r \delta^2$, thus: $\Gamma = \text{constant} \cdot e^{u/kT}$. The essential factor is $e^{u/kT}$, which occurs in analogous fashion in the expression for the frequency of molecular liquid-to-solid transition, as explained for the solid-solid case (9). If we adopt Frenkel's assumption that the energies of activation are about the same, $u = u_I$, then it follows that $1/w_I = \tau_I = \text{constant} \cdot \Gamma$. However, it must not be forgotten that this relationship is not to be regarded as either theoretically or experimentally established. The theoretical uncertainty lies in the fact that the viscosity assumption cannot now account for the non-dependence of viscosity upon temperature at constant volume of the liquid, according to the findings of Warburg and others. This is pointed out by Frenkel himself. It would be worthwhile to study speed of crystallization under the same condition.

Regarding molecular transition between pure condensed phases in contact with each other, therefore, we can only say that this requires an energy of activation that is consistently smaller than the heat of evaporation, but nevertheless generally large relative to kT .

The ratio of the probabilities of transition, apart from the diverse behavior of particular locations on the crystal, is

$$\beta = e^{\frac{\mu_I - \mu_{II}}{kT}}$$

for both solid-solid and liquid-solid.

The difference $\mu_I - \mu_{II}$ may be specified in terms of the ratio of the vapor pressures p_I, p_{II} of the two condensed phases as measured at arbitrary pressures, not compatible with coexistence of the vapor phase, outside walls that are impermeable to the condensed phase but permeable to the vapor; namely,

$$\mu_I - \mu_{II} = kT \ln \frac{p_I}{p_{II}} .$$

In the case - with which the kinetics of phase generation is all but exclusively concerned - where two phases are present at like temperature and like pressure P not equal to the coexistence pressure $P_{I/II}$, we obtain, by reversible transfer of a sample from one phase (molar volume V_I) to another (V_{II}),

$$(10) \quad N \cdot (\mu_I - \mu_{II}) = \int_{P_{I/II}}^P (V_I - V_{II}) dP$$

or

$$\left(\frac{\partial \mu_I}{\partial P} \right)_T = \frac{V_I}{N} = v_I; \quad \left(\frac{\partial \mu_{II}}{\partial P} \right)_T = \frac{V_{II}}{N} = v_{II} .$$

Figure 13 shows the result in graphical representation on the P, V -diagram. The shaded area is $N(\mu_I - \mu_{II})$. For condensed phases it is common practice to neglect compressibility, writing

$$(10a) \quad N \cdot (\mu_I - \mu_{II}) = (P - P_{I/II}) \cdot (V_I - V_{II}) .$$

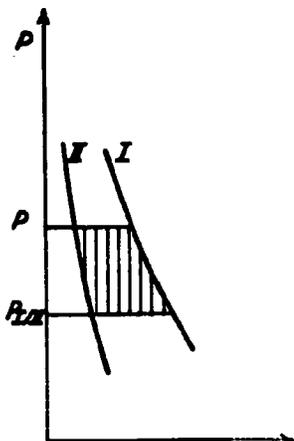


Fig. 13

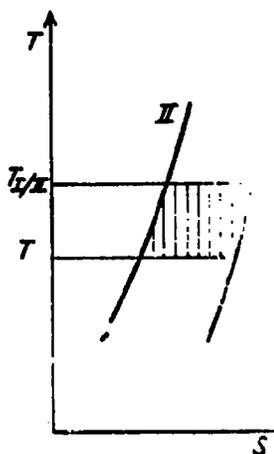


Fig. 14

The thermodynamic potential difference ($\mu_I - \mu_{II}$) between two one-component phases at like pressure P and like temperature T not equal to the co-existence temperature $T_{I/II}$ corresponding to P is given by

$$N \cdot (\mu_I - \mu_{II}) = \int_{T_{I/II}}^T - (S_I - S_{II}) dT$$

On the temperature-entropy diagram (fig. 14), it is represented by the shaded area. For condensed phases and moderate temperature ranges, this may be regarded as approximately rectangular, taking

$$(11) \quad N \cdot (\mu_I - \mu_{II}) = \int_T^{T_{I/II}} (S_I - S_{II}) dT = \frac{Q}{T_{I/II}} (T_{I/II} - T)$$

where Q designates the molar heat of transformation or fusion at the equilibrium temperature $T_{I/II}$. The resultant molecular flow between such phases - apart from the complication, discussed in Chapter 3, due to crystalline growth - is given by

$$(12) \quad \begin{aligned} (w_I - w_{II}) dt &= w_I \left(1 - \frac{w_{II}}{w_I} \right) dt \\ &= \alpha \bar{f} \sqrt{\frac{kT}{2 \mathcal{J} m}} \cdot e^{\frac{\mu_I}{kT}} \frac{\epsilon_0 \bar{c}}{e} \left(1 - e^{-\frac{\mu_{II} - \mu_I}{kT}} \right) dt \\ &= \frac{1}{\bar{c}_1^0} \cdot e^{-\frac{u_I}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{Q(T_{I/II} - T)}{T_{I/II} RT}} \right) dt; \end{aligned}$$

or abbreviating,

$$(13) \quad w_I - w_{II} = K \cdot e^{-\frac{u}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{Q(T_{I/II} - T)}{T_{I/II} RT}} \right).$$

per second per square centimeter of boundary surface.

B. MIXED PHASES

Two phases of a mixture will generally differ in percentage composition, so that molecular transition will be accompanied by changes of concentration in the neighborhood of the boundary, with partial equalization through diffusion. Of course, in continued unilateral molecular transition, the supply maintained by diffusion towards the boundary will frequently be the determining factor in the speed, so that the process of boundary transition itself is not manifest. It was upon this premise that Noyes and Nernst (64) arrived at their regular formulation for the precipitation of a component from gaseous mixtures or dilute solutions. In the formation of new phases, to which our discussion is directed, this principle is involved only secondarily. The decisive beginnings of the new phase actually always embrace a small number of molecules brought together by processes of fluctuation, and diffusion vestibules of any depth do not appear until after further growth of the new phase. We feel it is correct to direct our attention chiefly towards the frequency of boundary transgressions for practically unchanged composition of the phases, in the hope of thereby grasping the essential foundation for the processes of phase formation from and out of mixed phases that we are to deal with later on.

Vapor \rightleftharpoons Condensate

The number of impacts per square centimeter for one component (1) of a gaseous mixture is $n_1 \bar{c}_1 / 4$, where n_1 is the number of molecules of this species per cubic centimeter and \bar{c}_1 is their mean velocity. For molecular transition to a condensed mixture phase, the probability of condensation is

$$(14) \quad w_{II} dt = \alpha f_1 \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{II}}{kT}} dt$$

where by our convention $\mu_{II} = -kT \ln v_{II}$, with $v_{II} = 1/n_1$. If n is the total number of molecules per cubic centimeter and x_{II} the molar fraction of the first component, then $n_1 = nx_1$. Let μ_{II}^0 designate the thermodynamic potential of the pure gas of component 1 at the total pressure of the gaseous mixture; then $\mu_{II}^0 = -kT \ln v_I$ (where $v_I = 1/n$) and $\mu_{II} = \mu_{II}^0 + kT \ln x_{II}$.

The rate of condensation of a component from a mixed vapor differs by its molar fraction as a factor from that of the pure vapor of that component at the same total pressure.

The rate of evaporation $w_{II} dt$ of a component from a condensed mixture

It is found from the requirement that the probabilities of evaporation and condensation be equal at equilibrium. If we call the thermodynamic potential of component 1 in the gaseous phase coexistent with phase II μ_{I1}^* , and that of the pure gas 1 at the total pressure of the coexistent mixed vapor μ_{I1}^{0*} , with x_{I1}^* as the molar fraction of component 1 in that vapor, then

$$\mu_{II1} = \mu_{I1}^* = \mu_{I1}^{0*} + kT \ln x_{I1}^* .$$

If $w_{I1}^* dt$ is the probability of condensation of a molecule of component 1 at equilibrium, then

$$(14) \quad w_{I1}^* \cdot dt = \alpha f_1 \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{I1}^*}{kT}} dt$$

$$w_{II1} dt = \alpha f_1 \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{II1}}{kT}} dt .$$

If we write

$$w_{II1} dt = \alpha f_1 \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{I1}^{0*}}{kT}} \cdot x_{I1}^* dt = \frac{\alpha}{4} n^* \cdot \bar{c}_1 x_{I1}^* dt ,$$

we see that the probability of evaporation is proportional to the saturation concentration of the mixed vapor and to the molar fraction in the vapor phase. The molar fraction in the condensate, on the other hand, generally has no simple relationship with the rate of evaporation; for it is not generally possible to express the thermodynamic potentials of the components in a mixed crystal or a liquid mixture in terms of the thermodynamic potentials of the pure substances and the molar fractions. Handling of such cases presupposes some directly or indirectly gained experimental knowledge of the thermodynamic potentials in the mixture (measurement of partial vapor pressures.).

It is only when a component 2 is present in great excess that its thermodynamic potential may readily be specified. Let x_{II1} be the molar fraction of solute 1 in a large quantity of solvent 2 with molar fraction $x_{II2} = 1 - x_{II1}$. The thermodynamic potential of the latter referred to its pure phase (super-script 0) is then $\mu_{II2} - \mu_{II2}^0 = \epsilon_{II2} - \epsilon_{II2}^0 - kT \ln \tilde{v}_{II2}/\tilde{v}_{II2}^0 + kT \ln (1 - x_{II1})$. Now, since a molecule of solvent is practically surrounded by its own kind only,

$\epsilon_{II2} = \epsilon_{II2}^0$ and $\tilde{v}_{II2} = \tilde{v}_{II2}^0$, so that $\mu_{II2} - \mu_{II2}^0 = kT \ln(1 - x_{II1})$. Under our presupposition $x_{II1} \ll 1$, then, $\mu_{II2}^0 - \mu_{II2} = kT x_{II1}$, regardless of the nature of the solute. This is Babo's law; for

$$\mu_{II2}^0 - \mu_{II2} = kT \ln \frac{p_2^0}{p_2} \left(\approx kT \cdot \frac{p_2^0 - p_2}{p_2^0} \right) = kT x_{II1};$$

(p_2, p_2^0 vapor pressures of solvent). The thermodynamic potential of the solute 1, on the other hand, does depend on the solvent, but since in $\mu_{II1} - \mu_{II1}^0 = \epsilon_{II1} - \epsilon_{II1}^0 + kT \ln \tilde{v}_{II1}/\tilde{v}_{II1}^0 + kT \ln x_{II1}$, provided the solution is very dilute, $\epsilon_{II1} - \epsilon_{II1}^0$ and $\tilde{v}_{II1}/\tilde{v}_{II1}^0$ are constants, $\mu_{II1} - \mu_{II1}^0$ becomes equal to a constant times $kT \ln x_{II1}$; but x_{II1} differs from the molar fraction x_{II1} of the coexistent vapor, and varies from one solvent to another.

Particular attention may here be drawn to the fact that the dynamics of mixed crystals is considerably more complicated than that of pure crystals. We cannot construct a schematic decay in like iterable steps. We shall therefore later restrict the kinetic treatment of crystallogenesis to pure crystals, thereby dispensing with the introduction of thermodynamic potentials μ referred to particular locations. If we successively withdraw a considerable number $n = n_1 + n_2$ of building blocks at the point of growth of a binary mixed crystal, then the total energy expenditure is proportional to n and may therefore be equated to $n(\overline{\epsilon_0 - \epsilon_w})$, where $\overline{\epsilon_0 - \epsilon_w}$ is the mean energy expenditure per unit. Then we can distribute the total energy expenditure among the n_1 and n_2 terms: $n(\overline{\epsilon_0 - \epsilon_w}) = n_1(\epsilon_0 - \epsilon_w)_1 + n_2(\epsilon_0 - \epsilon_w)_2$, or $\overline{\epsilon_0 - \epsilon_w} = x_1(\epsilon_0 - \epsilon_w)_1 + (1 - x_1)(\epsilon_0 - \epsilon_w)_2$. The mean values for the partial work of decay for the units of the first and second kind are thus obtained as follows:

$$(\epsilon_0 - \epsilon_w)_1 = (\overline{\epsilon_0 - \epsilon_w}) + (1 - x_1) \frac{d(\overline{\epsilon_0 - \epsilon_w})}{dx_1}$$

(15)

$$(\epsilon_0 - \epsilon_w)_2 = (\overline{\epsilon_0 - \epsilon_w}) - x_1 \cdot \frac{d(\overline{\epsilon_0 - \epsilon_w})}{dx_1}$$

An approximate calculation of the thermodynamic potentials μ_1 and μ_2 of a mixed crystal from such energy values and the molar fractions will be found in a later example.

From the equation

$$(16) \quad w_{II1} dt = \alpha_1 \bar{f}_1 \cdot \sqrt{\frac{k T}{2 \pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{II1}}{kT}} dt$$

for the maximum rate of evaporation of a component from a solution, we see that capillary concentrations are not a factor in the probability of transition, since the components have the same thermodynamic potentials at the surface as in the interior. It is true that the molar fractions are different, but at the same time the energy values are modified in a compensating direction.

Mixed Condensate Phases I \rightleftharpoons II

The transition from a solution into another condensate phase and vice versa may be dealt with analogously to the transition between two pure condensed phases discussed above. The evaporation formula acquires an acceleration factor $e^{(\epsilon_0 - \bar{\epsilon})/kT}$ in both directions:

$$(17) \quad w_{II} dt = \alpha \bar{f}_1 \sqrt{\frac{k T}{2 \pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{II} + (\epsilon_0 - \bar{\epsilon})_1}{kT}} dt$$

$$w_{III} dt = \alpha \bar{f}_1 \sqrt{\frac{k T}{2 \pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{III} + (\epsilon_0 - \bar{\epsilon})_2}{kT}} dt$$

The ratio always becomes $\beta_1 = e^{(\mu_{II} - \mu_{III})/kT}$. In the sequel we shall be especially interested - as in the case of one-component phases - in the thermodynamic potentials as functions of pressure at constant temperature and composition.

Instead of (10), we obtain

$$(18) \quad N (\mu_{II} - \mu_{III}) = \int_{P_{I/II}}^P (V_{II} - V_{III}) dP$$

and

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_{II}}{\partial P} \right)_{T(n_1, n_2, \dots)}_I &= \frac{V_{II}}{N} = v_{II}; \quad \left(\frac{\partial \mu_{III}}{\partial P} \right)_{T(n_1, n_2, \dots)}_II = \\ &= \frac{V_{III}}{N} = v_{III}. \end{aligned}$$

where V_I and V_{III} are the partial molar volumes and v_{II} and v_{III} are the partial molecular volumes of component 1 in mixtures I and II. If V is the total volume of a mixture - say mixture I - then

$$v_{II} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_1 \quad \text{and} \quad V_{II} = N \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_1 ;$$

or in other words, v_{II} and V_{II} are the volume increments of the relatively very large mass of the mixture upon addition of a molecule or mol, respectively, of component 1; or rather the limits these approach as increasing quantities of the mixture are taken.

The behavior of the thermodynamic potentials as functions of temperature works out the same as for single-component phases (11) if the partial entropies and partial heat tones are introduced analogously. Since there has not yet been any treatment of relevant cases of nucleogenesis where the use of these relationships is required, their exposition is superfluous for the present. At any rate, all the necessary information is to be found in textbooks on thermodynamics. The energies of activation for the monatomic case are introduced as under A.b) above, with the sole difference that instead of $1/\bar{v}_I$ and $1/\bar{v}_{II}$ we now have x_{II}/\bar{v}_{II} and x_{III}/\bar{v}_{III} . This yields

$$w_{II} dt = x_{II} b \nu_{II} \frac{u_{II}}{kT} e^{-\frac{u_{II}}{kT}} dt, \quad (18a)$$

$$w_{III} dt = x_{III} b \nu_{III} \frac{u_{III}}{kT} e^{-\frac{u_{III}}{kT}} dt .$$

As an additional factor, the equation contains the molar fraction in the solution from which the molecule emerges. Naturally u_{II} and u_{III} are functions of

the molar fractions. One is tempted, in view of the osmotic law for dilute solutions, to equate the frequency of transition per square centimeter to the kinetic impact frequency for gases. This is in general incorrect. It is only for the case $u_{I1} \approx kT$ (or $u_{III1} \approx kT$) that this holds approximately, for then

$w_{I1} dt \approx x_{I1} b v_{I1} e^{-1} dt$. If n is the number of molecules of all kinds in a monomolecular stratum over 1 square centimeter, then the number of molecules passing over per second per square centimeter becomes $W_{I1} = w_{I1} n_I = n_I x_{I1} b v_{I1} e^{-1}$. Moreover, $v_{I1} \approx \bar{c}_1 / \delta$, where δ is the distance between two molecules of solution and \bar{c}_1 is the mean velocity of molecules 1 as a gas, if $u_{I1} \approx kT$. Hence we get $W_{I1} \approx n_I x_{I1} b (\bar{c}_1 / \delta) e^{-1}$. The factor $n_I x_{I1} / \delta = n_{I1}$ is the number of molecules 1 per unit volume of solution, so that

$$(19) \quad W_{I1} \approx b e^{-1} n_{I1} \bar{c}$$

becomes of about the same order of magnitude as the kinetic impact frequency for gases. Experimental evidence is altogether lacking, as the actual transfer at the boundary is generally completely masked by the migration towards the boundary.

C. ELECTRIC POTENTIAL DIFFERENCES BETWEEN TWO PHASES

Molecular transition may be affected by forces that we have hitherto disregarded. The effect of the gravitational field is slight and may be neglected. However, something must be said concerning electrical fields. These always have an effect when the phase transition takes place through ions, as, e.g., in electrolysis and in the growth or decay of heteropolar lattices.

In electrolytic processes, we are able to influence the potential difference at will. Consider a cell consisting of two pieces of the same metal and a solution of a practically completely dissociated salt of that metal. Let one piece of metal have a relatively very large area - indefinitely many points of growth - in contact with the electrolyte, and let the other make contact with the electrolyte at only one point of growth. The two pieces of metal are provided with wires by means of which they can be connected to an external source of electricity, so that we can impose a variable potential difference at will upon our two physically similar electrodes. Because of the difference in surface area of our electrodes, this changes only the potential difference between the point of growth and the electrolyte. The addition of a building block to the crystal requires transition of an ion from the solution and supply of an electron through the metallic conduit. The latter process takes place with relatively very high speed, so that we may neglect its duration. For decay, we have the inverse procedure. Thus there is no interference with the dependency of the ionic transition between solution and point of growth upon the externally applied potential.

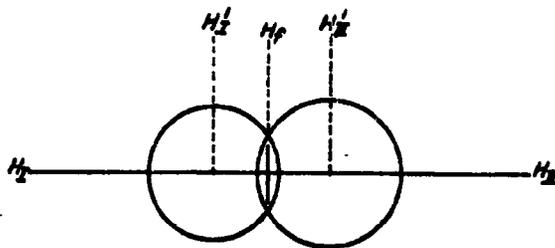


Fig. 15

Let the charge on an ion be e . Let H_I and H_{II} be the absolute electric potentials in the interior of the two phases, solution I and metal II. Let the circles in fig. 15 represent the maximum volumes of oscillation of the ions at the point of growth and at the neighboring ion hydrate position. Let the electric potentials at the rest positions be H'_I and H'_{II} , and that in the transition surface H_f . To avoid rendering the following argument unnecessarily obscure, we

will take H'_{II} equal to H_{II} and H'_I equal to the mean electric potential on the electrolyte side of the Helmholtz stratus, i.e., in the first molecule layer of the electrolyte. This is not the case absolutely, but the absolute values are not determinable in any case, and the simplification is permissible because the differences are constants that cannot be affected by an external electromotive force. On the other hand, $H'_I \neq H_I$. The difference $H'_I - H_I$ is customarily identified, at rest, with the ζ -potential of colloid chemistry. For the transition of the ion from the one circle into the other, equations (17) apply, with the difference that the additional electrical energies $(H'_I - H_I)e$ and $(H_{II} - H_I)e$ appear in the exponents. Hence

$$w_I dt = \alpha \bar{f} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu'_I = (\epsilon_0 - \bar{\epsilon}) + (H'_I - H_I)e}{kT}} dt;$$

$$w_{II} dt = \alpha \bar{f} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_{II} + (\epsilon_0 - \bar{\epsilon}) + (H_{II} - H_I)e}{kT}} dt.$$

In the first equation, μ'_I is the thermodynamic potential of the ion in the Helmholtz stratum; this differs from the thermodynamic potential μ_I in the interior of phase I, viz. at equilibrium

$$\mu_I + H_I e = \mu'_I + H'_I e.$$

Hence at equilibrium

$$w_I dt = \alpha \bar{f} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_I + (\epsilon_0 - \bar{\epsilon}) + (H_I - H_I)e}{kT}} dt$$

and

$$\beta_I = e^{\frac{\mu_I - \mu_{II} + (H_I - H_{II})e}{kT}} = 1$$

or $\mu_I + H_I e = \mu_{II} + H_{II} e$. The functions $\mu_I + H_I e = \eta_I$ and $\mu_{II} + H_{II} e = \eta_{II}$ are termed the "electrochemical potential" by E. Lange and K. Nagel (65). This plays the same role in electrochemical systems as Gibbs' thermodynamic potential in non-electric systems.

Now if an external electromotive force dE is applied to the cell de-

scribed, the potential difference between the phases will be $(H_I - H_{II}) + dE$. Let this be distributed among the individual segments as follows: $(H_I - H'_I) + cdE$, $H'_I - H_f + adE$ and $H_f - H_{II} + bdE$. Pressure, temperature and concentration in the interior of the solution remain constant, so that μ_I and μ_{II} are unchanged. However, μ'_I (due to the incipient change of concentration in the Helmholtz stratum) changes by an amount $d\mu'_I = cedE$. We assume that this change is completed rapidly relative to the actual phase transition. Now we obtain

$$w_{I(dE)} dt = \alpha \bar{f} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\frac{\mu'_I + d\mu'_I + (\epsilon_0 - \bar{\epsilon}) + (H'_I - H_f)e + a e dE}{kT}} dt,$$

$$w_{I(dE)} dt = \alpha \bar{f} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\frac{\mu_I + (\epsilon_0 - \bar{\epsilon}) + (H_I - H_f)e + (a+c) e dE}{kT}} dt,$$

$$(20) \quad w_{II(dE)} dt = \alpha \bar{f} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\frac{\mu_{II} + (\epsilon_0 - \bar{\epsilon}) + (H_{II} - H_f)e - b e dE}{kT}} dt,$$

$$\beta_{(dE)} = e^{\frac{(a+b+c) e dE}{kT}} = e^{\frac{e dE}{kT}}$$

For a finite externally applied voltage E , therefore,

$$(21) \quad \beta(E) = e^{\frac{eE}{kT}}.$$

The equation for $w_I(E)$ and $w_{II}(E)$ are accordingly (20), if we may regard the factors a , b and c as constant. If we drop the requirement that the external voltage E be the sole variable, then in general

$$\beta = e^{\frac{\eta_I - \eta_{II}}{kT}}$$

If, in analogy to β_1 , we introduce a quantity η_1 for a pure crystal II, then we get

$$\beta_1 = e^{\frac{\eta_1 - \eta_1}{kT}}$$

Introduction of the energies of activation, which are here sums of electrical and non-electrical components, yields in analogy to (18a)

$$w_{I(E)} dt = b x_I \nu_I \frac{u_I - (a+c) E e}{kT} e^{-\frac{u_I}{kT}} e^{+\frac{(a+c) E e}{kT}} dt,$$

$$w_{II(E)} dt = b \nu_{II} \frac{u_{II} + b E e}{kT} e^{-\frac{u_{II}}{kT}} e^{-\frac{b E e}{kT}} dt,$$

where u_I and u_{II} designate the component of the energies of activation not affected by the applied electromotive force and x_I is the molar fraction of the ions in the solution. The formulas are significant only provided the total energies of activation remain positive. The difference $(w_I - w_{II})(E)$ is proportional to the current i . If we collect the factors nearly independent of E into constants A and B , we obtain (66)

$$i(E) = A e^{\frac{(a+c) E e}{kT}} - B e^{-\frac{b E e}{kT}}.$$

This equation assumes the form first stated by Tafel if we regard a, b, c as independent of E and neglect the second term, which tends to vanish with increasing polarization:

$$(22) \quad i'(E) = A e^{\frac{(a+c) E e}{kT}}.$$

Equation (22) has repeatedly been experimentally confirmed, but frequently interpreted otherwise. It holds for the case where speed is determined by the boundary transition of the ions and not for example by diffusion, inhibitions of crystalline growth or some associated chemical reaction. This requirement is met, e.g., in the deposition of nickel, hydrogen and chlorine on suitable elec-

trodes. In other cases, as in the deposition of mercury and lead, cadmium, zinc (the latter only on scraped electrodes), diffusion to the boundary is the determining speed factor; this means that the energy hump between rest positions of the ion is so low that $u_I \sim u_{II} \sim kT$. In such a case the number of transitions W_I per second per square centimeter may be assumed approximately equal to the kinetic impact frequency for gases. If the hydration of the ions is of predominantly electrostatic character, such a low energy threshold is probable, because of the considerable range of effectiveness of the forces. However, if there are still other essential interaction terms such that the slope of the potential energy curves is greater, the threshold of activation is higher.

In the case of the latter metals - if able to grow undisturbed in crystalline form - we also find a polarization other than the concentrational. This arises from scarcity of points of growth, and vanishes under continued mechanical scraping of the surfaces, or amalgamation (67).

At the metal-solution boundary, the mobility of the atoms (ions) along the surface is obviously less than at the metal-vacuum boundary, so that the retardation of growth and decay, largely compensated by surface diffusion in the latter case, is more strongly manifested in the former. Instead of entry into the points of growth, there is a concentration of ions clinging to the growth surfaces, and this manifests itself as polarization.

In the growth of salt crystals from solutions, the rate of deposition is also occasionally so low that supply of ions by diffusion - if the solution is thoroughly agitated - takes place relatively quickly, while in the inverse case of reentry into solution the determining speed factor is diffusion.

These processes of crystalline growth and decay will not be discussed until later, as they are results of interaction among many molecular unit processes and therefore find their place in following sections.

The potential difference at the boundaries of heteropolar crystals relative to their solutions are a matter of indifference for ionic transition, since the electrical neutrality of the phases means that we are ultimately interested only in a sequence of enough ionic transitions to constitute transition of a minimal neutral portion of crystal. In that case the terms of acceleration and retardation cancel.

The results from this chapter that will be used in the sequel (Chapter 4) are summarized by the following formulas.

For any phases of like temperature,

$$\frac{w_I}{w_{II}} = \frac{W_I}{W_{II}} = \beta = e^{\frac{\mu_I - \mu_{II}}{kT}}$$

If phase II is a pure crystal, then at every point i on its surface

$$\frac{w_I}{w_i} = \beta_i = e^{\frac{\mu_I - \mu_i}{kT}}$$

Similarly, in electrochemical systems,

$$\beta = e^{\frac{\eta_I - \eta_{II}}{kT}} ;$$

$$\beta_i = e^{\frac{\eta_I - \eta_i}{kT}}$$

3. GENERAL THEORY OF TRANSGRESSION AND NUCLEOGENESIS

A. TRANSGRESSION

Let fig. 16 be the p,T or c,T chart of an arbitrary univariant two-phase equilibrium. If we start at any point of region I and change the condition in the direction of region II, we reach the coexistence line. If phase II is not then added, or some other suitable catalyst present, the coexistence line will be transgressed, as we know by experience. Thus, for example, phase I may be had at pressure p_1 and temperature T_1 (point 1). If point 1 is reached by way of 2, we speak of supercooling; if by way of 3, we speak of supersaturation. However, we can obviously get from region I to point 1 by innumerable other paths. Evidently, for the properties of phase I at point 1, and for further developments, it is quite indifferent by what path this condition was reached.

The problem of a suitable measure for supersaturation and supercooling (as well as superheating for the inverse case) is hence of little importance. The only requirement for unique determination of condition is knowledge of the parameters of the condition in question and of the coexistence line. If the latter is known, then $(p_1 - p_3)_T$ or $(c_1 - c_3)_T$ may be called the supersaturation and $(T_2 - T_1)_{p(c)}$ the supercooling, corresponding to the simplest literal sense of the words. Either specification uniquely determines the point 1. On the same precondition, namely knowledge of the coexistence line, everything is likewise determined, e.g., by $(p_1/p_3)_T$, but it is not logical to call this ratio the supersaturation, as has become customary in the literature for vapors, following Wilson; for in the case where there is no supersaturation ($p_1 = p_3$), we have $p_1/p_3 = 1$ instead of 0 as the verbal meaning would require. This defect could be eliminated by introducing a relative supersaturation $\left(\frac{p_1 - p_3}{p_3}\right)_T$, but this expression has no advantages over the simple datum $(p_1 - p_3)_T$.

In place of the terms "supersaturation," "supercooling," etc., we will introduce the general term "transgression," expressing the degree of transgression in terms of differences in thermodynamic potentials at constant temperature. If the phases meet in an equilibrium line (one-component equilibria, saturated solutions of a pure substance), then the amount of transgression is equal to the difference of the thermodynamic potentials in phase I at the given condition μ_I and the equilibrium condition with phase II for like temperature

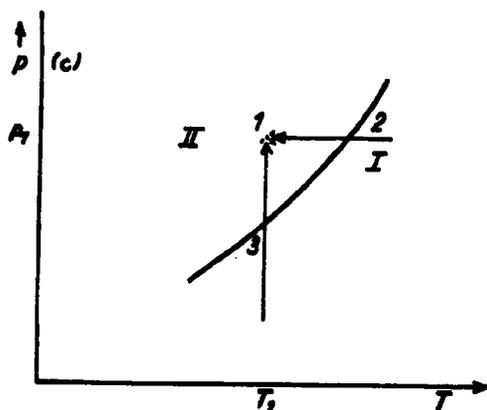


Fig. 16

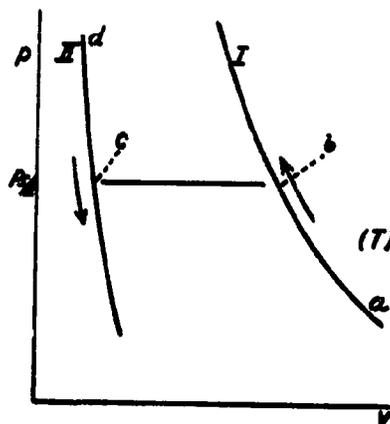


Fig. 17

$\mu_{I/II}$ or $\mu_{II\infty}$. If there are several phases II, III, IV, . . . etc., that can be in univariant equilibrium with I, then multiple transgression is possible:

$$(\mu_I - \mu_{I/II})_T; (\mu_I - \mu_{I/III})_T$$

etc.

Examples: supersaturated vapor below the triple point; solution of a salt with several modifications or hydrates. The subscript T will henceforth be abandoned, since we are always concerned with thermodynamic potential differences at like temperature.

For multicomponent phases of variable composition, definition becomes progressively arbitrary. Such phases meet in equilibrium surfaces of two and more dimensions, and it becomes necessary to specify to which of the infinitely many isotherms the thermodynamic potential difference is to be referred.

The general empirical fact that transgression always occurs, in the absence of special circumstances, can be explained theoretically. As an example we select the transition of a homogeneous substance from one phase to another. Figure 17 is the isothermal p,v diagram of phases I and II. The coexistence pressure is $p_{I/II}$. A change of condition along line abc is possible only under quite definite circumstances. The indicated coexistence line bc is traversible only if the two phases meet in a plane. If we pass from a to b, then in order to proceed towards c we must provide contact with a preexisting quantity of the new phase II. The latter suffers no change at all, having a purely catalytic effect. It may sometimes - e.g., if II is a liquid - be replaced by an arbitrary neutral wall perfectly wetted by the liquid II. In the absence of such a catalytic effect, transition from ab to bc is impossible. For

if the quantity of phase I in question forms an interior portion of a larger quantity of the same phase, the new phase can arise only in the interior of the old, in which case the initial segment of line bc - close to b - fails to exist. For a small volume of phase II in the interior of phase I necessarily has a different pressure from that of phase I, the additional pressure being in fact proportional to $1/v^{1/3}$ where v is the volume of the small mass of phase II.

We have exactly the same situation on the other side; coming from d, we cannot reach the horizontal line cb at c because in the homogenous phase II a small volume of phase I always has a different pressure.

For liquid and gaseous phases, the pressure excess is directly measurable by experiment. The small masses here of course assume spherical shape, and the pressure inside a droplet can in certain instances be measured directly by means of a fine tube. The experiment is relatively easy to perform with mercury (II) inside a glass vessel full of mercury vapor (I). It turns out that $p_{IIr} - p_{I/II} = 2\sigma/r$, where r is the experimentally varied radius of the sphere; σ is a constant, the surface tension, depending on the nature of the adjacent phases I and II, and conveniently determinable by other means such as measurement of capillary effect, surface waves, etc. The result of the experiment can be deduced from a simple argument: If a small mass dm is added to the sphere through the tube, the work required is pdv; this increases the surface by do, and $pvd = \sigma do$, whence it follows that

$$p_{IIr} - p_{I/II} = \frac{2\sigma}{r} .$$

While the experiment can be performed for certain liquids such as mercury in the corresponding vapor, the bubble experiment for the vapor in the liquid cannot be directly realized. However, σ can be measured in various other ways, and it turns out in practice that about the same σ - values are obtained with other gases, with which the bubble experiment may accordingly be performed with the same result.

For crystalline phases the optimum form is not the sphere but a polyhedron depending on the nature of the two phases. This of course has plane faces, but also vertices and edges. With decreasing volume, the surface area decreases faster than the edge length. This circumstance - as will later be shown in more detail - leads to a behavior quite analogous to that of the isotropic phase, though the mechanism is quite different: The small crystal has a thermodynamic potential like that of a larger mass under a higher pressure. Equilibrium between the small crystal and an

external phase at the same pressure does not exist any more than in the case of the small droplet or bubble.

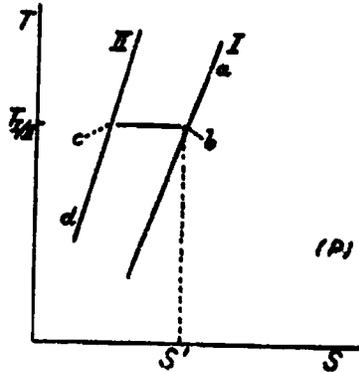


Fig. 18

The general and necessary consequence of this fact is that the coexistence line is not accessible from a pure phase, and that consequently this line must be transgressed upon continued change of pressure. This result may be represented for transition at constant pressure on the temperature-entropy T,S diagram (fig. 18). The coexistence line bc is inaccessible from a or from d in a homogeneous phase. Conditions corresponding to points on the isobars near b and c cannot be obtained from ab and dc, respectively; for in order, e.g., to obtain the entropy value corresponding to the ordinate S' , the small volume of phase II would have to have a lower temperature than the surroundings, which is physically impracticable. Hence upon further temperature change at constant pressure, transgression again necessarily occurs. Finally, the proof may also be extended to simultaneous temperature and pressure change, since any such change may always be resolved into partial pressure and temperature changes. Extension to mixed phases and introduction of other parameters of condition likewise introduce nothing new. Hence we have the generally valid result that within a pure phase, the formation of a new phase cannot possibly occur continuously at or immediately beyond the coexistence boundary, and transgression must necessarily occur upon continued change of the parameters of condition.

Exceptions to this occur only in the case of extreme similarity of the two phases, as in the neighborhood of the critical conditions ($\sigma = 0$, $d\sigma/dT = 0$), and perhaps for solid modifications with nearly identical lattices.

Having thus explained the empirical fact of equilibrium transgression, we now turn our attention to the other empirical fact that upon further advance into the foreign region of stability, the new phase will ultimately appear spontaneously.

B. NUCLEOGENESIS (21)

One might be inclined to relate the spontaneous formation of new liquid phases in vapors and gaseous phases in liquids or solutions to Van der Waals' continuity curve - as has actually been done - and seek the metastable limit at the turning points of this curve. There are compelling reasons against this. Empirically, for example, the metastable limit of supersaturation of vapors (water, alcohol, etc.) at ordinary temperatures remains well within the range of validity of the equation for perfect gases, far from the turning point of Van der Waals' isotherms, indicating that the truth lies elsewhere. Again, in transitions to crystalline phases, a conception in terms of continuity is generally impossible, except perhaps for a transition from one lattice to a closely related one. Yet the typical phenomena of spontaneous phase formation are the same in all cases. This forbids reference to the idea of continuity, possible only for special cases, in our search for the general ruling principles.

We are brought back on the track by observation, namely the consistent experience that the new phase appears at first in microscopic dimensions without any immediate change in the macroscopic parameters of condition. This indicates that the process is determined by parameter changes locally restricted to small regions.

Now we know that in any thermodynamic system, such changes or fluctuations are found, and are in fact a proper and necessary adjunct of any thermodynamic equilibrium. Any such state of equilibrium is a kinetic interchange of molecules and energy between various parts of the system. Precisely this continual exchange is necessary in order for the equilibrium to preserve itself, i.e., to follow every change in the macroscopic parameters of condition. For any such external change immediately disturbs the equality of transfer in the two directions and gives rise to a unilateral displacement of molecules and energy that lasts until the increasing countertransfer is again equal to it. This molecular interaction necessarily involves fluctuations of density and energy in microscopic regions.

Let an observer determine, over a long period of time, the relative duration ω throughout which a selected small portion of the system of mass m is in a condition deviating from the normal. Further, let it be somehow known what entropy loss $m\Delta s$ is suffered by the system as a whole when, at constant energy, this selected subsystem is brought from its normal to its abnormal state. Then, in order of magnitude, $\omega = e^{-m\Delta s/k}$ (k Boltzmann's constant). The equation represents a transformation of Boltzmann's definition of entropy $S = k \ln \Omega$, first employed in this manner by A. Einstein. It is an extended formulation of Boltzmann's e -theorem $\Omega(x) dx = \text{constant} e^{-A(x)/kT} dx$, into which it passes over in the case where the selected conditions may be characterized by a continuously variable parameter x and $A(x)$ is a measure of the work required for this change of parameter from the normal condition.

However, we shall need the extended formulation. The probability of a fluctuation, then, is greater the less the associated change of entropy; hence large masses will suffer only small specific deviations from the normal state, and large specific changes - with which we are here concerned - will be restricted to small masses.

An important problem will be that of determining the minimum entropy change associated with the formation of the smallest quantity of the new phase that can grow in the old phase by further aggregation of molecules. We shall first discuss the last-mentioned condition, since it determines the minimum indispensable mass, whose changes of state we shall then be called on to consider.

Whether a new phase will predominantly take on or give off molecules depends only, in the case of two arbitrary phases of like temperature in contact with each other, on the difference in the thermodynamic potentials of the components. If the thermodynamic potential difference between the two phases is zero for each component, and if contact or a molecularly conductive connection is established between such phases, then the resultant flow of molecules (and energy) between the two phases will be zero for all species of molecules.

The new phase II is capable of growth, according to the preceding, if its thermodynamic potentials are lower than those of a given phase I. However, the thermodynamic potentials decrease with decreasing quantity of the phase, and exceed those of phase I in the case of very small portions of phase II. The lowest allowable limit is at the size where the potentials are just equal.

Thomson's equation, which has the form

$$(\mu_r - \mu_{\infty})_{II} = \frac{2\sigma}{r} \cdot v_{II}$$

(where $\mu_{r_{II}}$ and $\mu_{\infty_{II}}$ are the thermodynamic potentials of a particle of radius r and a mass of indefinite extent, respectively, of phase II; v_{II} is the molecular volume of the liquid; and σ is the specific free surface energy) for droplets of a pure liquid, gives the thermodynamic potential as a function of quantity. The requirement that the thermodynamic potential of the droplet be equal to that of the original phase, i.e., $\mu_{IIr} = \mu_I$, determines the minimum size of particle that can grow. We call that portion of the new phase a nucleus, and differentiate the corresponding quantities with a subscript K. This definition, over and above the selected example, is to apply generally for all kinds of new phases. As we shall show, the nuclear form is not spherical in all cases, but it is always uniquely determined. For multiple-component nuclei, moreover, the composition is determinate. For a nucleus of a new phase consisting of

several components 1, 2, . . . , the definition is

$$(23) \quad \begin{pmatrix} \mu_{1r_K} \\ \mu_{2r_K} \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix}_{\Pi} = \begin{pmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix}_{\text{I}}$$

If we produce such a nucleus in an isothermally reversible manner, i.e., with minimum expenditure of work, from phase I, and at the same time remove the same amount of energy as heat, then the energy of the system has remained constant and its entropy has been reduced by the amount of work done divided by T . Now it can be shown that this work is in all cases just equal to one-third of the total free boundary-surface energy of the nucleus, or in the present example

$$(24) \quad A_K = 1/3 \sigma O_K$$

Having this data, we can attack the final problem of the frequency with which spontaneous fluctuations will give rise to the formation of such a nucleus.

An approach to this is offered by Boltzmann's relationship. However, this at first yields only the statistical probability of a condition, not the frequency of an event. Unilateral processes are outside the scope of its direct application. Yet nucleogenesis is unilateral, since it leads to the final genesis of the new phase. We must therefore conceive a mechanism that prevents maturation of a nucleus.

In the formation of droplets in vapor, we may think of this as follows: Imagine the mass m of gas required for a nucleus to be separated from the much larger remaining vapor space by a movable wall in a cylinder. Let the walls be wholly wet-proof, and neglect gravity, as customary. Then a spherical particle of liquid can be formed, with resulting displacement of the piston, but its magnitude can never exceed that determined by the segregated mass.

Then the mass will return to its original condition; i.e., we have a thermodynamic equilibrium to which Boltzmann's equation can be applied. The probability that a mass m requisite for formation of a nucleus and forming part of the relatively very large mass of phase I be present as a nucleus of phase II is, except for a coefficient, $w = e^{-A_K/kT}$.

(Here A_K represents the minimum work that - by isothermally reversible conduction - must be supplied to the system from the outside in order to produce a nucleus from the original phase in its interior. If we simultaneously

remove an amount of heat equivalent to the amount of work A_K , the energy of the system is the same as before; but the entropy has decreased by A_K/T .) This holds for a specifically bounded portion of mass m of phase I. But the problem was to find the probability w' that the total mass of phase I contains a nucleus. For this we must determine in how many ways we can mark off a portion of mass m out of the total mass. Let this number be Z ; then we obtain for the required probability $w' = Ze^{-A_K/kT}$. The statistical probability - or as previously stated the fraction of the total time of observation during which the selected condition exists - is equal to the product of the mean duration τ of the condition and the frequency J' with which the condition is reached in unit time, i.e., $w' = \tau J'$; whence $J' = w'/\tau = (Z/\tau)e^{-A_K/kT}$. This holds - as we may emphasize once more - for the case where further growth is prevented, so that the mass returns to its original state I. If we may accept this result as valid also for the real situation - where the nuclei are not necessarily restored but have an equal chance of growing into a phase II - then the justification for this must be that these irreversible processes constitute so slight a change in the system (phase I) as to leave its condition practically unchanged. Theoretically we can imagine the first microscopic traces of phase II - i.e., nuclei that have grown just a little - to be artificially removed. The number per unit time will be $J = J'/2$, since half the nuclei on the average, will recede and only the other half increase. Hence

$$(25) \quad J = \frac{Z}{2\tau} e^{-\frac{A_K}{kT}}$$

The mean life of a nucleus was designated by τ without prior specification of its meaning. Such specification presupposes an exact knowledge or assumption concerning the kinetics of molecular aggregation to form the nucleus. We might regard it as the mean time τ_1 elapsing until the nucleus has grown or decayed by one molecule. This is certainly the shortest physically significant time, and gives us an upper limit of J . A lower limit is obtained by introducing the substantially longer time τ_K required for assembly of the required number of molecules n_K for a nucleus by a purely unilateral process, i.e., without reseparation. This time is of the same order of magnitude - about 2 to 5 times longer - as the generally unspecifiable time required for complete decay of a nucleus into single molecules. For a simple estimate of τ , it is to be noted that the nuclear surface exceeds that of a single molecule by at most one or two (decimal) orders of magnitude. Thus if we equate τ to the time elapsing between two collisions with a molecule, we cannot be too far wrong. The number Z must be about of the order of magnitude of the number of molecules in the phase. Actual determination of the factor Z/τ is not possible by the present method, and will be delayed pending the complete kinetic analysis in Chapter 4. The energy A_K definitely plays the part of an energy of activation for nucleogenesis, and the structure of the equation is fully analogous to that for the speed of a chemical reaction in the narrower sense. It contains

everything required for understanding of the earlier empirical discoveries and rules mentioned in the first chapter. The present derivation is not in the nature of a rigorous proof, but has the advantage of great general validity and perspicuity, whereby it served to point the way for the kinetic demonstrations. We shall moreover have occasion to use it again when excessive complications exclude the kinetic method.

It has been a common error to suppose that the foregoing theory of nucleogenesis involves the hypothesis that the nucleus is formed in a single act, upon collision of n_k molecules. This is by no means the case; no particular assumption concerning the mechanism is hypothesized by the argument. The question has also been asked whether the equation of nucleogenesis is generally valid or whether other ways may at times more readily lead to formation of the new phase (see beginning of this section). The answer is that the foregoing deduction has revealed a route of minimum energy of activation, and by that same token one of maximum immediate probability. If it is thought that some other route should be assumed, the proof of its primacy must be submitted in each instance. (Cf. ad hoc Chapter 4, C., Mixed droplets.)

In conclusion, let us relate the frequency of nucleogenesis J to the other current terms and concepts in the kinetics of reactions, and discuss the appropriateness of the device. The speed of reaction in homogeneous systems is customarily defined as $-dc/dt$ or $+dx/dt$, where c is the instantaneous molar concentration of a diminishing substance, x that of an increasing substance, and t time. For purposes of comparison with kinetic frequencies of impact, molecular concentrations have lately been more frequently used instead of molar. In heterogeneous systems, notation is less uniform. In the familiar Noyes-Nernst system, the rate of dissolution is expressed by the rate of increase of concentration $+dx/dt$. Rate of evaporation, on the other hand, is commonly written as the number or weight of molecules evaporating per second per square centimeter of surface. Rate of crystallization is customarily described in terms of the linear or spatial growth of the crystal, etc.

In the formation of new phases, we might perhaps describe the speed in terms of the molar or rather molecular diminution of the old phase or growth of the new. These changes, however, result from two superimposed processes subject to diverse laws, namely the genesis of potentially growing particles of the new phase and their growth itself. The interpenetration of the two processes will be reserved for discussion in the last chapter.

The actual problem lies in the first of these two component processes. For theoretical and experimental purposes of study, therefore, it should be separated from the second at this stage. Theoretically, this may be done by removing the particles as they appear, as soon as they are stable but still sufficiently small to produce no appreciable change in the parameters of the system due to reduction of its mass. If the number of particles so "withdrawn" at time t is called Z_s , then $+dZ_s/dt$ is a suitable measure of the rate. As time goes

on, this procedure alters the condition of the system, and, as we see, the sort of alteration depends, among other things, on the size of the particles withdrawn. However, there is no need to go into this, as the experiment is merely imaginary, and intended to abstract from the process of growth, which in actuality modifies the system much more rapidly. For the present, therefore, it is only the quantity $\lim_{t=0} dZ_s/dt = J$ that is physically of interest. Experimentally,

the separation is made by terminating the experiment after a period of observation t sufficient to detect and count the first few particles. To the extent that we may neglect their effect on the parameters of condition of the original system, we may take

$$\int_0^t J dt = J t$$

In the absence of express statement to the contrary, J is referred to one cubic centimeter of the parent phase.

C. ILLUSTRATIONS AND EXAMPLES

a) Thermodynamic Potentials in Phases of Small Dimensions

In the problem of nucleogenesis we are concerned with the behavior of small particles that appear and disappear, grow and decrease in the course of fluctuations. In applying thermodynamics to the individual particles, caution is in order, because their parameters of condition, unlike those of ordinary thermodynamic systems, cannot be determined with sufficient certainty. Hence a proper examination of the principles employed, and the limits of their valid application, will be necessary.

The oldest and best-known equation is W. Thomson's, in the form $RT \ln p_r/p_{\infty} = (2\sigma/r)V_{II}$, for the vapor pressure equilibrium of small droplets of a homogeneous liquid II (p_r vapor pressure of droplet of radius r , p_{∞} vapor pressure over a plane surface, σ surface tension with respect to the vapor I, V_{II} molar volume of the liquid). This equation, which for the sake of independence of validity of the gas laws for the vapor we shall write in the form

$$(\mu_r - \mu_{\infty})_{II} = \frac{2\sigma}{r} v_{II}$$

(v_{II} molecular volume in the droplet) is an approximation.

It is obtained, e.g., by integration of the isothermal thermodynamic relationship (9)

$$d\mu_{II} = v_{II} dp_{II}.$$

At the ordinary coexistence pressure of the phases on surface of contact (p_{∞}), let the thermodynamic potential be μ_{∞} . Then

$$(\mu_r - \mu_{\infty})_{II} = \int_{p_{\infty}}^{p_{IIr}} v_{II} dp_{II}$$

if p_{IIr} is the pressure inside a droplet of radius r . This pressure is composed of the pressure of the vapor $p_I(r)$ and the capillary pressure

$$p_{IIr} - p_I(r) = 2\sigma/r. \text{ Hence}$$

$$(\mu_r - \mu_\infty)_\Pi = \int_{p_\infty}^{p_{I(r)}} v_\Pi dp_\Pi .$$

If we regard the liquid as (approximately) incompressible, then

$$(\mu_r - \mu_\infty)_\Pi = v_\Pi \left(\frac{2\sigma}{r} + p_{I(r)} - p_\infty \right) .$$

As a further simplification, we neglect $p_{I(r)} - p_\infty$ relative to $2\sigma/r$, obtaining finally

$$(26) \quad (\mu_r - \mu_\infty)_\Pi = \frac{2\sigma}{r} v_\Pi .$$

We shall continue our verification in terms of this example. A droplet of radius r surrounded by vapor at a pressure $p_{I(r)}$ by no means represents a state of equilibrium in the ordinary sense. On the contrary, the droplet will forthwith vanish or else grow to a large mass of liquid. Thermodynamic methods are therefore not directly applicable. In order to maintain the droplet in its vapor for an extended period, we must suspend it freely in so small a chamber, i.e., make the vapor space so small, that an upward fluctuation in the size of the droplet would immediately decrease the vapor pressure to such an extent that as a result its size would again decrease; while a spontaneous reduction in size of the droplet would increase the vapor pressure so that condensation would predominate. If we now set up the customary imaginary experiment for derivation of the formula - supplying a set of dn molecules from a liquid with plane surface and withdrawing it again as vapor - then the two amounts of work will be different, owing to the fluctuations. Under these conditions we can apply the second law of thermodynamics by frequent repetition of the same process, thus arriving at a statement about the average. Upon indefinite repetition, according to the second law, there will be no macroscopic excess of work. Hence the mean of the individual amounts of work $dn(\mu_r - \mu_\infty)_\Pi$ are the same for the direct and the inverse process, and since μ_∞ is determined, the mean of the thermodynamic potential of the droplet is determined by Thomson's equation. The law thus determines the mean thermodynamic potential of the droplet as a function of its size. We have previously seen that equality of potentials between two phases in contact is synonymous with the kinetic proposition; that the transfer of molecules is the same in both directions or that the resultant flow is 0, i.e., $\beta = 1$. A droplet of instantaneous radius r_K and corresponding potential μ_{r_K} in a phase of like potential $(\mu_{r_K})_\Pi = \mu_I$ has on the average equal

probabilities of growth and decrease, or in other words the ratio of the two probabilities, previously designated by β , is 1. For any other magnitude r , β becomes equal to $e^{(\mu_I - \mu_{r(\Pi)})/kT}$. This satisfactory statement of Thomson's formula enters into the subsequent derivations. The foregoing considerations, in addition to the selected example, are to be applied to every kind of particle, crystalline or otherwise.

For mixed droplets we obtain the generalized Thomson-Gibbs equation from $(\bar{n}_1 \cdot d\mu_1 + n_2 \cdot d\mu_2 + \dots)_{\Pi} = V \cdot dp_{\Pi}$, where V is the volume of the droplet. If we divide by $n_1 + n_2 + \dots$, we obtain as factors the molar fractions x_1, x_2, \dots on the left and the mean molecular volume \bar{v}_{Π} of the liquid on the right,

$$(\bar{x}_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 + \dots)_{\Pi} = \bar{v}_{\Pi} dp_{\Pi} ,$$

subject to the same approximations as before, with $p_{\Pi r} - p_{\Pi}/\Pi = 2\sigma/r$, we obtain

$$(27) \quad \left[\bar{x}_1 (\mu_r - \mu_{\infty})_1 + x_2 (\mu_r - \mu_{\infty})_2 + \dots \right]_{\Pi} = \frac{2\sigma}{r} \bar{v}_{\Pi} ;$$

where $\left[(\mu_r - \mu_{\infty})_{1,2,\dots} \right]_{\Pi}$ are the differences in thermodynamic potential between droplet and mixture of like composition with plane surface for the 1st, 2nd, ... component.

If we introduce the partial volumes, e.g., $v_{\Pi 1} = dV/dn_1$, then on the supposition that these are independent of pressure,

$$(28) \quad (\mu_r - \mu_{\infty})_{1\Pi} = \frac{2\sigma}{r} v_{\Pi 1} .$$

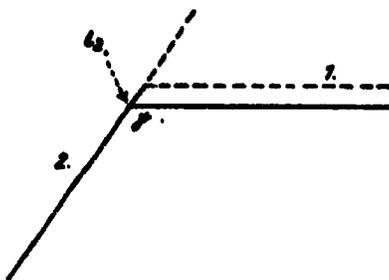


Fig. 19

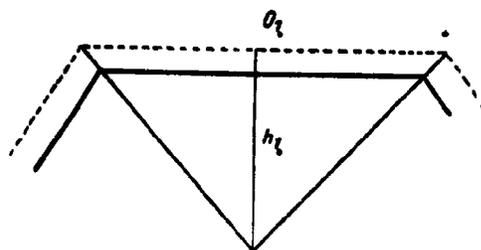


Fig. 20

Crystals are bounded by plane faces meeting at definite angles (fig. 19). We reversibly transfer dn_1 molecules of volume dV_1 (the subscript "1." refers, not to a component, but to a certain face) from an infinitely large crystal to a small one, the mass being deposited solely on face 1. of area O_1 . This face is thereby displaced along its normal by a distance dh_1 . This likewise changes the area of the adjacent faces. If the length of the edge formed by face 1. and face 2. is l_2 and the angle γ_2 , then the face 2. increases by $l_2 \cdot dh_1 \cdot \csc \gamma_2$ and face 1. decreases by $l_2 \cdot dh_1 \cdot \cot \gamma_2$. If the specific free surface energies are respectively σ_1 and σ_2 , then the variation of free surface energy at this point is $(\sigma_2 \cdot l_2 \cdot \csc \gamma_2 - \sigma_1 \cdot l_2 \cdot \cot \gamma_2) dh_1$. The total variation is obtained by performing the summation around face 1.. The work required is

$$(\mu_1 - \mu_\infty)_\Pi dn_1 = \sum (\sigma_i \cdot l_i \cdot \csc \gamma_i - \sigma_i \cdot l_i \cdot \cot \gamma_i) dh_i.$$

Since $dn_1 = dV_1/v_\Pi$ and $dV_1 = O_1 \cdot dh_1$, we obtain Gibbs' expression

$$(\mu_1 - \mu_\infty)_\Pi = \frac{\sum (\sigma_i \cdot l_i \cdot \csc \gamma_i - \sigma_i \cdot l_i \cdot \cot \gamma_i)}{O_1} v_\Pi = \frac{d \sum (\sigma_i \cdot O_i)}{dV_1} \cdot v_\Pi.$$

The small crystal, which we imagine to be in equilibrium, e.g., with its vapor (enclosed in a sufficiently small chamber as previously explained), must have the same potential at all points. Hence the expression must yield the same value for all faces, i.e., for constant volume $\sum_{\text{all faces}} \sigma_i \cdot O_i$ must be a minimum. (17)

G. Wulff (68) has formulated this condition as follows: If from a point in the interior of the crystal we drop perpendiculars to all possible bounding surfaces, mark off segments from this point proportional to the corresponding σ -values and pass perpendicular planes through the resulting termini, then the body bounded by these planes is the required equilibrium form. If we think of this polyhedron as divided into pyramids (fig. 20) with apexes coinciding at the central point in the interior, and call the altitude over the 1st face (of area O_1) h_1 , then the volume of the crystal is $V = \sum_{\text{all pyr.}} O_i \cdot h_i / 3$. If the crystal is allowed to grow omnilaterally without changing shape, then for each pyramid

$$(\mu_{h_1} - \mu_\infty)_\Pi = \sigma_1 \cdot \frac{dO_1}{dV_1} v_\Pi; (\mu_{h_2} - \mu_\infty)_\Pi = \sigma_2 \cdot \frac{dO_2}{dV_2} \cdot v_\Pi \dots;$$

Now $dV_{1.} = (h_{1.} dO_{1.} + O_{1.} dh_{1.})/3$, and $dV_{1.} = O_{1.} dh_{1.}$, whence $dV_{1.} = h_{1.} dO_{1.}/2$. Equality of the potential in all directions requires that $\mu_{h_{1.}} = \mu_{h_{2.}} = \dots$; hence

$$(29) \quad (\mu_{h_{1.}} - \mu_{\infty})_{II} = \frac{2\sigma_{1.}}{h_{1.}} v_{II} = \frac{2\sigma_{2.}}{h_{2.}} v_{II};$$

or

$$\frac{\sigma_{1.}}{h_{1.}} = \frac{\sigma_{2.}}{h_{2.}} = \dots$$

This is the proof of Wulff's statement. In the form (29), the Gibbs-Wulff equation is analogous to Thomson's formula (26). For mixed crystals, a formulation corresponding to (27) and (28) is obtained. In earlier years, the law was frequently appealed to in order to explain the forms of growth of macroscopic crystals. This application is incorrect, as with increasing linear dimension $h_{1.}, h_{2.}, \dots$ the differences of $\mu_{h_{1.}}, \mu_{h_{2.}}, \dots$ due to deviations from the equilibrium form become progressively smaller (29), practically vanishing for macroscopic crystals. The equation becomes of physical significance only for crystals of linear dimensions less than 10^{-4} cm. Above this limit the thermodynamic potential changes due to the deviation in form are less than the minimum experimental error of determination of the parameters of condition T, P, c_1, \dots of a phase; and gravity, for example, becomes of equal importance with regard to shape. The tendency of crystals to assume the form determined by the relationship given above varies, as we see from (29), in inverse proportion to their linear dimensions, and is therefore decisive in determining the shape of nuclei. Moreover, the preceding equation - a fact first pointed out by I. N. Stranski and R. Kaischew (69) - implies that with decreasing size of crystal, i.e., with increasing supersaturation of the other phase, the equilibrium form has progressively fewer faces; for since the ratio of the central distances is determined by the σ -values, therefore as the size decreases, the faces vanish successively in the order in which their areas become of submolecular extent. Stranski (48) has extended this argument to growth centers of macroscopic crystals, whose forms must also have fewer faces the higher the supersaturation of the nutrient phase. By suitable observations of this sort, he was able to arrive at statements concerning the range of molecular forces.

In the thermodynamic derivation set forth above, a plane polyhedral crystal boundary, to be preserved upon deposition or removal of mass, was presupposed from the first. Displacement of a face by dh therefore means a change of mass by at least one lattice plane. Nothing is said of the intermediate conditions, in particular not whether the boundary corresponding to equilibrium consists of complete intact lattice planes or incomplete ones. Change of mass by one lattice

plane does not imply that the initial and final conditions occur at completion of a lattice plane. However, this question can also be answered thermodynamically, namely by reference to the specific free marginal energy of a lattice plane. This is to be interpreted as the work required to split a lattice plane so as to produce a free edge 1 cm in length. Introduction of this quantity makes it possible to specify the size, shape and position of a lattice plane having a particular thermodynamic potential upon a crystal of like potential.

The results of these analyses, however, are progressively unrealistic because we are working with quantities not at present experimentally measurable, and this is essentially in contradiction with the essence of thermodynamics. Even the specific free surface energy has hitherto been measured in only one case - on cleavage surfaces of mica (70). One may well suppose that future progress will follow upon discovery of the laws of molecular forces. Once these are known, we can compute the surface energies; but then we shall not need these either, since the required molecular thermodynamic potentials for each surface position can be obtained directly. It is Stranski and Kaischew's great achievement (71) to have derived the Gibbs-Wulff equation for crystals from the molecular energies of growth. They used, among others, the aforementioned model of a homopolar crystal, taking account only of the forces between nearest neighbors. However, the result may also be derived in general, taking the thermodynamic potentials μ in place of the energy components of the individual steps.

While one and the same molecular thermodynamic potential μ_r prevails throughout a droplet, the building blocks on the surface of a crystal have various molecular thermodynamic potentials μ_i , according to position. If we supply n building blocks to a small crystal from an infinitely large one, while preserving the shape of the former, in such a manner that the base of a pyramidal section of altitude h_1 acquires a full lattice plane of n_1 building blocks in single steps,

then the work required is $\sum_1^{n_1} (\mu_i - \mu_\infty)$, if $\mu_\infty = \mu_w$ is the thermodynamic potential of the infinitely large crystal. If the transfer is performed in one operation,

then this work is $(\mu_{h_1} - \mu_\infty)n_1$. Therefore $\sum_1^{n_1} \mu_i = n_1 \cdot \mu_{h_1}$ or $\frac{\sum_1^{n_1} \mu_i}{n_1} =$

$$= \bar{\mu}_1 = \mu_{h_1}.$$

The dependence of the potential on the linear dimension h of the crystal arises from the fact that the number of marginal building blocks of one lattice plane, which on removal have a higher thermodynamic potential than $\bar{\mu}_1$, relative to

the number of building blocks interior to the face, which on removal have a lower thermodynamic potential than $\bar{\mu}_1$, increases with decreasing size of the crystal.

If the molecular thermodynamic potentials $\bar{\mu}_i$ are known, then a crystalline particle whose potential is to be μ_{h_1} is determined in size and shape by the requirement that for each boundary face 1., 2., ...,

$$(30) \quad \frac{\sum_1^{n_1} \bar{\mu}_{1.i}}{n_1} = \frac{\sum_2^{n_2} \bar{\mu}_{2.i}}{n_2} = \bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 \dots = \mu_{h_1} = \mu_{h_2}.$$

(Stranski and Kaischew).

For crystals whose linear dimensions are large relative to the range of the molecular forces, $\bar{\mu}_1$ increases linearly with the perimeter-to-area ratio of a lattice plane; but this ratio is $1/h$, whence $\bar{\mu}_1 = K' + K''/h_1$. The meaning of the constants is determined as follows. In the process of removal of n molecules, to be used to deposit a layer around the small crystal, from a large crystal, by single reversible steps, no change in the surface area of the latter crystal occurs. Upon deposition on the surface of the small crystal, however, its area increases, viz., for the base of each pyramid 1.,

$$\Delta O_1 = \frac{dO_1}{dn_1} n_1 = \frac{dO_1}{dV_1} n_1 \cdot v_{II} = \frac{2}{h_1} n_1 \cdot v_{II}.$$

The work required to enlarge face 1. by 1 square centimeter is by definition σ_1 ; hence $\Delta O_1 \cdot \sigma_1 = (2 \sigma_1 / h_1) n_1 \cdot v_{II}$. This amount has been contributed as the sum

of the amounts of work $\sum_1^{n_1} (\bar{\mu}_{1.i} - \mu_{\infty})$ required for the single steps. Hence

$$\sum_1^{n_1} (\bar{\mu}_{1.i} - \mu_{\infty})_{II} = \frac{2 \sigma_1}{h_1} n_1 \cdot v_{II};$$

and therefore

$$(30) \quad (\bar{\mu}_1 - \mu_{\infty})_{II} = \frac{2 \sigma_1}{h_1} v_{II} = (\mu_{h_1} - \mu_{\infty})_{II}$$

is true for each single face of the crystal.

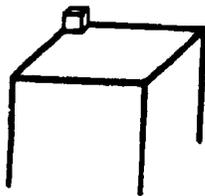


Fig. 21a

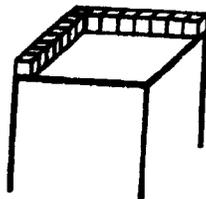


Fig. 21b

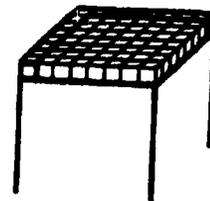


Fig. 21c

It will be profitable to particularize this general result in terms of the very instructive example given by Stranski and Kaischew. We employ the simple cubical lattice, considering only the forces between immediate neighbors. There are then three energy values $\epsilon_{\textcircled{1}}$, $\epsilon_{\textcircled{2}}$, and $\epsilon_{\textcircled{3}}$, corresponding to the number of bindings, and $\epsilon_{\textcircled{1}} - \epsilon_{\textcircled{2}} = \epsilon_{\textcircled{2}} - \epsilon_{\textcircled{3}}$. Further, by (7), we equate the energy differences to the thermodynamic potential differences. Let fig. 21 represent the upper face 1. of a cubical crystal ($h_1 = h_2 = \dots$) of edge-length $2h_1$; let the edge-length of a building block be $2r$. From an infinitely large crystal of like kind, by iterable steps, we remove $n_1 = (h_1/r)^2$ building blocks and use them to build a new lattice plane. In doing this, we choose a definite sequence permitting us to compute the result with ease (but having nothing to do with the real sequence). First we lay a corner block. As this is only singly bound, its transfer from the infinitely large crystal, where it is triply bound, requires an amount of work $\epsilon_{\textcircled{1}} - \epsilon_{\textcircled{3}}$. Now we add the edge rows. This requires transfer of $2(n_1^{1/2} - 1)$ building blocks, each doubly bound. Hence the amount of work is $2(n_1^{1/2} - 1)(\epsilon_{\textcircled{2}} - \epsilon_{\textcircled{3}})$. Finally we fill up the rest of the face row by row. The work required for this is $(n_1^{1/2} - 1)^2(\epsilon_{\textcircled{3}} - \epsilon_{\textcircled{2}}) = 0$, since the blocks in our model are now bound exactly as in the infinitely large crystal ($\epsilon_{\textcircled{3}} = \epsilon_{\infty}$). The required amount of work for the entire plane, inasmuch as $\epsilon_{\textcircled{1}} - \epsilon_{\textcircled{3}} = 2(\epsilon_{\textcircled{2}} - \epsilon_{\textcircled{3}})$, is

$$\epsilon_{\textcircled{1}} - \epsilon_{\textcircled{3}} + 2(n_1^{1/2} - 1)(\epsilon_{\textcircled{2}} - \epsilon_{\textcircled{3}}) + (n_1^{1/2} - 1)^2(\epsilon_{\textcircled{3}} - \epsilon_{\textcircled{2}}) = 2n_1^{1/2}(\epsilon_{\textcircled{2}} - \epsilon_{\textcircled{3}}).$$

If we divide both sides of the equation by n_1 , we obtain

$$\bar{\epsilon}_1 - \epsilon_{\infty} = \frac{\epsilon_{\textcircled{2}} - \epsilon_{\textcircled{3}}}{n_1^{1/2}} = \frac{2r}{h_1}(\epsilon_{\textcircled{2}} - \epsilon_{\textcircled{3}}).$$

By our hypothesis, $(\bar{\epsilon}_1 - \epsilon_\infty)_{II} = (\bar{\mu}_1 - \mu_\infty)_{II}$, whence

$$(31) \quad (\bar{\mu}_1 - \mu_\infty)_{II} = \frac{2r}{h_1} (\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)}).$$

The process has added new surface area, namely at the edge of the new lattice plane. The free energy for 1 square centimeter of surface, under our presupposition, is equal to the energy increment for a surface increment of 1 unit of area,

$\phi = (1/2) [1/(2r)^2] (\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)})$, i.e., half the work of cleavage for a 1-centimeter cube. The Gibbs-Wulff equation requires that

$$(32) \quad (\mu_{h_1} - \mu_\infty)_{II} = \frac{2\phi}{h_1} v_{II} = \frac{1}{(2r)^2} \frac{(\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)})}{h_1} \cdot (2r)^3 = \frac{2r}{h_1} (\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)}).$$

Comparison of equations (31) and (32) thus yields $\bar{\mu}_1 = \mu_{h_1}$, thus completing the illustration of the generally established relationship in terms of this special example.

With the aid of the imaginary experiment of fig. 6, we will clarify this result a little further. If we again erect cylinders over the single elements and adjust the pistons so that the residence times in free and bound condition are equal, then we associate the locations of the first, second and third kind with volumes $v_{I(1)}$, $v_{I(2)}$, $v_{I(3)}$. None of these volumes, however, is equal to that corresponding to the mean volume $v_{I(h_1)}$ of a molecule in a gas of thermodynamic potential

$\mu_{h_1} = \bar{\mu}_1$. At no location on the small crystal, therefore, is the probability of presence of a molecule the same as in the gaseous phase with which the crystal is in equilibrium; nowhere does $\beta = 1$. If we shut up the crystal in a very small chamber so that there are on the average only a few molecules in the gas space, an observer measuring the gas pressure will not find the value p_{h_1} required by

the foregoing formula as the equilibrium pressure $(\mu_{h_1} - \mu_\infty) = kT \ln p_{h_1} / p_\infty$,

unless his observation is prolonged and the geometric mean is formed so as to include the rare cases in which the larger gas space contains the whole number of molecules of the lattice plane.

This is an example which plainly shows that the fluctuations extending over a larger number of molecules are a necessary aspect of the equilibrium. Even though the single β -values differ from 1, there is no resultant molecular flow in one direction, for the product of all β 's for the complete lattice planes is equal to 1, thus

$$\prod_1^{n_1} \beta_{1,i} = e^{\frac{1}{kT} \sum_1^{n_1} (\mu_I - \bar{\mu}_{1,i})} = 1.$$

This requirement, however, for given μ_I , is satisfied for only one definite value of n_1 , namely

$$\frac{\sum_1^{n_1} \bar{\mu}_{1,i}}{n_1} = \mu_I.$$

The Gibbs-Wulff equation holds only provided the total surface energy of the crystal can be given by the sum of the products of surface area and specific free surface energy. This, however, is permissible only if the edge and vertex energy may be neglected relative to that quantity, i.e., if the size is not too small. In such cases, where the small crystal may be produced by simple cleavage from the infinitely large crystal, it is possible to generalize the law by introduction of specific free edge and vertex energies, as has been shown by Stranski and Kaischew (72). It is scarcely probable that this will be put to use.

In order to use the Stranski-Kaischew relationship (30), whose application is not subject to any restriction, for determining size and shape of a crystal belonging to a vapor phase of thermodynamic potential μ_I , we proceed as follows.

We start from any simple crystalline form and successively remove all elements for which $\bar{\mu}_i > \mu_I$. This exposes all faces belonging to the equilibrium form. Now we vary the face areas until, for each of the surface lattice planes, $1., 2., \dots = \mu_I$. This eliminates any remaining faces not belonging to the equilibrium form, and the size and shape of the crystal satisfy the equilibrium condition.

b. Work of Nucleogenesis

a) Nuclei within Homogeneous Phases

When the supersaturated phase and the new phase belong to the gaseous or liquid state, then the following method of determining the work of nucleogenesis is always feasible (17), even for mixed phases. It is always possible to bring phase II into such a condition, at constant temperature, that it has the same thermodynamic potentials as phase I. If the latter is supersaturated, then the pressure on phase II must necessarily be different from that in phase I; in mixed phases, the molar fractions of the components will moreover in general be dif-

ferent in the two phases. But if the thermodynamic potentials of phase I are given, then the pressure and composition of phase II are uniquely determined. Once the phase II has been brought into this condition, the two phases can be placed in contact without bringing about a change by means of a suitable wall that will transmit the molecules but support the pressure difference. Now let us imagine that a cylinder containing phase II, and having such a wall at its end, is placed entirely within the comparatively very large phase I. The piston forming the closure is subjected to the required additional pressure $p_{IIK} - p_I$. By infinitesimal reduction of this pressure, a small mass of phase I can be reversibly converted to phase II. Thereby we gain an amount of work $(p_{IIK} - p_I)V_K$, if V_K is the volume increment of phase II. Let the stroke of the piston be so adjusted that the volume V_K , conceived as a free sphere of phase II within phase I, is subject to precisely the additional pressure $(p_{IIK} - p_I)$ as a result of capillarity, so that $V_K = 4\pi r_K^3/3$, where $r_K = 2\sigma/(p_{IIK} - p_I)$. Next we actually form this sphere. To do this we replace the porous wall by a wall with a minute aperture in the center and expel the volume V_K as a sphere from this aperture. This requires an amount of work

$$\int_0^{r_K} \frac{2\sigma}{r} \cdot 4\pi r^2 dr = 4\pi r_K^2 \sigma.$$

This sphere of phase II has the same thermodynamic potentials as phase I, and is therefore the nucleus.

The work of nucleogenesis expended is

$$(32) \quad A_K = 4\pi r_K^2 \sigma - (p_{IIK} - p_I)V_K = 4\pi r_K^2 \sigma - \frac{2\sigma}{r_K} \frac{4}{3} \pi r_K^3 = \frac{4}{3} \pi r_K^2 \sigma = \frac{1}{3} O_K \sigma.$$

This is the work of nucleogenesis for isotropic nuclei in isotropic phases. If for one-component systems we introduce the thermodynamic potentials in place of r_K by means of equation (26), then

$$(32a) \quad A_K = \frac{16 \pi \sigma^3}{3} \frac{v_{II}^2}{(\mu_I - \mu_{II\infty})^2}$$

For multicomponent systems we similarly obtain from (27)

$$A_K = \frac{16 \pi \sigma^3 \bar{v}_{II}^2}{3} \cdot \frac{1}{\left[x_1 (\mu_{I1} - \mu_{II1\infty})^2 + x_2 (\mu_{I2} - \mu_{II2\infty})^2 + \dots \right]^{1/2}}$$

In the case of crystals, the foregoing imaginary experiment is not readily performed. We shall employ the molecular method for the example of a one-component crystal. The molecular thermodynamic potential of the isotropic phase I in which the nucleus is to appear is μ_I . Let the crystalline nucleus contain n_K molecules; the required work of formation is equal to the sum of the individual steps, or $A_K = \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_I)$. This sum may be resolved as follows:

$$A_K = \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_{II\infty}) - n_K(\mu_I - \mu_{II\infty}).$$

The first term is the work of formation

of the nucleus from an infinitely large crystal of like kind. If we successively withdraw n_K molecules from the infinitely large half-crystal and progressively build up the nucleus from them, we enlarge the surface, namely by the surface area of the nucleus, for withdrawal from the half-crystal does not change the surface area of the large crystal. The nucleus is to be constructed within phase I. We write this amount of work as $\sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_{II\infty}) = \sum \sigma_i \cdot O_{i,K}$, where the summation

is to be taken over the entire surface; we neglect edge and vertex energies. So much for the first term. The second is obtained from the fact that $\mu_I - \mu_{II\infty} = (2\sigma_1/h_1)v_{II}$. If V_1 is the volume of the pyramid on O_1 (fig. 20) and n_1 the number of molecules contained therein, then $V_1 = O_1 \cdot h_1/3$ and $n_1 = V_1/v_{II} = O_1 \cdot h_1/3v_{II}$; hence $n_1(\mu_I - \mu_{II\infty}) = 2\sigma_1 \cdot O_1/3$. Summation over all pyramids yields

$$n_K(\mu_I - \mu_{II\infty}) = \frac{2}{3} \sum \sigma_i \cdot O_{i,K},$$

with the summation taken over all base areas of the component pyramids, i.e., over the faces of the nucleus. In the expression $A_K = \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_{II\infty}) - n_K(\mu_I - \mu_{II\infty})$ for the work of nucleogenesis, therefore, the second term is 2/3 of the first; hence

$$\begin{aligned} (33) \quad A_K &= \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_I) = \frac{1}{3} \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_{II\infty}) = \frac{1}{2} n_K(\mu_I - \mu_{II\infty}) \\ &= \frac{1}{3} \sum \sigma_i \cdot O_{i,K}. \end{aligned}$$

For crystalline nuclei bounded by only one kind of face, $h_1 = h_2 = r_K$, i.e., the radius of the inscribed sphere. Then $A_K = \omega r_K^2 \sigma / 3$, where ω is a geometrical coefficient. Introducing the thermodynamic potentials,

$$(34) \quad A_K = \frac{4 \omega \sigma^3}{3} \frac{v_{II}^2}{(\mu_I - \mu_{II\infty})^2}$$

From the two explicitly presented examples of the calculation of the work of nucleogenesis, we see that this amount of work is made up of two terms (17)

$$A_K = A_O - A_V$$

A_O is the work required to form the nucleus from a large mass of the new phase II. This work is always equal to the increment of free surface energy, or

$$A_O = \sum \sigma_i O_{iK}$$

A_V is the work gained when a small particle of phase I, namely the prospective mass of the nucleus, is brought from the existing (supersaturated) state into equilibrium with the large mass of phase II. The value of A_V is not so immediately obvious as that of A_O . Calculation shows, however, that $A_V = 2A_O/3$ in all cases, and that therefore $A_K = (1/3) \sum \sigma_i O_{iK}$.

Nuclei of mixed crystals are determined in composition, size and shape by the thermodynamic potentials of the components of the parent phase I. The calculation of A_V proceeds analogously to the one-component case, by

$$A_V = \sum_{\text{comp.}} n_q (\mu_I - \mu_{II\infty})_q \quad \text{Equation (28) holds for each component } q:$$

$$(\mu_I - \mu_{II\infty})_q = (2 \sigma_{1.} / h_{1.}) v_{IIq}$$

where v_{IIq} is the space required by an element of the q th component in phase II. If $v_{1.q}$ is the volume occupied by the $n_{1.q}$ molecules of the q -th component throughout the volume $V_{1.}$ of the 1st pyramid, then $n_{1.q} = V_{1.} / v_{IIq}$, and

$$n_{1.q} \cdot (\mu_I - \mu_{II\infty})_q = \frac{2 \sigma_{1.}}{h_{1.}} \cdot V_{1.q}$$

Summation over the components yields

$$\sum_{\text{comp.}} n_{1,q} (\mu_I - \mu_{II})_q = \frac{2 \phi_1}{h_1} \cdot V_1 = \frac{2}{3} \phi_1 \cdot O_1.$$

and summation over all pyramids, or surfaces, of the nucleus yields

$$A_V = \sum_{\text{pyr. (K)}} \sum_{\text{comp.}} n_{1,q} (\mu_I - \mu_{II})_q = \frac{2}{3} \sum_{\text{all faces}} \phi_1 \cdot O_{1,K}.$$

Hence the work of nucleogenesis becomes

$$(35) \quad A_K = A_O - A_V = \frac{1}{3} \sum \phi_1 \cdot O_{1,K}.$$

β) Nuclei on Boundary Surfaces; Two-Dimensional Nuclei

Hitherto we have considered exclusively the genesis of nuclei in the interior of a phase. In supersaturated polyphase systems (e.g., liquid-vapor in equilibrium below the temperature of the triple point), we have the additional possibility of formation of nuclei of a new phase at the boundary surfaces. The same is true of nucleogenesis on boundary surfaces of contact with bodies free or practically free from the supersaturated components, e.g., the wall of a vessel. This discussion is not one of special artificial examples but concerns extremely common cases, and without it our understanding of the entire group of phenomena would be defective.

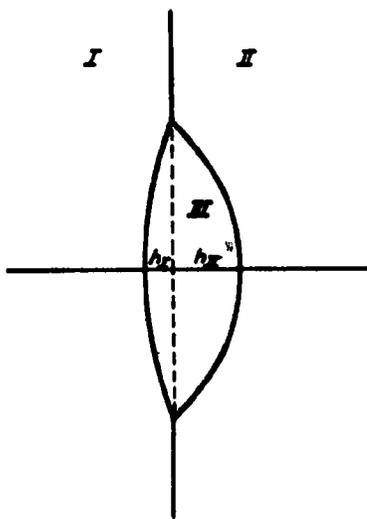


Fig. 22

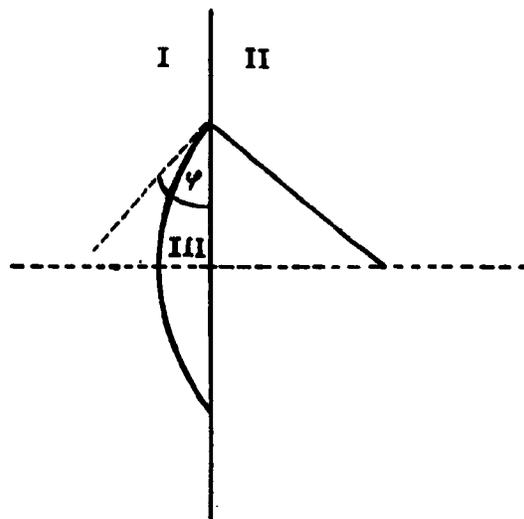


Fig. 23

Gaseous or liquid nuclei (17) at the boundary between a liquid and a gaseous or other liquid phase generally assume a lenticular shape (fig. 22). The two extended phases are I and II. Let the lenticle contain the new phase III; let r_I and r_{II} be the radii of curvature, h_I and h_{II} the altitudes of the spherical segments, and r the radius of the circle of intersection of the lenticular surfaces. (We suppress the subscript K on the r's, h's and O's.) The work required to form the new surface in producing the lenticle is

$$A_O = \sigma_{I/III} O_{I/III} + \sigma_{II/III} O_{II/III} - \sigma_{I/II} \cdot O_{I/II}$$

($O_{I/II} = \pi r^2$ is the plane area eliminated between the original phases; $O_{I/III}$ and $O_{II/III}$ are the lenticular surfaces formed). The work gained in forming the volume of the lens is

$$A_V = V_{III/I}(p_{III} - p_I) + V_{III/II}(p_{III} - p_{II}),$$

where

$$V_{III/I} = \frac{2}{3} \pi r_I^2 h_I - \frac{1}{3} \pi r^2 (r_I - h_I)$$

and

$$V_{III/II} = \frac{2}{3} \pi r_{II}^2 \cdot h_{II} - \frac{1}{3} \pi r^2 (r_{II} - h_{II})$$

are the volumes of the spherical segments that together form the volume of the lenticle, and p_I , p_{II} , p_{III} are the pressures prevailing in the phases. The Thomson-Gibbs equation requires that $p_{III} - p_I = \sigma_{I/III}/r_I$ and $p_{III} - p_{II} = 2\sigma_{II/III}/r_{II}$. Substituting, the volume energy A_V gained is found to be

$$A_V = \frac{4}{3} \pi \sigma_{I/III} r_I h_I - \frac{2}{3} \pi r^2 \cdot \sigma_{I/III} \frac{r_I - h_I}{r_I} + \frac{4}{3} \pi \sigma_{II/III} r_{II} h_{II} - \frac{2}{3} \pi r^2 \sigma_{II/III} \cdot \frac{r_{II} - h_{II}}{r_{II}}$$

Equilibrium of forces at the periphery of the lenticle requires that

$$\sigma_{I/III} \cdot \frac{r_I - h_I}{r_I} + \sigma_{II/III} \cdot \frac{r_{II} - h_{II}}{r_{II}} = \sigma_{I/II}$$

Hence

$$A_V = \frac{4}{3} \pi \sigma_{I/III} r_I h_I + \frac{4}{3} \sigma_{II/III} r_{II} h_{II} - \frac{2}{3} \pi r^2 \cdot \sigma_{I/II}$$

Now

$$2 \pi r_I h_I = O_{I/III}; 2 \pi r_{II} h_{II} = O_{II/III}; \pi r^2 = O_{I/II}$$

Consequently

$$A_V = \frac{2}{3} (\sigma_{I/III} O_{I/III} + \sigma_{II/III} O_{II/III} - \sigma_{I/II} O_{I/II})$$

The work of nucleogenesis is

$$(36) \quad A_K = A_O - A_V = \frac{1}{3} (\sigma_{I/III} \cdot O_{I/III} + \sigma_{II/III} \cdot O_{II/III} - \sigma_{I/II} \cdot O_{I/II})$$

Provided $\sigma_{I/III} + \sigma_{II/III} > \sigma_{I/II}$, the work of nucleogenesis is positive, since $O_{I/III} > O_{I/II}$ and $O_{II/III} > O_{I/II}$. But in the event that $\sigma_{I/III} + \sigma_{II/III} = \sigma_{I/II}$, the lenticle degenerates into a plane surface, so that $O_{I/III} = O_{I/II}$, $O_{II/III} = O_{I/II}$ and $A_K = 0$.

In the case where phase I is in contact with a plane solid wall II (fig. 23), and we are to find the work of nucleogenesis of a gaseous or liquid phase III at this wall,

$$(37) \quad A_K = \frac{1}{3} \pi r_{I/III} \cdot \sigma_{I/III} (2 - 2 \cos \varphi - 2 \sin^2 \varphi \cos \varphi)$$

is the work of nucleogenesis, since $O_{II/III} = O_{I/II}$ and

$$\sigma_{I/II} = \sigma_{I/III} + \sigma_{II/III} \frac{r-h}{r} = \sigma_{I/III} + \sigma_{II/III} \cdot \cos \varphi,$$

where φ is the capillary angle. Again, $A_K = 0$ for $\sigma_{I/II} = \sigma_{I/III} + \sigma_{II/III}$, i.e.,

$$\varphi = 0.$$

Compared to the work of nucleogenesis in the interior of phase I, the work of nucleogenesis at the wall is always smaller provided the marginal angle between the wall and a droplet of the new phase is less than 180° . At 90° the work is reduced by half, and continues to decrease with decreasing marginal angle, vanishing for perfect adhesion. Since supersaturation is never possible except when $A_K > 0$, the presence of an adhesive wall implies impossibility of transgression in the neighborhood of such a wall. If the wall is convex, the work of nucleogenesis is greater than on a plane wall; if concave, the work becomes less, but the differences become noticeable only at very high curvature. Even the surface of microscopic particles is to be regarded as practically plane. It is their presence in all liquids and gases that is responsible for the great difficulty of subjecting strictly homogeneous nucleogenesis to observation. If the surface is indented, i.e., extremely concave, nucleogenesis is particularly favored, since the work of nucleogenesis may become 0 even for imperfect adhesion.

Upon wetting, the cavities contain the new phase even below the saturation point (capillary condensation).

In fact, practically all genesis of liquid or gaseous phases due to small or moderate transgression, in nature and in the laboratory, takes place on boundary surfaces, and special measures are always required to prevent this and permit observation of homogeneous nucleogenesis.

At lines of intersection of two boundary surfaces, and at points of intersection of such lines, there are still other conditions that may further promote nucleogenesis (17). We may dispense with the analysis, as experimental data is at present lacking. It is entirely possible, however, that such cases may acquire new significance in the future.

Genesis of new phases on surfaces, in the limiting case $A_K = 0$, is found upon closer consideration to be possible in other ways. The minimum thickness of a liquid lenticle is equal to the depth of a molecular stratum. The circumference of the disk is the seat of an additional energy that may be expressed as the product of a specific free marginal energy ρ by the length of the margin l . The specific free marginal energy of liquid films manifests itself in a force that tends to reduce the circumference - a marginal tension. This marginal tension firstly renders the disk circular and secondly, in the case of small circular disks (radius r), gives rise to a higher thermodynamic potential. We have

$$(\mu_r - \mu_\infty)_\Pi = \rho \frac{dl}{dO} \circ_\Pi, \quad \text{or}$$

$$(38) \quad (\mu_r - \mu_\infty)_\Pi = \frac{\rho}{r} \cdot \circ_\Pi,$$

where \circ_Π is the area required by a molecule. The generation of such a disk requires a work of nucleogenesis \hat{A}_K , which in turn may be resolved into $\hat{A}_K = \hat{A}_1 - \hat{A}_0$.

Similarly to the three-dimensional case, $\bar{A}_1 = 2 \bar{A}_0$, whence (73)

$$(39) \quad \bar{A}_K = \frac{1}{2} \rho_{1K}$$

(l_K circumference of nuclear disk). However, there remains the possibility that $\bar{A}_K = 0$. If, e.g., we gradually compress a vapor isothermally, beginning with the unsaturated state, the adsorption layer on the wall may go over from the diffuse to the condensed state either continuously or discontinuously. Examples of the first case are the low fatty acids, of the second case the higher fatty acids on water. The latter, even in the neighborhood of the saturation pressure, form a very sparse expanded film from which the monomolecular liquid film is suddenly formed, but not until after transgression of the coexistence line between the expanded and the condensed film. This process may even take place below the vapor pressure of saturation; as the latter is approached, the monomolecular film goes over into a multimolecular one, becoming of indeterminate thickness of saturation. This two-dimensional nucleogenesis in mobile adsorption layers is physically of subordinate importance, and has been mentioned only with reference to the analogous process for stepwise lattice formation, to be discussed below.

Isotropic three-dimensional nucleogenesis on surfaces includes the initial genesis of vapor or liquid on the surface of a crystal. Absence of the vapor phase might be achieved for volatile crystals by immersion in a high-boiling-point liquid. Reduction of pressure below the normal vapor pressure of the crystal would render the crystal superheated with respect to the vapor phase. Vapor nucleogenesis, evidently, depends on the nature of the immersion liquid. Experimental data is not yet at hand. Genesis of the liquid on crystal surfaces is of greater interest. As is known, crystals melting in the absence of chemical processes consistently fail to become superheated, as innumerable experiments indicate. This circumstance is due to the fact that the surface of the crystal is always locally more or less capable of being wetted by its liquid phase. Hence, upon minimal transgression, the liquid more or less coats the crystalline surface, beginning at the corners and edges, which are the points of loosest binding. It is only if heating is confined to the interior of extremely compact and wet-resistant surfaces that some slight local superheating can be achieved (74).

Let us turn to crystalline nuclei on surfaces of growth of other crystals. The consequences of such nucleogenesis are frequently observable in nature as systematic hybrids of diverse crystals.

The equilibrium shape is given by the condition that the mean of the molecular thermodynamic potential for all participating surfaces must be the same as in the supersaturated phase. Calculation of the work of nucleogenesis yields $A_K = (1/3)$

$\sum_{\text{all faces}} \sigma_{i,1,K}$. In this summation, to be performed over all faces, the values

for eliminated boundary surfaces are to be reckoned as negative, as in the case of the lenticles. In an important group of cases, the specific free boundary-surface energy at the point of grafting is relatively small compared to the sum of the free surface energies of the two separated surfaces. This requires that the lattice forces be of like kind, thus, e.g., predominantly Coulomb forces in the case of ionic lattices or London forces in the case of homopolar lattices. Further, there must be simple relations between the elementary intervals. This causes the nucleus to grow with a definite face as base, and moreover in definite orientation with respect to the lattice of the substratum.

In the limiting case of full identity of the lattices, the boundary surface energy at the point of grafting becomes $\sigma = 0$, and the nucleus appears as a monomolecular layer, the eliminated area of the original crystal being replaced by an equal area of like specific surface energy. The only new contribution is the edge, and the work of nucleogenesis (73) is $\Delta_K = (1/2) \sum_{i,1,K} \rho_{i,1,K}$.

In contradistinction to the deposition of liquids on boundary surfaces, the genesis of any crystalline layer - even if monomolecular - always requires nucleogenetic work. This work of nucleogenesis necessarily occurs even if the given crystal is identical with that to be deposited, for this is precisely the case of fully identical lattices.

The shape of a two-dimensional nucleus is determined by the fact that the free marginal energy is to be a minimum. This minimum shape, as may readily be shown, is subject to a law analogous to Wulff's law for three-dimensional crystals, namely $\rho/h = \text{constant}$. If we imagine the crystalline disk to be divided into triangles with vertices meeting at Wulff's point, then for the first triangle

$$(40) \quad (\mu_{h_1} - \mu_{\infty})_{II} = \frac{\rho_{1.}}{h_{1.}} O_{II}$$

The size of the two-dimensional nucleus is found from

$$\mu_{h_1} = \mu_{h_2} = \dots = \mu_I$$

As in the three-dimensional case, the law may be expressed in terms of the molecular thermodynamic potentials, as follows: The mean of the thermodynamic potentials of the elements of each boundary line 1., 2., ... of a two-dimensional nucleus must be the same, namely equal to the thermodynamic potential of the environment, viz. $(\bar{\mu}_1 - \mu_{\infty})_{II} = \mu_I - \mu_{II\infty} = (2\rho_{1.}/h_{1.}) O_{II}$. The work of nucleogenesis is

$$\Delta_K = \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_I) = \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_{II\infty}) - n_K (\mu_I - \mu_{II\infty}) = \Delta_1 - \Delta_0$$

(n_K number of elements in two-dimensional nucleus). The first term $\pi_K = \sum_{\text{margin}} \rho_{i.i.K}$. In view of equation (40), in analogy to equation (33), we find the second term $(1/2) \sum_{\text{margin}} \rho_{i.i}$ and the two-dimensional work of nucleogenesis

$$(41) \quad \pi_K = \frac{1}{2} \sum_{\text{margin}} \rho_{i.i.K}$$

In the case of finite crystals, it remains of interest to inquire where the two-dimensional work of nucleogenesis is least. For homopolar crystals this happens in the interior of the faces; in the NaCl lattice at the edges. The latter follows from the fact that the marginal energy is less at the edge than in the interior of the cubical face, or in other words that in the course of successive growth the elements at the edge are more firmly bound than those in the face. As in the case of boundary surfaces in the three-dimensional case, boundary lines may present special conditions for two-dimensional nucleogenesis. The specific investigation remains to be carried out, but it is readily seen that re-entrant angles like those at points of grafting or points of contact of individuals of the same substance will specially facilitate two-dimensional nucleogenesis.

Before reporting the experiments that support this theoretically acquired conception of two-dimensional nucleogenesis on genuine surfaces of growth, we may mention the more sweeping theoretical requirement that two-dimensional nuclei must arise from successively growing rows of elements. These rows in turn must have reached a minimal length depending on the thermodynamic potential μ_I of the parent phase in order to be capable of further growth. This length is given by the fact that the thermodynamic potential of the loosest terminal element or elements $\mu = \mu_I$. The length of the row need not necessarily be an integral multiple of the linear molecular dimension; μ_I may lie between the μ -values of two successive elements. The row then ends on the average at a fraction of the last element. (The same is correspondingly true of two- and three-dimensional nuclei.) A row of this length may be called a one-dimensional nucleus. Its work of nucleogenesis is $\sum_{\text{elements of row}} (\mu - \mu_I)$.

The ideal crystalline nucleus in a phase of thermodynamic potential μ_I thus has the same value $\bar{\mu}$ as average thermodynamic potential (1) of the elements of each existing lattice plane, (2) of the elements of each edge of the two-dimensional nuclei on such lattice planes, (3) of the corner element of a one-dimensional nucleus (71).

To avoid misunderstanding of the expression "ideal nucleus," we may add the following explanation. It is by no means the case that an observer equipped with sufficiently delicate instruments could actually identify this form. On the contrary,

it exists only as a transitional stage having the lowest free energy threshold that must be overcome, at least, in the genesis of a crystal from another phase; the ideal nucleus is accordingly the easiest, and hence the naturally preponderant, transitional stage in the genesis of a crystalline phase.

c. Forms of Growth and Dissolution of Crystals

At this point, without advancing any claim to completeness, let us go into some of the fundamentals of growth and dissolution of crystals that we were unable to bring up in Chapter 2 because the combined action of many single molecular steps - processes of one- and two-dimensional nucleogenesis - is essential to the phenomena involved.

Beginning with empirical observation, we may premise a fact which the attentive observer or experimental investigator encounters at every turn, coincidentally but with absolute consistency. This fact is that a crystal will grow more regularly the lower the supersaturation of the medium. With increasing supersaturation disturbances appear until at extreme degrees of supersaturation the aggregates formed consist entirely of a large number of single minute crystals.

Next, there are certain empirical facts that the author has learned from his own experiments, notably in the range of slight supersaturation. Among these experiments, those concerning processes of growth and dissolution on initial crystals of spherical and hollow-spherical form may deserve special attention, as they obviously involve all conceivable types of surface of the crystal. We will make this our point of departure. The external phase, throughout the experiments, was a solution; this in itself represents a complication for purposes of theoretical interpretation, but the points we shall make here are presumably of general validity. Ground and polished spheres of crystal, when allowed to grow, acquire a dull surface except for certain oriented regions distinguished by a luster or sheen. In the dull places, the surface advances more rapidly, until it reaches the level of the smooth regions. Thus the delimitation of the crystal by plane surfaces is begun. Thereafter the faces increase in extent, and the dull intervening regions ultimately contract to vertices and edges. Simultaneously, a variation in rate of growth among the faces is observed, so that the more rapid ultimately disappear. The resulting final product of growth is bounded only by a relatively small number of plane faces, and thereafter retains its shape unchanged. This enables us to distinguish three types of surface regions: (1) proper or permanent growth surfaces, (2) intermediate growth surfaces and (3) indiscriminate surface regions.

The dissolution of spherical crystals proceeds quite otherwise. Plane faces are not formed, the residual body being ultimately enclosed by curved surfaces meeting in more or less acute ridges and corners. Conversely, for hollow spheres (or rather hemispheres), dissolution produces plane boundaries while growth yields an irregular wall surface.

The interpretation of these facts on the basis of molecular theory has been

attempted for the NaCl lattice in particular, with some degree of success. It is true that we are unprepared to answer even the question of which surface elements of the sphere will appear upon growth as visible planes. At present we must content ourselves with finding a number of theoretical expectations realized in practice.

We will imagine that the polish of the initial sphere is of a molecular grade of fineness - which of course is not the case even for the highest luster. Then the sphere has surface regions corresponding to all conceivable sections through the lattice. These elementary faces in some (few) instances consist entirely of one kind of point, in other instances of several kinds of point. In NaCl, the former include the 001, 011 and 111 planes, while the 320 plane belongs to the second group. Let such a sphere be within a slightly supersaturated vapor I whose μ_I is not much greater than the μ_{II00} of an infinitely large crystal, in other words $\mu_I \gtrsim \mu_{II00}$. If we are to permit replacement of the vapor by a solution, we must suppose that the solvent affects all $\mu_{i(II)}$ values by the same factor. From this supersaturated solution, molecules are deposited on the surface in a manner varying from point to point, in accordance with $\beta = e^{(\mu_I - \mu_i)/kT}$. The 001 points are specially distinguished. Their characteristic is that a single imposed unit - say a molecule of NaCl - has a thermodynamic potential of $\mu_i > \mu_I \gtrsim \mu_{II00}$, so that relatively few of them are to be found stationary on the surface. Neighboring points, however, are favored, and the points around two or three adjacent units also, though not to such an extent that $\beta > 1$ for continued occupancy. Hence the surface will be preserved until chance locally assembles enough elements to form a small lattice plane of a certain size to which more elements can be progressively added, now that $\beta > 1$. Growth of the 001 face proceeds by two-dimensional nucleogenesis, which occurs so rarely under moderate supersaturation that molecular smoothness is ensured for some time.

It is otherwise with the 111 plane, which is composed entirely of similarly charged ions. Here an individual unit is deposited at $\mu_I \gtrsim \mu_{II00} > \mu_i$, but now its neighboring points are disfavored. Hence the molecular smoothness is destroyed at once. The behavior of the 110 face is intermediate between the two. For the initial unit, $\mu > \mu_I \gtrsim \mu_{II00}$. Neighboring points are variously affected, since in one direction the sequence of ions is alternately charged (rows) while at right angles we have ions of like charge at slightly greater intervals. The adjacent points along the row are favored, the others disfavored. The consequence is that if a row happens to reach a certain length so that $\mu_I > \mu_i$ for the sequence, the row will mature. This gives rise to isolated rows, with their lateral environs largely unoccupied, so that molecular smoothness is again impaired. Further analysis of possibilities shows that progressive enlargement will occur. We may mention incidentally that the roughening of the 111 and 011 surfaces necessarily occurs spontaneously even at $\mu_I = \mu_{II00}$ i.e., at equilibrium in the absence of growth.

We will define the resulting difference in behavior of the faces as follows:

Faces of the first kind are molecularly plane faces upon which a single added element has a $\mu_1 > \mu_I \approx \mu_{100}$, and such a unit must be additionally bound in two lateral directions, making a binding in three directions in space, in order for $\mu_1 = \mu_I \approx \mu_{100}$. The minimum required molecular aggregate in the surface, which aggregate in turn must have no loosely bound units, is a two-dimensional nucleus with extreme row of the same length as a one-dimensional nucleus. It is readily seen that these faces of the first kind are always those previously called proper or permanent growth surfaces. All possible proper growth surfaces, in the limiting case of minimal supersaturation ($\mu_I \approx \mu_{100}$) are present in the final product of growth. With increasing μ_I , their number decreases, as they contract to vertices and edges on the final form, when the binding of the last unit in one (or two) directions in space suffices to make $\mu \approx \mu_I > \mu_{100}$. In NaCl, only the 001 cubical face is a face of the first kind, or proper growth surface. The reader will readily convince himself that even the loosest units on an ideal cube - namely the vertex units - are more tightly bound than a unit on the half-crystal. In the ideal homopolar crystal this is not the case.

The classification of the remaining lattice sections on the basis of molecular theory in such a manner as to distinguish designated portions of the surface phenomenologically as intermediate growth surfaces is a substantially more difficult and as yet incompletely solved problem. All these surfaces share the property that in the course of growth, the structure of the plane section is not permanently maintained, but suffers roughening. It would be natural to distinguish surfaces on which a newly imposed unit requires an additional binding in one direction in order that $\mu_I > \mu_1$, i.e., which require one-dimensional nucleogenesis for growth, from the remaining surfaces. Upon continued roughening, they may exhibit an optically observable striation in the theoretically expected direction of the rows, as in the case of the spherical growth of NaCl on the 110 face. Otherwise, however, they are not phenomenologically well defined. Thus the 110 surface of NaCl is considerably less in evidence than the 111 and 210, and vanishes sooner than the latter.

A more significant classification would be that introduced by I. N. Stranski where the roughened surfaces are included. This distinguishes uniform and non-uniform surfaces. An example of a uniform surface would be the 110 face, consisting entirely of equal steps of two or more atoms in height. The step height may be indicated by a subscript (order). The 110 surface of first order, $(110)_1$, is the ideal 110 section; $(110)_2$ consists of equal two-ion steps. Continuing, we can form $(110)_3$, $(110)_4$, etc. A non-uniform surface has steps of varying height. This classification can also be extended to surfaces of types 210 and 310, where the subscript refers to the shortest step edge. A uniform surface of the first order, $(210)_1$, is the plane section with the two widths of step 1 and 2, while that

of second order, $(210)_2$, has widths of step 2 and 4. Then there are composite surfaces, having steps of varying height in fixed sequence. According to Stranski's energy analysis, deposition can take place on uniform and composite-uniform surfaces in such a manner that the structure is preserved; such surfaces, in Stranski's phrase, grow "iterably" (wiederholbar). This occasionally happens, because the (ultimately inevitable) roughening requires a fluctuation. We shall now establish, by checking the individual amounts of energy involved in deposition, that the growth of such iterable surfaces requires transition of higher energy thresholds than that of noniterable surfaces of like structure. Surface elements of a sphere where deposition of units is rather likely to form uniform iterable surfaces will accordingly grow more slowly than neighboring portions, and appear more or less plane optically. It seems reasonable to suppose that these include the surfaces of growth which we have classified phenomenologically as intermediate. In fact, Stranski was able to show that the 210, 110 and 111 surfaces of NaCl, more than any others of the (001) zone (except of course the 001 proper growth surface itself), exhibit the largest number of possible ordered surfaces. This is expressed in the following table:

Table 6

Surfaces of (001) Zone	Number of Uniform Surfaces	Number of Iterable Surfaces
110	70	35
650	12	12
540	15	15
430	20	20
320	27	27
210	44	42
310	31	14
410	24	23
510	19	8
610	16	15

In the first column, the surfaces are entered in order from (110) to (100), which were investigated up to a step height of 100 ions. The number of possible uniform surfaces $(0, h, k)$ is computed at $100 / \sqrt{h^2 + k^2}$.

The surfaces with smallest indices (h, k) are most frequently obtainable as uniform surfaces. This is reminiscent of the rule according to which faces of low index predominate in growth. However, the occurrence of the surfaces is not primarily determined by the number of uniform but rather by the included number of iterably growing surfaces (column 3). We see that the greatest number of chances exists for the surfaces 110 and 210, which actually appear in the spherical growth experiment. The table covers only the 001 zone. Without going into all of the remaining multiplexity, Stranski shows that the 111 octahedral surface is distinguished by a particularly high number of uniform and in fact

compositely uniform surfaces classified as iterable. This is because in this case each of the surfaces can occur in three different ways; this explains the experimental occurrence of this surface (always as a surface of higher order). Thus the idea seems to be that, in addition to the surfaces of the first kind, there may be intermediate surfaces that grow iterably as surfaces of higher order, and among these in particular those having relatively the largest number of chances. Doubtless, however, it is to be supposed that the magnitude of the fluctuation required to disturb iterable ordered growth, i.e., the "stability" of the iterable surface, as distinguished from its "statistical weight," may well play a major and probably even decisive role. At any rate, it is necessary to direct attention to this point and determine the quantity of energy essentially involved. In surfaces of the first kind, the magnitude of the two-dimensional work of nucleogenesis relative to kT ensures ordered growth. Since it becomes infinite when $\mu_I \approx \mu_{II0}$, the assurance of plane growth becomes arbitrarily large in the immediate neighborhood of saturation.

We see that the conditions of growth in terms of molecular theory, even for the simplest lattices, are quite complex if we do not confine ourselves to the proper growth surfaces themselves. The spherical growth experiment, devised to simplify matters, turns out in reality to be a highly complicated case.

The spherical solution experiment has not as yet been studied in terms of molecular theory to the same extent as the growth experiment. We shall accordingly merely compare the regions corresponding to proper surfaces of growth with the remaining portion. In the surfaces of growth the elements are more tightly bound than in any other portion. This is causally related to the fact that they are most loosely bound on these surfaces. By (7), the sum of the works of separation from the block and out of the upper lattice plane of the block is equal to the work required to remove a block from the interior of the lattice, i.e., $(\epsilon_0 - \epsilon_{ad}) - (\epsilon_0 - \epsilon_{in}) = 2(\epsilon_0 - \epsilon_w)$. Smallness of one term thus necessarily occasions largeness of the other. It is only after a gap has been made in the uppermost lattice plane that removable elements appear. The smallest gap having marginal elements of average $\mu > \mu_I < \mu_{II0}$ is the two-dimensional negative nucleus. It is apparent that a negative nucleus for a subsaturation $\Delta\mu$ coincides exactly in size and shape with a two-dimensional nucleus on a lattice plane for a supersaturation $\Delta\mu$ of like magnitude. The other portions of the surface have no such work of two-dimensional negative nucleogenesis. They therefore decay more readily. Consequently it is to be expected that in dissolution, the proper growth surfaces will be broken down only gradually from the sides. The condition for the formation of plane faces is nowhere satisfied, so that we ultimately have a body with a rounded surface on which the regions of proper growth surfaces project as blunt corners or ridges.

The wall of a hollow sphere, on the other hand, must gradually acquire plane faces, in the course of decay, identical with the proper surfaces of growth of the convex crystal. Removal of the more readily loosened units here increases

the extent of the growth surfaces. Since these meet in re-entrant vertices and edges, there is no purchase where decay might set in as on the convex body. Attack on the faces here requires two-dimensional negative nucleogenesis. The rarity of such an event relative to the decay of a lattice plane once attacked ensures molecularly plane advance of the faces. The hollow-body solution experiment frequently takes place on a small scale within the growth surfaces of crystals subjected to decay in some manner, in the form of so-called etched figures. These occur on pre-existing cracks or flaws in the structure of the surfaces.

The growth experiment for a hollow hemisphere, as might be expected, again yields no planar delimitation but rather a rough wall composed of subindividuals.

The theory is able, as we see, to predict essential phenomena involved in the growth and decay of unitary crystals satisfactorily, and this in still other details that must here be passed over. It is likewise able to explain the general empirical fact mentioned above that clear unitary crystal growth requires sufficiently moderate supersaturation. With increasing supersaturation, the work of two-dimensional nucleogenesis becomes less. New deposition becomes progressively more frequent relative to maturation. This leads successively to formation of multiple layers, ordered mosaic crystals with increasing cleavage and inclusion of faults and flaws, and finally, when divergent orientations also become possible, to the unordered crystalline aggregate. In irregular crystals, order may be preserved longer in one direction than in the other, yielding fibrous structure.

This survey presupposes ideal purity of the substance, never actually obtainable. Foreign molecules decisively affect growth, sometimes even in minimal traces, particularly when they cannot be incorporated as mixed-crystal components (A. Smekal, 76). Such alien substances may alter the external appearance of growing crystals, or they may contribute to the occurrence of internal flaws in the lattice during growth. Such flaws are responsible for many of the physical properties of crystals. They also manifest themselves in the course of decay by giving rise to the crumbling off of larger blocks of elements (77).

Of course, the problem of lattice flaws and their responsibility for various physical phenomena is a highly controversial matter. The following may perhaps be considered established: there are several causes that may produce interference with the ideal lattice, and correspondingly several types of lattice flaws:

- 1) Elementary gaps and occupied interstitial positions belonging to the thermal equilibrium of the crystal (J. Frenkel, 78; W. Schottky, 79; C. Wagner, 80). Such a pattern, established at a higher temperature, may at times be maintained in frozen condition at low temperature.
- 2) Flaws arising in the course of growth, as described in the paragraphs above (76).
- 3) Internal and surface clefts and cracks due to mechanical and thermal stresses

or surface injuries (A. Griffith, 81; E. Orowan, 82).

Each of these types of flaw - and there may be others - may be primarily responsible for specific physical properties. This must be determined in each particular case. In this connection it may be mentioned that the idea of a regular "super-structure" or ordered sequence of flaws must be considered erroneous. Ostensible theoretical demonstrations have been refuted (Orowan, 83). Experimental evidence has likewise militated against this view (Remminger, 84).

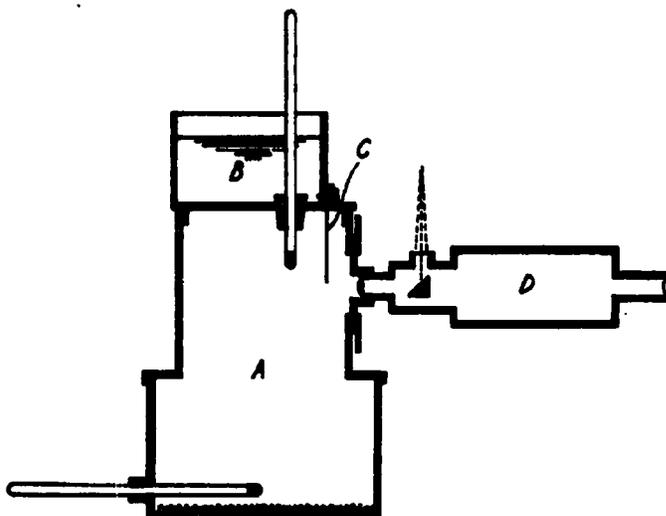


Fig. 24

Experimental evidence of the existence of the two-dimensional nucleogenesis required by the theory may also be cited in this place. Continuing observations by M. J. Perrin (85) on the discontinuous change in thickness of soap lamellae, René Marcellin (860), applied the same method to thin crystal flakes. The method consists in microscopic determination of interference colors. He succeeded in verifying that both split flakes of mica and growing or dissolving crystal flakes of paratoluidine (CH_3 -- NH_2) also exhibit only discontinuous differences of thickness from place to place. Fairly large portions exhibited perfectly constant coloration, the transition to portions of another shade being discontinuous. The minimum difference of thickness found was 1 layer of molecules for mica and 2 layers of molecules for paratoluidine. The growth in thickness of paratoluidine flakes deposited from solution occurred by successive application of layers. The edges of these layers were rectilinear and followed the crystalline form. Similar results were obtained in deposition by sublimation. M. André Marcellin and S. Boudin (87) further developed the technique, which was finally employed with especial success by Lew Kowarski (88). Figure 24 shows the apparatus. A is a brass vessel in whose bottom there is a considerable amount of the material

(paratoluidine) and which can be set on a hotplate. On the cover there is a tank B for cooling water, with laterally attached razor blade C projecting into the chamber A. A microscope D with illuminator permits observation of the crystals formed by sublimation on the edge of the razor blade. Among many other minute crystals, there are flakes projecting downward into space in the plane of the blade, and these are suitable for observation. Formation of layers was visible on these, always initiating at points of contact with neighboring crystals. Between blue-green and yellow-green, Kowarski was able to distinguish about 20 tones in favorable cases. The total color interval corresponds to 370 Å. A 20th of this is 18.5 Å. According to Jean Wyart (89), paratoluidine crystallizes rhombically, in the V_h^{18} space group of very common occurrence in organic substances. The elementary body has axes $a = 5.98 \text{ Å}$, $b = 9.05 \text{ Å}$, $c = 23.3 \text{ Å}$, and contains 8 molecules. These molecules have the para direction of the substituents nearly perpendicular to the 001 cleavage plane. The depth of the individual layer is $c/2 = 11.65 \text{ Å}$. If we compare this figure with Kowarski's, we see that he observed both mono- and bi-molecular layers. It should be mentioned that these observations were made in considerably supersaturated vapor, which explains the curvilinear boundary of the lattice planes in process of growth; at the offsets, $\beta > 1$ for every incident molecule, and growth by rows is not required. Further, the two-dimensional nucleogenesis does not occur in the interior but at a point of contact of two crystals, where it is facilitated.

In addition to these short steps, polymolecular layers are also found, generally more slowly propagated over the surface but otherwise a grosser image of the former. The occurrence of polymolecular layers is in itself to be regarded as a deviation from the ideal, due to high supersaturation or other circumstances. Nucleogenesis of multiple lattice-planes is a common process at high supersaturation, and may be further promoted by other conditions. The steps are built up by monomolecular layers overtaking them, and enter the range of microscopic visibility. Such polymolecular layers have repeatedly been observed (85).

These observations may serve to demonstrate the stratified deposition of lattice planes, even though monomolecular layers were not always identifiable. However, the conception of two-dimensional nucleogenesis is experimentally further reinforced by the circumstance that a definite supersaturation is requisite for growth, in contradistinction to deposition on liquid drops, which takes place even upon minimal transgression.

In growth experiments on crystals in very slightly supersaturated solution, it was long since repeatedly observed that single surfaces failed to grow measurably. Recently this has been confirmed by A. Neuhaus (90) for cubical faces of NaCl. More in particular, it was found that growth of crystal faces failed to occur when these were bounded by other apparent growth surfaces. This phenomenon evidently is related to the fact that two-dimensional nucleogenesis normally takes place at the vertices (or edges). Here, however, at junction with rapidly growing faces, a lower supersaturation obtains, no doubt partly because of the formation of a diffusion vestibule and perhaps partly because of a loss of elements onto the neighboring surfaces.

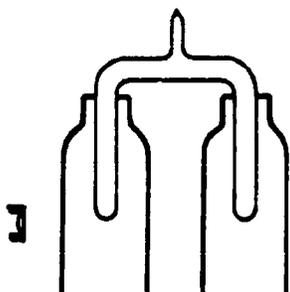


Fig. 25

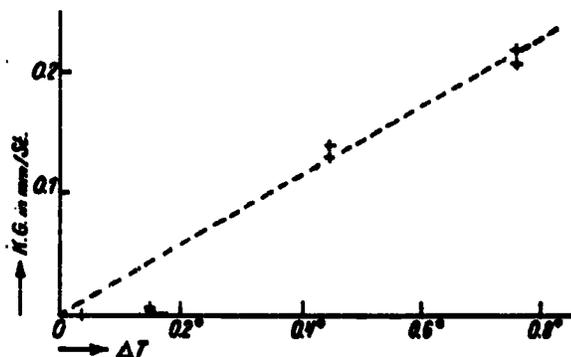


Fig. 26

Ordinate: rate of condensation in mm/hr.

Experiments in solutions are always somewhat doubtful of interpretation because of the multitude of possibly important conditions. Thus it is scarcely possible to obtain a purity sufficient to exclude the possibility of blockage of the surfaces, or, in this case particularly, of vertices and edges. The findings therefore require to be confirmed by growth experiments in pure vapor. This was successfully done by M. Volmer and W. Schultze (91) for iodine. A U-tube was charged with specially purified iodine, thoroughly evacuated and fused shut. The supply of iodine was in one branch, while in the other a small iodine crystal on the inside wall was observed and its growth measured. Between the two branches it was possible to maintain small temperature differences for many days. The one branch was dipped into a Dewar vessel containing an intimate mixture of cracked ice and pure water. The other was dipped in a Dewar vessel containing a cryohydrate, i.e., ice, the saturated solution of a salt and sufficient salt as solid phase. The apparatus is sketched in fig. 25. Agitation in both vessels was accomplished by means of rising air bubbles. To retard melting, the compressed air was precooled; it was passed through a cooling coil contained in an ice-cooled Dewar vessel. For the ice-salt mixture, Dewar vessels with "inspection slits" were used, i.e., with narrow stripes bare of coating on either side. An electric bulb was placed at one slit, with the observation microscope by means of which the crystal inside the U-tube was observed at the other. Salts particularly suitable for the colder temperature bath were the following: KClO_3 for -0.76° , Na_2HPO_4 for -0.45° , ammonium alum for -0.28° , KClO_4 for -0.15° , PbCl_2 for -0.07° , and CaSO_4 for -0.037° . The salts for the baths were again purified by recrystallization, and the temperatures could then be kept extremely constant, as was found by means of a Beckmann thermometer and still more accurately by means of a thermopyle. After testing the apparatus with mercury, which yielded correspondence with the theoretical calculation, repeated experiments were made with iodine. The result is shown in fig. 26. The rate of condensation at $\Delta T = 0.037^\circ$ was definitely less than 0.00001 mm

per hour, or less than 1/4000 of the value computed from the impact formula. This establishes the latency range, more or less in the expected order of magnitude. This experiment completes the confirmation of the theoretical prediction that the growth of a crystal bounded by its proper growth surfaces requires two-dimensional nucleogenesis for the addition of any new lattice plane. The work of nucleogenesis ΔK even before the limiting case $\mu_I = \mu_{II\infty}$; $\Delta K = \infty$ is reached, becomes extremely large relative to kT , so that the process of growth is determined solely by the occurrence of the very rare event of two-dimensional nucleogenesis.

It is a widespread naive error to ascribe inhibition of growth to the difficulty of the first step namely of laying the first new element on a finished lattice plane. Even at the equilibrium of a crystal, each surface of growth is covered with extremely many elements, and there are likewise always many elementary gaps in the uppermost lattice planes.

For the vapor pressure equilibrium of an atomic lattice, we have about the following situation:

At equilibrium, $\mu_I = \mu_{II} = \dot{\mu}_w = \dot{\mu}_{ad} + kT \ln x_{ad} = \dot{\mu}_{in} - kT \ln (1 - x_{in})$, where x_{ad} is the proportion of occupied points on the lattice plane and $1 - x_{in}$ is the proportion of unoccupied lattice points in the uppermost lattice plane. This equation holds for each $\dot{\mu}_i$ if the i -th position in question on or in the crystal is repeated sufficiently often so that the temporal probability of presence or absence of an element at a point may be replaced by the proportion of occupied or unoccupied points, and x_i or $1 - x_i$, as the case may be, is small relative to 1. These result immediately from the developments of the latter part of Chapter 1.A.a) above. Thus

$$x_{ad} = e^{\frac{\dot{\mu}_w - \dot{\mu}_{ad}}{kT}} \sim e^{\frac{\epsilon_w - \epsilon_{ad}}{kT}}$$

$$1 - x_{in} = e^{\frac{\dot{\mu}_{in} - \dot{\mu}_w}{kT}} \sim e^{\frac{\epsilon_{in} - \epsilon_w}{kT}}$$

and, by (8), $x_{ad} \sim 1 - x_{in} \sim 10^{-5.7}$; i.e., there are about 10^9 to 10^{10} projecting elements and gaps in the uppermost lattice plane per square centimeter of crystal surface continually present at vapor pressure equilibrium under the hypothesized conditions, corresponding to those ordinarily encountered experimentally.

4. KINETIC ANALYSIS OF TYPICAL SPECIAL CASES, WITH EXPERIMENTAL VERIFICATION

A. DROPLETS IN VAPORS

The kinetic calculation of the rate of nucleogenesis selects, among the many possibilities, a particular one that is favored in actual fact. Two molecular aggregates will of course occasionally collide, or a larger aggregate divide in two, but such events are very rare relative to the taking on and giving off of single molecules. It is hence justified to take account only of this deposition and separation of single molecules. Loss is more probable than gain provided the nuclear size is not reached. This kinetic interaction leads to a permanent distribution of such subnuclear particles so that the number Z_n of aggregates of any given number of molecules n has a constant average provided the number of molecules Z_1 of the parent phase is kept constant and the droplets are removed after transgression of the nuclear size n_k . We may suppose the constant addition of enough material as vapor to replace the droplets removed. Then there will be a stationary flow throughout the entire distribution, passing from smaller to larger aggregates and everywhere the same. We shall formulate it for the case of particles of molecular number $n \rightarrow n + 1$.

The probability of transition of a molecule from a vapor I to a particle of n molecules is taken as $W_I O_{(n)} dt$, and that of exit of a molecule from an $(n + 1)$ -particle of surface area O_{n+1} as $W_{II(n+1)} O_{n+1} dt$. The flow at $n \rightarrow n + 1$ is then equal to the difference between the number of particles gaining one molecule so as to become $(n + 1)$ -particles and the number of those losing one molecule so as to become n -particles.

$$J dt = Z_{(n)} W_I O_{(n)} dt - Z_{(n+1)} W_{II} O_{(n+1)} dt.$$

Here W_I is the number of impacts of vapor molecules per square centimeter per second, multiplied (. . . omission in the original text. Translator.) designates (. . .) coefficient of condensation; $W_{II(n+1)}$ is dependent on the particle size $(n + 1)$, namely in accordance with Thomson's equation. This formulation has been hypothesized for all of our preceding calculations. Before we proceed, let us examine it critically, and in particular verify whether the introduction of the surface areas in this form is unobjectionable. In the first place, highly convex surfaces do not have the same impact rate as plane surfaces unless the molecules are geometrical points. Otherwise we must take account of the extension of the molecules, which we can do in the following way. We imagine the droplet to be enclosed in a sphere of radius exceeding its own by that of a molecule; we call this sphere the effective surface (fig. 27). A condensation consists in the passage of the center of gravity of a molecule through the

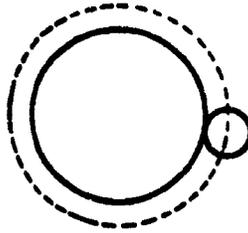


Fig. 27

effective surface. This enlarges the droplet, but the exit of a molecule from this enlarged droplet is exactly the inverse process, namely the passage of the center of gravity of a molecule through the same spherical surface, since the droplet has returned to its original size when the center of gravity of the departing molecule has just reached this effective surface. We shall take the effective surface for the condensation of a molecule upon a droplet of n molecules and for the evaporation of a molecule from a droplet of $n + 1$ molecules as of area O_n' . In place of the previous formulation of the flow, we then have

$$(42) \quad J dt = Z_n W_I O_n' dt - Z_{(n+1)} W_{II(n+1)} O_n' dt.$$

Introducing

$$\frac{W_I}{W_{II(n+1)}} = \beta_{n+1}$$

we obtain

$$\frac{J \beta_{n+1}}{W_I O_n'} = Z_n \beta_{n+1} - Z_{n+1},$$

for every number n .

To evaluate this we employ the method of R. Becker and W. Doering (23), writing

$$\frac{J \beta_2}{W_I O_1'} = Z_1 \beta_2 - Z_2 ;$$

$$\frac{J \beta_3}{W_I O_2'} = Z_2 \beta_3 - Z_3 ;$$

$$\frac{J \beta_{n+1}}{W_I O'_n} = Z_n \beta_{(n+1)} - Z_{n+1} ;$$

$$\frac{J \beta_s}{W_I O'_{s-1}} = Z_{s-1} \beta_s - Z_s$$

The subscript s refers to droplets that have become stable and capable of growth, and which we suppose to be continually removed. In other words, Z_s is kept at zero. In addition to Z_s , we know the number of vapor molecules Z_1 , which we keep constant. The problem therefore is to eliminate all intervening Z_n 's from the equations. For this purpose we divide each elementary equation by the product $\beta_2 \dots \beta_{n+1}$. We then add the equations, obtaining

$$(43) \quad \frac{J}{W_I} \left(\frac{1}{O'_1} + \frac{1}{\beta_2 O'_2} + \frac{1}{\beta_2 \beta_3 O'_3} + \dots \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\beta_2 \beta_3 \dots \beta_n O'_n} + \dots + \frac{1}{\beta_2 \beta_3 \dots \beta_{s-1} O'_{s-1}} \right) = Z_1 ;$$

(since $Z_s = 0$). We now express the β s in terms of the thermodynamic potentials, making use of the formulas derived in Chapter 2. The product

$$\beta_2 \cdot \beta_3 \dots \beta_n \text{ is } \prod_2^n \beta_1 = e^{\frac{(n-1)\mu_I - \sum_2^n \mu_1}{kT}}$$

We take

$$(n-1) \mu_I - \sum_2^n \mu_1 = (n-1) (\mu_I - \mu_{II} \infty) - \left(\sum_2^n \mu_1 - (n-1) \mu_{II} \infty \right) .$$

In the first term, we replace μ_I by μ_K , the thermodynamic potential of the nucleus with number of molecules n_K , radius r_K and surface area O_K . By Thomson's equation, $(\mu_K - \mu_{II} \infty)_{II} = 2\phi_{vII}/r_K = 2\phi_{O_K}/n_K^3$. The second parenthesis is evaluated as follows: the total isothermic work of formation of a drop-

let of n molecules from a like mass forming a component part of a large quantity of liquid is $\sum_1^n \mu_1 - n \mu_{\text{II } \infty} = \sigma O_n$, where O_n is the surface area of

this droplet. The parenthesis, however, expresses the work of formation from the second molecule on, and is therefore less by the amount of work required to detach a molecule from the large mass of liquid, namely $(\epsilon_0 - \epsilon_{\text{liquid}})$. Substituting, we obtain

$$(n-1) \mu_1 - \sum_2^n \mu_1 = -\sigma \cdot O_n + (\epsilon_0 - \epsilon_{\text{liquid}}) + (n-1) \frac{2 \cdot \sigma \cdot O_K}{3 \cdot n_K}$$

$$= -\sigma \cdot O_K \left[\left(\frac{n}{n_K} \right)^{2/3} - \frac{2}{3} \frac{n}{n_K} \right] + (\epsilon_0 - \epsilon_{\text{liquid}}) - \frac{2 \cdot \sigma \cdot O_K}{3 \cdot n_K}$$

The last two terms are the work of detachment of a molecule from the liquid less the work gained for one molecule upon expansion from supersaturated to saturated condition. We replace this by the molecular heat of evaporation λ , the resulting error being insignificant. Then

$$\prod_2^n \beta_1 = e^{-\frac{\sigma \cdot O_K}{kT} \left[\left(\frac{n}{n_K} \right)^{2/3} - \frac{2n}{3n_K} \right] + \frac{\lambda}{kT}};$$

We replace the summation $\sum_1^{s-1} \frac{1}{O_n \cdot \prod_2^n \beta_1}$ by the integral

$$\int_1^{s-1} \frac{1}{O_n \cdot \prod_2^n \beta_1} dn = \frac{1}{O_K} \int_1^{s-1} \left(\frac{n}{n_K} \right)^{-2/3} \cdot e^{\frac{\sigma \cdot O_K}{3kT} \left[3 \left(\frac{n}{n_K} \right)^{2/3} - 2 \left(\frac{n}{n_K} \right) \right] - \frac{\lambda}{kT}} dn.$$

Substituting $(n/n_K)^{1/3} = 1 + x$, we obtain

$$3 \left(\frac{n}{n_K} \right)^{2/3} - 2 \frac{n}{n_K} = 1 - 3x^2 - 2x^3 \quad \text{and} \quad \frac{1}{n_K} \left(\frac{n}{n_K} \right)^{-2/3} dn = dx.$$

Hence

$$\int_1^{s-1} \frac{1}{O'_n \cdot \prod_{i=2}^n \beta_i} = \frac{3n_K}{O'_K} \cdot e^{-\frac{\lambda}{kT}} \cdot e^{\frac{\phi \cdot O_K}{3kT}} \cdot \int_1^{s-1} e^{-\frac{\phi \cdot O_K}{3kT} (3x^2 + 2x^3)} dx.$$

An experimentally important condition is $\phi O_K/kT \gg 1$; hence the integrand has values appreciably different from 0 only in the immediate neighborhood of $x = 0$. For this reason we may neglect $2x^3$ relative to $3x^2$ and integrate between $-\infty$ and $+\infty$. This is clear from fig. 28, in which the exponent and the integrand are plotted. The physical interpretation is as follows: If the

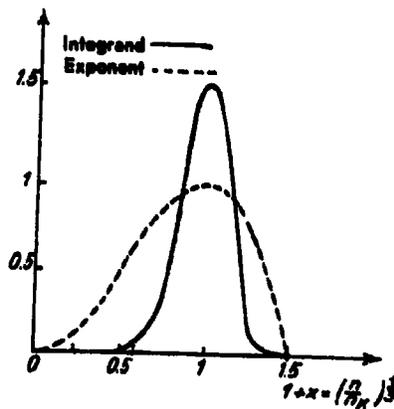


Fig. 28

number of molecules in the nucleus is fairly large - as is the case under the practical conditions involved - then the part of the integral due to the range of aggregates of individual molecules tends to vanish, as well as that due to droplets that are large relative to the nucleus. Thus it makes no difference that we have assumed the smallest aggregates to be also of spherical shape. On the other hand, the size of droplets of s molecules becomes indifferent as soon as they appreciably exceed nuclear size. Accordingly

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\phi \cdot O_K}{kT} \cdot x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi kT}{\phi \cdot O_K}}.$$

If we further introduce the abbreviation $\phi O_K/3 = A_K$, then

$$(44) \quad J dt = \frac{W_I \cdot Z_1 \cdot O'_K}{n_K} \sqrt{\frac{A_K}{3\pi kT}} \cdot e^{+\frac{\lambda}{kT}} \cdot e^{-\frac{A_K}{kT}} dt.$$

We also make the substitution $O'_K/3n_K \approx v_{II}/r_K$;

$$(45) \quad J dt = Z_1 e^{\frac{\lambda}{kT}} \cdot \frac{W_I \cdot v_{II}}{r_K} \sqrt{\frac{3 A_K}{\pi kT}} \cdot e^{-\frac{A_K}{kT}} dt,$$

where $W_I v_{II}/r_K = 1/\tau_K$ is the reciprocal of the growth period of a nucleus for a completely unilateral process. For $dV/dt = 4\pi r^2 W_I v_{II}$

$$\int_0^{r_K} dr = \int_0^{\tau_K} W_I v_{II} dt; \quad \tau_K = \frac{r_K}{W_I v_{II}}.$$

Hence

$$J dt = \frac{Z_1 \cdot e^{\frac{\lambda}{kT}}}{\tau_K} \sqrt{\frac{3 A_K}{\pi kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}} dt;$$

where $A_K = \phi O_K/3$ is the quantity previously called the work of nucleogenesis.

The formula is essentially the same as that obtained from the general analysis in chapter 3. We may clarify the relationship by the following consideration.

The determining factor $e^{-A_K/kT}$ arose in the kinetic derivation through evaluation of the summation $\sum_1^{s-1} (1/\prod_1^n \beta_1)$. The n -th term of this summation may

be written in the form $e^{A_{(n)}/kT}$, where $A_{(n)}$ is the reversible work of formation of a droplet from n molecules of the old phase. The quantity of work $A_{(n)}$ is plotted as a function of n in fig. 29. It has a maximum A_K at the point n_K , where $\partial A_{(n)}/\partial n = 0$. Now

$$\frac{\partial A_{(n)}}{\partial n} = \mu_n - \mu_I;$$

at the maximum, $(\partial A_{(n)}/\partial n)_K = 0 = \mu_K - \mu_I$.

The droplet of maximum work of formation, then, is identical with the droplet we have called a nucleus, i.e., the droplet that has the same thermodynamic potential as the parent phase. Thus we might define a nucleus alter-

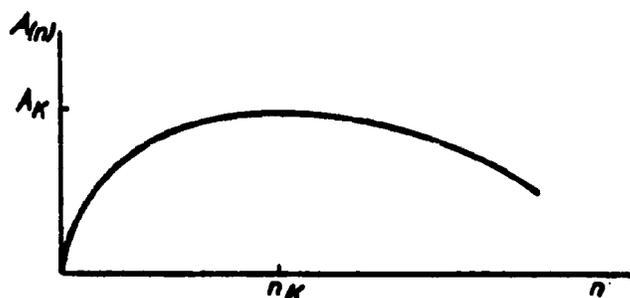


Fig. 29

natively as a droplet whose formation from molecules of the old phase requires a maximum work of formation (second definition of a nucleus). This definition, as will further appear from the kinetic analysis of the examples below, is transferable to all types of nuclei. It eliminates the Thomson-Gibbs equation and the concept of specific free surface energy, and is accordingly applicable fundamentally to nuclei of arbitrarily small number of molecules. The arrangement of the molecules in the nucleus is then determined by the further requirement that the work of formation for like number of molecules be a minimum.

If we resolve $A_K = \phi O_K/3$ into the two terms

$$\phi O_K - n_K (\mu_I - \mu_{II \infty})$$

and write

$$n_K (\mu_I - \mu_{II \infty}) = kT \ln \left(\frac{p_I}{p_{\infty}} \right)^{n_K}$$

(p_I, p_{∞} pressures of supersaturated and saturated vapors), then

$$J dt = \frac{Z_1 \cdot e^{\frac{\lambda}{kT}}}{\tau_K} \sqrt{\frac{3 A_K}{\pi k T}} \left(\frac{p_I}{p_{\infty}} \right)^{n_K} e^{-\frac{\phi \cdot O_K}{kT}} dt.$$

The factor $(p_I/p_{\infty})^{n_K}$ is the expression of the conventional mass action law, according to which the formation of an n_K -molecular complex advances with

the n_K -th power of the vapor pressure. However, a vapor pressure rise also changes the number n_K itself, thus affecting the energy of activation, and this is expressed by the exponent $\ominus O_K/kT$. The effect on the other factors is insignificant.

The formula derived differs from those previously reported in the literature in having the factor O'_K in place of O_1 , and - a difference of far greater weight - in containing the factor $e^{+\lambda/kT}$, heretofore disregarded or neglected. This is not permissible, as it changes the result by about 5 to 7 powers of 10. It happens to be offset, however, by another factor, which remains to be taken into account here. In our derivation we have assumed that the value of the coefficient of condensation $\alpha \sim 1$ is preserved down to the smallest aggregates. This cannot possibly be correct. While for droplets of many molecules the energy of condensation of an incident molecule can be distributed, and there is time for it to be carried off by the far more numerous impacts of supporting gas molecules (e.g., air), the smallest aggregations of 1,2,... molecules will suffer a larger number of separations after impact due to lack of energy removal. In particular, for monatomic vapors, a triple collision is required to produce a double atom; in the equation for J this is reflected by the occurrence of a reduction factor, this factor being given by the ratio of the life of a high-energy pair of atoms to the mean time between two impacts of a gas molecule. For monatomic gases, the life of a pair is equal to the reciprocal of the frequency of oscillation, or about $2 \cdot 10^{-13}$ seconds. At atmospheric pressure collisions occur about every $2 \cdot 10^{-10}$ seconds, so that a factor of at least 10^{-3} must be included in the formula to take account of the inhibition of the first step of deposition alone. The next step calls for another factor, but one of only about 10^{-2} because of the longer life of the triatomic complex (45). The life of a tetratomic complex lies within the order of magnitude of the mean impact interval, so that thenceforth the correction may be suppressed, leaving a total factor of about 10^{-5} to 10^{-6} . In polyatomic gases, where there can be a distribution of energy between the atomic oscillation, the life of aggregates may be initially longer and the factor therefore smaller. However, molecules such as H_2O , etc., probably do not differ essentially from monatomic gases in this respect, as the oscillations of hydrogen atoms are not appreciably excited. In any event, energy transfer to the internal degrees of freedom is poor (45) because the atomic bond within the molecule is far stronger than the Van der Waals bond among complete molecules.

We shall therefore always have a reduction factor of the order of magnitude of 10^{-5} to 10^{-6} , and we see that this hitherto disregarded factor compensates the likewise neglected factor $e^{+\lambda/kT}$ within about 1 (decimal) order of magnitude. If we accept this, then we have instead of (45)

$$(46) \quad J \, dt = \frac{Z_1 W_I v_{II}}{r_K} \sqrt{\frac{3 A_K}{\pi k T}} \cdot e^{-\frac{A_K}{k T}} \, dt.$$

For practical application of the formula, the following simplification is generally permissible. If in equation (46) we replace v_{II}/r_K by $(1/3) O_1 (r_1/r_K)$ (O_1 surface area and r_1 radius of a molecule), then in the range where nucleogenesis is at all appreciable the factor $(1/3) (r_1/r_K) \sqrt{3A_K/\pi kT} \approx 1$, and we have approximately

$$(47) \quad J dt = Z_1 W_1 O_1 e^{-\frac{A_K}{kT}} dt.$$

But $Z_1 W_1 O_1 dt$ is about the number of collisions of two vapor molecules within the time dt .

All of these simplifications are allowable - as will appear more clearly from the following discussion of specific experimental examples - because the experimentally determinable variables of condition are involved in the work of nucleogenesis A_K , which appears in the important exponent of the formula. The limitations of precision of measurement thus produce a dispersion of from one to two powers of ten with respect to J . For this reason the values of the coefficients preceding the power of e are of interest only in order of magnitude.

Comparison with Observation

Of course, the supersaturated state of vapors can be maintained only briefly and in the presence of a supporting gas, since otherwise the liquid will precipitate on the walls of the container. The usual means of supersaturating a saturated vapor consists in adiabatic expansion. We can only observe the degree of expansion (supersaturation) at which the formation of droplets just becomes noticeable (critical expansion or transgression). The theory, however, yields the stationary rate of genesis of the droplets. The number J , according to the theory, increases very rapidly from immeasurably minute values with increasing transgression, so that the theoretical meaning of "critical transgression," or Ostwald's "metastable limit," is the point at which the process becomes noticeable. This may here be numerically illustrated, by way of anticipation, for the example of water vapor.

Table 7

$\frac{p_I}{p_{\infty}}$	1.01	1.1	2	3	4	5
$\frac{A_K}{2.3 \cdot kT}$	480,000	5000	94	37	24	17

Table 7 shows various vapor pressure ratios at $T = 300^{\circ}$, together with the corresponding exponents for the nucleogenesis equation (47). The coefficient of the power is relatively slightly affected by pressure and temperature, and is about 10^{25} per cc for 1 second and 1 cubic centimeter. We see, e.g., that even at $p_I/p_{\infty} = 2$, $J \approx 10^{25} \cdot 10^{-94} = 10^{-69}$; that is, one droplet per cc will appear, on the average, after 10^{69} seconds, or 10^{62} years. For $p_I/p_{\infty} = 3$, the mean time of formation is still several thousand years. Between 4- and 5-fold supersaturation, we find the transition to observability, the number of nuclei per second rising from 1 to 10^{10} . In practice, however, such an increase represents a sharp limit, so far as observation is concerned.

Careful observations in the absence of ions have recently been conducted by Hakon Flood (92), and may serve for comparison.

The metastable limits of supersaturated water vapor were measured at two temperatures, and those of several other vapors at one temperature. The obvious procedure would be to measure the droplet frequency as a function of supersaturation and compare it with the theory. Such measurements have been performed by L. Andrén (93); they show a slower rise of nuclear frequency with supersaturation than that calculated from the theory, if the experimental supersaturations are computed on the assumption that both the amount of condensed vapor and the heat of condensation liberated are negligible. This would be correct if the time required for the droplets to mature into visible structures were large compared to the duration of adiabatic cooling, which, as a simple calculation will show, is not the case. Supersaturations at the so-called dew point, often reported in the literature, have accordingly been much over-valued.

The measurements were made by means of an apparatus essentially similar to that of Wilson. Figure 30 shows the set-up; A is an expansion cylinder of about 1000 cc capacity. It is closed off below by the piston E floating in mercury. Expansions are produced by withdrawing the stopper E, thereby connecting the airspace under the piston with the water-jet vacuum in the vessel C (5 liters capacity). The liquid whose vapor is being investigated is contained in the tube D and in the expansion cylinder A. To vary the degree of expansion, a little liquid is allowed to overflow from the cylinder into the tube, thereby lifting piston E and increasing the expansion without altering the quantity of air in the expansion chamber. The pressures in cylinder A before and after expansion are measured by means of manometer F. The mercury on the right side of the manometer is kept at the mark G. The indicated pressure difference requires a slight correction to take account of the change in liquid level over the piston due to expansion. The mercury head in the left branch of the manometer, corresponding to atmospheric pressure, is adjusted before each series of measurements by opening the valve H. After completion of expansion, the piston is returned to its original position by replacing the stopper B and admitting air through pinchcock I.

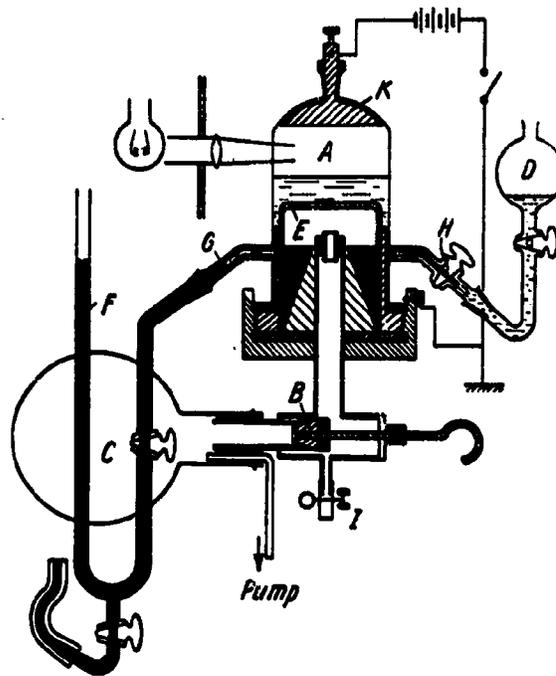


Fig. 30

The formation of droplets is performed directly above the piston under lateral illumination by a 500-watt bulb whose heat radiation is absorbed by a cooled copper-sulfate solution. To eliminate the interference of ions, a voltage of 250 volts is applied between the piston and the electrode K.

Droplet formation sets in fairly sharply at the critical expansion. If the expansion is increased, the number of droplets formed increases suddenly. Frequently, however, the manifestation is more complex; splashes or turbulences produce isolated observable droplets even below the actual critical limit of expansion. The criterion for the required critical expansion in these cases is the appearance of a definite increase in number of droplets due to a small increase in expansion.

In measurements without applied electric field, i.e., in the presence of the usual gas ions, the limit is generally determinable without difficulty within ± 0.1 cm, or very often only ± 0.05 cm, for expansions of about 15 cm. In the presence of the electric field, the determination of the limit is more arbitrary, as had previously been noted by Wilson (4) and Laby (94). Here ± 0.1 to 0.2 cm is the best that can be expected. This is perhaps related to the fact that the gas ions are only incompletely removed by the electric field if its lines of force do not traverse the entire volume of gas (e.g., by missing the small space behind the electrode), so that individual ions are still occasionally present.

The ratio of the existing vapor pressure to the saturation pressure for

the same temperature, i.e., P_1/P_{∞} , is computed from the expansion factor V_2/V_1 , or in other words from the difference between the observed pressures before and after expansion.

For evaluation of the experiments, an insight into the behavior of temperature as a function of time after expansion is very important. Little is known of this, and a diversity of opinions prevails. Flood (95) has performed some direct temperature measurements for purposes of clarification. A loop of Wolaston wire (diam. 8μ , about 10 cm in length) with a resistance of 360 ohms was suspended at about the center of the expansion chamber. A small glass weight kept the wire from swaying. The circuit was a simplification of that described by Lummer and Pringsheim. In the neutral branch there was an AC amplifier which stepped up the voltage about 500-fold. The amplified voltage was rectified and passed through an oscillograph with a lag of about 0.05 seconds. The measurements therefore yield no statement concerning the cooling at the moment of expansion, but show the behavior of the temperature after about 0.1 second with an error of 5 to 10 percent of the adiabatic cooling. The deflections of the oscillograph were measured for known resistance changes with the circuit



$$\frac{V_2}{V_1} = 1.38$$

$$\frac{V_2}{V_1} = 1.16$$

Fig. 31 - Temperature Movement for Adiabatic Expansion of Air

One centimeter corresponds to about 1 sec.
 Ordinate: temperature. Abscissa: time.

otherwise unchanged and the resulting calibration curve used to interpret the expansion oscillograms (fig. 31). As expansion sets in, the temperature drops to a point where it remains constant for about 1 second before heating occurs. This period of constancy at the minimum decreases with increasing expansion, and ceases to be noticeable at expansions of about 1.40. Two or three oscillograms were recorded for each expansion, with generally almost complete identity of results. The maximum deflections were measured and plotted as a function of the expansion factor in fig. 32. An adiabatic is plotted in the same diagram. As we see, there is no noticeable difference in cooling as between

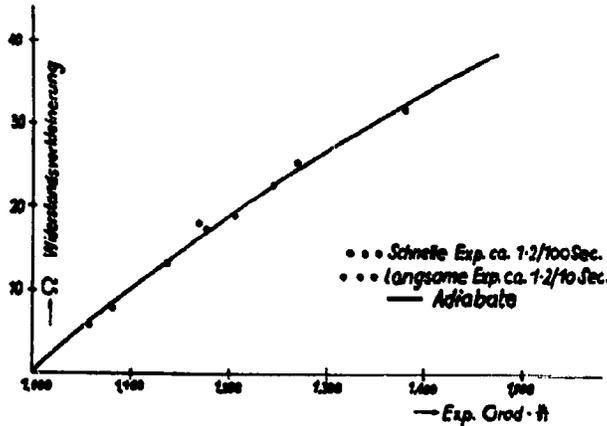


Fig. 32 - Change of Resistance as Function of Expansion Factor

Ordinate: reduction of resistance.

Abscissa: expansion factor (V_2/V_1).

o o o Rapid expansion, approx. 1/100 to 2/100 sec.

. . . Slow expansion, approx. 1/10 to 2/10 sec.

— Adiabatic

slow and rapid expansions. We also see that for expansions up to about 1.40, there is good agreement with the calculated curve. Above this limit, of course, the cooling seems to be less than as adiabatically computed. The same indication results from the fact that the constancy at the temperature minimum vanishes at this limit. As the true cooling at the moment of expansion cannot be found from the oscillograms, we must of course be careful in assigning an adiabatic limit; but we can perhaps say that it seems doubtful whether expansions above 1.50 are adiabatic. Investigations above this limit would accordingly require the use of expansion cylinders of substantially larger dimensions.

In investigating the movement of temperature in air saturated with water vapor, it was found that the cooling of the resistance thermometer was far too small, owing of course to the fact that water condensed on the wire and thereby prevented its complete cooling.

No method for measuring the true cooling of vapor-saturated air has been reported, although such research might yield very interesting results on the relationship between frequency of droplets and supersaturation. In C.T.R. Wilson and L. Andrén's investigations in this field, the missing link is precisely the knowledge of the heating of the gas upon growth of the first droplet. Wilson made the assumption that the period of growth was large relative to the period of expansion, but this assumption is scarcely sound. If this is not true, however, then we no longer know anything at all about the actual supersaturation once several droplets have been formed. A water droplet of diameter 10^{-2} cm

liberates enough heat to raise the temperature of 1 cc of air by 1°.

The reason for the deviations found by Anderson and Froemke (96) for very rapid expansions may be found, judging from the author's own experience, in disturbances due to turbulences and splashes. Such disturbances are also indicated by the unusual scatter of the results they obtain. In view of the results of the temperature measurements, the later expansion tests on organic vapors were performed with relatively deliberate expansion (about 0.1 sec). The cylinder contained a considerable amount of liquid, standing about 2 to 3 cm above the piston. This procedure permits convenient observation of any disturbance due to splashing or rising air bubbles. In addition, any impurities are distributed through a large body of liquid.

Data on critical supersaturation of water vapor as a function of temperature are to be found in the earlier literature, but they are rather qualitative in nature and were determined in the absence of an electric field. C.T.R. Wilson (89) reports that within the short temperature range from -10° to +2° (cooling temperatures), he found a constant critical expansion of 1.25 ± 0.01 . K. Příbram (97), by means of a special apparatus not employing a manometer, found that the critical expansion at +25° was the same as at -5°, within an error of observation of 4%.

In Flood's experiments, the temperature was varied simply by keeping the entire laboratory room at constant temperature between 12° and 30°. Observations were taken alternately at 12° to 16° and at 29° to 32°. The results are assembled in Table 8.

Table 8

	T_1	$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)_{cr}$	T_2	$\left(\frac{p_I}{p_{\infty}}\right)_{cr}$
1	303.0	1.269 ₃	275.3	4.22
2	302.8	1.268 ₁	275.2	4.21
3	300.9	1.258 ₈	274.3	4.06
4	301.7	1.267 ₇	274.3	4.21
5	288.3	1.275 ₃	261.4	4.91
6	288.2	1.279 ₅	261.0	5.04
7	288.1	1.278 ₃	261.0	5.02
8	287.1	1.273 ₅	260.5	4.89
9	287.5	1.278 ₈	260.4	5.06

Since the expansions involved are below 1.3, adiabatic computation is permissible. The duration of the supersaturated state is $t \sim 0.5$ second.

In order to compare the experimental results with the theory, we compute $\int_0^t J dt \sim J t$, where t is the duration of the condition of maximum supersaturation, i.e., of minimum temperature. As soon as the temperature rises slightly, J decreases extremely fast, so that the time before and after may be neglected. Depending on the degree of expansion required, in view of Flood's cited temperature measurements, we take $t = 1, 1/2$ and $1/4$ second. We calculate Jt for the temperature T_2 after expansion. If in equation (46)

$$(46) \quad J dt = \frac{Z_1 W_I v_{II}}{r_K} \sqrt{\frac{3 A_K}{\pi k T}} e^{-\frac{A_K}{kT}} dt;$$

we express all the variables in terms of directly measurable quantities, then

$$J t = \frac{\alpha \cdot \sqrt{2} \cdot N^{3/2}}{\sqrt{\pi} \cdot R^2} \left(\frac{p_{\infty}}{T}\right)^2 \frac{\sqrt{\epsilon} \cdot M}{d} \left(\frac{p_I}{p_{\infty}}\right)^2 \cdot e^{-\frac{1 \epsilon \pi}{3r \cdot R^2} \left(\frac{M}{d}\right)^2 \left(\frac{\epsilon}{T}\right)^3 \frac{1}{\left(\ln \cdot \frac{p_I}{p_{\infty}}\right)^2}} t$$

(d specific gravity of liquid, M molar weight of vapor). We provisionally assume a coefficient of condensation $\alpha = 1$, and shall later discuss the error that may result from this. Substituting the values of the absolute constants, we obtain

$$J t = 9.5 \cdot 10^{25} \left(\frac{p_{\infty(\text{mm})}}{T}\right)^2 \frac{\sqrt{\epsilon} \cdot M}{d} \left(\frac{N_I}{p_{\infty}}\right)^2 \cdot e^{-17.49 \cdot \left(\frac{M}{d}\right)^2 \left(\frac{\epsilon}{T}\right)^3 \frac{1}{\left(\ln \cdot \frac{p_I}{p_{\infty}}\right)^2}} t$$

(p_{∞} (mm) saturation pressure of liquid at T , measured in millimeters of mercury).

$$\ln J t = \ln t + \ln 9.5 \cdot 10^{25} + \ln \left(\frac{p_{\infty}(\text{mm})}{T} \right)^2 \frac{\sqrt{\epsilon} \cdot M}{d} + 2 \ln \frac{p_I}{p_{\infty}} - 17.49 \left(\frac{M}{d} \right)^2 \left(\frac{\epsilon}{T} \right)^3 \frac{1}{\left(\ln \cdot \frac{p_I}{p_{\infty}} \right)^2}$$

Substituting the values of the material constants, p_{∞} (mm), and T , we have left $\ln J t$ as a function of $\ln p_I/p_{\infty}$ alone, and shall represent it graphically as such. The value of p_I/p_{∞} corresponding to $\ln J t \sim 0$ is to be compared with the experimentally determined critical value at which droplets begin to be formed.

In Table 9, the results of measurements on some organic vapors are recorded.

Table 9

Substance	T_1	$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)_{cr}$	T	$\left(\frac{p_I}{p_{\infty}} \right)_{cr}$
Methyl alcohol	295	1.285	270.0	3.20 ± 0.1
Ethyl alcohol	289.5	1.172	273.2	2.34 ± 0.05
n-propyl alcohol	289	1.190	270.4	3.05 ± 0.05
Isopropyl alcohol	283.2	1.190	264.7	2.80 ± 0.07
n-butyl alcohol	291	1.206	270.2	4.60 ± 0.13
Nitromethane	291.5	1.462	252.2	6.05 ± 0.15
Ethyl acetate	290	1.715	240	12.3
		1.670	244	8.6

[T_1 initial temperature, $(V_2/V_1)_{cr}$ critical expansion, T minimum temperature following expansion, $(p_I/p_{\infty})_{cr}$ ratio of partial pressure of vapor to saturation pressure of liquid at T .]

Water

$$\begin{aligned}
 T_{1.}) &= 275.2 \\
 \phi_1 &= 75.23 \\
 d &= 1 \\
 M &= 18 \\
 t &= 1/2 \text{ sec.}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_{2.}) &= 261.0 \\
 \phi_2 &= 77.28
 \end{aligned}$$

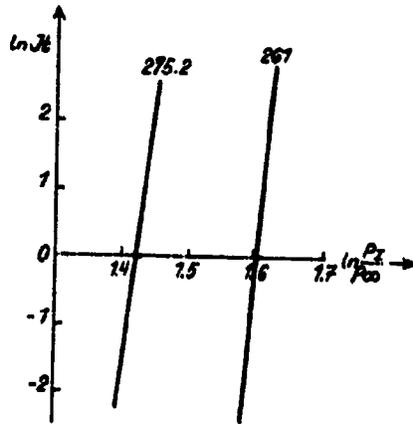


Fig. 33

$$1.) \quad \ln J t = 54.4 + 2 \ln \frac{p}{p_{\infty}} - 115.75 \frac{1}{\left(\ln \frac{p_I}{p_{\infty}} \right)^2} .$$

$$2.) \quad \ln J t = 54.4 + 2 \ln \frac{p}{p_{\infty}} - 147.1 \frac{1}{\left(\ln \frac{p_I}{p_{\infty}} \right)^2} .$$

		computed	observed
$\left(\frac{p_I}{p_{\infty}} \right)_{cr}$	1.)	4.16	4.21
	2.)	4.96	5.03

Methyl Alcohol

T = 270
 M = 32.0
 d = 0.81
 φ = 24.8
 t = 1/2 sec.

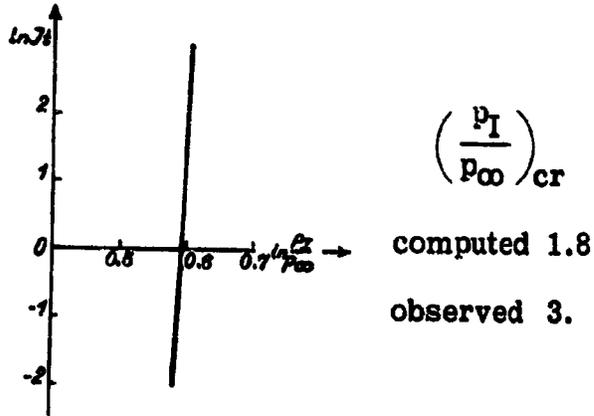


Fig. 34

$$\ln J t = 60.06 + 2 \ln \frac{P_I}{P_{\infty}} - 21.12 \frac{1}{\left(\ln \frac{P_I}{P_{\infty}}\right)^2} .$$

Ethyl Alcohol

T = 273
 M = 46
 d = 0.81
 φ = 24.0
 t = 1 sec.

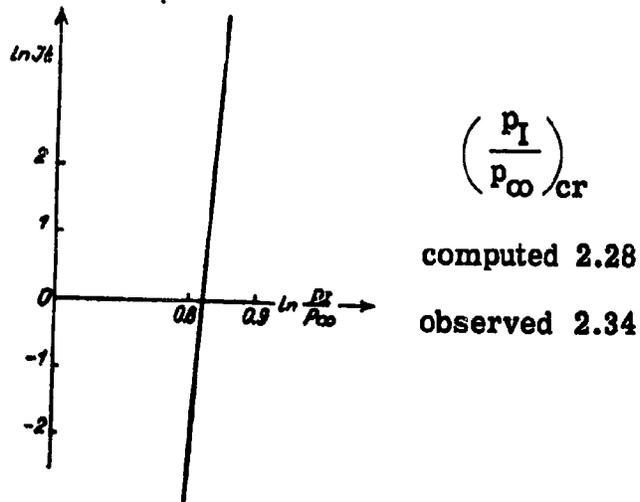


Fig. 35

$$\ln J t = 56.9 + 2 \ln \frac{P_I}{P_{\infty}} - 39.415 \frac{1}{\left(\ln \frac{P_I}{P_{\infty}}\right)^2} .$$

n-Propyl Alcohol

T = 270
 M = 60.1
 d = 0.82
 ϕ = 25.4
 P_{∞} = 2.81
 t = 1 sec.

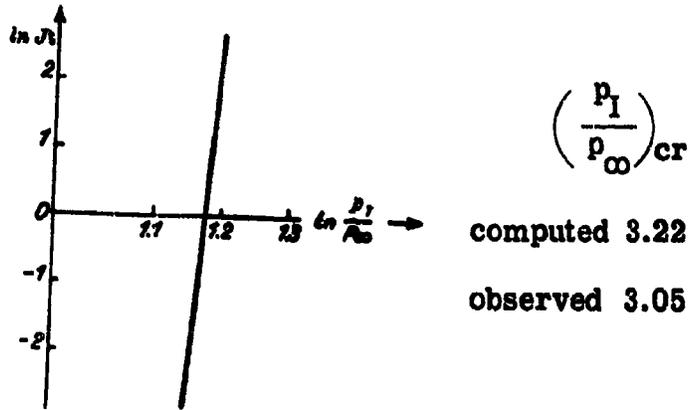


Fig. 36

$$\ln J t = 54.4 + 2 \ln \frac{P_I}{P_{\infty}} - 78.2 \frac{1}{\left(\ln \frac{P_I}{P_{\infty}} \right)^2}$$

Isopropyl Alcohol

T = 265
 M = 60.1
 d = 0.81
 ϕ = 23.1
 P_{∞} = 3.4
 t = 1 sec.

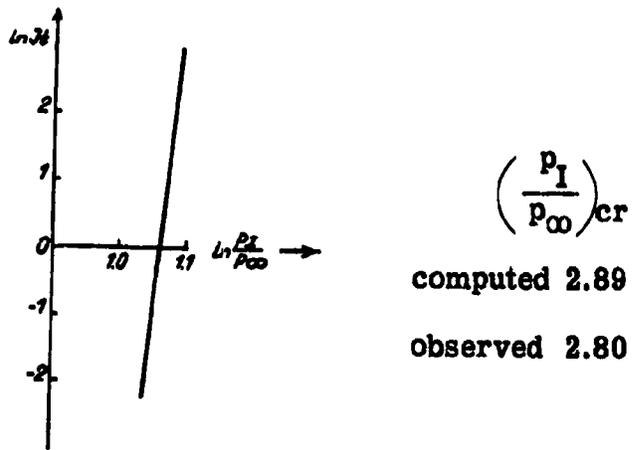
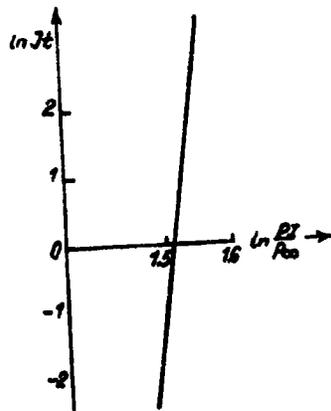


Fig. 37

$$\ln J t = 54.87 + 2 \ln \frac{P_I}{P_{\infty}} - 63.77 \frac{1}{\left(\ln \frac{P_I}{P_{\infty}} \right)^2}$$

Butyl Alcohol

T = 270
 M = 74.1
 d = 0.83
 σ = 26.1
 p_{∞} = 1.12
 t = 1/2 sec.



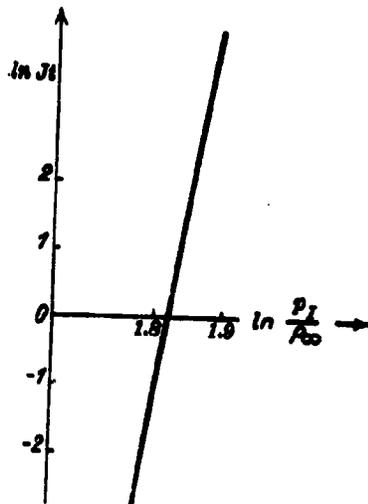
$\left(\frac{p_I}{p_{\infty}}\right)_{cr}$
 computed 4.53
 observed 4.60

Fig. 38.

$$\ln J t = 52.1 + 2 \ln \frac{p_I}{p_{\infty}} - 125.9 \frac{1}{\left(\ln \frac{p_I}{p_{\infty}}\right)^2} .$$

Nitromethane

T = 252
 M = 61
 d = 1.2
 σ = 40.6
 p_{∞} = 2.39
 t = 1/3 sec.



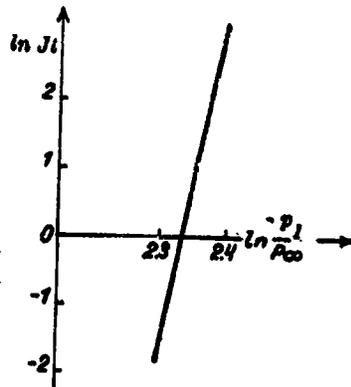
$\left(\frac{p_I}{p_{\infty}}\right)_{cr}$
 computed 6.22
 observed 6.05

Fig. 39

$$\ln J t = 53.06 + 2 \ln \frac{p_I}{p_{\infty}} - 189 \frac{1}{\left(\ln \frac{p_I}{p_{\infty}}\right)^2} .$$

Ethyl Acetate

T = 242
M = 88.11
d = 0.94
 $\phi = 30.6$
t = 1/10 sec.



$\left(\frac{p_I}{p_{CO}}\right)_{cr}$
computed 10.37
observed 8.6 to 12.3

Fig. 40

$$\ln J t = 52.3 + 2 \ln \frac{p_I}{p_{CO}} - 310.6 \frac{1}{\left(\ln \frac{p_I}{p_{CO}}\right)^2}$$

The theoretical calculation for each of these examples and water is represented in figs. 33-40.

In the case of 7 of the 8 substances investigated (including water), there is satisfactory agreement between calculation and experiment. The calculation was based on the assumption $\alpha = 1$. If $\alpha < 1$, the computed values of $(p_I/p_{CO})_{cr}$ increase; e.g., for water (275.2) we have 4.31 instead of 4.16, whereas the observed value was 4.21. We see that the effect of the coefficient of condensation is insignificant provided α remains of the order of magnitude of unity. Similarly, it is indifferent whether the critical value is taken at the formation of one or several droplets per cubic centimeter. Even the duration t of the supersaturated state need only be approximately known. Incidentally, strictly speaking, ϕ should not be the value measured at the vapor pressure of saturation of the liquid, but the value corresponding to the higher pressure of the supersaturated vapor.

Methyl alcohol, unlike the other substances, exhibits a considerable discrepancy. Probably the error is on the part of the experiment. The partial pressure of the methyl alcohol vapor was 14% in the mixture. At such a high vapor concentration, the protective effect of the carrier gas against condensation on the walls may well be insufficient. For pure vapor, expansion would not produce any appreciable supersaturation at all. It would be necessary to determine in what manner the obtainable supersaturation for like expansion depends on the mixture ratio in passing from pure vapor to the air-vapor mixture.

Ethyl acetate is also not a particularly convenient substance for experiment. The vapor pressure is again uncomfortably high, so that c_p/e_v is uncertain. Further, the expansion factors are so high that adiabatic calculation becomes questionable. The experimental expansion values are unusually scattered in this case.

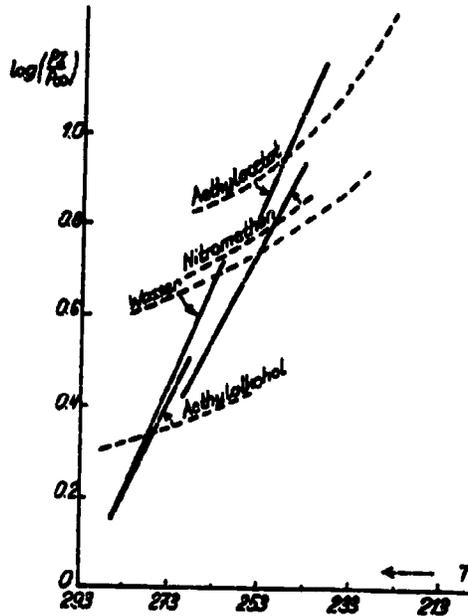


Fig. 41

Curves from top to bottom:
ethyl acetate
nitromethane
water
ethyl alcohol

The suitability of a vapor for such expansion experiments may be estimated, according to Flood (92), by comparison of the nucleogenesis-temperature curve with the transgression-temperature curve for adiabatic expansion. Figure 41 shows this relationship. The broken curves are the critical supersaturations, computed by the formula

$$\log \left(\frac{P_I}{P_{00}} \right)_{cr} = \text{constant} \left(\frac{\phi}{T} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{M}{d} \right),$$

where ϕ was assumed as a linear function of temperature. The nearly straight

solid curves, which originate at $T_1 = 293^\circ$, are obtained from the formula

$$\left(\frac{P_1}{P_\infty}\right)_T = \frac{P_{\infty 1} V_1 T}{P_{\infty 2} V_2 T_1}$$

(T cooling temperature, T_1 initial temperature). The calculation is performed by means of the equation

$$\log \left(\frac{P_1}{P_2}\right)_\infty = \frac{\Lambda}{4.57} \cdot \frac{T_1 - T}{T_1 \cdot T} \text{ and } \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{T_1}{T}\right)^{\frac{1}{1 - \frac{c_p}{c_v}}}$$

(Λ heat of evaporation, c_p/c_v ratio of molar heats of air-vapor mixtures at constant pressure and constant volume). Then

$$\log \left(\frac{P_1}{P_\infty}\right)_T = \frac{\Lambda}{4.57} \cdot \frac{T_1 - T}{T_1 \cdot T} - \frac{\frac{c_p}{c_v}}{\frac{c_p}{c_v} - 1} \cdot \log \frac{T_1}{T}$$

The intersections of the two curves thus represent the critical cooling temperatures to be expected.

As we see, the condition that $\log (p_1/p_\infty)_T$ increase rapidly with cooling is that Λ and c_p/c_v have the highest values possible. Again, the required supersaturation for a given cooling, according to the theory, in order for droplets to be formed, is less the smaller the value of the expression $(s/T)^{3/2}(M/d)$. If these conditions are not met within a certain range, the two curves will fail to intersect at all, and condensation of droplets will not be expected even at arbitrarily high expansions. Since the two conditions ordinarily exclude each other, it is understandable that few vapors can be induced to form droplets by moderate expansion.

H. Flood and L. Tronstad (98) have further investigated the formation of droplets in D_2O vapor. These experiments are of interest because they have led to the detection of errors of observation in the determination of the surface tension of D_2O . P. M. Selwood and A. A. Frost (99) found $\sigma_{D_2O} = 67.8$ dynes per centimeter at $T = 293$, as compared to $\sigma_{H_2O} = 73.75$. This difference should result in a substantial difference in the critical limit $(p_1/p_\infty)_{cr}$

for like experimental temperature, with

$$\frac{\ln \left(\frac{p_I}{p_{\infty}} \right)_{cr \text{ H}_2\text{O}}}{\ln \left(\frac{p_I}{p_{\infty}} \right)_{cr \text{ D}_2\text{O}}} \approx \left(\frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_{\text{D}_2\text{O}}} \right)^{3/2} = \left(\frac{73.75}{67.8} \right)^{3/2}$$

The experiments showed, however, that this is not the case, and that within the errors of observation H_2O and D_2O have the same critical values at like temperature. In fact, upon remeasurement of the surface tensions it was found that at $T = 278$ the difference $\sigma_{\text{D}_2\text{O}} - \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.17$ dynes was only slightly

beyond the limits of accuracy of the measurements, in agreement with intervening observations by H. Lachs and I. Minkow (100). The critical expansions $(V_2/V_1)_{cr}$ are nevertheless different, namely because the vapor pressure

$p_{\infty \text{ D}_2\text{O}}$, owing to the higher heat of evaporation of D_2O (101), decreases

more rapidly with the temperature than $p_{\infty \text{ H}_2\text{O}}$. At an initial temperature of

289° , $(V_2/V_1)_{cr \text{ D}_2\text{O}}$ was found to be 1.252 ± 0.003 , whereas

$(V_2/V_1)_{cr \text{ H}_2\text{O}} = 1.276$. The adiabatic temperature drop must therefore be

greater for H_2O in order for the critical limit to be reached; but the $(p_I/p_{\infty})_{cr}$ curves coincide for D_2O and H_2O . Figure 42 illustrates the situation.

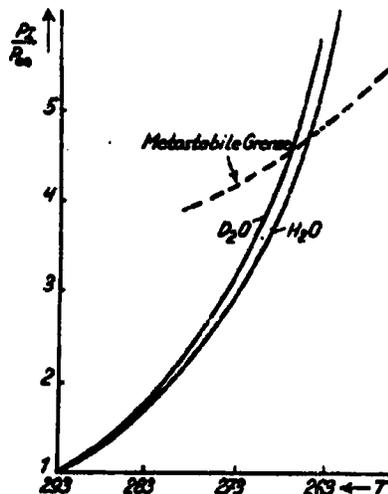


Fig. 42

Broken curve: metastable limit

No other measurements suitable for quantitative comparisons are at present at hand. It remains to mention the high critical limits (13 to 20) obtained in experiments with hydrocarbons and monobasic fatty acids. These observations are not to be accepted quantitatively since the temperature calculation is not feasible, for the reasons given. Theoretical calculation also yields very high values, because of the large molecular volumes (molecular weight of fatty acids two times formula weight). In all such cases of very high supersaturation, purity requirements are extremely critical; for example, traces of water in fatty acids or benzene suffice to reduce the metastable limit sharply (cf. section on mixed droplets).

A far easier experiment than adiabatic expansion in the Wilson chamber is R. von Helmholtz' and F. Richards' vapor jet experiment. Hitherto this has been successfully applied only to the qualitative verification of the catalytic effect of dust, ions and foreign vapors. The effect of the latter was formerly the subject of extremely confused opinions. Actually, it involves an augmentation of p_r/p_∞ due to the reduction of p_∞ (SO_3 , P_2O_5 , HNO_3 , HCl , NH_4Cl). This may be such, as is well known, that droplets are formed even in unsaturated water vapor (fog formation). Another group of vapors (acetone, glacial acetic acid, ether, chloroform, etc.) acts so as to reduce the surface tension of water by adsorption. Since σ appears in the work of nucleogenesis as a third power, this amount of work is substantially reduced, and droplets are formed at slight supersaturation.

B. DROPLETS ON GAS IONS (102)

Precipitation by ions is of special interest in view of the circumstance that the Wilson chamber has become one of the most important tools of modern physics. No complete quantitative theory of droplet formation on ions has been successfully advanced, for reasons that will shortly appear. We shall begin by following J. J. Thomson (103) in an attempt to deal with water droplets as conductors having the charge of one ion ($4.8 \cdot 10^{-10}$ e.s.u.). The work required to produce a charged droplet of radius r from the same amount of liquid as part of a large mass is

$$G_r - G_\infty = \sigma O(r) + \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} \text{ constant}$$

(σ surface tension of water, disregarding the effect of the charge; e charge on droplet). Differentiating with respect to the molecular number n of the structure, we get

$$(48) \quad (\mu_r - \mu_\infty)_\Pi = \left(k T \ln \frac{p_r}{p_\infty} \right) = \frac{2\sigma}{r} v_\Pi - \frac{e^2}{8\pi r^4} v_\Pi.$$

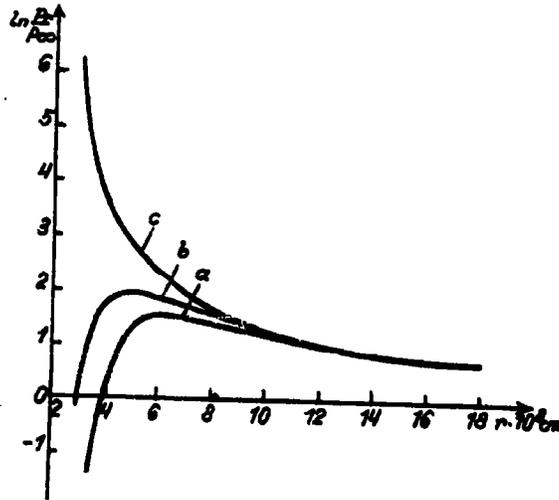


Fig. 43

In fig. 43, $\ln p_r/p_{\infty}$ is plotted as a function of r for water at $T = 265$, $\sigma = 77$ dynes per centimeter, both for charged (a) and uncharged (c) droplets. While for the latter $\ln p_r/p_{\infty}$ increases without limit with decreasing r , for charged droplets p_r/p_{∞} passes through a maximum at $r = 6.5 \cdot 10^{-8}$ cm. The right branch of the curve asymptotically approaches $\ln p_r/p_{\infty} = 0$ at $r = \infty$, while the left branch intersects this axis. This means that even in unsaturated vapor an ion will be surrounded by single water molecules (at $\ln p_r/p_{\infty} = -1$, $r \approx 3.6 \cdot 10^{-8}$ and $n(r) \approx 6$). The possibility of droplet formation, of course, only appears at values $\ln p_r/p_{\infty} > 0$.

J. J. Thomson assumes that this requires that the value $(\ln p_r/p_{\infty})_{\max}$ be reached. Under the hypothesized condition, this is 4.63, whereas in air, with a natural average ion content of $Z_a = 10^3/\text{cc}$, a critical expansion has repeatedly been found at a value of $(p_I/p_{\infty})_{\text{cr}} = 4.1$. Superficially this looks pretty good, but actually there is neither satisfactory correspondence with observation nor theoretical plausibility. For according to this quasistatic theory of Thomson's, $(p_I/p_{\infty})_{\text{cr}}$ should be independent of the number of ions, whereas experimentally it decreases with increasing number of ions. In other words, at values under $(p_I/p_{\infty})_{\max}$, no visible droplets should be formed, while at that value all ions should mature to visible droplets simultaneously.

The problem requires the same sort of fluctuation theory as all other instances of nucleogenesis. The elementary formulation is the same as for uncharged droplets, (42), but the summation (43) must be formed differently. The initial state is not the single water molecule but an ion, which by fig. 43 has al-

ready bound a number of water molecules. We call the number of such initial aggregates Z_a and the number of their molecules n_a .

In place of equation (43) we have

$$\frac{J}{W_I} \left(\frac{1}{O'_{n_a}} + \frac{1}{\beta_{n_a+1} \cdot O'_{n_a+1}} + \dots + \frac{1}{\beta_{n_a+1} \cdot \beta_{n_a+2} \dots \beta_n \cdot O'_n} \dots \right. \\ \left. + \frac{1}{\beta_{n_a+1} \cdot \beta_{n_a+2} \dots \beta_{s-1} \cdot O'_{s-1}} \right) = Z_a .$$

The product $\beta_{n_a+1} \cdot \beta_{n_a+2} \dots \beta_n$ is

$$\frac{(n-n_a) \mu_I - \sum_{n_a+1}^n \mu_i}{e^{kT}}$$

The numerator of the exponent resolves into

$$(n - n_a) (\mu_I - \mu_{II \infty}) - \sum_{n_a+1}^n (\mu_i - \mu_{II \infty}) .$$

We have

$$\mu_I - \mu_{II \infty} = \left(\frac{2\phi}{r_a} - \frac{e^2}{8\pi r_a^4} \right) v_{II} = \left(\frac{2\phi}{r_K} - \frac{e^2}{8\pi r_K^4} \right) v_{II} ;$$

and $n(r)v_{II} = 4\pi r^3/3$. If we further consider that

$$\sum_{n_a+1}^n (\mu_i - \mu_{II \infty}) = 4\pi\phi(r^2 - r_a^2) + \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_a} \right)$$

then after collecting terms and simplifying,

$$\begin{aligned}
(n - n_a) \mu_I - \sum_{n_a+1}^n \mu_i &= - \left[4\pi \phi \left(r^2 - \frac{2r^3}{3r_K} - \frac{r_a^2}{3} \right) - \frac{e^2}{2} \left(\frac{4}{3r_a} - \frac{1r^3}{3r_K} - \frac{1}{r} \right) \right] \\
&= - \left[4\pi \phi r_K^2 \left\{ \left(\frac{r}{r_K} \right)^2 - \frac{2}{3} \left(\frac{r}{r_K} \right)^3 - \frac{1}{3} \left(\frac{r_a}{r_K} \right)^2 \right\} \right. \\
&\quad \left. - \frac{e^2}{2} \left[\frac{4}{3r_a} - \frac{1}{3r_K} \left(\frac{r}{r_K} \right)^3 - \left(\frac{r}{r_K} \right)^{-1} \cdot \frac{1}{r_K} \right] \right] .
\end{aligned}$$

10*

Substituting $r/r_K = 1 + x$ and expanding the powers of r/r_K in series, we have in first approximation

$$\begin{aligned}
\left(\frac{r}{r_K} \right)^2 &= 1 + 2x + x^2; & \left(\frac{r}{r_K} \right)^3 &= 1 + 3x + 3x^2; \\
\left(\frac{r}{r_K} \right)^{-1} &= 1 - x + x^2;
\end{aligned}$$

hence

$$\begin{aligned}
(n - n_a) \mu_I - \sum_{n_a+1}^n \mu_i &= - \left[\frac{4}{3} \pi \phi (r_K^2 - r_a^2) - \frac{2e^2}{3} \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_K} \right) + \left(4\pi \phi r_K^2 - \frac{e^2}{r_K} \right) x^2 \right] ;
\end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}
\prod_{n_a+1}^n \beta_i &= e^{\frac{(n-n_a)\mu_I - \sum_{n_a+1}^n \mu_i}{kT}} \\
&= e^{-\frac{1}{kT} \left[\frac{4}{3} \pi \phi (r_K^2 - r_a^2) - \frac{2e^2}{3} \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_K} \right) + \frac{1}{kT} \left[4\pi \phi r_K^2 - \frac{e^2}{r_K} \right] x^2 \right]} ;
\end{aligned}$$

The required summation (43) is again replaced by the integral

$$\int_{n_a}^{s-1} \frac{1}{n} \frac{dn}{O'_n \cdot \prod_{n_a+1}^n \beta_1}$$

$$= \frac{3n_K}{O'_K} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{1}{kT} \left[\frac{4}{3} \pi \phi (r_K^2 - r_a^2) - \frac{2e^2}{3} \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_K} \right) \right] - \frac{1}{kT} \left[4\pi \phi \cdot r_K^2 - \frac{e^2}{r_K} \right] x^3} dx$$

$$= \frac{3n_K}{O'_K} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot kT}{4\pi \phi r_K^2 - \frac{e^2}{r_K}}} \cdot e^{\frac{1}{kT} \left[\frac{4}{3} \pi \phi (r_K^2 - r_a^2) - \frac{2}{3} e^2 \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_K} \right) \right]}$$

The work of nucleogenesis is $(4/3)\pi\phi(r_K^2 - r_a^2) - (2e^2/3)\left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_K}\right) = A_K$, as is easily shown directly.

The final nucleogenesis formula becomes

$$(49) \quad J dt = Z_a W_I \frac{O'_K}{3n_K} \cdot \sqrt{\frac{4\pi\phi r_K^2 - \frac{e^2}{r_K}}{\pi \cdot kT}} \cdot e^{-\frac{A_K}{kT}} dt.$$

If, in accordance with the experimental conditions, we take $T = 265^\circ$, $\phi = 77$ dynes per cm, $Z_a = 10^3$, $t = 1$ second and $\alpha = 1$, then the result is

$$(49) \quad \ln Jt = 16 + \ln Z_a - \left[0.907 \cdot 10^{16} (r_K^2 - r_a^2) - 430 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_K} \right) \right].$$

The equation may be solved with the aid of the graph for $\ln p_r/p_\infty = f(r)$, from which the values of r_a and r_K belonging to a given $\ln p_r/p_\infty$ may be

read off. For $Z_a = 10^3$, we compute $(p_r/p_\infty)_{cr} = 3.2$, $r_a = 4.8 \cdot 10^{-8}$, $r_K = 10.2 \cdot 10^{-8}$ (see fig. 44a).

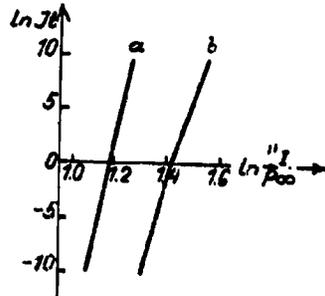


Fig. 44

There has been much experimental research on formation of droplets in air containing water vapor in the absence of a field, i.e., in the presence of the slight natural ionization ($Z_a \approx 10^3$). The results of earlier works, in some instances recalculated by E. X. Anderson and J. A. Froemke (96), are given in Table 10. Out of ten authors, five agree closely on $(p_1/p_\infty)_{cr} = 4.1$. Another close figure is 4.2. The other three values are peripheral. The result of 4.1 has further been confirmed by V. Bayerl (104). On the other hand, Anderson and Froemke get an average of 3.0, a value approaching the result of our calculation, but nevertheless doubtless not so reliable as the figure of 4.1. The

Table 10

Name	Temperature $^{\circ}\text{K}$	Expansion Factor $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)_{cr}$	$\left(\frac{p_1}{p_\infty}\right)_{cr}$
Aitken	261	1.333	6.8
Wilson	267.9	1.252	4.1
Donnan	264.7	1.29	5.0
Barus	259	1.363	7.3
Laby	267.6	1.256	4.2
Besson	268.1	1.25	4.1
Strieder	267.8	1.253	4.1
Andrén	267.8	1.253	4.1
Anderson and Froemke .	277.1	1.200	3.0
Flood	265	1.252	4.1

last-mentioned authors used high rates of expansion in order to avoid the temperature errors which they suspected in earlier work. According to H. Flood's observations, however, these doubts are groundless, and excessively sudden expansion gives rise to errors of its own.

In on the basis of these considerations we accept the value 4.1 as correct, then we are faced with a discrepancy with respect to the theoretical calculation; and in fact, the facilitation due to the charge on the particles is not nearly so great as the calculation would suggest. The error very probably lies in the assumption that the small H₂O aggregates are conductive spheres. The dissociation factor of water is about 3·10⁻¹⁰, i.e., only one dissociated molecule is to be expected among 3·10⁹ molecules. Droplets of 10 to 100 molecules must evidently be regarded as dielectric structures with an internal charge. If D is the dielectric constant, then in all formulas e requires the coefficient (1 - 1/D). Now if we take D_{H₂O} = 80, the result is practically unchanged, but it is not permissible to apply the dielectric constant of water to the aggregates of a few molecules. For if the water dipoles are oriented with the electric field of the ion, they are disadvantageously placed relative to each other, so that the energy of condensation does not become fully effective; but if they are favorably oriented, they cannot adjust themselves to the field, and the reduction in surface tension will not have the computed value. By trial, we find that D = 1.85 yields correspondence to the experimental results.

The proposed value of 1.85 for the dielectric constant of the aggregate lies within the range from 1.1 to 6, where O. Glemser (105) places the dielectric constants of water bound to dipoles. The relation between p_r/p_∞ and r then becomes

$$kT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \left(\frac{2\sigma}{r} - 0.46 \frac{e^2}{8\pi r^4} \right) \cdot v_{II} \cdot$$

This function is plotted in fig.43 as the curve b. The nucleogenesis equation is now

$$(50) \quad \ln Jt = 16 + \ln Z_a - \left[0.907 \cdot 10^{16} (r_K^2 - r_a^2) - 198 \cdot 10^{-8} \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_K} \right) \right].$$

For natural and artificial ionization of varying intensity (fig. 44b), the result is

Table 11

Z _a	$\left(\frac{p_I}{p_\infty} \right)_{cr}$
10 ³	4.1
10 ⁴	3.99
10 ⁵	3.9

The data in the literature for $(p_r/p_{\infty})_{cr}$ under artificial ionization diverge widely.

Table 12

Name	Temperature °K	$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)_{cr}$	$\left(\frac{p_r}{p_{\infty}}\right)_{cr}$	Ionized With
Wilson	293.1	1.000	1.0	Strong ultraviolet light
Wilson	268.2	1.249	4.0	Uranium oxide
Wilson	268.3	1.247	4.0	X-rays
Přibram	266.8	1.265	4.4	Ra material
Barus	261.8	1.325	5.9	Radium
Barus	262.3	1.320	5.0	X-rays
Mme. Curie	293.1	1.000	1.0	Radon
Laby	269.3	1.236	3.8	X-rays
Besson.	269.4	1.235	3.7	X-rays
Besson.	269.4	1.235	3.7	Radium
Leibfried.	292.5	1.005	1.03	X-rays
Conrad.	293.1	1.000	1.0	X-rays
Strieder	293.1	1.000	1.0	X-rays
Andrén.	270.4	1.223	3.6	Ra material
Powell.	268.6	1.244	4.0	Gamma rays

However, apart from the experiments in which no supersaturation resulted - i.e., which were apparently falsified by some circumstances not now determinable - as well as the surely extreme data of Přibram and Barus, we are left with seven different figures between 3.6 and 4.0. These likewise accord with exploratory observations by T. Glosios (106), who at the same time determined approximate ionic content. At present we can only conclude that the metastable limit falls slightly with increased ionic content, and that agreement with the equation given, upon careful repetition of the measurements, would not be improbable.

In view of the importance of the Wilson chamber for observing cloud tracks, it is of further interest to know the value of p_r/p_{∞} at which each ion produces a droplet with a probability of 1. From the curve, this value is 4.4, or definitely below 4.9, the critical value in deionized vapor referred to the same initial temperature. This is of prime importance in the application of the Wilson chamber.

C. MIXED DROPLETS

There is as yet no complete kinetics of the formation of mixed droplets. An analysis by the thermodynamic method (Chapter 3), with experimental verification of the results, has been performed by H. Flood (106) for the example of alcohol-water mixture.

Determination of the work of nucleogenesis takes the following form. In a supersaturated alcohol (1) - water (2) vapor-mixture (I), let the thermodynamic potentials of the components be μ_{I1} and μ_{I2} . Then, by our definition, a nucleus is a droplet of like thermodynamic potentials $\mu_{II1K} = \mu_{I1}$, $\mu_{II2K} = \mu_{I2}$. This condition uniquely determines its size and composition.

We have $(\mu_K - \mu_{\infty})_{II1} = 2 \sigma v_{II1}/r_K$ and $(\mu_K - \mu_{\infty})_{II2} = 2 \sigma v_{II2}/r_K$, where $\mu_{II1\infty}$ and $\mu_{II2\infty}$ are the thermodynamic potentials of a liquid alcohol-water mixture of nuclear composition but at the pressure of coexistence with a vapor phase on a plane surface, and v_{II1} and v_{II2} are the partial molecular volumes in the liquid at that composition. Eliminating r_K , we have

$$(51) \quad \left[\frac{(\mu_K - \mu_{\infty})_1}{(\mu_K - \mu_{\infty})_2} \right]_{II} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)_{II} = \frac{(\mu_{I1} - \mu_{II\infty})_1}{(\mu_{I1} - \mu_{II\infty})_2} = \frac{\ln \frac{P_{I1}}{P_{\infty 1}}}{\ln \frac{P_{I2}}{P_{\infty 2}}}$$

With the aid of the measurements of partial molecular volumes and partial vapor pressures $p_{1\infty}$, $p_{2\infty}$ of alcohol-water mixtures, this formula makes it possible to determine the nuclear composition for any supersaturated vapor mixture of partial pressures P_{I1} and P_{I2} , namely by plotting $(v_1/v_2)_{II}$ and $(\ln P_{I1}/P_{\infty 1})/(\ln P_{I2}/P_{\infty 2})$ as functions of x and reading off the intersection of the curves. Let x_K and $(1 - x)_K$ be the molar fractions of components 1 and 2 so found; then we further have

$$x_K (\mu_{I1} - \mu_{II\infty}) + (1 - x_K) (\mu_{I2} - \mu_{II\infty}) = \frac{2\sigma}{r_K} \cdot \bar{v}_{II},$$

where \bar{v}_{II} is the mean molecular volume of the mixture in question. Thence computing r_K , and substituting the expression in the equation for the work of nucleogenesis, we obtain

$$\begin{aligned}
A_K &= \frac{4}{3} \pi r_K^2 \sigma = \\
&= \frac{16\pi}{3} \sigma^3 \bar{v}_{II}^2 \frac{1}{[x(\mu_{II} - \mu_{II\infty}) + (1 - x_K)(\mu_{I2} - \mu_{II2\infty})]^2} \\
&= \frac{16\pi}{3} \sigma^3 \bar{v}_{II}^2 \frac{1}{(kT)^2 \left[x_K \ln \frac{p_{I1}}{p_{1\infty}} + (1 - x_K) \ln \frac{p_{I2}}{p_{2\infty}} \right]^2}
\end{aligned}$$

The experimental data $p_{1\infty}(x)$, $p_{2\infty}(x)$, $\bar{v}_{II}(x)$, $v_{II1}(x)$, $v_{II2}(x)$ for alcohol-water mixtures, required for evaluation, are sufficiently accurately known from measurement and interpolation. For mixed droplets, instead of $(p_I/p_{\infty})_{cr}$, we

compute $S_{cr} = \left(\frac{p_I}{p_{\infty}}\right)_1^{x_K} \left(\frac{p_I}{p_{\infty}}\right)_2^{1-x_K}$. For this purpose, in the nucleogenesis

equation $Jt = Ce^{-A_K/kT}$, Flood equates the slightly variable factor C to the constant for pure water droplets; the resulting error is insignificant.

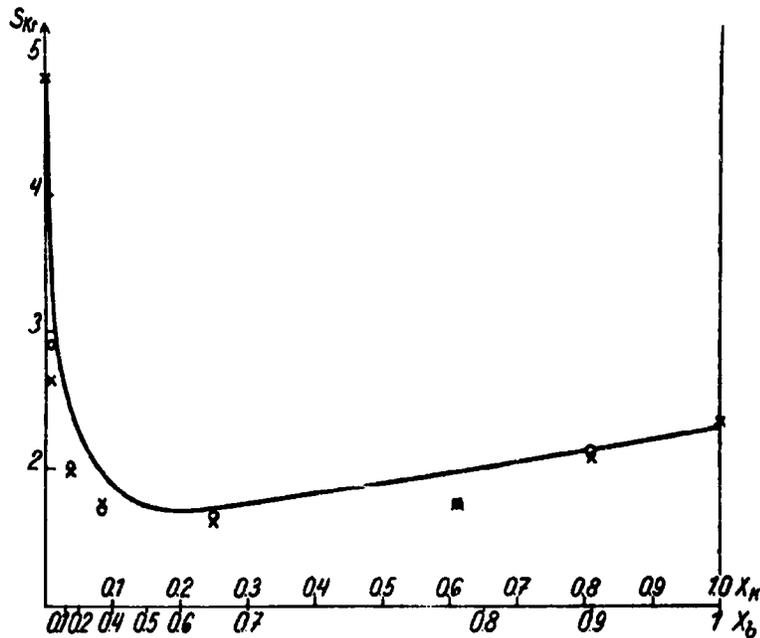


Fig. 45

The experiments are of course conducted by charging the Wilson apparatus with alcohol-water mixtures of various compositions, and the critical ex-

pansion factors determined by adiabatic expansion of the overlying vapor. However, these do not immediately yield the S_{cr} values. Determination of the latter requires knowledge of the partial vapor pressures of each mixture at the initial temperature and at the final temperature after expansion. In the present example, the computation is facilitated by the circumstance that the ratio of the molar fractions in the vapor and liquid varies only slightly with temperature. We thus obtain p_{I1} , p_{I2} and T (pressures and temperature after critical expansion). By graphical solution of equation (51) we get x_K , and then find the values $(p_{CO1}, p_{CO2}, \phi, \bar{v}_{II})_{x_K}$ from the tables. Experimentally known S_{cr}

values are plotted in fig. 45 (crosses), in terms of the nuclear composition x_K and the composition of the substrate liquid x_b in the Wilson chamber. The solid curve is the theoretically computed function. The data themselves are given in Table 13. There is qualitative agreement, but there is a unilateral deviation which is especially great for small alcohol contents, and which exceeds the error of observation.

Table 13

$100x_b$	T	$100x_K$	S_{cr} exp.	S_{cr} theor.
0.0	263.7	0.0	4.85	(4.85)
3.86	272.8	0.8	2.64	3.3
11.5	275.6	3.7	1.97	2.45
35.3	280.4	8.5	1.75	1.92
67.1	277.0	25.0	1.62	1.70
77.9	274.9	61.0	1.77	1.97
90.3	273.8	82.0	2.07	2.16
100.0	273.2	100.0	2.34	2.30

W. Doering and K. Neumann have made a new attack upon the theory of mixed droplets, in an as yet unpublished work. They proceed from the second definition of a nucleus (end of Chapter 3) and inquire into the work of formation of droplets of arbitrary size and composition. They find that droplets of nuclear composition have distinguished work-of-formation values, with a maximum at the nuclear size. Thus far we have agreement with Flood's approach. It turns out, however, that within certain ranges of composition and for small radii there are other distinguished work-of-formation values, which may be less than those of droplets of equal size and nuclear composition. These energy values likewise pass through a maximum as the radius increases, and this maximum is lower than the work of nucleogenesis. This implies that such mixed droplets may arise by some other route than by way of the regular nuclei.

We shall call critical droplets of this kind collateral nuclei. It turns out that instead of the condition

$$\frac{\partial A(n_1, n_2)}{\partial n_1} = \frac{\partial A(n_1, n_2)}{\partial n_2} = 0 ;$$

(n_1 and n_2 molecular numbers of the droplets) for regular nuclei, they satisfy the requirement

$$\left(\frac{\partial n_1}{\partial r}\right)_x \cdot \frac{\partial A(n_1, n_2)}{\partial n_1} + \left(\frac{\partial n_2}{\partial r}\right)_x \cdot \frac{\partial A(n_1, n_2)}{\partial n_2} = 0$$

Here it must be noted that n_1 and n_2 are not directly connected with the molar fractions x and $1 - x$ in the interior of the droplet, but are the total molecular numbers of the droplets, taking account of the capillary membrane.

The values computed from W. Doering and K. Neumann's theory are plotted in fig. 45 as circles. The agreement with experiment is considerably closer, and is within the errors generated by the experimental data.

The new theoretical analysis therefore deserves special attention in the future, as such collateral nuclei are always to be expected in mixed phases if they contain components of marked capillary activity and the critical radii are sufficiently small. In the range of slight supersaturation (metastable range), the new theory likewise yields the regular nuclei only.

The formation of droplets in vapors is closely related to the precipitation of droplets in liquid mixtures (or solutions). The theoretical derivation is the same in all respects if the variables of phase transition are substituted. Absolute calculation of J is at present excluded by lack of knowledge of W_1 , the molecular rate of transfer between the two liquid phases. Experimentally, it has not been possible to eliminate the catalytic action of foreign particles. Such floating bodies are present even in all gases, and in nucleogenesis experiments they require to be eliminated by several preceding expansions in which the droplets generated induce their precipitation. In the case of liquid mixtures, no such technique of purification is available. The preparation of liquids of reasonable optical clarity is sufficiently difficult in itself, and there is no sure means of eliminating the remaining amicrons, which are nucleogenetically effective. The degree of supersaturation successfully observed by H.S. Davis (8) in aqueous solutions of nitrobenzene and carbon disulfide is far below the theoretical metastable limit for homogeneous nucleogenesis. High degrees of transgression have been achieved only in the formation of mercury droplets, as this

metal does not wet the suspended particles unless they happen to consist of readily amalgamable metals.

D. BUBBLES IN LIQUIDS; TENSILE STRENGTH OF LIQUIDS

The theory of droplet formation is exceeded in complexity by that of vapor nucleogenesis in the interior of liquids, owing to a less simple relationship between the radius r and the number of molecules n of a bubble, particularly important in the case of liquids under negative pressure. This theory has been worked out by W. Doering (107) for the single-component case. Determination of the relationship between r and n , if compressibility cannot be neglected, requires knowledge of the equation of condition, as in the case of condensable phases. Following W. Doering, we proceed by hypothesizing the equation for perfect gases as a basis for calculation, and subsequently estimating the maximum extent of the resulting error. If p_n is the pressure in the interior of a bubble of n molecules and radius r , then by the gas equation

$$p_n \frac{4\pi r^3}{3} = n k T .$$

The pressure p_n is composed of the pressure on the liquid (subscript I) and the capillary pressure; that is,

$$p_n = p_I + \frac{2\sigma}{r}$$

and

$$\left(p_I + \frac{2\sigma}{r} \right) \frac{4\pi}{3} r^3 = n k T .$$

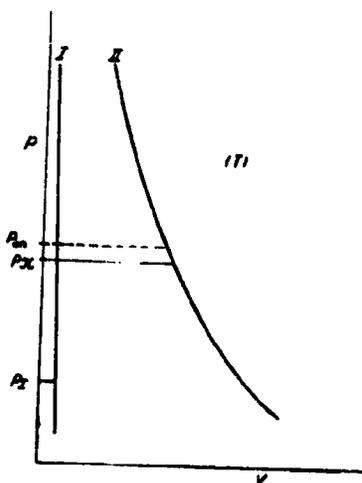


Fig. 46

For positive pressures p_I , n increases monotonically with r . For negative pressures, however, n passes through a maximum; hence this case will call for special attention later. The vapor nucleus is a bubble of size such that its interior thermodynamic potential $\mu_{IIK} = \mu_I$, i.e., the thermodynamic potential in the liquid phase I. It is of interest to inquire approximately what pressures are here involved. The thermodynamic potential in the liquid, μ_I , is primarily determined by temperature only, and varies only slightly with the pressure p_I . For the liquid to be superheated means that $p_I < p_{\infty}$, where p_{∞} is the pressure of coexistence at the same temperature. Figure 46 illustrates the situation. Let p_I be any pressure, say between p_{∞} and 0; then p_K is to be such that the areas p_{∞}, p_I, I and p_{∞}, p_K, II become equal. Provided the difference between the molar volumes of the two phases is large, i.e., provided we remain at some distance from the critical temperature, and except for high negative pressures within the liquid, $p_{\infty}/p_K \sim 1$, i.e., the vapor nucleus has approximately the normal saturation pressure of the vapor at the same temperature. By (32), the work of nucleogenesis becomes

$$\begin{aligned} A_K &= \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_I) = \sigma O_K - (p_K - p_I) V_K = \sigma O_K - \frac{2\sigma}{3} O_K \\ &= \frac{1}{3} \sigma O_K = \frac{1}{2} (p_K - p_I) V_K . \end{aligned}$$

If we take $\sigma p_K = p_K - p_I$ and $p_K V_K = n_K kT$ (gas equation), then $A_K = \frac{1}{2} n_K kT$.

The kinetic derivation of the frequency of nucleogenesis $J dt$ takes the same form as for droplets. From the elementary formulation

$$J dt = (Z_n W_I O'_n - Z_{(n+1)} W_{II(n+1)} O'_n) dt$$

we again obtain the fundamental equation

$$(52) \quad \frac{J}{W_I} \left(\frac{1}{O'_0} + \frac{1}{\beta_1 \cdot O'_1} + \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot O'_2} + \dots + \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_1 \cdot \beta_3 \cdot \dots \cdot \beta_{s-1} \cdot O'_{s-1}} \right) = Z_0 ,$$

where Z_0 is the number of bubbles present in the liquid that contains 0 molecules - a notion to be interpreted presently. We now compute an arbitrary

one of the products

$$\prod_1^n \beta_i = e^{-\frac{\sum_1^n (\mu_I - \mu_i)}{kT}}$$

as follows:

We have

$$\frac{\mu_I - \mu_i}{kT} = - \ln \frac{p_I + \frac{2\sigma}{r}}{p_K}$$

where r is the radius of a bubble of i molecules; p_I the pressure in the liquid phase I, or $p_I + 2\sigma/r$ the pressure in a bubble of radius r ; and p_K the prevailing pressure - determined by μ_I - in the nuclear bubble of radius r_K . If we introduce

$$b = \frac{p_K - p_I}{p_K} = \frac{2\sigma}{r_K p_K}$$

and $x = r/r_K$, we obtain

$$\frac{\mu_I - \mu_i}{kT} = - \ln \left(1 - b + \frac{b}{x} \right)$$

The summation $\sum_1^n (\mu_I - \mu_i)/kT$ is replaced by the integral

$$\int_1^n - \ln \left(1 - b + \frac{b}{x} \right) \cdot dn$$

To express n in terms of the variable x , we use the gas equation and obtain

$$\frac{n}{n_K} = \frac{r^3 \cdot p_n}{r_K^3 \cdot p_K} = x^3 \frac{p_I + \frac{2\sigma}{r}}{p_K} = x^3 \left(1 - b + \frac{b}{x} \right)$$

Then

$$dn = n_K \sqrt{3} (1 - b) x^2 + 2 b x dx$$

and

$$\begin{aligned} \sum_1^n \frac{\mu_I - \mu_1}{kT} &= \int_0^{x(n)} - \ln \left(1 - b + \frac{b}{x} \right) n_K \sqrt{3} (1 - b) x^2 + 2 b x dx \\ &= - n_K \left[\left(1 - b + \frac{b}{x} \right) \ln \left(1 - b + \frac{b}{x} \right) x^3 + \frac{b}{2} x^2 \right] . \end{aligned}$$

Finally we obtain

$$\prod_1^n \beta_1 = e^{-n_K \left[\left(1 - b + \frac{b}{x} \right) \ln \left(1 - b + \frac{b}{x} \right) \cdot x^3 + \frac{b}{2} x^2 \right]} .$$

The absolute value of the exponent, in the range of positive pressures p_1 , has a maximum at $x = 1$, so that the expression $1 / \prod_1^n \beta_1$ has a very sharp maximum at the same point.

In the summation $\sum (1 / \beta_1 \beta_2 \dots \beta_1 O'_i)$ (52), therefore, only terms in the immediate neighborhood of $x = 1$ are of weight. We substitute $1 + y$ for x and obtain

$$\sum_1^n (\mu_1 - \mu_i) = - \frac{n_K b}{2} + \frac{n_K b}{2} (3 - b) y^2 + \dots$$

Moreover,

$$\sum_{n=1}^{n=(s-1)} \frac{1}{O'_n \prod_1^n \beta_1} = \int_1^{s-1} \frac{1}{O'_n \prod_1^n \beta_1} dn$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{n_K (3 - b)}{O'_K} \cdot e^{\frac{n_K b}{2}} \int_0^{\infty} \frac{n_K b (3 - b) y^2}{e^{\frac{n_K b (3 - b) y^2}{2}}} dy \\
&= \frac{n_K (3 - b)}{O'_K} \sqrt{\frac{2 \pi}{n_K b (3 - b)}} \cdot e^{\frac{n_K b}{2}}
\end{aligned}$$

In view of $bn_K/2 = A_K/kT$, we finally obtain

$$\begin{aligned}
(53) \quad J dt &= Z_0 W_I \frac{O'_K}{n_K} \sqrt{\frac{A_K}{(3 - b) \pi k T}} e^{-\frac{A_K}{kT}} dt \\
&= Z_0 W_I O'_K \sqrt{\frac{b}{2 \pi (3 - b) n_K}} \cdot e^{-\frac{A_K}{kT}} dt,
\end{aligned}$$

a formula which is exceedingly similar to the equation for droplet formation. We have only to consider the meaning of Z_0 . Here Z_0 is the "number of elementary bubbles," i.e., the number of cavities due to thermal fluctuations but containing no molecules. To extract a molecule from the interior of the liquid and introduce it into the cavity, about twice the molecular heat of evaporation is required. If we condense the molecule without augmentation of surface, we regain the heat of evaporation itself, leaving the molecular cavity, whose formation accordingly also requires the same molecular heat of evaporation.

This argument leads us to the equation

$$Z_0 = Z_1 e^{-\frac{\lambda}{kT}}$$

(Z_1 number of liquid molecules per cc, λ molecular heat of evaporation at temperature T).

It is worthy of remark that if we replace $n_K b/2$ by A_K/kT , and consider that in general $A_K = \phi O'_K/3$, the formula for Jdt becomes identical with that for droplet formation, apart from practically insignificant differences, and no

longer contains any essential variables that depend on the validity of the equation for perfect gases. It may therefore be employed everywhere but in the immediate neighborhood of the critical temperature. For comparison with experimental data, it is convenient to eliminate the factor O_K by means of $2\sigma/r_K = p_K - p_I$. We have $O_K = 4\pi r_K^2 = 16\pi\sigma^2/(p_K - p_I)^2$ and $A_K = 16\pi\sigma^3/3(p_K - p_I)^2$. In the coefficients of the power of e , we may safely take $p_K = p_\infty$, or $\mu_I = \mu_I/\Pi$, and hence ($\alpha \sim 1$)

$$W_I \approx \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_I/\Pi}{kT}} = \frac{p_\infty}{\sqrt{2\pi m kT}}$$

Moreover

$$\frac{O_K}{n_K} \approx \frac{3kT(p_\infty - p_I)}{p_\infty 2\sigma}$$

So we have

$$(54) \quad J dt \approx Z_1 e^{\frac{-\lambda}{kT}} \sqrt{\frac{6\sigma}{(3-b)\pi m}} \cdot e^{-\frac{16\pi\sigma^3}{3kT(p_K - p_I)^2}} dt$$

for $b < 3$.

a) Liquids Under Stress; Ultimate Strength

The formula just derived for J continues to hold at first upon transition from positive to negative pressures in the liquid. At the limit $b = 3$, however, the equation ceases to have physical significance, since the radical factor becomes infinite. For the range of negative pressures, therefore, we require a new derivation. In a bubble in the interior of a liquid of pressure $p_I = -\zeta_I$,

$$(55) \quad \left(\frac{2\sigma}{r} - \zeta_I\right) \frac{4\pi r^3}{3} = n \cdot kT.$$

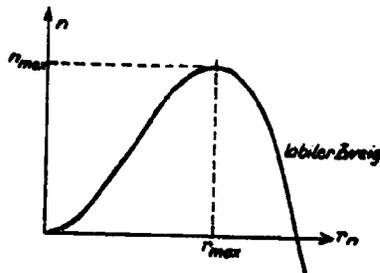


Fig. 47

labiler Zweig: unstable branch

This establishes a relationship between the radius r and the number of molecules n in the bubble, as plotted in fig. 47. If by progressive growth a gas bubble reaches the number of molecules n_{\max} and hence the radius r_{\max} , it becomes unstable, i.e., it enlarges spontaneously without necessarily any further evaporation - the liquid fails in tension, thus destroying the state of tensile stress. Failure is thus not a purely mechanical effect but represents a process locally initiated by thermal fluctuation. However, this type of nucleus is not determined by equality of thermodynamic potentials in the liquid and in the bubble of radius r_K , but by attainment of the limit r_{\max} . So long as $r_{\max} > r_K$, i.e., under low tension, the earlier equation remains valid. As tension increases, the formation of nuclear bubbles of the old type ceases to be possible; instead, spontaneous disruption occurs when the size r_{\max} is reached. From (55) we obtain

$$r_{\max} = \frac{4\sigma}{3\zeta_I} \quad \text{and} \quad x_{\max} = \frac{4\sigma}{32 r_K} = \frac{2b p_K}{3\zeta_I}$$

$$= \frac{3b}{3(b-1)} n_{\max} = \frac{128 \pi \sigma^3}{81 kT \zeta_I^2} .$$

To determine the frequency of failure, we must conceive such bubbles of radius r_{\max} to be extracted from the liquid as soon as formed in order to determine the number J per second. In the expression (52),

$$\frac{J}{W_I} \left(\frac{1}{O_0} + \frac{1}{\beta_1 \cdot O_1'} + \dots + \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_2 \dots \beta_{s-1} \cdot O_{s-1}'} \right) = Z_0$$

the terms less than r_{\max} remain unchanged, but the summation is now to end with the term

$$\frac{1}{\beta_1 \beta_2 \cdot \beta_3 \cdots \beta_{n(\max)} \cdot O'_{\max}}$$

The summation is again replaced by an integral:

$$\begin{aligned} \sum_1^{n_{\max}} \frac{1}{O'_n \prod_1 \beta_i} &= \int_1^{n_{\max}} \frac{1}{O'_n \prod_1 \beta_i} dn \\ &= \frac{n_K}{O'_{\max}} \int_0^{x_{\max}} \left(\frac{x_{\max}}{x} \right)^2 \cdot e^{n_K \left[\left(1-b + \frac{b}{x} \right) \ln \left(1-b + \frac{b}{x} \right) x^3 + \frac{b}{2} x^2 \right]} \\ &\quad \cdot \sqrt[3]{(1-b)x^2 + 2bx} dx. \end{aligned}$$

The maximum of the integral is now at the limit of integration n_{\max} . We therefore expand by powers of $y = x_{\max} - x$ and obtain

$$\begin{aligned} \sum_1^{n_{\max}} \frac{1}{O'_n \prod_1 \beta_i} &= \frac{2bn_K}{O'_{\max}} \cdot e^{\frac{4n_K \cdot b^2}{27(b-1)^2} \cdot \ln \left(\frac{b-1}{2} + \frac{3}{2} \right) - n_K b \ln \frac{b-1}{2} + \frac{3}{2}} y dy \\ &= \frac{1}{O'_{\max} \cdot \ln \frac{b-1}{2}} \cdot e^{\frac{4n_K \cdot b^2}{27(b-1)^2} \cdot \ln \left(\frac{b-1}{2} + \frac{3}{2} \right)}. \end{aligned}$$

If we consider that $n_K b/2 = \phi O_K/3kT$ and $\sqrt[3]{2b/(3b-1)}^2 = (r_{\max}/r_K)^2$, the exponent assumes the form $(\phi O_K/3kT) \sqrt[3]{1 + (2/3) \ln(b-1)/2}$, and we finally obtain

$$(56) \quad J dt = Z_0 W_I O'_{\max} \ln \frac{b-1}{2} e^{\frac{\phi \cdot O_{\max}}{3kT} \left(1 + \frac{2}{3} \cdot \ln \frac{b-1}{2} \right)} dt.$$

for $b > 3$. The exponent, in the course of the transition from $b > 3$ to $b < 3$, passes continuously into the previous expression, but the coefficient of the power of e passes through 0 to complex values. Physically this has no more significance than the infinite increase of the earlier expression. Both results are consequences of the approximations, which become impermissible in the transition range. An idea of the behavior of the coefficients $B_1 = \sqrt{b/2\pi(3-b)}n_K$ and $B_2 = \ln(b-1)/2$ may be had from fig. 48. In the interval not covered by the calculations, the coefficient approximately follows the interpolated curve, as is confirmed by a particular computation for $b = 3$.

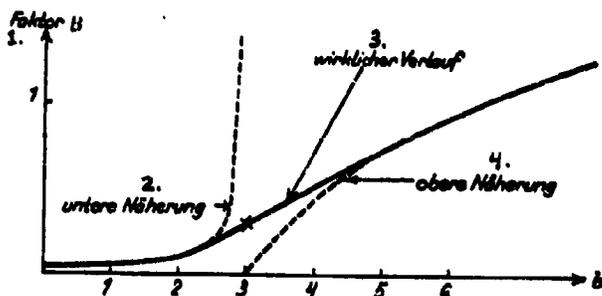


Fig. 48

1. Factor B; 2. lower approximation;
3. actual curve; 4. upper approximation.

b) Comparison With Experimental Data

The tensile strength of liquids has not as yet been investigated with sufficient precision to permit qualitative comparison with the theory. Earlier work by Donny, Berthelot, Moser, H. von Helmholtz and Dixon has not been repeated with the necessary precautions. Research by Worthington and Reynolds, as well as J. Meyer (119), relates chiefly to the equation of condition in the negative pressure range, tensile strength being considered only incidentally. On the other hand, the limit of superheat at positive pressures has been recently investigated by Wismer (110), and by Kenrick, Gilbert and Wismer (111). Wismer used a U-shaped capillary, connected to a screw compressor, as a container for the liquid. For pressure measurement, there was a metal manometer for the higher pressures and a unilaterally closed mercury-air manometer for lower pressures. The U-tube was dipped in a thermostat. The experiments were conducted by bringing the liquid to an initially high pressure at the temperature in question, and then suddenly reducing the pressure to a low value by means of the compression screw. Spontaneous formation of bubbles was then observed. The results of the experiments fluctuated widely throughout. Since

all sources of error would necessarily give rise to reduction of the limit of superheat, the only significant data are the upper limits attained, i.e., the minimum pressures reached at a given temperature without precipitation during the pressure drop. These results are graphically reported by Wismer for ether. The value corresponding to 143°C and 1 atmosphere was confirmed in the second work cited. The method used was very simple: freshly-drawn capillary U-tubes were sucked full of freshly-boiled liquid and then dipped about 4 cm into the temperature bath at the lower end. The time elapsed before explosion was noted. For the numerous data recorded, which are of particular importance for any resumption of experiments of this kind, reference must be made to the original sources. Following W. Doering, we shall compute the example of ethyl ether only. If we introduce the time t and volume of the capillary V into equation (54), then

$$J V t = V t Z_1 e^{-\frac{\lambda}{kT}} \sqrt{\frac{6 \phi}{(3-b)\pi m}} \cdot e^{-\frac{16 \pi \phi^3}{3 kT(p_K - p_I)^2}}$$

From Wismer's density measurements on superheated ether, the number of molecules per cubic centimeter is found to be $Z_1 \approx 4 \cdot 10^{21}$. The time elapsed before precipitation was of the order of 1 second; we take the volume of the capillary as 0.1 cc, and obtain $25 \cdot 10^{28}$ as the coefficient of the power of e , with only slight variation throughout the series of experiments. The limit of superheat at positive pressures is accordingly:

$$J V t = 1 = 25 \cdot 10^{28} e^{-\frac{16 \pi \phi^3}{3 kT(p_K - p_I)^2}}$$

In the exponent, allowance is to be made for the difference of p_K and p_{∞} , and p_K is to be obtained from

$$\ln \frac{p_{\infty}}{p_K} = \frac{M(p_K - p_I)}{d R T}$$

(M molar weight, d density of ether). For negative pressures, the exponent of (53) is to be evaluated similarly. The resulting curve, which gives the critical limit of superheat as a function of p_I and T , is plotted in fig. 49. The crosses are the values determined experimentally by K. L. Wismer. The correspondence is surprisingly good. An essential future problem is a more exact

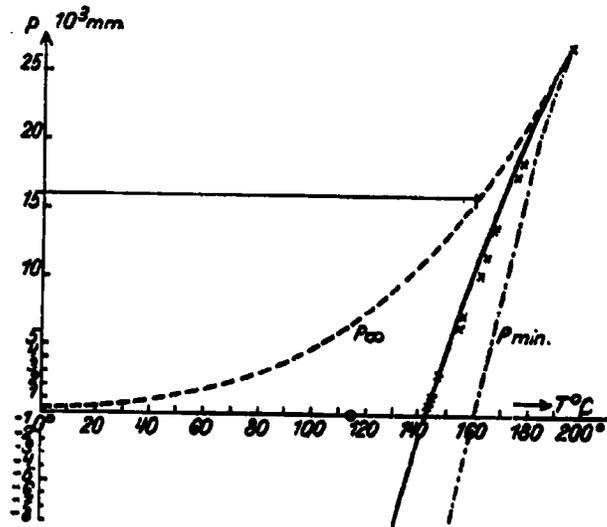


Fig. 49

determination of the ϕ -values, since errors of 5% generate a variation by 5 powers of 10 in the rate of nucleogenesis. The circle represents a value obtained by J. Meyer at $p_I = 0$; this is exterior to the theoretical and experimental curve, and must be due to some secondary cause. Finally, fig. 49 also contains the curve of lowest pressure minimums as plotted from Van der Waals' equation, using Ramsay and Young's experimental results for purposes of extrapolation. We see that the minima - contrary to the opinion expressed by J. Meyer - are in fact never reached. Nucleogenesis, i.e., formation of bubbles due to local fluctuation, always sets in first, and causes the state of supertension to collapse.

E. GENESIS OF CRYSTAL NUCLEI

a) Crystals in Vapors

The complete kinetic analysis of the formation of crystalline nuclei exhibits interesting novelties as compared to the isotropic phases. The difference lies in the difference in order of magnitude of the displaceability of molecules within the phase. In gaseous and liquid nuclei, this displaceability is so great that a spherical shape is always established. Therefore, and neglecting deviations conditioned by thermal capillary oscillations - we have dealt exclusively with molecular aggregates of this shape, whether of nuclear or subnuclear size. Hence their condition at given temperature and given pressure was sufficiently defined by sole specification of either the radius r or the number of molecules n .

For crystals no such simple procedure is available, complete description requiring the further determination of the arrangement of the molecules, so that formations of like molecular number may nevertheless exhibit extremely wide multiplicity of form. This multiplicity is fortunately restricted by the fact that the majority of possible forms is eliminated in practice, leaving only those immediately approximating the arrangement of minimum free energy. This selection takes place both through the interchange of molecules between parent phase and nuclear aggregate and through the change of place among surface molecules of the latter. Change of place, as we have seen in Chapter 2a), occurs far more frequently than interchange with the other phase, so that it is in fact responsible for the regimentation of the randomly incident units into the minimal shape or an immediate approximation to it. Now even though the surface migration of molecules in crystals is thus in some sense a substitute for the internal displacement of molecules in gaseous and liquid phases, for purposes of adjustment to the minimum, there remains a profound difference. The ideal geometric minimal shape is possible only for quite definite discrete numbers of molecules, for which the outer lattice plane is exactly complete. Intermediately, there are conditions of incomplete lattice plane which, quite in general, may again afford a considerable multiformity. Within this multiformity, however, it is possible in practice to make a restriction to the arrangements of minimum free energy, characterized in that the new units tend in turn to form two-dimensional closed arrays of minimum edge-energy upon the complete lattice planes. Such incomplete lattice planes may be arranged in changing but dynamically not very different positions with respect to the substrate. The geometrically ideal minimal shape of the two-dimensional structures, however, is again possible only for discrete molecular numbers at which the edges are exactly complete. The addition of new molecules at the edges of the two-dimensional structures may still be subject to considerable variety; in practice, it occurs through the formation of continuous rows of molecules, again because these have less energy than singly added units. According to this argument, the kinetic analysis of

crystalline nucleogenesis falls naturally into three stages: 1. Formation of linear rows; 2. Formation of two-dimensional lattice planes; 3. Three-dimensional nucleogenesis.

R. Kaischew and I. N. Stranski (27) were the first to offer a partially kinetic derivation of crystalline nucleogenesis in restriction to the conditions of ideal minimal shape, regarding the addition of complete lattice planes as un-analyzed elementary acts whose frequency was based on the previous formulation of two-dimensional nucleogenesis from general statistical considerations.



Fig. 50

The complete (i.e., reduced to singular molecular steps) kinetic derivation is due to R. Becker and W. Doering (23). It does not presuppose any a priori restriction upon the possible manner of addition of units, nor any secondary rearrangement into optimum shapes by surface migration, but embraces all conceivable strange shapes and all transitions among them. They succeed in the organized treatment of this apparently hopeless complexity of material by reducing the problem to a more familiar mechanism, namely the conduction of electric current through a wire net. The idea of this interesting approach will here be illustrated, following Becker and Doering, in terms of our now familiar simple cubical model, with building blocks bound exclusively by their immediate neighbors. In this model, there are only three energy values $\epsilon_{\textcircled{1}}$, $\epsilon_{\textcircled{2}}$, $\epsilon_{\textcircled{3}}$ depending on the number of bonds. Similarly there are three μ -values, and in fact we shall assume that $\mu_{\textcircled{1}} - \mu_{\textcircled{2}} = \mu_{\textcircled{2}} - \mu_{\textcircled{3}} = \epsilon_{\textcircled{1}} - \epsilon_{\textcircled{2}} = \epsilon_{\textcircled{2}} - \epsilon_{\textcircled{3}} = \epsilon_{\textcircled{0}} - \epsilon_{\textcircled{1}}$, where ϵ_0 is the energy of a free unit. The three coordinate β -values are

$$\beta_{\textcircled{1}} = e^{\frac{\mu_{\textcircled{1}} - \mu_{\textcircled{1}}}{kT}} ; \quad \beta_{\textcircled{2}} = e^{\frac{\mu_{\textcircled{1}} - \mu_{\textcircled{2}}}{kT}} ; \quad \beta_{\textcircled{3}} = e^{\frac{\mu_{\textcircled{1}} - \mu_{\textcircled{3}}}{kT}} ;$$

($\beta_{\textcircled{1}}/\beta_{\textcircled{2}} = \beta_{\textcircled{2}}/\beta_{\textcircled{3}}$). Figure 50 represents such a crystal in a particular stage of growth. The complete lattice plane is overlaid with an incomplete one, upon which in turn a row is being formed. Let the newly added layer have the edge lengths l and m , measured in number of atoms, and let the incomplete row

be of length j . Its addition produces the $(l + 1)$ -st row of length m . We shall first consider this process, thus regarding only j as variable. If we identify the units in order of addition by the subscripts 1, 2, 3, ..., j , then the individual thermal potentials μ , as they are added, are $\mu_1 = \mu_{(2)}$, $\mu_2 = \mu_3 = \dots$

$\mu_j = \mu_{(3)}$. Let the crystal be in a supersaturated vapor of thermodynamic potential μ_I . Then the corresponding rates of transition per second are

$w_I = f \sqrt{kT/2\pi m} e^{\mu_I/kT}$, where we have - somewhat erroneously - failed to distinguish between f_1 and f_j .

$$w_1 = f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_{(2)}}{kT}}; \quad w_2 = w_3 = f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_{(3)}}{kT}};$$

$$\beta_1 = e^{\frac{\mu_I - \mu_{(2)}}{kT}} = \beta_{(2)}; \quad \beta_2 = \beta_3 = \beta_j = e^{\frac{\mu_I - \mu_{(3)}}{kT}} = \beta_{(3)} = e^{\frac{\mu_I - \mu_{\text{flco}}}{kT}}$$

We consider a large number of crystals each of which is at the described stage of growth $(\mathcal{L}, \mathcal{M}, j, l, m)$ and which differ only in that the new row has various possible positions and lengths. The number of crystals in which the new row is precisely of length j and is located in a particular position along the edge will be called Z_j ; similarly, let Z_{j+1} be the number of crystals generated from the preceding by addition of an atom at a particular end of the row. The number of transitions in this direction is $w_I Z_j$; the number of reverse processes is $w_{j+1} Z_{j+1}$, and hence the resultant stationary flow (57) $J_j = w_I Z_j - w_{j+1} Z_{j+1}$;

$$(57) \quad \frac{J_j}{w_I} = Z_j \beta_{j+1} - Z_{(j+1)}.$$

Each row has two free ends, i.e., two possible points of addition, with the exception of rows one of whose ends terminates at a face. For a row of length j on an edge of length m , there are $(m - j + 1)$ possible different positions. Hence there are $2(m - j + 1) - 2 = 2(m - j)$ possibilities of addition, all told for the $(j + 1)$ -st atom of the row. Only for $j = 0$, i.e., for the addition of the first atom, there are m free places. As in the case of droplet formation, we imagine a stationary condition to be maintained by removal of all crystals having a row of length s and simultaneous introduction of crystals without new rows of the particular kind (m, l) . The total flow from the length-of-row j to the length-of-row $j + 1$, regardless of the position of the row, is $J = 2(m - j) J_j$, if we assume that all partial flows J_j are equal, or if, what amounts to the same thing, all positions of the new row are equally frequent.

The equations for the stationary flow, which (as in the case of droplets) is the same at all points j , are

$$\frac{j}{w_I} \frac{\beta_1}{m} = Z_0 \beta_1 - Z_1;$$

$$\frac{j}{2 w_I} \frac{\beta_2}{m-1} = Z_1 \beta_2 - Z_2;$$

$$\frac{j}{2 w_I} \frac{\beta_{j+1}}{m-j} = Z_j \beta_{(j+1)} - Z_{(j+1)};$$

$$\frac{j}{2 w_I} \beta_m = Z_{m-1} \beta_m - Z_m.$$

These equations are handled in the following way:

The first equation is divided by β_1 , the second by $\beta_1 \cdot \beta_2$ and the j -th by $\beta_1 \beta_2 \dots \beta_j$. This reduces them to the general form

$$j \mathcal{R}_j = \mathcal{W}_j - \mathcal{W}_{j+1},$$

which is Ohm's law for an intensity j , where $\mathcal{W}_j - \mathcal{W}_{j+1}$ is the voltage over a resistance \mathcal{R} . Here

$$\mathcal{R}_j = \frac{1}{2 w_I (m-j) \cdot \beta_1 \dots \beta_j}; \quad \mathcal{W}_j = \frac{Z_j}{\beta_1 \dots \beta_j}.$$

To determine the current j , we proceed by calculating the total resistance between two points \mathcal{W}_0 and \mathcal{W}_s of known potential difference. For this purpose we regard $\mathcal{W}_0 = Z_0$, i.e., the number of crystals without any new row at all, as given; and by removing the crystals for which the row has reached a length $s \ll m$, we obtain $Z_s = 0$, $\mathcal{W}_s = 0$. Adding the individual equations, we obtain

$$(58) \quad j \mathcal{R} = j (\mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2 \dots \mathcal{R}_s) = \mathcal{W}_0 - \mathcal{W}_s.$$

The total resistance \mathcal{R} is thus equal to the sum of the resistances $\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2, \dots, \mathcal{R}_s$ in series; each of these terms consists of several individual resistances

$$\mathcal{R} = \frac{1}{2 w_I} \left(\frac{2}{m} + \frac{1}{(m-1)\beta_1} + \dots + \frac{1}{(m-s+1)\beta_1 \dots \beta_{s-1}} \right).$$

in parallel. Since in our model $\beta_1 = \beta_{(2)}$ and $\beta_2 = \beta_3 = \dots = \beta_{(3)}$, and $s \ll m$,

$$\dot{\mathcal{R}} = \frac{1}{2 w_I m} \left[2 + \frac{1}{\beta_{(2)} \cdot \beta_{(3)}^{s-2}} \cdot (\beta_{(3)}^{s-2} + \beta_{(2)}^{s-3} + \dots + 1) \right]$$

$$= \frac{1}{2 w_I m} \left(2 + \frac{\beta_{(3)}^{s-1} - 1}{(\beta_{(2)} - 1) \beta_{(2)} \cdot \beta_{(3)}^{s-2}} \right).$$

$$\dot{\mathcal{R}} \approx \frac{1}{2 w_I m} \cdot \frac{\beta_{(3)}}{(\beta_{(3)} - 1) \beta_{(2)}} \approx$$

$$\dot{j} = 2 w_I m Z_0 (\beta_{(3)} - 1) \frac{\beta_{(2)}}{\beta_{(3)}}$$

The number of rows of the selected kind formed per second is \dot{j} . If we take $\dot{j}/Z_0 = w_{I(m)}$, we may define $w_{I(m)} dt$ as the probability that a new row will be precipitated from the vapor along an edge of length m within a period of time dt .

$$w_{I(m)} = 2 w_I m (\beta_{(3)} - 1) \frac{\beta_{(2)}}{\beta_{(3)}}.$$

Formation of new lattice planes.

If we omit to remove the crystals at length of row s , they will mature to m , but some of them will disappear instead. This makes the genesis and decay of the rows a reversible process like the condensation and evaporation of the individual molecules. The equation for this action and reaction is obtained from equation (58) if instead of taking $\mathcal{W}_s = 0$, we pursue the process as far as \mathcal{W}_m . We obtain

$$(59) \quad \dot{j}' \dot{\mathcal{R}} = Z_0 - \frac{Z_m}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_m}.$$

This equation gives the partial flow for the stationary layer formation obtained if we remove the crystals whose incomplete layers have attained a certain size s, s' , as was previously done for the rows. To be exact, it is the partial flow corresponding to the transition of m, l layers in a certain position to

$m(l+1)$ by addition of the new row to a particular edge. We express this fact by writing equation (59) as follows:

$$\frac{j_{m,l}}{w_{I(m,l)}} = Z_{m,l} - \frac{Z_{m,(l+1)}}{\beta_{m,(l+1)}}$$

or

$$\frac{j_{m,l}}{w_{I(m,l)}} \cdot \beta_{m,(l+1)} = Z_{m,l} \cdot \beta_{m,(l+1)} - Z_{m,(l+1)}$$

We write $w_{I(m,l)}$ instead of $w_{I(m)}$ because - not in our particular model, but otherwise in general - the probability of addition of a new row depends on m and l . We have now brought the partial equation for the addition of a row into the same form as that for the addition of a molecule (57).

The total flow from an m, l layer to an $m, l+1$ layer, regardless of the position of the layer and the point of addition of a row, is again obtained by multiplying into a factor specifying the number of possibilities, assuming as before that all possibilities are equally likely. If the size of the substrate is \mathcal{N}, \mathcal{L} , then there are $2(\mathcal{N} - m)(\mathcal{L} - l + 1)$ possibilities in all, or

$$j_{m,l}^* = 2(\mathcal{N} - m)(\mathcal{L} - l + 1) j_{m,l}$$

and

$$\frac{j_{m,l}^*}{2(\mathcal{N} - m)(\mathcal{L} - l + 1) w_{I(m,l)}} \beta_{m,(l+1)} = Z_{m,l} \beta_{m,(l+1)} - Z_{m,(l+1)} ;$$

similarly

$$\frac{j_{m,l}^{**}}{2(\mathcal{N} - m + 1)(\mathcal{L} - l) w_{I(l)}} \beta_{(m+1),l} = Z_{m,l} \beta_{(m+1),l} - Z_{(m+1),l} .$$

For the start of the layer $m = 1, l = 1$, i.e., for the addition of the first molecule to the substrate, we have

$$\frac{j_{1,1}}{\mathcal{N}\mathcal{L}} \beta_{\textcircled{1}} = Z_{0,0} \beta_{\textcircled{1}} - Z_{1,1} .$$

These equations may again be put in the form of Ohm's law, $J_{m,l} R_{m,l} = \mathcal{V}_{m,l} - \mathcal{V}_{m+1,l}$, namely by dividing through by the product of all β -values involved in the construction of a layer. But this product, by definition of β ,

is equal to the product of all of the molecular β -values involved. Hence

$$W_{m,l} = \frac{Z_{m,l}}{\beta_{\textcircled{1}} \cdot \beta_{\textcircled{2}}^{(m+l-2)} \beta_{\textcircled{3}}^{(m-1)(l-1)}}; \quad W_{0,0} = Z_{0,0} = \pi \cdot l,$$

$$R_{m,l} = \frac{1}{2(\pi - m)(l - l + 1) W_I(m)} \cdot \frac{1}{\beta_{\textcircled{1}} \beta_{\textcircled{2}}^{(m+l-2)} \beta_{\textcircled{3}}^{(m-1)(l-1)}}.$$

Introducing (58)

$$W_I(m,l) = 2 W_I m (\beta_{\textcircled{3}} - 1) \frac{\beta_{\textcircled{2}}}{\beta_{\textcircled{3}}}$$

becomes

$$R_{m,l} = \frac{1}{4 W_I (\pi - m) (l - l + 1) m (\beta_{\textcircled{3}} - 1)} \cdot \frac{1}{\beta_{\textcircled{1}} \beta_{\textcircled{2}}^{m+l-1} \beta_{\textcircled{3}}^{ml - m - l}}.$$

The first factor, which varies only slightly with m and l , will be abbreviated by

$$q = \frac{1}{4 W_I (\pi - m) (l - l + 1) m (\beta_{\textcircled{3}} - 1)}.$$

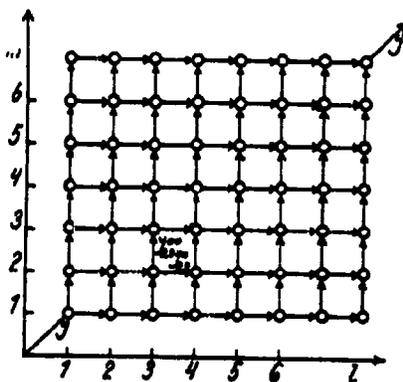


Fig. 51

The solution of the problem of determining the total flow \ddot{j} reduces itself to calculating the resistance between two points of known potential differ-

ence, i.e., $\mathcal{W}_{0,0} = Z_{0,0}$ and $\mathcal{W}_{s,s} = 0$. The resistance pattern, however, is not a mere sequence of partial resistances as before, but a resistance lattice (fig. 51). The partial currents $J_{m,l}^*$ and $J_{m,l}^{**}$ issue from one and the same point m, l and lead to two distinct conditions $m+1, l$ and $m, l+1$. From each of these points the same bifurcation is repeated. The process is thus fully isomorphic with the ramification of a galvanic current in a wire net composed of unlike partial resistances. To find the path of the current, we introduce, in the second factor of $\mathcal{R}_{m,l}$, namely

$$\frac{\mathcal{R}_{m,l}}{q} = \frac{1}{\beta_{\textcircled{1}} \cdot \beta_{\textcircled{2}}^{m+l-1} \cdot \beta_{\textcircled{3}}^{m \cdot l - m - l}}$$

that edge-length $m = l = \kappa$ for which $\beta_{m,l} = 1$. This corresponds to that square layer for which probability of growth and evaporation of the last row are equal, previously referred to as a two-dimensional nucleus. The condition $\beta_{m,l} = 1$ is synonymous with $\beta_{\textcircled{2}} \beta_{\textcircled{3}}^{(\kappa-1)} = 1$, or $\beta_{\textcircled{3}}/\beta_{\textcircled{2}} = \beta_{\textcircled{2}}/\beta_{\textcircled{1}} = \beta^{\kappa}$. Then

$$\frac{\mathcal{R}_{m,l}}{q} = \beta_{\textcircled{3}}^{\kappa} \cdot \beta_{\textcircled{3}}^{\kappa(m+l) - m, l} = \beta_{\textcircled{3}}^{\kappa + \kappa^2 - (m-\kappa)(l-\kappa)}$$

We take $m = \delta + \zeta$, $l = \delta - \zeta$, i.e., we transform to coordinates in the direction of the diagonal (δ) and perpendicular to it (ζ).

$$\frac{\mathcal{R}_{m,l}}{q} = \beta_{\textcircled{3}}^{\kappa + \kappa^2} \beta_{\textcircled{3}}^{-(\delta - \kappa)^2} \beta_{\textcircled{3}}^{\zeta^2}$$

The factor $\beta_{\textcircled{3}}^{\zeta^2}$ signifies that the resistances $\mathcal{R}_{m,l}$ have a minimum on the diagonal itself ($\zeta = 0$). Upon removal from the latter by distances $\zeta = 1, 2, 3$, the resistances are increased by factors $\beta_{\textcircled{3}}, \beta_{\textcircled{3}}^4, \beta_{\textcircled{3}}^9, \dots$. In practice, therefore, the current flows along the diagonal, i.e., $m \sim l$; the layers are nearly always square. In the direction of the diagonal ($\beta_{\textcircled{3}}^{-(\delta - \kappa)^2}$), the resistance has a similarly sharp maximum at $\delta = \kappa$, whereafter it is reduced by $\beta_{\textcircled{3}}^{-1}, \beta_{\textcircled{3}}^{-4}, \beta_{\textcircled{3}}^{-9}$ as we reach distances from κ of $\delta = 1, 2, 3$. The current accordingly flows in a narrow channel along the diagonal, traversing a high saddle at $\delta = \kappa$. The total resistance $\ddot{\mathcal{R}}$ is therefore practically equal to the partial resistance

$$\ddot{\mathcal{R}} = \frac{1}{4 \cdot w_I (m-\kappa) (l-\kappa+1) \kappa (\beta_{\textcircled{3}} - 1) \beta_{\textcircled{3}}^{\kappa + \kappa^2}},$$

at this point, presupposing of course that L and N are large relative to κ . The nuclear flow thus becomes

$$(60) \quad \ddot{J} = 4 \cdot Z_{0,0} w_I (N - \kappa) (L - \kappa + 1) \kappa (\beta_{\textcircled{3}} - 1) \beta_{\textcircled{3}}^{-\kappa - \kappa^2}$$

If crystals at the point $\mu = \nu = s$ are not removed, the process becomes reversible; the nuclei mature over the entire surface L, N , and the layers may likewise decay. We have

$$(61) \quad \begin{aligned} \ddot{J} \cdot \ddot{N} &= Z_{0,0} - \frac{Z_{N,L}}{\beta_{\textcircled{1}} \cdot \beta_{\textcircled{2}}^{N+L-2} \cdot \beta_{\textcircled{3}}^{(N-1)(L-1)}} \\ &= Z_{0,0} - \frac{Z_{N,L}}{\beta_{\textcircled{3}}^{(N-\kappa)(L-\kappa)-\kappa^2}} \end{aligned}$$

But if $N \sim L \gg \kappa$, then the subtrahend tends to vanish and we again have equation (60), which we write in simplified form, simultaneously dividing by $Z_{0,0}$ to obtain the work of formation of a two-dimensional nucleus on a single crystal:

$$\frac{\ddot{J}}{Z_{0,0}} = w_{I,N,L} = 4 w_I N L \kappa (\beta_{\textcircled{3}} - 1) \beta_{\textcircled{3}}^{-\kappa - \kappa^2}$$

If for moderate supersaturation we take $\beta_{\textcircled{3}} - 1 = \ln \beta_{\textcircled{3}}$, and introduce $\ln \beta_{\textcircled{3}} = (\mu_I - \mu_{II\infty})/kT$, then

$$(60a) \quad \frac{\ddot{J}}{Z_{0,0}} = 4 w_I N L \kappa \frac{\mu_I - \mu_{II\infty}}{kT} e^{\frac{\kappa(\mu_{\textcircled{2}} - \mu_{\textcircled{1}})}{kT}} e^{-\frac{\mu_{\textcircled{2}} - \mu_{\textcircled{3}}}{kT}}$$

This is the equation for the growth of a surface on a macroscopic crystal, expressed in lattice planes per second. In this form, the equation holds only for the model crystal selected. For purposes of generalization, we consider that $(1/2)(\mu_{\textcircled{2}} - \mu_{\textcircled{3}})$ is the free edge-energy per atom, so that $\kappa(\mu_{\textcircled{2}} - \mu_{\textcircled{3}})$ is half the free edge-energy of the nucleus, or the work of formation \bar{A}_K of a two-dimensional nucleus. The exponent on the second exponential is the free energy A at the ends of a row; $w_I N L = W_I F$ is the number of vapor molecules incident on area F per second. We can thus bring the equation of growth into a more general form by further introducing $g = \dot{J} \delta / Z_{0,0}$ as the

rate of growth in centimeters per second (δ height of a lattice plane):

$$(60b) \quad g = W_I \delta F \kappa \frac{\mu_I - \mu_{II\infty}}{kT} e^{-\frac{A}{kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}}$$

This equation is essentially independent from the model, provided we are dealing with homopolar crystals. For heteropolar lattices, it is true only in very large crystals. In this connection, it remains to note that there are three possibilities of addition of nuclei - at vertices, along edges and in the interior of faces. Which of these cases predominates depends on the size of the crystal, since the chance of addition at the vertices is independent of size, while the other two increase linearly and quadratically with edge length, respectively. In small heteropolar crystals, owing to least energy of nucleogenesis, addition takes place at the edges only.

Crystalline nucleogenesis

The transition to the three-dimensional case is accomplished analogously to that from row to layer. Equation (60) expresses a partial flow for stationary crystalline growth, namely the flow of transition of crystals $m = \mathcal{M}$, $l = \mathcal{L}$, f to crystals $m = \mathcal{M}$, $l = \mathcal{L}$, $(f+1)$ by addition of an $(f+1)$ -st layer on one side. Since we now regard the three coordinates as variable, we write equation (60) as

$$\frac{\ddot{j}_{m,l,f}^*}{w_{I(m,l,f)}} = z_{m,l,f} - \frac{z_{m,l,(f+1)}}{B_{m,l,(f+1)}}$$

For, by analogy with the earlier procedure, we may regard the addition of an entire layer as a reversible elementary act and regard

$$\frac{\ddot{j}'}{z_{0,0}} = w_{I(m,l,f)} = 4 w_I (m-x) (l-x) \kappa (\beta_{\textcircled{3}} - 1) \beta_{\textcircled{3}}^{-x-x^2}$$

as the appropriate quantity corresponding to w_I for the incidence of a single molecule while

$$B_{m,l,(f+1)} = \beta_{\textcircled{1}} \beta_{\textcircled{2}}^{m+l-2} \beta_{\textcircled{3}}^{(m-1)(l-1)} = \beta_{\textcircled{3}}^{(m-x)(l-x)-x^2}$$

corresponds to the quantity β_{i+1} for the molecular process. Since addition on either of two opposite sides has the same effect, $\ddot{j}_{m,l,f}^* = 2 \ddot{j}_{m,l,f}^*$ and we obtain

$$\frac{j_{m,l,f}^{\cdot}}{2 w_{I(m,l,f)}} \cdot B_{m,l,(f+1)} = Z_{m,l,f} B_{m,l,(f+1)} - Z_{m,l,(f+1)}$$

This partial equation is divided by $\frac{m,l,(f+1)}{1,1,1} B_{x,y,z} = \frac{ml(f+1)}{1} \beta_1$ to bring it into the form

$$j_{m,l,f}^{\cdot} \cdot R_{m,l,f} = \mathcal{V}_{m,l,f} - \mathcal{V}_{m,l,f+1}$$

This division cancels the factor $B_{m,l,(f+1)}$ on the left side, so that we have

$$\text{only to form } \frac{m,l,f}{1,1,1} B_{x,y,z} = \frac{mlf}{1} \beta_1. \text{ Since in forming the latter, the}$$

sequence of factors is arbitrary, we select the following conceptually convenient mode of formation of the crystal m, l, f :

On a single atom, we attach free linear rows of $m-1, l-1, f-1$ atoms in the directions of the three axes; each occasions a factor $\beta_{\textcircled{1}}$. Then we complete the faces, which calls for a factor $\beta_{\textcircled{2}}$ occurring $(m-1)(l-1) + (l-1)(f-1) + (m-1)(f-1)$ times. Finally we complete the volume, yielding the factor $\beta_{\textcircled{3}}$, $(m-1)(l-1)(f-1)$ times. Thus

$$\begin{aligned} \frac{m,l,f}{1,1,1} B_{x,y,z} &= \frac{mlf}{1} \beta_1 \\ &= \beta_{\textcircled{1}}^{m+l+f-3} \cdot \beta_{\textcircled{2}}^{(m-1)(l-1)+(l-1)(f-1)+(m-1)(f-1)} \cdot \beta_{\textcircled{3}}^{(m-1)(l-1)(f-1)} \\ &= \beta_{\textcircled{3}}^{-\mathcal{K}(ml+mf+lf)+m \cdot l \cdot f+3\mathcal{K}-1} \end{aligned}$$

Hence

$$R_{m,l,f} = \frac{1}{2 w_{I(m,l)} \frac{m,l,f}{1,1,1} B_{x,y,z}}$$

$$= \frac{1}{8 w_I (m-x)(l-x)x (\beta^{\textcircled{3}} - 1)} \cdot \frac{1}{\beta^{\textcircled{3}}^{-x-x^2} \cdot \beta^{\textcircled{3}}^{-x(ml+mf+lf)+mlf+3x-1}}$$

We abbreviate the nearly constant first factor as Q:

$$\mathcal{R}_{m,l,f} = Q \cdot \beta^{\textcircled{3}}^{x^2 + x(ml+mf+lf) - mfl - 2x + 1}$$

The resistance $\mathcal{R}_{m,l,f}$ may now be symbolized by a three-dimensional wire lattice, and the problem is to determine the current between two points of known potential. One of these we select as the lower vertex $\mathcal{W}_{1,1,1} = Z_{1,1,1}$ of the lattice, i.e., the number of gas molecules per cubic centimeter. As before, the second point is given by the requirement that we are to remove all growing crystals at a certain size $m, l, f \approx s, s', s''$, thus setting $\mathcal{W}_{s,s',s''} = 0$. To examine the resistance between these points of the lattice, we introduce the following transformation of coordinates. On the space diagonal, we drop a perpendicular ρ from the point $P:(m, l, f)$. The foot of this perpendicular has the coordinates δ, δ, δ . We now take the foot of the perpendicular as origin of a coordinate system parallel to the original system. In this system, the point P has the coordinates ρ_1, ρ_2, ρ_3 . Then

$$\begin{aligned} m &= \delta + \rho_1 \\ l &= \delta + \rho_2 \\ f &= \delta + \rho_3 \\ \hline \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 &= 0 \end{aligned}$$

and

$$\rho_1 \rho_2 + \rho_2 \rho_3 + \rho_1 \rho_3 = -\frac{1}{2} (\rho_1^2 + \rho_2^2 + \rho_3^2) = -\frac{1}{2} \rho^2.$$

For

$$ml + mf + lf = 3\delta^2 + \frac{1}{2} \rho^2,$$

this further yields

$$m \cdot l \cdot f = \delta^3 - \frac{1}{2} \delta \rho^2 + \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot \rho_3.$$

From this, for the essential terms of the exponent, we obtain

$$\kappa(m_l + m_f + l_f) - m_l f = 3 \delta^2 \cdot \kappa - \delta^3 + \frac{1}{2} (\delta - \kappa) \rho^2 - \rho_1 \rho_2 \rho_3 .$$

The term $(1/2) (\delta - \kappa) \rho^2$ in the exponent, within the determining range $\delta > \kappa$, produces a still more rapid increase of resistance with distance from the diagonal than in the two-dimensional case, so that in practice the current flows only along the diagonal. The term $3 \delta^2 \kappa - \delta^3$ gives rise to an extremely sharp maximum at $\delta = 2\kappa$, so that the total resistance is

$$R_{2\kappa, 2\kappa, 2\kappa} = \frac{1}{8 w_I \kappa^3 (\beta_{(3)} - 1)} \beta_{(3)}^{4\kappa^3 + \kappa^2 - 2\kappa + 1}$$

Thus the required rate of nucleogenesis is

$$\ddot{J} = 8 w_I \cdot Z_{1,1,1} \cdot \kappa^3 (\beta_{(3)} - 1) \cdot \beta_{(3)}^{-4\kappa^3 - \kappa^2 + 2\kappa - 1}$$

Since in practice nucleogenesis occurs only if $\beta_{(3)}$ is a multiple of 1, we can set $\beta_{(3)} - 1 = \beta_{(3)}$, approximately, obtaining

$$\ddot{J} = 8 w_I Z_{1,1,1} \kappa^3 \beta_{(3)}^{-4\kappa^3 - \kappa^2 + 2\kappa} = 8 w_I Z_{1,1,1} \kappa^3 \beta_{(3)}^{3\kappa - 4\kappa^3 - \kappa^2 - \kappa} .$$

If we make the substitutions

$$\beta_{(3)}^\kappa = e^{\frac{\mu_{(2)} - \mu_{(3)}}{kT}} = e^{\frac{\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)}}{kT}} \quad \text{and} \quad 3(\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)}) = \epsilon_0 - \epsilon_{(3)} ,$$

we obtain

$$(61) \quad \ddot{J} = 8 w_I Z_{1,1,1} \kappa^3 e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_{(3)}}{kT}} \cdot e^{\frac{-4\kappa^2(\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)})}{kT}} \cdot e^{\frac{-\kappa(\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)})}{kT}} \cdot e^{\frac{-(\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)})}{kT}}$$

The second exponent is synonymous with

$$\frac{A_K}{kT} = \frac{60K}{3kT} ;$$

for $(1/2) (\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)})$ is the surface energy per atom, and, under the general hypothesis of constant mean volume of oscillation, the corresponding free

energy also. The edge length of the nuclear cube in number of atoms is 2κ , in our model twice as great as the edge length κ of the two-dimensional nucleus. Hence

$$\frac{\epsilon_{0K}}{3} = \frac{1}{3} 6 (2\kappa)^2 \frac{1}{2} (\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)}) = 4\kappa^2 (\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)})$$

is the work of nucleogenesis. The first exponent $(\epsilon_0 - \epsilon_{(3)})/kT \sim \lambda/kT$ arises from the fact that in the kinetic analysis, we regard the first building block as given. The work of nucleogenesis

$$\frac{\epsilon_{0K}}{3} = \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_I)$$

however, also includes the energy deficit due to the first building block. This amounts to exactly $\epsilon_0 - \epsilon_{(3)}$. In the third exponent we again have the work of nucleogenesis for the two-dimensional case. The factor $8\kappa^3 = (2\kappa)^3$ is n_K , the number of molecules in the crystalline nucleus. Therefore, again replacing J and $Z_{1,1,1}$ by simply J and Z_1 , we can write

$$J dt = w_I Z_1 n_K e^{\frac{\lambda}{kT}} e^{-\frac{\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)}}{kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}} dt$$

or, since

$$\epsilon_{(2)} - \epsilon_{(3)} \sim \frac{1}{3} \lambda,$$

$$(62) \quad J dt = w_I Z_1 n_K e^{\frac{2}{3} \frac{\lambda}{kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}} dt.$$

In this derivation we have not considered all possibilities of aggregation, but only the closed shapes. For completeness, we shall now check whether this affects our formula. To describe such generalized shapes, we posit an imaginary lattice in which we incorporate atoms at random, numbering them in order of selection. Let such a configuration of n atoms become a certain other configuration of $n + 1$ atoms. The partial resistance corresponding to this operation is determined by the product of all β_1 -values involved, namely

$$\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_n = e^{\frac{\sum_1^n \mu_i - n \cdot \mu_I}{kT}}$$

The partial resistance, then, is greater the greater the work of addition required. For a given number of atoms, however, this is simply determined by the free surface energy, which is greater the more creviced or otherwise irregular the shape becomes. The disregarded shapes, in our resistance pattern, therefore represent additional conductors of very high resistance, and for that very reason are negligible so far as conduction through the lattice is concerned.

This argument suffices to convince us that the formula derived above is inherently independent of the model selected. The model merely determines the particular character of the resistance patterns. The path of least resistance, however, always proceeds very closely along the crystalline shapes of minimum free surface energy. Along this path, the resistance rises to a sharp maximum at the nuclear magnitude, to such an extent that in all cases the total resistance is practically (reduced) to this partial resistance R_K , which in addition to the molecular rate of incidence exhibits the decisive factor $e^{-A_K/kT}$.

If the crystalline growth is taking place in some phase other than vapor, the entire argument will be unchanged if the proper corresponding magnitudes w_I, β , etc., are substituted.

There are no quantitative data available on crystalline nucleogenesis from vapor; in any event, comparison with the theory would at present be impossible, in the absence of knowledge of the free surface energies.

b) Crystals in Supercooled Liquids

It is possible, however, to set up a qualitative comparison between the implications of our formula and observations of nucleogenesis in supercooled liquids. For this purpose we simplify equation (62) by regarding all factors except w_I and $e^{-A_K/kT}$ as constants. This is permissible for the following reasons: in the factor $e^{2\lambda/3kT}$ the heat of evaporation is replaced by the heat of fusion, reducing it to the order of magnitude of 1; in the range of observable three-dimensional nucleogenesis, the work of formation of a two-dimensional nucleus is about a twelfth or fifteenth of that of a three-dimensional nucleus, so that the factor $e^{-A_K/kT}$ is of the order of magnitude of 10^{-2} to 10^{-3} , and only slightly dependent on temperature; while the number of molecules in the nucleus and the number of molecules Z_I per unit volume of liquid are a fortiori of constant order of magnitude. For w_I we introduce the abbreviated expression $w_I = \text{constant} \cdot e^{-u_I/kT}$, where u_I is the energy of activation for the phase transition from I to II, and obtain

$$(63) \quad J dt = K e^{-\frac{u_I}{kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}} dt.$$

The surface area O_K of the nucleus may always be expressed in terms of a linear quantity - say the altitude h_1 of the component pyramids, or, for simple shapes, the radius $h_1 = r_K$ of the inscribed sphere. Thus $O_K = \omega r_K^2$, where ω is a geometrical coefficient. If we introduce the thermodynamic potentials, by equation (34), then

$$A_K = \frac{\omega \cdot r_K^2 \cdot \phi}{3} = \frac{4\omega}{3} \cdot \frac{\phi^3 \cdot v_{II}^2}{(\mu_I - \mu_{II\infty})^2}.$$

For the transition from liquid to solid it is convenient to write (11)

$$N \cdot (\mu_I - \mu_{II\infty}) = Q_S \frac{(T_S - T)}{T_S}$$

(Q_S molar heat of fusion, T_S melting point). Thus we obtain

$$A_K = \frac{4\omega}{3} \left(\frac{M}{d}\right)^2 \frac{\sigma^3 T_S^2}{Q_S^2 (T_S - T)^2}$$

and

$$(64) \quad J dt = K e^{-\frac{u_I}{kT}} e^{-\frac{4\omega}{3k} \left(\frac{M}{d}\right)^2 \frac{\sigma^3 T_S^2}{Q_S^2 (T_S - T)^2 \cdot T}} dt.$$

The determining variable in this expression is T . For suitable intermediate values of Q_S , σ and d ,

$$J dt = K e^{-\left(\frac{u_I}{kT} + \frac{B}{(T_S - T)^2 \cdot T}\right)} dt,$$

$$\left(B = \frac{4\omega}{3k} \left(\frac{M}{d}\right)^2 \frac{\sigma^3 T_S^2}{Q_S^2} \right).$$

Now while u_I and likewise B are unknown in all cases, there nevertheless exist approximative limitations. Thus u_I is certainly smaller than the heat of evaporation, and approximately deducible from the behavior of the linear rate of crystallization as a function of temperature. The factor B contains the crystal-liquid boundary-surface energy as an unknown. For want of better data, one can try to estimate this quantity as follows. The specific free surface energy of the crystalline faces adjacent to the vapor is very roughly about the same as the surface tension of the liquid. This, multiplied by the quotient of heat of fusion over heat of evaporation, might seem a reasonable estimate of the required free surface energy.

If we express J as a function of T in terms of such estimates (fig. 52), we obtain a curve of the type found by G. Tammann (112) and his pupils in numerous experiments on nucleogenesis in supercooled liquids (cf. fig. 1).

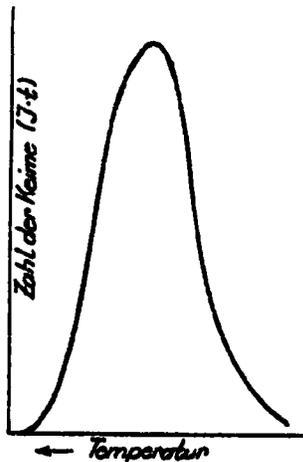


Fig. 52

Ordinate: number of nuclei Jt
 Abscissa: temperature

The maximum rate of growth of nuclei, once formed, is to be found at higher temperatures than the maximum nucleogenesis. This rate of growth has been the subject of much research, in particular by G. Tammann and his school (10). The usual techniques of measurement consist in following the progress of the crystallization of a liquid in a glass tube. What is measured is the displacement of the macroscopically visible boundary (in mm per minute in Tammann's case) with the tube immersed in a constant-temperature bath. The speed-temperature curves have been determined for many organic substances. Two types are distinguishable. If the rate of crystallization g is greater than 3 mm per minute - which is so at the maximum for the majority of substances - then this maximum consists in a fairly long temperature range of constant speed (fig. 12a). Substances that crystallize very slowly, however, yield the form of curve in fig. 12b.

The former case is the more complex, since the heat of fusion evolved is not conducted away rapidly enough to maintain the bath temperature at the phase boundary. G. Tammann (10) maintained the view that in the range of maximum rate of crystallization, the temperature at the boundary rises to the melting point, and that at the broad maximum, the melting-point temperature is always sustained. However, this cannot very well be; for one thing, the rate of crystallization at the melting point ought to be zero, and for another, when the velocity is constant the heat evolved per second is constant too; but since the bath temperature is different, the derivative is different, and the boundary temperature must necessarily fall with decreasing bath temperature. Experiments by R. Nacken (112) likewise refute Tammann's supposition.

Determination of the true boundary temperature is difficult, but it has been measured by H. Pollatschek (113) to such a close approximation that the untenability of the cited opinion may be regarded as even experimentally established. The problem of the reason for the conspicuous constancy of the maximum rate of crystallization over an extended temperature interval has not as yet been definitely solved. Th. Foerster (114) correctly points out that the shape of the boundary surface is not plane, and the temperature in it must vary locally. He has succeeded, by dealing with heat conduction accordingly, in devising an instructive interpretation of the experimental result. According to him, the same speed-temperature curve ought in principle to be expected as in the case of slowly crystallizing substances if it were possible to dispose of the complications to which the conventional experiment is subject.

In this as yet unsettled state of affairs, it is desirable first to discuss the cases of the type of fig. 12b, where the temperature compensation is rapid relative to the evolution of heat. In the case of glycerine, H. Marder (115) was able to show that the temperature of the two phases practically coincided with the bath temperature clear to the boundary (maximum deviation 0.12°).

The theoretical interpretation (116) is nevertheless unsatisfactory. If we at first disregard the necessity for two-dimensional nucleogenesis in the growth of the solid phase, g should be proportional to $(W_I - W_{II})$. By (13),

$$g = (W_I - W_{II}) v_{II} = K \cdot e^{-\frac{u_I}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{Q_S (T_S - T)}{RT_S \cdot T}} \right)$$

It turns out that this equation fails to reproduce the observed curve. In particular, the point of inflection in the neighborhood of the melting point is absent. But just this is the result of two-dimensional nucleogenesis. If we - incorrectly - conceive crystallization throughout the temperature range as "unit crystal growth near equilibrium," we arrive at equation (60b), which in simplified form - with $W_I = \text{constant} \cdot e^{-u_I/kT}$ - may be written

$$g = K \cdot e^{-\frac{u_I}{kT}} \cdot e^{-\frac{A_K}{kT}}$$

For A_K , in simple forms, we obtain $\omega r_K \rho/2$ (ωr_K perimeter of two-dimensional nucleus, ρ free edge-energy), or, introducing the thermodynamic potentials and the heat of fusion analogously as in the three-dimensional case,

$$A_K = \frac{\omega M \rho^2 T_S}{2 d \delta Q_S (T_S - T)}$$

(δ thickness of lattice plane). Finally, with the abbreviation $B = \frac{\omega M \xi^2 T_S}{2 d \delta Q_S k}$

$$g = K \cdot e^{-\left(\frac{u}{kT} + \frac{B}{(T_S - T) \cdot T}\right)}$$

This equation, with suitably chosen values, yields a somewhat improved representation, but is still far removed from true correspondence. This is not surprising, for the process is not the unit crystal growth we have analyzed; instead, the solid phase is progressively more finely crystalline with decreasing temperature. The experiment lacks the physical simplicity required for a simple formal description. Likewise, the energy of activation u_1 remains indeterminate within a certain interval.

Incidentally, metamorphosis between two solid modifications exhibits an analogous temperature function.

c) Crystals in the Interior of Mixed Crystals

The theory of homogeneous nucleogenesis in the interior of crystals is in general a difficult problem. If the molar volume of the new crystal differs appreciably from that of the old, the formation of a nucleus will involve stresses that may play a greater part in determining the thermodynamic potentials than the surface energies do. Consequently the problem requires further special elucidation. At this point we may welcome an exploratory experiment by R. Becker (117) upon a particularly simple example, an experiment which - notwithstanding some otherwise exceptionable oversimplifications - may possibly point a future course of development. It concerns a mixed crystal decomposing into two crystalline mixed phases. The diagram of condition is shown in fig. 53. The abscissas x_1 represent the molar proportion of com-

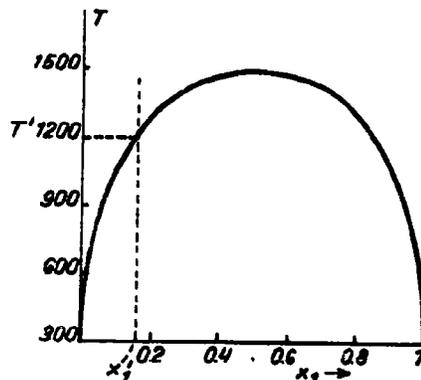


Fig. 53

ponent 1; the ordinates are temperatures. The mixed crystal I is stable above the curve and unstable below it. The mixed crystal - say of composition x_1' - enters this unstable region by cooling, passing through temperature T' . If there is no transgression, precipitation of phase II, the richer in this component, should occur at this point, and upon further cooling the composition of the two phases at equilibrium should coincide with the intersections of the temperature co-ordinates with the two branches of the curve. Actually, however, transgression does occur, and precipitation does not proceed with any rapidity until after considerable supercooling. The precipitation has a maximum at a certain temperature, and becomes inappreciable upon cooling to very low temperatures. Qualitatively, the phenomenon shows the same general pattern as crystal formation in supercooled liquids, and is governed by an equation for the rate of nucleogenesis corresponding to (63):

$$J dt = K \cdot e^{-\frac{u_I}{kT}} \cdot e^{-\frac{A_K}{kT}} dt .$$

The problem consists in determining the energy values u and A_K , the latter as a function of temperature. This is approximately possible only in especially simple cases. Such a case is singled out by R. Becker; namely, the two phases I and II are to have the same lattice and very nearly the same lattice constant. The energy of activation for transition of a molecule from phase I to phase II, u_I , may then be assumed about equal to the energy of activation for a change of place within the lattice, u ; which may be calculated from the coefficient of diffusion as a function of temperature. Determination of the work of nucleogenesis, or the specific free boundary-surface energy which this requires, turns out to be more difficult. Becker assumes that it is equal to the energy required to create a boundary surface of 1 cm. between the two phases. To compute this, following Bragg and Williams (118), it is assumed that the atoms are bound only by their immediate neighbors. In the simple cubical lattice, on which further calculation is based, $b = 6$. The bond energy of an atom is to be additively composed of its bindings to its six neighbors. The energy of a mixed crystal of the two atomic species 1 and 2 may then be represented as a sum involving three different amounts of energy $\phi_{1,1}$, $\phi_{2,2}$, $\phi_{1,2}$, peculiar to the 1-1, 2-2 and 1-2 bindings. If $n = n_1 + n_2$ is the total number of units in the mixed crystal, and if $n_1/n = x_1$ and $n_2/n = x_2 = 1 - x_1$ are the molar proportions of the components, then for statistical distribution the number of 1-2 bonds is equal to nbx_1x_2 . If we dismantle this mixed crystal and add the n_1 atoms to a pure crystal 1 and the n_2 atoms to a pure crystal 2, then the totality of 1-2 bonds will be replaced by 1-1 and 2-2 bonds in equal numbers. The energy of the mixed crystal, E_m , referred to the two pure crystals of n_1 and n_2 atoms, is accordingly

$$E_m = n \cdot b x_1 \cdot x_2 \left[\bar{\Phi}_{1,2} - \frac{1}{2} (\bar{\Phi}_{1,1} + \bar{\Phi}_{2,2}) \right] = n \cdot b x_1 \cdot x_2 \bar{\Phi} = n \varepsilon ,$$

where we have applied the abbreviations $\bar{\Phi} = \bar{\Phi}_{1,2} - (\bar{\Phi}_{1,1} + \bar{\Phi}_{2,2})/2$ and $E_m/n = \varepsilon$. Resolving,

$$E_m = n_1 \cdot E_1 + n_2 \cdot E_2$$

or

$$\varepsilon = x_1 \cdot \varepsilon_1 + (1 - x_1) \varepsilon_2 ;$$

$$\frac{d\varepsilon}{dx_1} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 ;$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon + (1 - x_1) \cdot \frac{d\varepsilon}{dx_1} = b \bar{\Phi} \cdot (1 - x_1)^2 ;$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon - x_1 \cdot \frac{d\varepsilon}{dx_1} = b \bar{\Phi} x_1^2 .$$

The thermodynamic potentials of the two components in the mixed crystal, referred to the pure crystals, will be called μ_1 and μ_2 ; then, neglecting the differences in mean volume of oscillation between the mixed crystal and the two pure crystals,

$$\mu_1 = \varepsilon_1 + k T \ln x_1 = b \bar{\Phi} (1 - x_1)^2 + k T \ln x_1$$

(64)

$$\mu_2 = \varepsilon_2 + k T \ln (1 - x_1) = b \bar{\Phi} x_1^2 + k T \ln (1 - x_1) .$$

The behavior of the thermodynamic potentials, then, under the hypothesized conditions, is perfectly symmetrical. This symmetry, for the coexisting phases, implies that

$$b \bar{\Phi} (1 - x_1)^2 + k T \ln x_1 = b \bar{\Phi} x_1^2 + k T \ln (1 - x_1)$$

or

$$(64a) \quad \frac{1 - 2x_1}{\ln \frac{1-x_1}{x_1}} = \frac{kT}{b \cdot \phi} .$$

Distinguished values of $\partial \mu_1 / \partial x_1 = 0$ are to be found at

$$x_1 = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{kT}{2b\phi}} .$$

The temperature at which the square root becomes 0 is the critical temperature T_{cr} , below which the two-phase interval begins. If this temperature is experimentally determined, then the quantity of energy ϕ is given by

$$(65) \quad \phi = \frac{2kT_{cr}}{b} .$$

This energy is intimately related to the required boundary-surface energy between two tangent phases I and II with molar proportions x_{I1} and x_{II1} of component 1.

A crystalline cube of 0.5 cm^2 cross-section of each of the phases I and II is split in two and the fragments counterchanged. This generates two I/II boundary surfaces of 0.5 cm^2 each; let each of them contain $0.5 n$ atoms. Then the energy expended is the required specific boundary-surface energy. In the presupposed simple cubical model with lattice constants equal, each atom of the cleavage area participates in the process to the extent of one bond. The three types of bonds 1-1, 2-2, and 1-2 are represented, e.g., in the proportions $x_{I1}x_{II1}$, $(1-x_{I1})(1-x_{II1})$ and $x_{I1}(1-x_{II1}) + x_{II1}(1-x_{I1})$ in the final result. The algebraic sum of all properly denumerated bonds, each multiplied by the appropriate energy values $\phi_{1,1}$, $\phi_{2,2}$, $\phi_{1,2}$, yields the required specific boundary surface energy $\phi = \nu \phi (x_{I1} - x_{II1})^2$, where ν is equal to the square of the reciprocal of the lattice constant and ϕ is given if the critical temperature of the solid solution is known. Actually, however, the resulting ϕ is not that of the specific free boundary-surface energy required in the sequel. The latter is smaller because of the displacement of concentration towards the boundaries due to infinite retardation of the process. This circumstance will require special attention in future exact treatment of the subject. If we regard the free boundary-surface energy as correctly determined, then the length of the radius of the inscribed sphere in the nucleus becomes $r_K = 2\phi \nu_1 / (\mu_I - \mu_{II}/T)_1$, or the length of the edge of the cube

$a_K = 4 \Phi (x_I - x_{II/I})^2 / (\mu_I - \mu_{II/I})_1$, expressed in numbers of molecules. This presupposes that the nucleus has the composition of the new extended equilibrium phase. x_I is experimentally given, $x_{II/I}$ is found for each temperature from (64a), and the thermodynamic potentials are calculated from (64). The work of nucleogenesis, finally, is

$$A_K = \frac{1}{2} \epsilon O_K .$$

As a specific example of the process of calculation, we shall hypothesize a critical temperature of 1500 and presuppose that the energy of activation of change of place is given as $u = 39,000/N$ cal. from diffusion measurements. Where $b = 6$, (65) yields $\Phi = 1000/N$ cal.

Table 14

T	x_{I1}	x_{II1}	a_K	$A_K \cdot N$	$e^{-\frac{u_I + A_K}{kT}}$
1211	0.15	0.85	∞	∞	0
1092	0.10	0.90	7.0	55,200	$1.352 \cdot 10^{-19}$
1032	0.08	0.92	4.7	28,100	$1.59 \cdot 10^{-14}$
959	0.06	0.94	3.4	14,100	$7.76 \cdot 10^{-13}$
917	0.05	0.95	2.9	10,600	$1.452 \cdot 10^{-12}$
869	0.04	0.96	2.5	8,100	$1.384 \cdot 10^{-12}$
811	0.03	0.97	2.1	6,100	$6.855 \cdot 10^{-13}$
740	0.02	0.98	1.8	4,500	$1.422 \cdot 10^{-13}$
640	0.01	0.99	1.5	3,100	$4.083 \cdot 10^{-12}$

Table 14 indicates the resulting molar proportions of the coexisting phases for certain temperatures. The other columns of the table refer to a mixed crystal with $x'_1 = 0.15$. Upon cooling, transgression takes place at $T = 1211^\circ$. The quantities a_K (with lattice constant as unit) and A_K determining the frequency of nucleogenesis are entered in the next columns, and finally there is the expression $J_{rel.} = e^{-(u_I + A_K)/kT}$, defining the relative

rate of nucleogenesis. This is graphically represented in fig. 54.

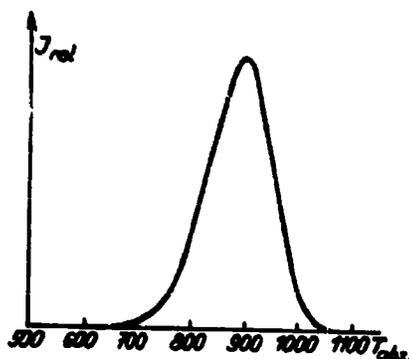


Fig. 54

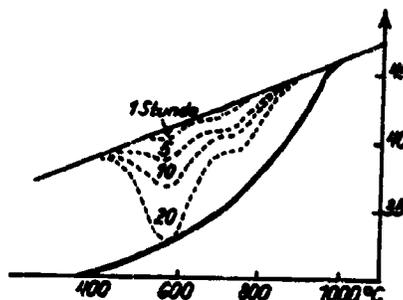


Fig. 55

1 Stunde: 1 hour

The calculated result can be related to experiments by C. H. Johansson and G. Hagsten (119) in which the change in electrical resistance of Au-Pt alloys upon tempering was observed. Figure 55 shows the results obtained with an alloy containing an atomic proportion of 30% platinum. Above 954°C the homogeneous mixed crystal is stable and the resistance rises linearly with temperature. Prolongation of this straight line in the direction of lower temperatures yields the resistance curve for the supercooled mixed crystal. In this range, however, the resistance fails to be constant with respect to time, but falls off owing to the gradual decomposition of the mixed crystal into the two new phases. If the equilibrium condition is reached at each temperature, the resistance-temperature curve assumes the form of the lower solid curve. But if the mixed crystal is suddenly cooled to each temperature and then measured after 1, 5, 10 and 20 hours, we obtain resistance curves of the type shown dotted. These curves therefore give an idea of the rate of decomposition of the mixed crystal as a function of temperature. We see that this is extremely small immediately below 954°, has a flat maximum at 740° and another sharper maximum at 575°, again becoming inappreciable at more reduced temperatures.

The alloy in question has approximately the characteristics of the model hypothesized in our calculation. The heat of activation of 39,000 cal/mol for change of place was reported for this case by W. Jost (120) on the basis of diffusion measurements.

Comparison shows a better correspondence in the position of the maxima than could reasonably have been expected in view of the errors neglected.

The pronounced experimental maximum is 350° below the equilibrium

temperature, whereas the calculation placed the maximum nucleogenesis 300° below the equilibrium temperature.

It remains to note that the maximum rate of nucleogenesis (calculation) does not in general coincide with the maximum rate of precipitation (experiment) because the rate of growth of the nuclei, whose maximum value lies at a different temperature, displaces the precipitation maximum.

As for the second experimentally observed maximum, its explanation is presumably to be sought in the existence of favored points where nucleogenesis is facilitated.

F. NUCLEOGENESIS ON BOUNDARY SURFACES

a) Grafting of Crystals

An idealized example of the grafting of one ionic crystal upon another has been thoroughly analyzed by I. N. Stranski and L. Krastanow (121). Let an ionic crystal $Ct''An''$ of the NaCl lattice type but with double ionic charge be suspended in a supersaturated vapor of a crystal of like type and same lattice constant but single ionic charge, $Ct'An'$. A priori, the possibility of nucleogenesis in the homogeneous vapor is also given. The problem is to show that nucleogenesis occurs far more readily on the surface of the $Ct''An''$ crystal. However, there are several other possibilities; it is conceivable that the lattice planes of the new crystal may be generated successively upon one another, or that two, three or more layers may be formed in the nuclear stage itself. In determining which alternative occurs in practice, we must determine the frequency of these events, and this depends primarily on the energies of nucleogenesis.

First, then, we are to determine these energies. For this purpose, following Stranski (122), we regard the individual lattice planes or even layers of several lattice planes, as two-dimensional phases. Each of these phases is associated with a particular thermodynamic potential. This thermodynamic potential follows at once from the energy and volume of oscillation of a molecule, i.e., a pair of ions, at a point of growth, computed for layers of infinite extent. The thermodynamic potential in the two-dimensional nuclear stage is determined by the specific free edge-energy. For purposes of calculation we again introduce the simplification of neglecting differences in volumes of oscillation and operating with straight energy values. Let the thermodynamic potential of the $Ct'An'$ vapor be μ_I , that of the future extended solid phase of the $Ct'An'$ crystal μ_{II} . The forms $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$ designate the

thermodynamic potentials of the extended single lattice planes 1st, 2nd, 3rd, ... in order above the top lattice plane of the given Ct·An' crystal. Let $\mu_{1.-3.}$ be the mean thermodynamic potential of a layer three lattice planes in thickness, i.e., $\mu_{1.-3.} = (\mu_1. + \mu_2. + \mu_3.)/3$. The interpretation of the energy values ε_{II} ; $\varepsilon_{1.}$, $\varepsilon_{2.}$, $\varepsilon_{3.}$, ... is analogous. For simplicity of notation, we suppress the subscript ∞ , which properly belongs on all of these μ 's and ε 's. For the calculation of these energy values from the lattice potentials, reference is made to the original source. The values, expressed in units of e^2/δ (e elementary charge, δ lattice constant), are as follows:

$$\mu_{1.} - \mu_{II} = \varepsilon_{1.} - \varepsilon_{II} = -0.26404; \quad \mu_{2.-3.} - \mu_{II} = \varepsilon_{2.-3.} - \varepsilon_{II} = +0.00156$$

$$\mu_{2.} - \mu_{II} = \varepsilon_{2.} - \varepsilon_{II} = +0.00309; \quad \mu_{2.-5.} - \mu_{II} = \varepsilon_{2.-5.} - \varepsilon_{II} = +0.00078$$

$$\mu_{3.} - \mu_{II} = \varepsilon_{3.} - \varepsilon_{II} = -0.00004; \quad \mu_{2.-7.} - \mu_{II} = \varepsilon_{2.-7.} - \varepsilon_{II} = +0.00052$$

$$\mu_{4.} - \mu_{II} = \varepsilon_{4.} - \varepsilon_{II} \approx 0.$$

From the 4th lattice plane on, then, the new phase II may be regarded as formed. The energies of the multiple layers are given from the second on. Since $\varepsilon_{1.} < \varepsilon_{II}$, and accordingly $\mu_{1.} < \mu_{II} < \mu_I$, the first Ct·An' lattice plane is occupied even in the unsaturated vapor, let alone in the supersaturated. The nucleogenetic difficulty lies in the second layer, since $\varepsilon_{2.} > \varepsilon_{II}$ and $\mu_{2.} > \mu_{II}$. Instead of the formation of the second lattice plane, however, a multiple addition may preferably occur, since the mean thermodynamic potentials of such multiple layers are all less than $\mu_{2.}$. It must be noted, however, that the thermodynamic potentials of these multiple layers rise far more sharply with decreasing size (i.e., in the nuclear range) owing to their higher free edge-energy. The specific free edge-energy of a single lattice plane in the cube direction is always the same, regardless of the substrate, namely $\rho_{1.} = \rho_{2.} = \rho_{3.} = \dots = 0.1604 \frac{e^2}{\delta^2}$. But the edge lengths $\varkappa_{1.}$, $\varkappa_{2.}$, ... of the square nuclei are dependent on the subscript, since the thermodynamic potentials of the extended lattice planes are. The specific free edge-energies of the multiple layers are

$$\rho_{2.-3.} = 0.2160 \frac{e^2}{\delta^2}; \quad \rho_{2.-5.} = 0.3364 \frac{e^2}{\delta^2}; \quad \rho_{2.-7.} = \rho_{2.-5.} + (\rho_{2.-5.} - \rho_{2.-3.}).$$

The edge lengths \varkappa of the nuclei are given by the requirement that the thermodynamic potentials

$$\mu_{1.K} = \mu_{2.K} \dots = \mu_{2.-3.K} = \mu_I$$

be equal. Thus, e.g.,

$$\kappa_1 = \frac{f_{1.} \cdot \delta^2}{\mu_I - \mu_1} = \frac{f_{1.} \cdot \delta^2}{(\mu_I - \mu_{II}) - (\epsilon_{1.} - \epsilon_{II})};$$

$$\kappa_{2.-3.} = \frac{f_{1.} \cdot \delta^2}{\mu_I - \mu_{2.-3.}} = \frac{f_{2.-3.} \cdot \delta^2}{(\mu_I - \mu_{II}) - (\epsilon_{2.-3.} - \epsilon_{II})}$$

Finally we obtain the energies of nucleogenesis from $\bar{A}_1 = 2\kappa_1 \cdot f_{1.}$;

$\bar{A}_{K2.} = 2\kappa_{2.} \cdot f_{2.}$; $\bar{A}_{K2.-3.} = 2\kappa_{2.-3.} \cdot f_{2.-3.}$; ... etc. For the frequency of occurrence of the various nucleogeneses, we have equation (59b), which we abbreviate

$$J_1 = K \cdot e^{-\frac{\bar{A}_{K1.}}{kT}}; \dots J_{2.-3.} = K \cdot e^{-\frac{\bar{A}_{K(2.-3.)}}{kT}}$$

The coefficient K of the exponential, of constant order of magnitude throughout, is arbitrarily set by the authors at 10^{20} . For practical evaluation, they further take $\delta = 5.6 \cdot 10^{-8}$ cm and $T = 900$. The following table contains the energies of nucleogenesis in ergs $\cdot 10^{10}$ for various layers, omitting the first, of interest only in subsaturated vapors. The quantity \bar{A}_K refers to nuclei in the homogeneous vapor. Instead of the difference $\mu_I - \mu_{II} = kT \ln p_I/p_{\infty}$, the table shows the ratios p_I/p_{∞} of the supersaturated vapor to the saturated vapor at $T = 900$.

Table 15

$\frac{P_1}{P_{\infty}} =$	1.2	2.0	3.0	4.0	5.1
A_K	4.49	0.31	0.12	0.08	0.056
$A_{K 2.}$	0.871	0.116	0.069	0.054	0.045
$A_{K (2.-3.)}$	0.479	0.097	0.059	0.047	0.039
$A_{K (2.-5.)}$	0.485	0.113	0.065	0.056	0.047
$A_{K (2.-7.)}$	0.565	0.138	0.086	0.068	0.058

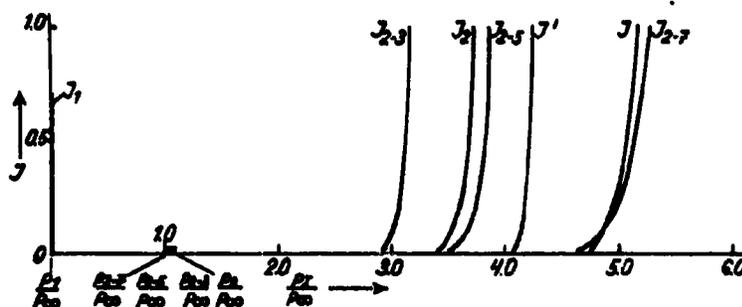


Fig. 56

Figure 56 represents the resulting J-values, to be regarded as numbers of nuclei formed per second per unit surface area of the Ct·An'' crystal, or per unit volume of vapor. For the latter case, the authors select the coefficients 10^{20} (J) and 10^{25} (J'). We see that the double layer 2.-3. is by far the most frequent nucleogenetically, i.e., becomes the sole alternative with increasing supersaturation. Homogeneous nucleogenesis can only occur when high degrees of supersaturation are suddenly established, so that deposition on the surface is determined not by nucleogenesis but by supply of molecules.

Finally, it must be emphasized that the calculation definitely does not correspond to the practical course of the phenomenon. In the experimental case, nucleogenesis will hardly occur on the face but on the vertices and edges, particularly on the inevitable lattice plane steps of the actual Ct·An'' crystal and its reentrant vertices. Calculation of such instances is laborious at best.

It is easily seen, however, that the deposition of Ct·An' molecules here occurs with special ease, thus reducing the sum total of molecular energy components of the work of nucleogenesis. The vapor experiment is not readily performed, but it is to be assumed that the gradation of the A_K -values is similar in solution, and that the description given will be generally correct for precipitation of crystals from solutions also. A survey of grafting phenomena will be found in a report by H. Seifert on anomalous mixed crystals (123).

b) Nucleogenesis on Electrodes (102)

The electrolytic deposition of an element on an electrode from a foreign material is accompanied by an excess tension arising from a transgression of the state of equilibrium and eliminated by nucleogenesis; quantitative calculation, in the general case, requires knowledge of three boundary-surface energies. We call the electrolyte phase I, the substance to be precipitated phase II, and the material of the electrode III. Then we have the specific free boundary-surface energies $\sigma_{I/II}$, $\sigma_{II/III}$ and $\sigma_{I/III}$. The necessary data are at present accessible only in the case where the new phase II is gaseous or liquid. As an example, we select the deposition of mercury from a mercurous solution on an electrode not completely wetted by mercury. Let fig. 57 represent the experimental set-up. On the bottom of the electrolytic cell there is an anode consisting of a quantity of mercury II', in contact with the electro-

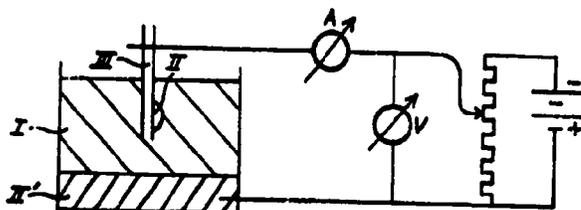


Fig. 57

lyte (Hg_2^{++}) over a large area. In the latter is dipped a cathode of material III on which the new phase II - namely mercury - is to be deposited. Current is supplied by the indicated potentiometer circuit; a millivoltmeter indicates the applied electromotive force E. Between II' and I, at the minimal current intensities used, a permanent state of equilibrium prevails, which fact is expressed in terms of the electrochemical potentials previously defined ($\eta = \mu + H \cdot e$) by $\eta_I = \eta_{II'}$. If the new phase II presented a plane surface to the

electrolyte in contact with the electrode III, its electrochemical potential would be $\eta_{II} = \mu_{II} - H_{II} \cdot e$. Since $\mu_{II} = \mu_{II'}$,

$$\eta_{II} = \eta_{II'} + (H_{II} - H_{II'}) e = \eta_{II'} - E e = \eta_I - E \cdot e,$$

where E is the applied voltage.

At its genesis, the new phase II traverses the range of small dimensions. Let the mercury form a lenticle of angle of adhesion φ on the electrode, at the applied electromotive force E . If the radius of curvature of the lenticle is r , then Thomson's equation becomes

$$(\eta_r - \eta_{\infty})_{II} = \frac{2\sigma_{I/II} \cdot v_{II}}{r}.$$

for this case. If q is the capacitance of the layer per square centimeter, then

$$\phi_{I/II}(E) = \phi_{I/II}(\max) - \frac{1}{2} (E - E_{\max})^2 \cdot q.$$

We set $q = \pi \delta / 4$, i.e., we regard the sheet as a plate condenser where δ is equal to the plate interval divided by the dielectric constant. According to Gouy's measurements, δ lies between $0.2 \cdot 10^{-8}$ and $0.5 \cdot 10^{-8}$, and is therefore small relative to molecular dimensions. $\phi_{I/II}(\max)$ is the maximum boundary-surface tension, occurring for 0 charge on the condenser and the corresponding electromotive force E_{\max} . Hence

$$\phi_{I/II}(E) = \phi_{I/II}(\max) - \frac{(E - E_{\max})^2}{8 \pi \delta}$$

To determine the frequency of nucleogenesis we imagine the cathode surface III to bear a large number of lenticles of subnuclear size, taking on and giving off ions. If one of these configurations comes to transgress the nuclear threshold, it matures into a lens which we remove when it contains s atoms - say by letting it drip off. The formulation is so far analogous to that employed for droplet formation in vapor (42). From the formulas for the elementary process,

$$J = W_I \cdot Z_n \cdot O'_n - W_{II(n+1)} \cdot O'_n$$

we obtain

$$\frac{J}{W_I} \left(\frac{1}{O_0} + \frac{1}{\beta_1 \cdot O'_1} + \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot O'_2} + \dots \right. \\ \left. + \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_n \cdot O'_n} + \dots + \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_{s-1} \cdot O'_{s-1}} \right) = Z_0.$$

Here Z_0 , the number of places per square centimeter of cathode area, replaces Z_1 , the number of vapor molecules. We first compute the product

$$\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_n = \prod_{i=1}^n \beta_i = e^{\frac{n\eta_I - \sum_{i=1}^n \eta_i}{kT}}$$

The summation in the exponent is resolved as before:

$$n \cdot \eta_I - \sum_{i=1}^n \eta_i = n (\eta_I - \eta_{II\infty}) - \left(\sum_{i=1}^n \eta_i - n \eta_{II\infty} \right).$$

We introduce the nuclear radius r_K of the lenticle, determined by the fact that $\eta_{IIr_K} = \eta_I$. Then

$$n (\eta_I - \eta_{II\infty}) = n \cdot \frac{2\sigma_{I/II} \cdot v_{II}}{r_K} = \frac{2\pi r^3 (2 - 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi) \sigma_{I/II}}{3 r_K}$$

since $n v_{II}$ is equal to the volume of a lenticle of radius of curvature r , namely,

$$n \cdot v_{II} = \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi)$$

The second term is the work required for reversible formation of the lenticle from a large mass of mercury conductively connected to the cathode III. This is a pure surface energy A_0 , and in fact

$$\begin{aligned}
 A_0 &= \left[\phi_{I/II} \cdot O_{I/II} + (\phi_{II/III} - \phi_{I/III}) O_{II/III} \right]; \\
 &= \phi_{I/II} \cdot O_{I/II} - \phi_{I/II} \cdot \cos \varphi \cdot O_{II/III}.
 \end{aligned}$$

If ρ is the radius of the circular surface $O_{II/III}$, then

$$O_{II/III} = \pi \rho^2 = \pi r^2 \cdot \sin^2 \varphi;$$

furthermore,

$$O_{I/II} = 2\pi r h = 2\pi r^2 (1 - \cos \varphi);$$

(h altitude of lenticle); hence

$$A_0 = \phi_{I/II} \cdot \pi r^2 (2 - 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi).$$

The entire summation is accordingly

$$\begin{aligned}
 n \eta_I &= \sum_1^n \eta_i \\
 &= -\phi_{I/II} \cdot \pi r_K^2 (2 - 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi) \left[\left(\frac{r}{r_K} \right)^2 - \frac{2}{3} \left(\frac{r}{r_K} \right)^3 \right] \\
 &= -A_K \left[3 \left(\frac{r}{r_K} \right)^2 - 2 \left(\frac{r}{r_K} \right)^3 \right]
 \end{aligned}$$

where

$$A_K = \frac{1}{3} \phi_{I/II} \cdot \pi r_K^2 (2 - 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cos \varphi)$$

is the work of nucleogenesis. Further calculation proceeds analogously to that reported at the beginning of the chapter; the result is

$$J dt = \frac{W_I Z_0 O'_K}{n_K} \sqrt{\frac{A_K}{3\pi kT}} \cdot e^{-\frac{A_K}{kT}} dt.$$

Since

$$r_K = \frac{2 \phi_{I/II}(E) \cdot v_{II}}{\gamma_I - \gamma_{II\infty}} = \frac{2 \left[\phi_{I/II}(\max) - \frac{(E - E_{(\max)})^2}{8\pi\delta} \right] v_{II}}{E \cdot e},$$

$$A_K = \frac{4\pi}{3} \frac{\left[\phi_{I/II}(\max) - \frac{(E - E_{(\max)})^2}{8\pi\delta} \right]^2 \cdot v_{II}^2 (2 - 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi)}{(E \cdot e)^2}.$$

Moreover,

$$\frac{Z_0 \cdot O'_K}{n_K} \cdot \sqrt{\frac{A_K}{3\pi kT}} \approx Z_0 \cdot O_1$$

(cf. above). $Z_0 W_I O_1$ is about the number of incident ions per area of 1 cm^2 .

Comparison with observation is possible by the use of Gouy's measurements (124) on the electrocapillarity of mercury. It turns out, indeed, that in general the functionality of the Hg/electrolyte boundary surface tension in terms of the potential is not specifiable throughout by a formula $\phi_{I/II}(E) = \phi_{I/II}(\max) - (E - E_{(\max)})^2/8\pi\delta$. In the range involved in nucleogenesis, however, it is possible by suitable choice of the constants $\phi_{I/II}(\max)$ and δ to establish a perfectly adequate connection with Gouy's measurements. In practice, we proceed by calculating $\ln Jt$ for a few voltages E , taking the corresponding $\phi_{I/II}(E)$ values directly from Gouy's graphs. Here it is to be noted that our E values are referred to the electrode I/II' , whereas his are based on the standard calomel electrode. The combination I/II' employed is thus to be measured in comparison with the calomel electrode.

Observations on nucleogenesis have been conducted by T. Erdey-Grúz and H. Wick (125). The electrolyte chosen was a saturated solution of mercurous acetate in 1N acetic acid. It was 0.0009 normal. The use of such highly dilute solutions is desirable because after successful nucleogenesis, the

solution in the immediate neighborhood of the mercury lenticle becomes so poor in mercury ions that no further deposition takes place at that point, and the state of polarization of the cathode due to the locally incipient concentration polarization remains unchanged, so that the observation can be continued. Gouy performed serviceable measurements of surface tension in 1N acetic acid. Unfortunately he reports only relative potentials, arbitrarily setting $E = 2$ (by convention) for $\phi_{I/\Pi}(E) = 384$ dynes/cm on the falling cathodic branch of the electrocapillary curve. On the basis of data available for other acids of similar ionic concentration, about N/100, we assume the value $E_{cal} = -1.18$ volts, referred to the 1N calomel electrode. This involves an error of at most 0.01 to 0.02 volts, since the cathodic branches of all curves are almost coincident, absolutely. The rest potential of the I/II' anode used by Erdey-Grúz and Wick with the 1N calomel electrode was determined as +0.384 volts. In the range in question, the boundary-surface tension may be represented by the formula

$$\phi_{I/\Pi}(E) = 425 - \frac{(E - E_{max})^2}{8\pi \cdot 0.39 \cdot 10} \text{ dynes/cm}$$

($E - E_{max}$ in absolute electrostatic units); 425 dynes/cm is not the true value of $\phi_{I/\Pi max}$, but a constant which yields the correct value of $\phi_{I/\Pi max}$ from the formula in the important interval.

Determination of the marginal angle is in general difficult, as a high degree of precision is required. Only in the case where φ approaches 180° will an approximate determination suffice. For the carbon electrodes used, it was subsequently determined that under the conditions present in the experiment, mercury droplets adhered over a circular area of diameter about $1/3$ of the spherical diameter. From this we compute $\varphi = 146^\circ 42'$; $2 - 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cos \varphi = 2 + 2 \cdot 0.944 + 0.1 = 3.988 \approx 4$, and

$$A_K = \frac{16\pi \cdot \phi_{I/\Pi}^3(E) \cdot v_{II}^2}{3(E \cdot e)^2}$$

or the same as for a full sphere. Any error of observation for such obtuse angles of adhesion is therefore quite insignificant.

The ionic transfer of the mercury takes place without appreciable polarization, i.e., the energy of activation is only about kT . In this case W_I is given with sufficient accuracy by the rates of incidence of the ions per square centimeter per second according to the kinetic theory of gases. Since the acetic acid is in excess, the layer is built up almost exclusively from its ions,

and any elevation of the rate of incidence with the ζ -potential is negligible. For the given conditions this yields $W_I \approx n_{\text{Hg}} \bar{c}_{\text{Hg}} / 4 \approx 10^{21}$. The area of the cathode was $O_{\text{III}} = 0.1 \text{ cm}^2$; the time interval between nucleogeneses about 10 seconds. The equation for $\ln JtO_{\text{III}}$ is thus

$$\ln JtO_{\text{III}} = 48.3 - \frac{16 \pi \cdot e^3 (E) \cdot v_{\text{II}}^2}{3 (E \cdot e)^2 \cdot kT} = 48.3 - 0.974 \cdot 10^{-7} \frac{e^3 I / \Pi (E)}{E^2}$$

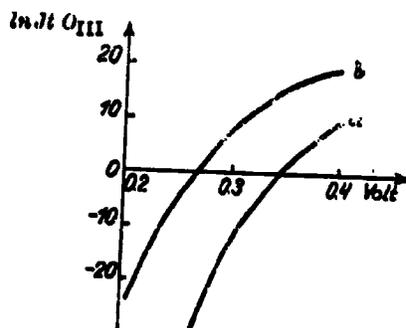


Fig. 58

Figure 58a shows $\ln JtO_{\text{III}}$ as a function of E . The metastable limit is seen to lie at 0.34 volts. The first experimental formations of nuclei on carbon electrodes with flawless surface took place at $E \sim 0.2$ volts, and were observable up to 0.27 volts. They are detected in a sudden depression of voltage and rise of current. As we see, the theoretical value of 0.34 volts was not reached. The explanation is obvious. The microscopically observable marginal angle is not the determining one at all points of the carbon surface. It is sufficient that regions of about 10 times atomic size, linearly, be more wettable due to special arrangement of the carbon atoms in order to provide "points of activity" which facilitate nucleogenesis. If, e.g., $\varphi = 90^\circ$ at such points, we would have an $A'_K = 0.5 A_K$ locally, and if these localities occupied a 10^4 -th part of the surface, then

$$\ln JtO'_{\text{III}} = 39 - \frac{8 \pi \cdot e^3 (E) \cdot v_{\text{II}}^2}{3 (E \cdot e)^2 kT}$$

The curve of fig. 58b corresponds to this equation; the metastable limit is at 0.28 volts. In addition, even very carefully prepared surfaces are not perfect-

ly smooth, even with high luster. Every reentrant depression reduces the work of nucleogenesis. On dull surfaces, nucleogenesis was observable at as low as 0.15 volts. Traces of metal reduce the threshold still more drastically; for example, grasping of the carbon rods with tweezers previously used for weighing purposes sufficed to reduce the excess voltages practically to the vanishing point. An evaluation of experiments with platinum and tantalum cathodes, which are imperfectly wetted by mercury only because of a passivity stratum, may be dispensed with, since here the measurable marginal angles were certainly not the determining factor; instead, nucleogenesis occurred at points of disturbance of the passivity layer covering the two metals at the potentials in question. Deposition on a gold cathode ($\varphi = 0$ and $A_K = 0$) sets in at immeasurably small transgressions of the equilibrium potential, immediately and with sharp rise in amperage. Similar phenomena as in the electrolysis of mercury are observed in the deposition of solid metals, but calculation is at present excluded because of ignorance of the required boundary-surface energies.

Formerly the excess voltage for hydrogen was occasionally regarded as another phenomenon of transgression and bubble formation. This has since been recognized as erroneous. The current-voltage curves in the deposition of hydrogen, as well as of other gases, pass continuously with decreasing voltage of decomposition into the range where no formation of bubbles occurs, and where the gas merely diffuses into the electrolyte in dissolved condition. The processes of nucleogenesis, computed to lie in the centivolt range, are not manifested. For metals of higher excess hydrogen voltage (0.1 to 1 volt), the amperage is determined solely by W_I - i.e., by the intensity of the energy of activation of ionic transfer - whereas A_K has become about equal to kT at these voltages.

5. IDENTITY OF THE NEW PHASE (STEP PRINCIPLE)

If the parameters of condition of a phase I are so varied as to transgress two or more lines of coexistence with other phases II, III, the question arises as to which of these phases will be the first to appear spontaneously.

Figure 59 represents the regions of stability of a gaseous phase I and two condensed phases II and III of a pure substance, meeting in the two vapor pressure curves *aa* and *bb* and the coexistence line *cc* of the condensed phases. If for example the vapor is cooled isobarically along the arrow, then upon intersection with the vapor pressure curve *aa* we enter the stability region of phase III. Upon continued cooling, we finally transgress also the vapor pressure curve *bb*, so that the vapor is now supersaturated with respect to phase II also, and the genesis of either phase becomes possible. The graphical situation for the case of a liquid phase or solution in place of the vapor is essentially the same. Further, the figure may readily be modified for cases of multiple transgression and any direction of transgression.

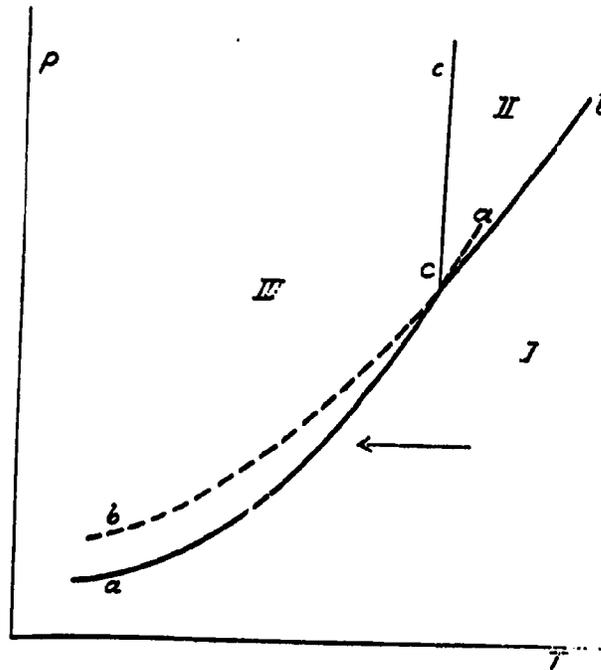


Fig. 59

A priori one is tempted to suppose that below the triple point, phase III, whose region of existence is first reached, would have the greatest chance of appearing, especially as other eligible phases (II) are not actually stable

but would ultimately go over into phase III anyway. Expressed in different words, the idea is that the affinity of transformation would be greatest in transition from I to phase III, from which the thermodynamicist would suppose that this transformation would be favored. In actuality, however, the contrary is very often observed - namely the appearance of the intermediate stage (phase II). It is not surprising that W. Ostwald should have seen a new law of nature in this astonishing result, later according it a wide scope of application and profound significance.

I. N. Stranski and D. Totomanow (126), however, correctly held that no special natural principle was involved, and that the formulas for the rate of nucleogenesis offer the correct answer to the question of the identity of the nascent phase. In practice, the decision requires only knowledge of the energies of nucleogenesis, which determine the frequencies with which the nuclei are formed. We here have a special case of the general fact embracing all applications of the supposed rule, that it is not the magnitude of the affinity of a reaction but the smallness of the required energy of activation which determines the speed and the identity of the process. In the genesis of new phases, in particular, owing to the catalytic effect of the first nuclei formed, if the degree of transgression is not excessive, the preferred phase with respect to rate of formation is generally the only one formed.

Departing somewhat from the frame of reference of Stranski and Totomanow, as well as R. Becker and W. Doering (23), the situation may be described with especial clarity by returning to the oft-mentioned concept of the metastable limit, i.e., that degree of transgression at which one nucleus occurs, on the average per second per cubic centimeter of the original phase. We proceed with the example introduced above, merely choosing $\ln p$ and $1/T$ as coordinates, in the interests of a convenient and roughly correct diagram (fig. 60). The curves aa , bb have the same meaning as before. The vapor-pressure curve bb is coordinated with a metastable-limit curve $b'b'$ whose position in the drawing corresponds approximately to the case of liquid water. It is closely approximated by the condition that the determining exponent in the nucleogenesis formula have a particular value A_K/kT . We write this exponent in the form

$$\left[\frac{A_K}{kT} \right] = \frac{4 \omega M^2}{3 R^2 k} \frac{\sigma^3}{d_{II}^2} \cdot \frac{1}{T^3 \ln^2 \frac{p_{Icr}}{p_{I/II}}}$$

where p_{Icr} designates the pressure of the supersaturated vapor at the metastable limit and $p_{I/II}$ the pressure of coexistence with phase II at the same temperature; ω is a coefficient depending on the shape of the nucleus - e.g., 4π in the case of a sphere, $4\cdot6$ in the case of a cube. The form of the

limit curve is obtained approximately if we regard σ^3/d_{II}^2 as independent of temperature, in first approximation; then

$$\ln p_{Icr} - \ln p_{I/II} = K_{I/II} \cdot \frac{1}{T^{3/2}}.$$

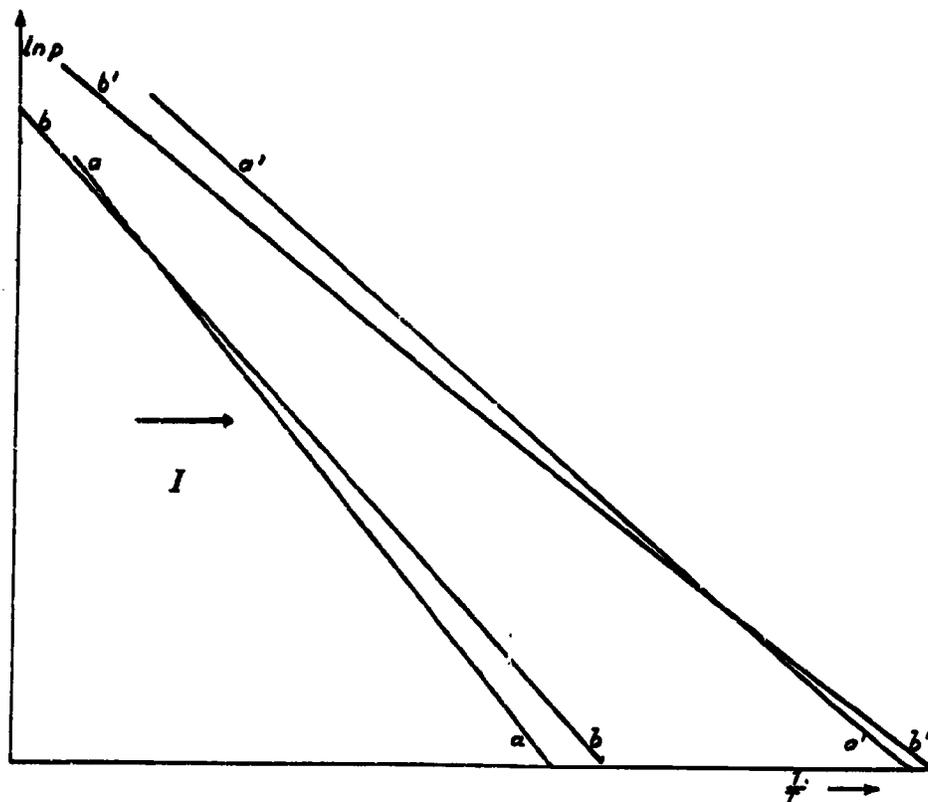


Fig. 60

The limiting curve, marked $b'b'$, is thus slightly curved, and passes alongside the vapor pressure curve bb at a distance which increases with falling temperature. There is a similar limiting curve $a'a'$ corresponding to the vapor-pressure curve aa . The position of the two curves $a'a'$ and $b'b'$ completely determines which phase, II or III, will be formed in the vapor I after any sort of transgression. While in the case of a liquid phase (say II) we are prepared to specify the curve $b'b'$, we do not have this ability at present with respect to the solid modifications, owing to ignorance of the σ -values. We must therefore confine ourselves to the discussion of some fictitious cases. Often, no doubt, it will not be far from wrong to assume that $\sigma_{I/II} \sim \sigma_{I/III}$ and $d_{II} \sim d_{III}$. Then the geometrical coefficient ω becomes determining; if the nucleus of phase II is a sphere (liquid) and that of phase III a polyhedron, then $K_{I/III} > K_{I/II}$ and the distance of the limiting curve $a'a'$ from the

vapor-pressure curve aa is greater than the distance of $b'b'$ from bb . Assuming cubical form for the III nucleus, $K_{I/III} = (6/\pi)^{1/2} K_{I/II} = 1.38 K_{I/II}$. The plotted curve $a'a'$ corresponds to these conditions. We see, e.g., that if we cool off the vapor isobarically in a temperature range below the triple point but above the intersection of $a'a'$ and $b'b'$, then while the vapor-pressure curve aa is first intersected, yet the limiting curve $b'b'$ is reached sooner than the curve $a'a'$; hence the liquid phase appears, i.e., in this case the step principle holds. The solid phase occurs only after cooling of the vapor below the temperature of intersection of the limiting curves (contrary to step principle). Analogously, the result may be read off from the figure for isothermal compression, and for any arbitrary path of transgression. Naturally the position of the limiting curve may be quite different. It is possible a priori that occasionally $K_{I/III} < K_{I/II}$, in which case the primary appearance of phase III would be expected even above the triple point of two modifications; no such observations have been reported to my knowledge.

On the other hand, we may have $K_{I/III} \gg K_{I/II}$, so that the boundary curves $a'a'$ and $b'b'$ fail to intersect - a case realized in an example theoretically analyzed by Stranski and Totomanow. It is there assumed that a species of atom with homopolar binding may form a simple cubical or a face-centered cubical lattice, without changing the distance between two immediately neighboring atoms. The forces are supposed to be proportional to r^{-7} . For further simplification, it is assumed that the nuclei are perfect cubes, or octahedra, i.e., that in each case only the faces of minimum ϕ appear. The lowest energy form, stable at lower temperatures, is the octahedrally crystallized face-centered (III). In the usual strictly dynamic notation, we have $\phi_{I/III}/\phi_{I/II} = 2.58$, as well as $d_{III}/d_{II} = \sqrt{2}$ and $\omega_{III}/\omega_{II} = 0.87$. Hence $K_{I/III}/K_{I/II} = \sqrt{7.44}$. Although the example can hardly be realized in nature, it is nevertheless instructive; we see how the various modes of packing of the atoms greatly affect the surface energies, thus determining the choice in favor of the formation of phase II.

In nature and experimental observation, however, the decision nearly always depends on another circumstance. It was previously emphasized that homogeneous nucleogenesis in natural processes was the exception, and that the points of deposition are usually on existing boundary surfaces. This is especially so of liquid nuclei, which nearly always arise on wettable dust or floating particles. If these are not removed by special means - which is scarcely possible in solutions - the metastable-limit curve moves close to the coexistence curve. Since such floating particles are generally less effective in the formation of crystalline nuclei - unless isomorphous particles happen to be present - the limit curve $a'a'$ of the solid phase remains more or less in place. The primary genesis of solid nuclei may then take place only below a point of intersection of the coexistence line bb with the limit curve $a'a'$.

These examples are illustrated by solutions in simple manual experiments. For example, aqueous solutions of naphthalene of various concentrations are prepared at higher temperatures, and specimens are cooled rather rapidly in test tubes. In the solutions of higher concentration, there is a milky turbidity of liquid naphthalene droplets which appears at a certain temperature and disappears again at a temperature about 0.2° higher. The droplets thus appear immediately upon transgression of the solubility curve of liquid naphthalene, which can thus be traced down to about 55° below the melting point. Below this temperature limit, i.e., upon cooling of solutions of low concentration that have not yet appeared turbid, no such curve appears; instead, upon progressive cooling, the formation of crystalline flakelets is observed, chiefly on the glass wall.

Formation of clouds and fog in the atmosphere takes place analogously. Down to far below the freezing point, water droplets are formed primarily, on common salt particles and other kinds of dust. Snow and hail formation are initiated by secondary nucleogenesis within the liquid phase, which occurs far more readily because of the low solid/liquid boundary-surface energy. Primary condensation of ice is to be expected only at very low temperatures and extremely small water-vapor pressures.

Competition between two crystalline precipitations may of course also be affected by suitable boundary surfaces. From the cited work of Stranski and Totomanow, we may take the example of NaBr in aqueous solution. Below 50.7°C , the hydrate $\text{NaBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is stable; above that temperature, the pure salt NaBr. On PbS crystals (same structure as NaBr), precipitation of NaBr is observable below 50.7° down to a not-exactly-known temperature limit.

Some other examples will be found in the older literature cited in the introduction.

6. STRUCTURE OF THE NEW PHASE

Nucleogenesis and maturation of nuclei within an unstable phase I ultimately lead to complete transformation into the new phase II. The structure of the new phase is determined by competition between the two processes mentioned, provided the resulting particles of the new phase do not secondarily coalesce to form a unity as in the case of liquid drops or vapor bubbles, with the aid of gravity; in solid phases, such secondary modifications are rarely manifest, and the result of the genetic process itself is directly observable.

We restrict ourselves to the analysis of ideal cases of pure homogeneous nucleogenesis, first directing our attention to the formation of a crystalline phase from a supercooled liquid. Let the linear rate of crystallization at the given temperature T be $g = (W_I - W_{II})v_{II}$. If we regard the crystals as approximately spherical, then dr/dt will be equal to g . The volume of a nucleus generated at time 0 is $V = 4\pi(gt)^3/3$ in terms of time t , whence $t = (1/g) \sqrt[3]{3V/4\pi}$. Again, the time τ within which, on the average, a nucleus will appear in a volume V of the old phase I is $\tau = 1/VJ$. The condition $\tau = t$ gives us the volume \bar{V} within which one nucleus on the average will mature, or

$$(66) \quad \frac{1}{g} \sqrt[3]{\frac{3\bar{V}}{4\pi}} = \frac{1}{VJ}; \quad \bar{V} = \sqrt[4]{\frac{4\pi}{3}} \cdot \left(\frac{g}{J}\right)^{3/4}$$

If we substitute the corresponding expressions for g and J , we obtain

$$\begin{aligned} \bar{V} &= 1.4 \left[\frac{(W_I - W_{II})v_{II}}{W_I Z_1 O_1 e^{\frac{Q}{RT}}} \right]^{3/4} \cdot e^{\frac{3}{4} \frac{A_K}{kT}} \\ &\approx 1.4 \left[\frac{(1 - \beta_{II/I})r_1}{Z_1} \right]^{3/4} \cdot e^{-\frac{3}{4} \frac{Q}{RT}} \cdot e^{\frac{3}{4} \frac{A_K}{kT}}, \end{aligned}$$

where r_1 is the radius of a molecule, Z_1 number of molecules of phase I per cubic centimeter and Q the molar heat of fusion. If we substitute the earlier values for $\beta_{II/I}$ and A_K , we finally obtain

$$\bar{V} = 1.4 \left[\frac{r_1 \left(1 - e^{\frac{Q(T_s - T)}{RT_s \cdot T}} \right)}{Z_1} \right]^{3/4} \cdot e^{-\frac{3}{4} \frac{Q}{RT}} \cdot e^{\frac{4\pi}{k} \left(\frac{M}{d}\right)^2 \frac{\sigma^3 T_s^2}{Q^2} \frac{1}{(T_s - T)^2 T}}$$

(M molar weight, d density of new phase, T_g melting point). We can thus compute \bar{V} , the mean volume of the crystallites of the new phase, if the specific free boundary-surface energy σ is determinable. If not, then - on the assumption that σ is constant in the temperature interval in question - we can at least specify \bar{V} as a function of the temperature at which the liquid is left to itself. The assumption of spherical form is, as we see, of minor influence, since the factor of shape appears to the 1/4 power. For this readily verifiable and practically significant equation, R. Becker has given a more rigorous derivation which will here be reproduced.

A nucleus generated at time ν^h has a volume of $4\pi [g(t - \nu^h)]^3 / 3$ at time t . Let $Z(\nu^h) d\nu^h$ be the number of nuclei generated within time $d\nu^h$. Then the total volume of liquid transformed up to time t is

$$V(t) = \int_{\nu^h=0}^t \frac{4\pi}{3} [g(t - \nu^h)]^3 Z(\nu^h) d\nu^h = \frac{4\pi}{3} g^3 J \int_{\nu^h=0}^t (V_0 - V(\nu^h)) (t - \nu^h)^3 d\nu^h$$

$V_0 - V(\nu^h)$ is the volume not yet transformed at time ν^h , and J is as always the number of nuclei formed per unit volume per second. For abbreviation we take $4\pi g^3 J / 3 = a$ and the relative residual volume $1 - V(t)/V_0 = b(t)$. The equation then assumes the form

$$1 - b = a \int_{\nu^h=0}^t b(t - \nu^h)^3 d\nu^h$$

To solve, we differentiate the equation four times:

$$-\frac{db}{dt} = 3a \int_0^t b(t - \nu^h)^2 d\nu^h$$

$$-\frac{d^2b}{dt^2} = 3a \int_0^t b(t - \nu^h) d\nu^h$$

$$-\frac{d^3b}{dt^3} = 6a \int_0^t b d\nu^h$$

$$-\frac{d^4b}{dt^4} = 6ab$$

The last equation is solved by the transformation $b = e^{xt}$; $x^4 = -6a$; $x = \sqrt[4]{6a} \cdot \sqrt[4]{-1}$.
The fourth root of -1 has the four values

$$\frac{1+i}{\sqrt{2}}, \frac{1-i}{\sqrt{2}}, \frac{-1+i}{\sqrt{2}}, \frac{-1-i}{\sqrt{2}}$$

With the further definition

$$r = \frac{\sqrt[4]{6a}}{\sqrt{2}} = \sqrt[4]{2\pi g^3 J}$$

the general solution becomes

$$b = A \cdot e^{r(1+i)t} + B \cdot e^{r(1-i)t} + C \cdot e^{r(-1+i)t} + D \cdot e^{r(-1-i)t};$$

where A, B, C, D are the four constants of integration. These are determined by the fact that for $t = 0$, we must have

$$b(0) = 1; \left(\frac{db}{dt}\right)_0 = 0; \left(\frac{d^2b}{dt^2}\right)_0 = 0; \left(\frac{d^3b}{dt^3}\right)_0 = 0.$$

This implies that $A = B = C = D = 1/4$, and hence

$$b = \frac{1}{4} (e^{rt} + e^{-rt}) (e^{irt} + e^{-irt}) = \cosh rt \cdot \cos rt.$$

Precipitation is terminated after a length of time t_0 if $b(t_0) = 0$ and $rt_0 = \pi/2$;
whence $t_0 = \pi/2 \sqrt[4]{2\pi g^3 J}$.

The total number of nuclei - and hence crystallites - generated so far is

$$Z_{\text{cryst.}} = \int_0^{t_0} J \cdot (V_0 - V(\psi)) d\psi = J \cdot V_0 \int_0^{t_0} b \cdot d\psi = J V_0 t_0 \cdot \frac{\cosh \frac{\pi}{2}}{\pi}$$

From this we obtain

$$(67) \quad \bar{V} = \frac{V_0}{Z_{\text{cryst}}} = \frac{\pi}{J t_0 \cosh \frac{\pi}{2}} = \frac{2 \sqrt[4]{2\pi}}{\cosh \frac{\pi}{2}} \left(\frac{g}{f}\right)^{3/4} = 1.6 \left(\frac{g}{f}\right)^{3/4};$$

that is, except for an insignificant change in the numerical coefficient, the same result as (66). However, this coefficient is still inexact, because the derivation involved the tacit assumption that the crystallites do not interfere with each other's growth, which of course is not true strictly speaking.

The argument carried out for supercooled liquids remains valid without change for the transformation of solid modifications, as well as for the recrystallization of mechanically deformed single crystals. In this case, of course, it is presupposed that the mechanical action took effect uniformly throughout the entire mass. This will not be the case in general; there will be locally unstrained portions which will later mature without requiring formation of new nuclei, as they themselves represent the required new unstrained phase. This will be all the more true if the original crystal was not single. The theory can therefore be applied to recrystallization after mechanical strain only in ideal special cases.

Special interest attaches to the analogue of the problem for the case of solutions, namely the problem of the structure of a precipitation or other segregation. The question is considerably more complicated and requires appropriate simplification before it can be handled without excessive mathematical machinery. (The ensuing calculation is due to K. Neumann.) After nucleogenesis, which does not in itself produce any local dilution, further growth around the particles forms a diffusion interval, while at some distance the concentration is at first unchanged. We imagine this interval to be spherically symmetric, and consider the stationary condition that soon sets in. Let ρ be the radius of particles of the new phase II. Through each spherical surface $4\pi r^2$ of the surrounding interval, there is a diffusion current

$$dn/dt' = D dc/dr \cdot 4\pi r^2,$$

where dn is the number of molecules added to the particles II in time dt' , D is the coefficient of diffusion and c is the concentration at r (all in molecular units). By integration, for the stationary condition $dn/dt' = \text{constant}$, $(c - c_s) / (c_I - c_s) = 1 - \rho/r$; where c_s is the saturation concentration at ρ and c_I is the original concentration at $r = \infty$. Differentiating with respect to r , $dc/dr = (c_I - c_s) \rho/r^2$; and at ρ , $(dc/dr)_\rho = (c_I - c_s)/\rho$. This gives us $dn = D4\pi \rho (c_I - c_s) dt'$. We call $V_1 = 4\pi \rho^3/3$ the volume of the particle considered, at time t' after nucleogenesis. We have $dV_1 = dn \cdot v_{II}$ (v_{II} molecular volume of

the new phase) and $Dv_{II} \cdot 4 \pi \rho (c_0 - c_s) dt' = 4 \pi \rho^2 d\rho$, whence

$$\rho = \sqrt{2D \cdot v_{II}(c_I - c_s)} \sqrt{t'}$$

and

$$v_I = \frac{4}{3} \pi \rho^3 = \frac{4\pi}{3} [2D \cdot v_{II}(c_I - c_s)]^{3/2} \cdot t'^{3/2}$$

Let the volume of the original solution have been V_{I0} . At time τ ,

according to our conception, this volume already contains a number of formed particles each of which is surrounded by a diffusion neighborhood whose size depends on the age of the particle. Actually, within such a neighborhood, the probability of nucleogenesis decreases continuously towards the center. We assume instead that at a certain radius there is a discontinuous transition from the original value to 0. This simplification is entirely permissible because of the actual sharpness of the metastable limit. We call $V_I(\tau)$ the remaining volume of solution available for nucleogenesis at time τ , namely V_{I0} less the spherical regions surrounding the particles formed, in which no further nucleogenesis takes place. By analogy with the formulation made in the case of supercooled liquids, we obtain, for the total volume of the new phase formed by time t ,

$$V_{II}(t) = \int_0^t \frac{4\pi}{3} [2Dv_{II}(c_I - c_s)(t - \tau)]^{3/2} Z(\tau) d\tau$$

$$= \frac{4\pi}{3} [2Dv_{II}(c_I - c_s)]^{3/2} \cdot \int_0^t (t - \tau)^{3/2} \cdot V_I(\tau) d\tau$$

For further simplification we now take $V_I(t) = V_{I0}$, committing an error whose magnitude we can estimate by introducing the same simplification in the case of the liquid and comparing the result with that of the rigorous calculation. It turns out that the error amounts to only a few tenths of a percent. This simplification yields immediately

$$V_{II}(t) = \frac{4\pi}{3} [2D \cdot v_{II}(c_I - c_s)]^{3/2} \int_0^t V_{I0} \frac{2}{5} \cdot t^{5/2}$$

Precipitation terminates after a period of time t_0 if the entire precipitable quantity of substance $V_{II}(t_0) = V_{I(0)}(c_0 - c_s)v_{II}$ has been transformed into the new phase. This yields

$$t_0 = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{2/5} \cdot \left(\frac{1}{2D}\right)^{3/5} \cdot \left[\frac{1}{v_{II}(c_I - c_S)}\right]^{1/5} \cdot \frac{1}{J^{2/5}}$$

The number of crystals formed, correspondingly simplified, is $Z_{\text{cryst.}} = J V_I t_0$, and the mean volume of a crystal is

$$(68) \quad \bar{V} = \frac{V_I t_0 (c_0 - c_S) v_{II}}{Z_{\text{cryst.}}} \approx \left[(c_I - c_S) v_{II} \right]^{6/5} \cdot \left(\frac{2D}{J}\right)^{3/5}$$

An immediate future problem is to provide the experimental conditions corresponding to the hypotheses of the theoretical analysis, and to realize formulas (67) and (68) quantitatively. Qualitatively, their content is an extremely common empirical fact, and it may suffice to enumerate a few examples.

First, however, the following general remark may not be out of place. The determining factor in the formulas, most strongly affected by changes in the parameters of condition in the system, is the frequency of nucleogenesis J . Its calculation under very different conditions has been the subject of the preceding sections. In evaluating it, we have hitherto restricted ourselves to slight or moderate degrees of transgression, where the number of molecules in a nucleus is great and the nuclei themselves may be regarded as particles of the new phase with high specific surface area. This restriction makes sense provided we are interested in cases of infrequent nucleogenesis, i.e., in the neighborhood of the metastable limit.

In the applications of formulas (67) and (68), i.e., in answering the question of the structure of the new phase, it is desired to eliminate this restriction, and the question arises whether an extrapolation of the derived laws into regions of high degrees of transgression and precipitous formation of nuclei is permissible. In this connection, the following may be said. According to the general exposition at the beginning of Chapter 4, the equation of nucleogenesis is theoretically valid down to the smallest nuclei. But the quantitative calculation of the work of nucleogenesis for a given degree of transgression $\mu_I - \mu_{I/II}$ is as yet possible only for relatively large nuclei, i.e., the expression

$$(32) \quad A_K = \frac{4 w d^3}{3} \left(\frac{M}{d_{II}}\right)^2 \frac{1}{(\mu_I - \mu_{I/II})^2 N^2}$$

presupposes a restriction to large nuclei. Qualitatively, however, it also correctly portrays the further behavior of A_K as a function of $\mu_I - \mu_{I/II}$, for with increasing degree of transgression n_K and hence A_K continued to decrease continuously. It will therefore be safe to substitute our expressions for the frequency of nucleogenesis

J in formulas (67) and (68) and apply the results without restriction, insofar as merely qualitatively correct conclusions will serve our purpose.



Fig. 61 - Size of Precipitated Crystals as Function of Supersaturation

Our first simple example will concern a series of precipitations performed in like salt solutions at like temperature and like concentration. We shall only vary the solvent, using water with progressive additions of alcohol, acetone or other such liquids. These additions merely reduce the solubility of the precipitate in question, leaving all other quantities practically constant. In particular, this is approximately true of the specific solution/precipitate boundary-surface energy, since the solution side of the boundary surface consists in all cases of water molecules. Within the series, therefore, we can take

$$J \approx K_1 \cdot e^{-\frac{K_2}{(\mu_I - \mu_{I/II})^2}}$$

and since for fairly insoluble precipitates from solutions of relatively high concentration, $c_I - c_S \approx c_I$, we obtain (68)

$$\bar{V} \approx K'_1 \cdot e^{\left(\frac{K_2}{\ln \frac{c_I}{c_S}}\right)^{6/5}}$$

This formula states that the size of the primary particles produced in the course of precipitation depends solely on the ratio c_I/c_S , the particles becoming smaller, for like initial concentration of the solutions (c_I), the less their solubility in the solvent used.

Such series of experiments has been conducted by K. Wolff (127) on barium sulfate precipitated from magnesium sulfate and barium thiocyanate in water-alcohol mixtures; the barium sulfate is the only difficultly soluble salt formed. Whereas pure water yields a definitely crystalline precipitate which settles at once, a high concentration of alcohol produces a slightly opalescent and perfectly transparent colloidal solution. There is a continuous transition between these two extremes. The variation in size is readily observable from the rate of sedimentation. Figure 61 shows a row of test tubes in which the precipitations were made; on the right we see the rapidly settling precipitation in pure water. The next two tubes, with 10 and 20% propyl alcohol respectively, exhibit the same incipient sedimentation in decreasing degree. The other specimens are homogeneously turbid, with decreasing turbidity towards the left due to decreasing size of particles, until finally the last tube on the left (25% propyl alcohol) shows the clear colloidal solution.

This example plainly shows the vacuity of F. Haber's interpretation of such phenomena as cited in the introduction. Supposedly, the size of the particles was established by a race between the processes of arrangement and accumulation of the molecules or ions. In such a series as this, the rate of accumulation, about $D(c_I - c_S) \sim Dc_I$, is unchanged. Hence, in order to interpret the result, it would be necessary to assume that the additions of alcohol reduced the rate of arrangement - in itself not a clear physical concept. This would be a purely ad hoc assumption.

To proceed, the equation may - with sufficient caution - be applied to the precipitation of analogous salts under comparable conditions, where the essential difference likewise consists in the $\ln c_I/c_S$ term. If, e.g., AgCl, AgBr and AgI are precipitated from solutions of like concentration, the grain size decreases in the order given, owing to the increasing insolubility of the precipitates.

The literature abounds in additional examples; special reference may be made to P. P. von Weimarn (128) and to the works of Bancroft (129), Bradford (130) and Oden (131).

CONCLUSION

The contents of the preceding chapters by no means exhaust the multiformity of processes of phase generation. All processes associated with the simultaneous formation of new molecules, i.e., regrouping of atoms, have been passed over. The justification for dispensing with a consideration of these has been the fact that none of them involved any novelty so far as the problem of nucleogenesis itself is concerned. The difficulty, as well as the interest, lies in the determination of the molecular rates of transition. Notwithstanding a great deal of painstaking research (132), no reasonably satisfactory insight into these elementary steps has yet been gained. Here again, basic progress can probably be expected only in terms of exact theoretical analysis of models. Since the processes involved also exhibit an extreme variety, this discussion - which would otherwise have found a place in Chapter 2 of this book - seemed uncalled-for in view of the present

state of our knowledge. It would have constituted a digression from the essential subject of the present monograph, namely the exposition of the phenomenon of nucleogenesis as determined by a multiplicity of elementary steps. Thus processes where the elementary steps themselves constituted the difficult and as yet unsolved problem were deliberately excluded.

The future development of the entire field is in any case closely dependent upon further progress in knowledge of unit molecular processes and forces. It will not have escaped the reader's notice that in the second chapter of the book, it was necessary to leave many questions open, and to answer others only tentatively. For the phenomenon of nucleogenesis itself, the problem of energy transfer during the first steps of molecular aggregation will deserve special attention in the future. Ultimately, the practical applicability of the principles established concerning crystalline nucleogenesis and growth will depend entirely upon the status of our knowledge of the laws of molecular forces.

BIBLIOGRAPHY

1. Aitken. Trans. Soc. Edinb. 30, 337 (1880).
2. Kiessling. Hamb. Ak. d. Natw. 8 (1884).
3. R. V. Helmholtz. Wied. Ann. 27, 508 (1886).
4. C. R. T. Wilson. Phil. Trans. (A) 189, 265 (1897); 192, 403 (1899); Philosophic. Mag. (4), 7 (1904).
5. V. Rothmund. Z. physik. Chem. 26, 443 (1898).
6. Chr. Fuechtbauer. Z. physik. Chem. 48, 566 (1909).
7. R. E. Liesegang. Kolloid-Z. 3, 76 (1915).
8. H. S. Davis. J. Amer. Chem. Soc. 38, 1166 (1916).
9. F. Becker. Z. physik. Chem. 78, 39 (1912).
10. G. Tammann. "Kristallisieren und Schmelzen" (Crystallization and Fusion), Leipzig 1903; "Die Aggregatzustände" (States of Matter), Leipzig 1922.
11. P. Othmer. Z. anorg. allg. Chem. 91, 209 (1915).
12. K. Schaum. Z. physik. Chem. 25, 722 (1898).
13. S. W. Young and R. G. Cross. J. Amer. Chem. Soc. 33, 1375-1388 (1911).
14. G. Kornfeld. Wien. Monatshefte 37, 609 (1916).

15. M. Le Blanc and Wolski. Ber. d. Saechs. Ak. d. Wiss. (Leipzig 1920).
16. Jul. Meyer. Abh. d. dtsh. Bunsenges., Nr. 6.
17. J. W. Gibbs "Thermodynamische Studien" (Thermodynamic Studies), Leipzig 1892, Amer. J. Sci. and Arts, Vol. XVI, 454-455 (1878).
18. F. Haber. Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 1721 (1922).
19. J. J. Thomson. Applications of Dynamics (London 1888).
20. K. Notboom. Kolloid-Z. 32, 247 (1923).
21. M. Volmer and A. Weber. Z. physik. Chem. 119, 277 (1926).
22. L. Farkas. Z. physik. Chem. 125, 236 (1927).
23. R. Becker and W. Doering. Ann. Physik. 24, 719 (1935).
24. M. Volmer and I. Estermann. Z. Physik 7, 13 (1921);
M. Volmer: Physik. Z. 22, 646 (1921).
25. W. Kossel. Nachr. Ges. Wiss. Goettingen, Math.-physik. Kl. 135 (1927).
26. I. N. Stranski. Z. physik. Chem. 136, 259 (1928); Z. physik. Chem. (B) 11, 342 (1931); Z. physik. Chem. (B) 17, 127 (1932);
I. N. Stranski and R. Kaischew: Z. Krist. 78, 373 (1931);
I. N. Stranski and L. Krastanov: Z. Krist. 83, 155 (1932);
I. N. Stranski, R. Kaischew and L. Krastanow: Z. Krist. 88, 325 (1934).
27. I. N. Stranski and R. Kaischew. Z. physik. Chem. (B) 26, 317 (1934); Physik. Z. 36, 393 (1935).
28. H. Hertz. Wied. Ann. 17, 193 (1882).
29. M. R. Marcellin. C. r. 158 and 1674 (1914).
30. M. Knudsen. Ann. Physik. 47, 697 (1915).

31. K. Bennewitz. *Ann. Physik.* 59, 193 (1919).
32. M. Volmer and I. Estermann. *Z. Physik* 7, 1 (1921).
33. I. Langmuir. *Physik. Z.* 14, 1273 (1913).
34. I. Langmuir, H. A. Jones and G. M. J. Mackay. *Physic. Rev.* 30, 201 (1927).
35. P. Harteck. *Z. Physik. Chem.* 134, 1 (1928).
36. A. Eucken. *Metalwirtschaft XV.* 27 and 63 (1936).
37. T. Alty. *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 131, 554 (1931).
38. T. Alty and F. H. Nicoll. *J. Chem. Res.* 4, 547 (1931).
39. T. Alty and C. A. Mackay. *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 140, 104 (1935).
40. M. Knudsen. *Ann. Physik* 34, 593 (1911).
41. I. Langmuir. *Physic. Rev.* 8, 149 (1916).
42. O. Stern and F. Knauer. *Z. Physik* 53, 766 (1929).
43. A. Eucken. *Naturwiss.* 14, 209 (1937).
44. H. Baule. *Ann. Physik.* 44, 145 (1914).
45. M. Polany and E. Wigner. *Z. Physik. Chem. (A), Haber-Band* 439 (1928).
46. Miyamoto. *Trans. Faraday Soc.* 29, 794 (1933).
47. N. Fuchs. *C. r. de l'Ac. de Sc. de l'URSS.* 335 (1934).
48. I. N. Stranski. *Z. physik. Chem. (B)* 38, 451 (1938).
49. O. Stern. *Physik. Z.* 14, 629 (1913); *Z. Elektrochem.* 25, 66 (1919).
50. E. Wigner. Private Letter.
51. K. Herzfeld. "Kinetische Theorie der Waerme" (Kinetic Theory of Heat), Mueller-Pouillet's *Lehrbuch der Physik (Textbook of Physics)*, 11th Ed., Brunswick 1925.

52. H. Tetrode. Proceedings of the Meeting of Saturday 17 March 27 (1915); detailed citation in (49) (2).
53. J. W. Gibbs. "Statistische Mechanik" (Statistical Mechanics), Leipzig 1905.
54. Cf. K. Neumann, Z. Elektrochem. 44, 474 (1938).
55. G. A. Becker. Physic. Rev. 28, 341 (1926).
56. J. B. Taylor and I. Langmuir. Physic. Rev. 44, 423 (1933).
57. K. C. W. Bosworth. Proc. roy. Soc. Lond. (A) 154, 112 (1936).
58. Z. Gyulai. Z. Krist. (A) 91, 149 (1935).
59. L. Kowarski. C. r. 196, 1091 (1933).
60. M. Volmer and G. Adhikari. Z. Physik 35, 170 (1926).
61. F. Moll. Z. physik. Chem. 136, 185 (1928).
62. I. Langmuir. J. Franklin Inst. 217, 543 (1934).
63. J. Frenkel. Z. Physik 35, 652 (1926).
64. W. Nernst. "Lehrbuch der theoretischen Chemie" (Textbook of Theoretical Chemistry), Stuttgart 1926.
65. E. Lange and K. Nagel. Z. Elektrochem. 41, 575 (1935).
66. See also A. Frumkin: Z. physik. Chem. (A) 164, 121 (1933);
R. W. Gurney: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 134, 137 (1932);
T. Erdey-Grúz and M. Volmer: Z. physik. Chem. (A), 150, 203 (1930); see also K. Wirtz, Z. Elektrochem. 44, 303 (1938).
67. H. Brandes. Z. Physik. Chem. 142, 97 (1929);
J. Hoekstra: Diss. (Amsterdam 1932).
68. G. Wulff. Z. Krist. 34, 449 (1901).

69. I. N. Stranski and R. Kaischew. *Ann. Physik* 23, 330 (1925).
70. J. W. Obreimoff. *Proc. roy. Soc. Lond. (A)* 127, 290 (1930).
71. I. N. Stranski and R. Kaischew. *Physik. Z.* 36, 393 (1935); *Z. physik. Chem. (B)* 26, 81, 114, 312 (1934).
72. I. N. Stranski and R. Kaischew. *Z. physik. Chem. (B)* 35, 427 (1937).
73. H. Brandes. *Z. physik. Chem.* 126, 196 (1927);
H. Brandes and M. Volmer: *Z. physik. Chem. (A)* 155, 488 (1931).
74. M. Volmer and O. Schmidt. *Z. physik. Chem. (B)* 35, 487 (1937).
75. K. Spangenberg. "Wachstum und Auflösen der Kristalle" (Growth and Dissolution of Crystals), *Handwoerterbuch der Naturwissenschaften (Cyclopedia of the Physical Sciences) X*, 362 Jena 1934 (fuller report of experimental results and extensive bibliography).
I. N. Stranski: *Z. physik. Chem. (B)* 17, 127 (1932) (details of theoretical calculations).
76. A. Smekal. Geiger and Scheel's *Handbuch der Physik*, XXIV, 2, Berlin 1933.; *Ann. Physik* 83, 1202 (1927).
77. I. Traube and W. V. Behren. *Z. Physik. Chem.* 138, 85 (1928).
78. J. Frenkel. *Z. Physik.* 35, 652 (1926).
79. W. Schottky and C. Wagner. *Z. physik. Chem. (B)* 11, 163 (1930).
80. A. Griffith. *Trans. roy. Soc. Lond. (A)* 221, 180 (1920).
81. E. Orowan. *Z. Krist.* 89, 327 (1934).
82. F. Zwicky. *Helvet. physic. Acta* 3, 269 (1930).
83. E. Orowan. *Z. physik* 79, 573 (1932); *Helvet. physic. Acta* 7, 285, (1934); *Z. physik* 89, 774 (1934).
84. Remminger. *Z. Krist.* 89, 344 (1934).
85. J. Perrin. *Ann. Physique 9^e série* 10, 160 (1918).

86. R. Marcelin. Ann. Physique 9^e série 10, 185, 189 (1918).
87. A. Marcelin and S. Boudin. C. r. 190, 1496 (1930); 191, 31 (1930).
88. L. Kowarski. Thèses, Univ. de Paris (Paris 1935).
89. J. Wyart. C. r. 200, 1855, 1862 (1935).
90. A. Neuhaus. Z. Krist. 68, 15 (1928).
91. M. Volmer and W. Schultze. Z. physik. Chem. (A) 156, 1 (1931).
92. M. Volmer and H. Flood. Z. physik. Chem. (A) 170, 273 (1934).
93. L. André. Ann. Physik 52, 1 (1917).
94. T. H. Laby. Philos. Trans. roy. Soc. Lond. (A) 208, 445 (1908).
95. H. Flood. Diss. (Berlin 1933).
96. E. X. Anderson and J. A. Froemke. Z. Physik. Chem. 142, 321 (1929).
97. K. Přibram. Ber. Akad. Wiss. Wien (IIa) 118, 331 (1909).
98. H. Flood and L. Tronstad. Z. physik. Chem. (A) 175, 347 (1936).
99. P. M. Selwood and A. A. Frost. J. Amer. Chem. Soc. 55, 4334 (1933).
100. H. Lachs and J. Minkow. Nature (Lond.) 136, 187 (1935).
101. E. Bartholomé and K. Clusius. Z. physik. Chem. (B) 28, 167 (1935).
102. G. Tohmfor and M. Volmer. Ann. Physik 33, 109 (1938).
103. J. J. Thomson. "Electrizaetsdurchgang in Gasen" (Electric Discharge in Gases), 148, Leipzig 1906.
104. V. Bayerl. Diss. (Berlin 1930).
105. O. Glemser. Z. Elektrochem. 44, 341 (1938).
106. T. Glosios. Kolloid-Z. 80, 269 (1937).
107. H. Flood. Z. physik. Chem. (A) 170, 286 (1934).
108. W. Doering. Z. physik. Chem. (B) 36, 371 (1937); (B) 38, 292 (1938).

109. J. Meyer. Abh. Bunsenges. VI, 1911.
110. K. L. Wismer. J. physic. Chem. 26, 301 (1922).
111. F. B. Kenrick, C. S. Gilbert,
and K. L. Wismer. J. physic. Chem. 28, 1297 (1924).
112. R. Nacken. Neues Jb. f. Mineralogie 133 (1915).
113. A. Pollatschek. Z. physik. Chem. (A) 142, 289 (1929).
114. Th. Foerster. Z. physik. Chem. (A) 175, 177 (1935).
115. M. Volmer and M. Marder. Z. physik. Chem. (A) 154, 97 (1931).
116. See (27) and (115).
117. R. Becker. Ann. Physik 32, 128 (1938).
118. W. L. Bragg and E. J. Williams. Proc. roy. Soc. Lond. (A) 145, 699 (1934);
(A) 151, 540 (1935).
119. C. H. Johannsson and G. Hagsten. Ann. Physik 28, 520 (1937).
120. W. Jost. Z. physik. Chem. (B) 21, 158 (1933).
121. I. N. Stranski and L. Krastanow. Ber. Akad. Wiss. Wien 146, 797 (1938).
122. I. N. Stranski. Z. physik. Chem. (A) 142, 453 (1929);
Bodenstein-Festband 230 (1931).
123. H. Seifert. Fortschr. Mineral, Kristallogr. Petrogr. 19,
103 (1935); 20, 324 (1936); 22, 185 (1937).
124. M. Gouy. Ann. Chim. 29, 145 (1903).
125. T. Erdey-Grúz and H. Wick. Z. physik. Chem. (A) 162, 62 (1932).
126. I. N. Stranski and D. Totomanow. Z. physik. Chem. (A) 163, 399 (1933).
127. K. Wolff. Thesis, Technische Hochschule Berlin.
128. P. P. von Weimarn. "Grundzuege der Dispersoidchemie" (Outline
of Dispersoid Chemistry), Dresden 1911.
129. W. D. Bankroft. J. physic. Chem. 24, 100 (1920).

130. S. C. Bradford.

Biochemic. J. 14, 474 (1920).

131. S. Odén.

C.III, 705 (1920).

132. W. Jost.

“Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen” (Diffusion and Chemical Reaction in Solids), Dresden 1937 (this series).

LIST OF DEFINITIONS, LAWS AND FORMULAS

	Page
Adsorbed molecules and flaws on growth surfaces of crystals	112
Change of place on crystalline surfaces	44-48
Dependency of thermodynamic potentials on size of isotropic phases	84, 85
Dependency of thermodynamic potentials on size of crystals	86, 87
Dynamics of crystalline surfaces	28-30, 43
Dynamics of mixed crystals	63, 64
Electrochemical potential	68
Equilibrium shape of crystals, according to Wulff	87
Equilibrium shape of crystals, according to Stranski and Kaischew	87-92
Ionic transition	68, 70
Metastable limit	6, 121, 122
Molecular transition between condensed pure substances	53-56, 60
Molecular transition between condensed mixed phases	64-66
Nucleus	78, 79, 119, 147-148
Ostwald's step principle	8, 197ff
Rate of crystallization and viscosity of supercooled liquids	57, 58
Rate of evaporation and condensation of pure substances	19ff, 24-25, 33-34, 35-36

	Page
Rate of evaporation and condensation of mixtures	61-63
Rate of growth of crystals	168-169, 178, 179
Rate of nucleogenesis	80-82, 118-121, 140-141, 143, 173, 181-182, 198
Work of nucleogenesis	13, 93-98, 98, 99, 100, 183, 187-188

DIE CHEMISCHE REAKTION

Att No. 71935

CADU FILE COPY

Best Available Copy

DIE CHEMISCHE REAKTION

HERAUSGEGEBEN VON
K. F. BONHOEFFER
LEIPZIG

BAND IV
KINETIK DER PHASENBILDUNG



DRESDEN UND LEIPZIG

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

1939

KINETIK DER PHASENBILDUNG

VON

DR. MAX VOLMER

O. PROFESSOR UND VORSTANDER DES INSTITUTS
FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE
DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE BERLIN

MIT 61 ABBILDUNGEN
UND 15 TABELLEN IM TEXT

GEOPHYSICAL RESEARCH DIVISION
RESEARCH INFORMATION FILES



DRESDEN UND LEIPZIG

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

1939

Best Available Copy

Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1944, pursuant to law.

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-660

Published by
J. W. EDWARDS

Lithoprinted by
EDWARDS BROTHERS, INC.
Ann Arbor, Michigan, U.S.A.
1945

~~A-5435~~
2728

Alle Rechte vorbehalten
Copyright 1939 by Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Druck von A. Heine G. m. b. H., Gräfenhainichen

Best Available Copy

Vorwort.

Während die Grundgesetze der physikalisch-chemischen Reaktionskinetik im engeren Sinne seit GULDBERG und WAAGE sowie ARRHENIUS im Prinzip bekannt und in der Folge experimentell und theoretisch eingehend geprüft und gesichert worden sind, ist die Lehre von der Entstehung neuer Phasen beharrlich in einem rein beschreibenden Stadium geblieben. Dabei liegen gerade auf diesem Gebiet außerordentlich zahlreiche Beobachtungen aus einem Zeitraum von über 200 Jahren vor, und das Interesse für die Vorgänge ist während dieser Zeit immer mehr oder weniger verbreitet und rege gewesen. Das ist erklärlich, weil man ihnen selbst oder ihren Folgen allenthalben begegnet, so in den meteorologischen Erscheinungen, in den geologischen Bildungen, bei vielen technischen Prozessen, insbesondere bei der Werkstoffherzeugung und schließlich auch im biologischen Geschehen. Erst in der jüngsten Zeit wurde eine einheitliche theoretische Behandlung erfolgreich in Angriff genommen, die zur — wenigstens prinzipiellen — Einfügung auch dieser Prozesse in das Gebäude der kinetischen Theorie geführt hat. Die einheitliche Entwicklung und Begründung der so aufgestellten Gesetze bildet das Ziel dieses Buches. Dagegen kann eine Übersicht über die Unzahl der einschlägigen experimentellen Beobachtungen nicht gegeben werden. Der früher bestehende, heute noch nachwirkende Mangel eines leitenden Prinzips kommt darin zum Ausdruck, daß bei der Mehrzahl der Experimente gerade auf die entscheidenden Umstände nicht geachtet worden ist, so daß nur einzelne besonders sorgfältige Beobachtungen zum Beleg der theoretischen Gesetze herangezogen werden können. Doch erscheint eine Rückerinnerung an die älteren Erfahrungen, die zur Festlegung der gebräuchlichen Begriffe und zur Aufstellung oft erwähnter empirischer Regeln geführt haben, notwendig, weil sie bei der heutigen Generation großenteils in Vergessenheit geraten sind. Von diesen umfangreichen Arbeiten der früheren Zeit, deren Abhandlung noch im WILHELM OSTWALD'schen Lehrbuch der Allgemeinen Chemie über 100 Druckseiten beanspruchte, ist in die modernen Hand- und Lehrbücher fast nichts übergegangen — ein Zeugnis dafür, wie gering die Summe vieljähriger rein empirischer Forschung gewertet wird, der die Einfügung in das physikalisch-chemische Gesamtbild mangelt.

Zur Orientierung über den Inhalt sei noch folgendes vorausgeschickt. Die Entstehung neuer Phasen kann in der Klassifizierung der chemischen Reaktionen der Kinetik vielstufiger umkehrbarer Folgereaktionen zugerechnet werden. In charakteristischen Fällen ist die Zahl der Stufen etwa 50 bis 100, die zwar nicht untereinander gleich, aber doch einander so ähnlich sind, daß eine gesetzmäßige Beherrschung — die sonst aussichtslos wäre — möglich ist. Voraussetzung ist offensichtlich die Kenntnis eines Einzelprozesses, also etwa des Molekülübergangs zwischen zwei fertigen Phasen, die miteinander kommunizieren, aber nicht im Gleichgewicht sind. Die Formulierung der Molekularprozesse des Phasenübergangs bedient sich im Hinblick auf Übersichtlichkeit und Allgemeingültigkeit zweckmäßig der GIBBSschen thermodynamischen Potentiale (th. P.). Diese Größen sind eigens von GIBBS für die Behandlung der heterogenen Gleichgewichte als besonders geeignet eingeführt worden. Zwei beliebige Phasen I und II, die verschiedene Komponenten 1, 2 . . . enthalten, sind im Gleichgewicht, wenn bei gleicher Temperatur — Druckgleichheit ist nicht erforderlich — die th. P. aller Komponenten einander gleich sind: $\mu_{11} = \mu_{12}$ usw. In kinetischer Ausdrucksweise bedeutet dies: Besteht zwischen zwei Phasen die Möglichkeit eines Wärme- und Molekülaustausches, so ist bei gleicher Temperatur und gleichen th. P. aller Komponenten der resultierende Energie- und Molekülstrom Null. Es liegt nahe und erweist sich in der Tat bei näherem Hinsehen als das einzig mögliche rationelle Verfahren, die Stromstärken der Molekülströme, die bei gleicher Temperatur aber Ungleichheit der th. P. zustande kommen, als Funktion der th. Potentialdifferenzen in den beiden Phasen zu formulieren. Dieser Weg wird besprochen. Dabei besteht aber die Gefahr — gerade im Hinblick auf einen weiteren Leserkreis —, daß an dieser Stelle Verständnisschwierigkeiten auftreten, die zum Hindernis werden für das Eindringen in die weiteren Kapitel, die den spezifischen Inhalt des Buches bilden. Es wurde deshalb eine möglichst anschauliche Einführung der benutzten Begriffe — in enger Anlehnung an GIBBS — gegeben, die dem vorliegenden Problemkreis entsprechend, allein von der klassischen Thermodynamik bzw. Statistik Gebrauch macht.

Der Ausdruck „Potential“ in der Thermodynamik wird von GIBBS ausschließlich (!) für die von ihm definierten und mit dem Buchstaben μ gekennzeichneten Größen benutzt, nicht etwa für eine der von MASSIEU (1869) zuerst eingeführten charakteristischen Funktionen, für die in Deutschland die Buchstaben F

(= freie Energie nach HELMHOLTZ) und G gebräuchlich geworden sind. Tatsächlich besteht die Analogie zum mechanischen oder elektrischen Potential, die den entsprechenden Wortgebrauch in der Thermodynamik rechtfertigt nur für die GIBBSschen thermodynamischen Potentiale. Der Verfasser folgt bewußt nicht neueren Bezeichnungsvorschlägen, weil er überzeugt ist, daß ohne historische Treue keine bleibende Nomenklatur geschaffen werden kann. Die spezifischen Größen $\frac{F}{n}$ und $\frac{G}{n}$ (n Mol- oder Molekülzahl) kommen in den GIBBSschen Abhandlungen überhaupt nicht vor und werden auch in dieser Monographie nicht angewandt. Sie bieten in einer vollständigen physikalisch-chemischen Thermodynamik, die die Kapillarität mit umfaßt — bei GIBBS nimmt dieser Abschnitt etwa $\frac{1}{4}$ des gesamten Werkes über das Gleichgewicht heterogener Stoffe ein —, keine Vorteile. Bei der Behandlung von Phasen kleiner Dimensionen hat man bereits bei Einstoffsystemen zwischen der auf die Mengeneinheit bezogenen MASSIEU-schen Funktion $g = \frac{G}{n}$ und dem thermodynamischen Potential $\mu = \frac{\partial G}{\partial n}$ wohl zu unterscheiden. Nur dieses ist von Interesse und für eine rationelle Behandlung notwendig.

Im Text nehmen nicht vorherveröffentlichte Überlegungen und Rechnungen einen relativ breiten Raum ein. Soweit es sich dabei um wesentliche Ergänzungen und Abänderungen handelt, die in den Rahmen publizierter Arbeiten fallen, wurde das Einverständnis der betreffenden Autoren eingeholt, denen der Verfasser für ihr bereitwilliges Eingehen auf seine Wünsche wiederholten Dank ausdrücken möchte.

Besonderer Dank gebührt auch den Mitarbeitern des Verfassers K. NEUMANN und G. TORMFOR für die kritische Durchsicht und Berichtigung vieler Einzelheiten des Manuskripts.

Berlin, im März 1939.

M. Volmer.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorwort	V
Spezielle Bezeichnungen	XI
1. Geschichtliche Übersicht	1
2. Der Phasentübergang einzelner Moleküle	21
A. Einstoffsysteme	21
a) Gas $\begin{cases} \rightleftharpoons \text{Flüssigkeit} \\ \rightleftharpoons \text{Kristall} \end{cases}$	21
b) Kristall I \rightleftharpoons Kristall II	57
c) Flüssigkeit \rightleftharpoons Kristall	61
B. Mischphasen	68
C. Elektrische Potentialdifferenzen zwischen zwei Phasen	70
3. Allgemeine Theorie der Überschreitung und Keimbildung	76
A. Überschreitung	76
B. Keimbildung	80
C. Erläuterungen und Beispiele	87
a) Die thermodynam. Potentiale in Phasen kleiner Dimensionen	87
b) Die Keimbildungsarbeit	97
a) Keime innerhalb homogener Phasen	97
β) Keime an Grenzflächen und zweidimensionale Keime	100
c) Wachstums- und Auflösungsformen der Kristalle	108
4. Spezielle kinetische Behandlung charakteristischer Fälle und experimentelle Bestätigungen	121
A. Tröpfchen in Dämpfen	121
B. Tröpfchen um Gasionen	145
C. Mischtröpfchen	152
D. Bläschen in Flüssigkeiten und die Zerreißfestigkeit von Flüssigkeiten	156
a) Flüssigkeiten unter Zug; Zerreißfestigkeit	161
b) Vergleich mit dem Experiment	163

E. Kristallkeimbildung	165
a) Kristalle in Dämpfen	165
b) Kristalle in Schmelzen	179
c) Kristalle im Innern von Mischkristallen	183
F. Keimbildung an Grenzflächen	189
a) Aufwachsen von Kristallen	189
b) Keimbildung an Elektroden	195
5. Art der neuen Phase (Stufenregel)	200
6. Struktur der neuen Phase	206
Schlußwort	214
Literatur	215
Autorenverzeichnis	219
Verzeichnis der Definitionen, Gesetze und Formeln	220

Spezielle Bezeichnungen.

- A_K Aktivierungsenergie der Keimbildung (Keimbildungsarbeit).
 A_K Aktivierungsenergie für einen Flächenkeim.
 n_K Zahl der Moleküle im Keim.
 r_K Radius eines kugeligen Keimes.
 O_K Oberfläche eines Keimes.
 V_K Volumen eines Keimes.
 $J dt$ Zahl der Keime einer neuen Phase II, die während der Zeit dt je Kubikzentimeter in der alten Phase I, oder je Quadrat-zentimeter an einer Grenzfläche entstehen.
 E Elektromotorische Kraft.
 d Dichte.
 M Molgewicht.
 N Zahl der Moleküle im Mol.
 m Masse einer Molekel.
 k BOLTZMANNsche Konstante.
 R Gaskonstante.
 V_I Molvolumen der Phase I.
 $v_I = \frac{V_I}{N}$ Raumbedarf für ein Molekül in der Phase I.
 P_I, p_I Druck in der Phase I.
 $P_{I/II}, \bar{P}_{I/II}$ Koexistenzdruck der Phasen I und II bei ebener Grenzfläche (isotrope Phasen) oder unendlich großen Kristallen.
 $p_\infty = p_{I/II}$ beim Dampfdruckgleichgewicht übliche Bezeichnung.
 p_K Druck in einem Keim.
 \bar{v} Mittleres Schwingungsvolumen eines Atomschwerpunktes.
 u_I Aktivierungsenergie für den Übergang einer Molekel aus einer Phase I in eine andere Phase.
 $w_I dt$ Übergangswahrscheinlichkeit einer Molekel aus der Phase I in eine andere Phase während der Zeit dt .
 W_I Zahl der aus einer Phase I je Sekunde und Quadratzen-timeter Grenzfläche austretenden Molekeln.
 Z_n Anzahl von Partikeln, die aus n Molekeln bestehen, im Kubik-zentimeter, bzw. je Quadratzentimeter.
 α Kondensationskoeffizient.
 β Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten eines Moleküls zwischen den Phasen I \rightarrow II. $\beta = \frac{w_I}{w_{II}} = \frac{W_I}{W_{II}}$.
 ε Potentielle Energie einer Molekel.
 ε_0 Potentielle Energie einer Molekel im idealen Gaszustand.
 Λ Verdampfungswärme je Mol.
 λ Verdampfungswärme je Molekül.
 σ freie Grenzflächenenergie je Flächeneinheit der Berührungs-fläche der Phasen I/II $\sigma_{I/II}$ (abgekürzt σ , falls nur von zwei Phasen die Rede ist).

- μ GIBBS'sches thermodynamisches Potential, th. P. (Mengen-
einheit 1 Molekül).
- μ_0 Der selbe im idealen Gaszustand bei einer Konzentration
1 Molekül je Kubikzentimeter.
- $\mu_I - \mu_{II}$ Differenz der th. P. in zwei Phasen bei gleicher Temperatur.
- μ_i Abkürzung für $(\mu_i - \mu_0)(T)$.
- μ_i th. P. am i ten Platz eines Kristallgitters, Abkürzung für
 $(\mu_i - \mu_0)(T)$.
- $\eta = \mu + H \cdot e$ „elektrochemisches Potential“ nach E. LANGE und K. NAGEL
(H elektrisches Potential in der Phase, e Ladung der Mengen-
einheit d. i. eines Ions), wird mit gleicher Indizierung wie μ
benutzt.

In den Zwischenrechnungen war eine Verwendung einzelner Buchstaben
zu Abkürzungen mit nur lokaler Bedeutung nicht zu vermeiden.

1. Geschichtliche Übersicht*).

G. FAHRENHEIT hat im Jahre 1724 als erster Beobachtungen über das Gefrieren von Wasser in luftleeren Gefäßen mitgeteilt, durch welche die Erscheinung der Unterkühlung unter den Gefrierpunkt bekannt wurde. Die Beschreibung der verschiedenen Umstände, welche die Eisbildung veranlassen können, weist bereits den charakteristischen Zug auf, der auch allen folgenden Arbeiten auf dem Gebiet mehr oder weniger eigentümlich ist; das ist die Unregelmäßigkeit im Ausfall der Versuche und die daraus folgende Schwierigkeit, das Wesentliche der Erscheinungen herauszufinden. Ohne erkennbaren Grund fielen Parallelversuche verschieden aus. In einigen Versuchskügelchen ließ sich Wasser unterkühlen, in anderen erstarrte es. Durch heftige Erschütterung konnte die Kristallisation des unterkühlten Wassers oft ausgelöst werden, aber nur dann, wenn das Wasser weit unterkühlt war. Öffnen der Gefäße ließ Eisnadeln entstehen, an denen die Kristallisation des Eises reichlich erfolgte.

Von diesen Beobachtungen, die in den nächsten Jahrzehnten von verschiedenen Forschern mit wechselndem Erfolg wiederholt und erweitert wurden, erwies sich eine als stets reproduzierbar, das war die Auslösung der Kristallisation durch einmal vorhandene oder hineingebrachte Kristalle der gleichen Art. J. T. LOWRITZ (1785), der dies am Beispiel des Eisessigs besonders sorgfältig prüfte und die Unwirksamkeit anderer Kristalle nachwies, entdeckte außerdem das durchaus gleichartige Verhalten bei übersättigten Lösungen. Auf Grund zahlreicher Versuche schloß er, daß Unterkühlung und Übersättigung bei allen Stoffen auftreten könne und daß die Auslösung durch Kristalle der neuen Art gleichfalls ein generelles Phänomen sei.

Diese Arbeit hat eine große Zahl von weiteren Untersuchungen angeregt, die fast alle übersättigte Lösungen zum Gegenstand haben. Sie bewegen sich in der Hauptsache um die Rätsel der Auslösung durch Luftzutritt, Berührung mit Fremdkörpern und mechanische Einflüsse wie Erschütterung der Gefäße und Reiben der Wände.

Hervorzuheben sind die Arbeiten von GAY-LUSSAC (1819) über diesen Gegenstand, die trotz der angewandten Sorgfalt nicht zu widerspruchsfreien Ergebnissen führten. Die von ihm gewählte

*) Die älteren der hier erwähnten Arbeiten sind ausführlich in W. OSTWALDS Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, Leipzig 1893—1902, referiert; bezüglich der Originalliteraturstellen wird auf dieses Werk verwiesen.

Glaubersalzlösung war regelmäßig durch Einleiten von allerlei Gasen, wie Luft, Wasserstoff, Kohlensäure, Stickoxyd, zur Kristallisation zu bringen. Mechanische Stöße brachten unter Umständen das gleiche zuwege, aber in kleinen zugeschmolzenen Röhren trat nie ein Erfolg ein — auch nicht, wenn die Röhren in schnelle akustische Schwingungen versetzt wurden. Trotzdem kommt GAY-LUSSAC später zu der (irrigen) Auffassung, daß die Kristallisation durch rein mechanische Wirkungen wie Bewegungen, Kratzen mit rauhen Gegenständen unmittelbar ausgelöst werden könne. Wichtig und richtig ist aber seine Einbeziehung des Übergangs flüssig—gasförmig in den gleichen Problemkreis; desgleichen die Erkenntnis, daß jeder Kristallisation eine Übersättigung der Lösung vorausgeht.

Die zahlreichen Arbeiten, die im Anschluß daran erschienen, brachten manche interessante Einzelbeobachtung, ohne aber Klarheit in die Verhältnisse bringen zu können. Doch stärkte sich langsam die Überzeugung, daß unmerkliche Spuren fester Fremdkörper, die durch die verschiedenen Umstände in die übersättigte Lösung gelangten, für die Kristallauslösung verantwortlich seien. Welcher Art diese Körper und ihre Wirkung sind, blieb dunkel; H. LÖWEL (1850) ordnete die Vorgänge den geheimnisvollen Kontaktwirkungen zu, die BERZELIUS als katalytische bezeichnet hatte.

Erst die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts brachte weitere Aufklärung, und zwar durch eine Ideenverknüpfung mit dem Problem der Urzeugung mikroskopischer Lebewesen. Die Versuche von REDI und SPALLANZANI hatten dieses Problem zugunsten der Keimtheorie entschieden. Nachdem derart nachgewiesen war, daß unsere Luft und alle mit ihr in Berührung gekommenen Gegenstände Keime einer artenreichen Kleinlebewelt mit sich führen, lag der Gedanke nahe, daß eine gleich reichhaltige Sammlung unsichtbarer Partikel aus der unbelebten Natur daselbst auch vorhanden sein könne, so daß für jede der untersuchten übersättigten Lösung die richtigen oder isomorphen Keime zur Impfung mehr oder weniger zahlreich vorhanden sind.

Dies war eine Idee, welche experimentell verfolgt und geprüft werden konnte. Filtrieren und Waschen der Luft beseitigte oder verminderte doch erheblich die Keimwirkung, desgleichen eine längere ruhige Aufbewahrung der Luft vor dem Versuch und Vermeidung heftiger Strömung bei der Zuleitung zur Lösung: Erwärmen der Luft über den Schmelzpunkt des Salzes hatte den gleichen Erfolg: feste Gegenstände, mit denen die mechanische Auslösung hervorgerufen werden konnte, verloren durch Abwaschen diese Fähigkeit.

Bemerkt sei dabei, daß die früheren Beobachter immer wieder die gleichen Substanzen benutzt haben, insbesondere Glaubersalz, Magnesiumsulfat und andere verbreitete Salze, die in der Atmosphäre der Städte auch durch analytische Methoden direkt nachgewiesen werden konnten. Die Luft der Räume, in welchen mit bestimmten Stoffen gearbeitet wird, enthält stets Spuren von diesen. Dagegen erweist sich Luft aus dem Freien in den meisten Fällen als unwirksam.

Nach diesen und ähnlichen Erfahrungen setzte sich allmählich die Überzeugung von der Richtigkeit der Annahme durch, daß die beobachteten Auslösungen durch äußere Infektionen mit den geeigneten Kristallen erfolgen — allerdings nicht ohne langwährende Polemiken. Tatsächlich handelte es sich einmal nur um einen Indizienbeweis, zum anderen blieb noch manches ungeklärt. Im Gegensatz zum biologischen Analogiefall gibt es eben bei der Kristallkeimbildung eine „Urzeugung“, die in zugeschmolzenen Gefäßen zweifelsfrei festgestellt werden kann. Das Nebeneinander der beiden Möglichkeiten bildet die wesentliche Schwierigkeit bei der Deutung der Versuche.

Eine wichtige Erkenntnis brachte LECOQ DE BOISBAUDRAN (1866) durch die Feststellung, daß die spontane Keimbildung immer nur bei stärker übersättigten Lösungen auftritt, während manche wenig übersättigte Lösungen (nachweislich) nie spontan kristallisieren.

Dem gleichen Autor verdankt man ausgedehnte Studien über die Ausscheidung verschiedener Modifikationen und Hydrate ein und desselben Salzes aus seiner Lösung. Als Objekte dienten die Vitriole, d. h. Sulfate der zweiwertigen Schwermetalle und des Magnesiums, die je 5 verschiedene feste Phasen mit Wasser bilden können. Eine Lösung kann je nach ihrer Konzentration für eine oder mehrere dieser Phasen übersättigt sein und in verschiedenem Grade nach der Reihenfolge der Löslichkeit. Durch Impfen mit einem entsprechenden Kristall kann jede dieser Formen herauskristallisieren. Dabei können die verschiedenen isomorphen Kristalle sich als Keime vertreten. Bezüglich der spontanen Kristallisationen finden ältere Beobachtungen von ZIZ (1815) und H. LÖWEL Bestätigung, wonach oft nicht die stabilste der möglichen Phasen entsteht.

D. GERNEZ (1865—1875) bestätigte und vermehrte die Erfahrungen durch vielerlei interessante und sorgfältige Beobachtungen. Hervorgehoben sei hier die Feststellung, daß ein isomorpher Keim seine Wirksamkeit erst bei höherer Übersättigung erweist, als ein Keim aus dem eigenen Salz. Derselbe Forscher befaßte sich auch als einer der ersten eingehender mit übersättigten Gaslösungen, deren Verhalten

vorher insbesondere von SCHÖNBEIN (1837) studiert worden war. Es erwies sich, daß die Auslösung von Gasbläschen völlig analog der Kristallauslösung verlief. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle beruht die Gasentwicklung beim Einbringen fester Körper auf der Mitschleppung von Gasteilchen, die als Keime wirken, und zwar ist jedes beliebige Gas auf übersättigte Gaslösungen wirksam.

Bei hochübersättigten Gaslösungen tritt auch spontane Bläschenbildung auf. Die Wirkung des Reibens der Gefäßwände auf die Bläschenbildung (wie auch auf die Kristallbildung) wurde eingehend untersucht (H. SCHROEDER 1869, 1871). Es zeigte sich, daß die Reibung um so wirksamer war, d. h. um so schwächer übersättigte Lösungen zur Bläschenentwicklung veranlaßte, je härter der reibende Körper war. Stahl erwies sich z. B. noch als wirksam, wenn Kupfer schon keinen Effekt mehr gab usw.

D. GERNEZ versuchte auch Gasentbindungsvorgänge bei chemischen Prozessen durch die gewonnenen Erfahrungen zu deuten. So entwickelte er eine Theorie der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Platinschwamm. Als ein besonderer Fall der spontanen Bläschenbildung wurde von ihm auch der bekannte Versuch BERTHELOTS (1850) über Flüssigkeiten unter negativem Druck angeführt. Eine Flüssigkeit wird möglichst luftfrei in eine Röhre eingeschlossen und durch Erwärmen so ausgedehnt, bis sie restlos die Röhre erfüllt. Beim Abkühlen bleibt die Röhre gefüllt, obgleich das normale Volumen der Flüssigkeit geringer als der Rauminhalt ist. Bei weiterem Sinken der Temperatur entsteht plötzlich mit einem vernehmbaren Knacken eine Blase und die Flüssigkeit nimmt ihr normales Volumen ein.

Die allgemeine Erfahrung, daß spontane Kristallbildung aus Lösungen erst bei höherer Übersättigung aufzutreten pflegt, suchte DE COPPET (1872) quantitativ zu erfassen, indem er bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösungen abkühlte und die Temperatur ermittelte, bei der freiwillige Kristallisation eintrat. Dabei stieß er auf die Bedeutung der Beobachtungszeit und ging nun dazu über, die durchschnittliche Lebensdauer von Lösungen mit bestimmtem Übersättigungsgrad festzustellen.

WILHELM OSTWALD (1897) hat die Frage nach der Größe der wirksamen Keime experimentell in Angriff genommen. Die Versuche wurden mit Schmelzen von Salizylsäure-Phenylester (Salol) und Lösungen insbesondere von Natriumchlorat angestellt. Ein eindrucksvoller Versuch, der die Kleinheit der notwendigen Menge dartut, wird wie folgt beschrieben: „Ein Menschenhaar ist ohne Ein-

wirkung auf übersättigtes Salol. Streicht man mit dem Haar über einen festen Kristall des Stoffes und bringt es dann in das flüssige Salol, so ruft es sofort Erstarrung hervor. Man braucht zu diesem Zwecke nicht etwa einen besonderen Druck anzuwenden; ein leises Überstreichen, wobei das Haar nur wenig gekrümmt wird, genügt in den meisten Fällen. Ist man sehr vorsichtig, so gelingt es auch zuweilen, das Haar keimfrei abzuheben, so daß es nicht auf die Flüssigkeit wirkt; doch trifft dies vielleicht nur einmal unter zehnen zu. Da ein Haar eine unebene Oberfläche hat, die wie eine Feile auf den weichen Salolkristall wirken mag, so wurde es durch ein möglichst feingezogenes Glashaar ersetzt. Auch hier trat die Wirkung mit großer Regelmäßigkeit ein. Wurde das Haar nach der Berührung mit dem Kristall zwischen den Fingern abgestrichen, so verlor es auch nach zwanzigmaligem Durchziehen seine Wirkung nicht. Zwischen zwei Blättern von weichem Kautschuk konnte indessen das Salol ziemlich leicht abgewischt werden. Hat man ein abgebrochenes Haar genommen, so bleibt leicht an der Basis etwas haften, was Kristallisation hervorruft; man kann dies vermeiden, wenn man ein ausgezogenes Haar nimmt. — Ein Glashaar wurde durch Berührung wirksam gemacht und dann in feinem Quarzpulver abgospült. Es blieb wirksam, und auch das Quarzpulver hatte einen Teil der Wirksamkeit angenommen, indem einige Proben, aber nicht alle, Erstarrung hervorriefen.“

Zur quantitativen Erfassung der Keimgröße wandte W. OSTWALD zwei Methoden zur Zerteilung der wirksamen Substanz an. Erstens: Verreibung einer Probe mit der neunfachen Menge eines indifferenten Stoffes (Milchzucker, Quarzpulver), wodurch seine Konzentration auf $1/10$ gebracht wird und n-malige Wiederholung des Verfahrens, wodurch der Gehalt der Probe auf den 10^n -ten Teil sinkt. Bei Salol findet er so die wirksame Grenze zwischen 0,022 und 0,045 Kubikmillimeter, ein Ergebnis, das mit dem oben wiedergegebenen Versuch im deutlichen Widerspruch steht und von OSTWALD selbst verworfen wird. Er findet die (sicher zutreffende) Erklärung, daß das Salol nicht im kristallinen Zustand bleibt, sondern sich als Adsorptionsschicht über die Oberfläche der Teilchen des Verdünnungsmittels ausbreitet und dadurch seine Keimkraft verliert.

Bei Natriumchlorat benetzte er einen Platinspatel mit stufenweise verdünnten Lösungen und verdampfte zur Trockene. Als Grenze fand er eine Keimmasse von etwa 10^{-10} g oder $3 \cdot 10^{-4}$ ccm. W. OSTWALD selbst scheint das quantitative Resultat nicht zu hoch gewertet zu haben. Er vermutet im Zusammenhang mit der analogen

Frage bei Gaskeimen, daß die Größe der Keime von der Übersättigung abhängt, so daß die obigen Zahlen nur bedingt Bedeutung besitzen.

Für uns kann kein Zweifel bestehen, daß die Werte viel zu groß sind und daß als Erklärung zu berücksichtigen ist, daß bei der Verreibung sowohl wie beim Verdunsten der Lösung eine wahrscheinlich große Zahl von Einzelkriställchen entsteht, deren Gesamtmasse obigen Werten entspricht, während die Keimfähigkeit von der wahren Größe der Einzelindividuen abhängt.

Die Bedeutung W. OSTWALDS für unser Gebiet liegt zum geringsten Teil in diesen eigenen Beobachtungen; sie ist vielmehr begründet in der Ordnung und Klärung, die er in die schwer übersehbare Mannigfaltigkeit und Verworrenheit der vorliegenden Beobachtungen gebracht hat. Die von ihm gegebene Zusammenfassung ist heute noch von solcher Bedeutung, daß sie hier wiedergegeben werden soll, wobei zur Kürzung alle Bemerkungen, die sich auf heute allgemein bekannte Gleichgewichtsfragen beziehen, weggelassen sind. Die Sätze sind für übersättigte Lösungen ausgesprochen, weil nur diese seinerzeit eine genügend reiche Bearbeitung gefunden hatten. Sie sind aber mutatis mutandis auf Schmelzen und Dämpfe zu übertragen.

„Lösungen, deren Konzentration die der Sättigung mit einer möglichen festen Phase übertrifft, nennt man übersättigt in Bezug auf diese Phase. Die Konzentration ist hierbei durch die chemische Zusammensetzung der festen Phase zu messen.

Eine andere Definition einer übersättigten Lösung ist die rein empirische, als einer Lösung, in welcher sich die hineingebrachte feste Phase vermehrt. Sie stimmt mit der eben gegebenen sachlich überein, wenn man für die Definition der Konzentration die erforderliche Vorsicht anwendet.

Es ist wesentlich, zu bemerken, daß für die Definition der Übersättigung die Angabe einer bestimmten Form der festen Phase ebenso erforderlich ist, wie für die Definition der Sättigung (und des ungesättigten Zustandes).

Diese Relativität der Übersättigung ist bereits von LÖWEL eingesehen worden, wenn dieser Forscher auch noch nicht zu einer genügenden Klarheit über die Bedingung der Sättigung selbst gekommen war.

Wird auf irgendeine Weise eine Lösung hergestellt, in welcher die Konzentration größer ist, als der Sättigung mit einer bestimmten festen Phase entspricht, ohne daß beim Überschreiten des Sättigungspunktes und weiter die feste Phase zugegen ist, so entsteht zunächst immer eine übersättigte Lösung.

Übersättigte Lösungen lassen sich also auf alle Weisen erhalten, durch welche der fragliche Stoff in Lösung gebracht werden kann. Der einfachste und am häufigsten beschrittene Weg ist der, durch passende Änderung der Temperatur eine Lösung aus dem festen Stoff und dem Lösungsmittel herzustellen, welche konzentrierter ist als die bei der Versuchstemperatur gesättigte Lösung. In den meisten Fällen liegt die dazu erforderliche Temperatur höher als die Versuchstemperatur, doch kann sie auch niedriger liegen, wenn der Stoff eine mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit hat.

Doch entstehen ebensogut oder vielmehr besser (weil Keime der festen Phase leichter auszuschließen sind) übersättigte Lösungen durch alle Reaktionen, welche den fraglichen Stoff ergeben, wenn man sie innerhalb des Lösungsmittels unter solchen Bedingungen ausführt, daß die Konzentration den erforderlichen Betrag annimmt.

Unter den übersättigten Lösungen gibt es solche, welche sich beim Ausschluß von Keimen unter bestimmten Bedingungen anscheinend unbegrenzt lange aufbewahren lassen, ohne jemals freiwillig die feste Phase zu bilden. Solche Lösungen sollen metastabile heißen.

Daneben gibt es übersättigte Lösungen, in denen nach kürzerer Zeit auch beim Ausschluß von Keimen die feste Phase freiwillig erscheint. Derartige Lösungen heißen labile.

Metastabile Lösungen zeigen den labilen aus den gleichen Stoffen gegenüber immer die kleinere Konzentration. Durch Vermehrung der Konzentration geht also eine metastabile Lösung in den labilen Zustand über. Die Konzentration, bei welcher der Übergang erfolgt, heiße die metastabile Grenze.

Die metastabile Grenze ist in erster Linie von der Natur der Stoffe, von der Temperatur und dem Drucke abhängig. Daneben wird sie durch verschiedene andere Umstände beeinflusst, deren Aufklärung noch aussteht. Es ist deshalb zur Zeit kaum möglich, bestimmteres über den Wert der metastabilen Grenze und die Methode ihrer Bestimmung auszusagen.

Befindet sich eine übersättigte Lösung in der Nähe der metastabilen Grenze, so scheidet sie leicht freiwillig Kristalle ab, wenn sie wechselnden Einflüssen, wie Verschiedenheiten des Druckes, der Temperatur, örtlicher Verdunstung u. dgl., ausgesetzt ist. Denn da jede Überschreitung der Grenze, wenn sie auch an einem noch so kleinen Orte stattfindet, alsbald an dieser Stelle Kristallisation hervorrufen kann, welche sich dann durch die ganze Masse fortsetzt, so ist für die Beständigkeit einer solchen Lösung nicht der Mittelwert der Zustandsgrößen, wie ihn unsere gewöhnlichen Meßinstrumente an

geben, entscheidend, sondern sie reagiert auf die vorhandenen minimalsten Abweichungen, welche im Sinne der Annäherung an die Grenze liegen. Ihre Beständigkeit ist daher von dem Betrage abhängig, welchen diese Abweichungen annehmen können. Dadurch und wegen der außerordentlich geringen Mengen, in welchen Keime bereits wirksam sind, machen sich viele unbekannte und unbeherrschte, daher zufällig genannte Einflüsse geltend, welche Kristallisation hervorrufen, meist lange bevor die metastabile Grenze für die vorhandenen Mittelwerte von Temperatur, Druck usw. erreicht ist.

Eine andere mögliche Auffassung ist die, daß jede Überschreitung des Sättigungszustandes ein an sich unbeständiges Gebilde ergibt, welches nach kürzerer oder längerer Zeit mit Notwendigkeit die feste Form ausscheiden muß. Die vorher metastabil genannten Zustände würden sich dann von den labilen nur dadurch unterscheiden, daß die mittlere Zeit bis zum Eintreten der ersten Ausscheidung bei jenen sehr groß, nach Monaten oder Jahren zu bemessen wäre, während sie sich bei den anderen auf Tage oder Stunden beschränkt. Es bestände also zwischen beiden Zuständen kein wesentlicher Unterschied, sondern nur einer des Grades.

Ein prinzipielles Bedenken gegen eine solche Auffassung liegt nicht vor, doch kann die zuerst ausgesprochene Ansicht als die wahrscheinlichere bezeichnet werden.

Beim freiwilligen Verlassen des übersättigten Zustandes tritt als feste Phase nicht die auf, welche unter den vorhandenen Umständen die beständigste ist, sondern die nächstliegende. Es macht keine prinzipiellen Schwierigkeiten, diesen Satz als allgemeingültig hinzustellen. Denn die vorhandenen Ausnahmen können immer als scheinbare aufgefaßt werden, indem die zuerst entstehenden weniger bestandigen Formen sich alsbald in beständigere umwandeln. Es gibt einzelne Beispiele, in welchen diese Reaktionsstufen nachgewiesen worden sind. Wenn man daher den Satz schwerlich auch irgendwie experimentell widerlegen kann, so legt doch jeder Ausnahmefall die Aufgabe nahe, auf irgendeine Weise (z. B. durch Verlangsamung der Reaktion, Ausführung in kleinstem Maßstabe u. dgl.) die hypothetisch anzunehmenden instabilen Zwischenzustände wirklich nachzuweisen.

Die Übersättigung kann außer durch feste Keime des gelösten Stoffes auch durch feste Keime von Stoffen aufgehoben werden, welche jenem Stoffe isomorph sind. Hierbei ist wirkliche Isomorphie erforderlich; eine bloße Formähnlichkeit genügt nicht.

Außer den streng isomorphen Stoffen wirken auch noch andere auslösend, welche diese Formbeziehung nicht zeigen. Es ist noch

zu untersuchen, welche Bedingungen für das Eintreffen dieser Wirkung erfüllt sein müssen; vermutlich ist die Mischbarkeit in festen Zustände eine von diesen Bedingungen.

Die Menge des festen Stoffes, welcher noch Keimwirkung ausüben kann, ist sehr gering, aber nicht unbestimmbar klein. Soweit die bisherigen Untersuchungen gehen, liegen die kleinsten Mengen, für welche Keimwirkungen nachgewiesen sind, zwischen 10^{-9} bis 10^{-12} g festen Stoffes."

Die Tröpfchenbildung in Dämpfen — zuerst von COULLER (1875) bei der adiabatischen Expansion eines Wasserdampf-Luftgemisches beobachtet, dann von AITKEN¹⁾, KIESSLING²⁾ und R. V. HELMHOLTZ³⁾ unter verschiedenen Begleitumständen verfolgt wurde von C. T. R. WILSON⁴⁾ eingehend untersucht. Der von ihm stammende Apparat, die „Wilson'sche Nebelkammer“, ist bekanntlich zu einem der wichtigsten Geräte für die moderne Atomkernforschung geworden. In Abwesenheit von Staub und Ionen erstreckt sich das metastabile Gebiet bis etwa zu dem fünf-fachen Sättigungsdruck des Wasserdampfes. Innerhalb dieses Gebietes tritt Tröpfchenbildung nur bei Anwesenheit von Staub und verschiedenen Dämpfen und Gasen auf. Übersättigte Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten galten lange Zeit als nicht herstellbar. Versuche von ROTHMUND⁵⁾, FÜCHTBAUER⁶⁾, LIESEGANG⁷⁾, lieferten unsichere Resultate. Erst 1916 gelang es HAROLD S. DAVIS⁸⁾, die Übersättigung bei Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff in Wasser einwandfrei zu erweisen.

Die Gültigkeit der Stufenregel wurde von G. TAMMANN und seinem Schüler F. BECKER⁹⁾ einer Prüfung unterworfen. Es wurden die luftgemischten Dämpfe von Stoffen unterhalb des Schmelzpunktes adiabatisch expandiert. Die Stufenregel verlangt dann das Auftreten von Tröpfchen. Die verwendeten Stoffe waren: Menthol (Sm. 43⁰); Kamphen (Sm. 43,5⁰); Nitrophenol (Sm. 45⁰), Benzophenon (Sm. 48⁰); Jod (Sm. 113⁰); Kampfer (Sm. 177—178⁰); Borneol (Sm. 203—204⁰) und Isoborneol (Sm. 213—214⁰).

Bei den ersten 4 Stoffen wurde die Substanz als unterkühlte Schmelze in das Expansionsgefäß gebracht. Bei Kristallkeimbildung im Dampf wäre die Schmelze geimpft worden und hätte erstarren müssen. Die zwischen 0⁰ und 40⁰ ausgeführten Versuche ergaben nur Tröpfchenbildung im Sinne der Stufenregel. Die letzten drei Substanzen waren als feste Phase anwesend. Es zeigte sich primäre Kriställchenbildung im Dampf — entgegen der Stufenregel. Jod ergab kein klares Resultat.

Nach den vorstehenden Ausführungen von W. OSTWALD würde er selbst nicht geneigt sein, aus dem Befund die gelegentliche Ungültigkeit der Regel ohne weiteres zu entnehmen. Man wird ihm aber kaum in der Auffassung folgen, die sich in den Worten findet: „die vorhandenen Ausnahmen können immer als scheinbare aufgefaßt werden, indem die zuerst entstehenden weniger beständigen Formen sich alsbald in beständigere umwandeln“. Hierin bekundet sich deutlich eine Voreingenommenheit für die Stufenregel, die W. OSTWALD auf alle chemischen Prozesse ausdehnt und der er den Rang eines allgemeinen Naturprinzips mit ausschlaggebender Bedeutung für die Existenz der Lebewesen zuzuweisen geneigt war. Man würde einem zähen Festhalten an einem theoretisch wohl fundierten Gesetz ohne weiteres beipflichten; bei einer empirisch gefundenen Regel muß man auf Ausnahmen gefaßt sein, bis das Gesetz gefunden ist, welches beides umschließt. Der Regel wird trotz der Ausnahmen ihre Bedeutung bleiben als Ausdruck für ein den nächstliegenden Erwartungen widersprechendes Naturgeschehen, dem man unter anderem allein die Kenntnis der zahlreichen instabilen Formen verdankt.

Mit den von W. OSTWALD eingeführten Begriffen des metastabilen und labilen Gebietes, die durch die metastabile Grenze geschieden sind, ist die Sachlage ähnlich. Er selbst hat -- wie aus dem Zitierten ersichtlich -- zwei mögliche Auffassungen erwogen und neben der Annahme einer reellen Grenze die Möglichkeit eines stetigen Überganges zugelassen, bei welchem die Grenze durch ein schnelles Anwachsen der Keimbildungshäufigkeit mit dem Grad der Überschreitung vorgetäuscht werde. Die neueren Erfahrungen sprechen für diese zweite Auffassung; trotzdem ist aber der Begriff der „metastabilen Grenze“ für die kurze Erklärung mancher Erscheinungen außerordentlich brauchbar. So tritt bei Dämpfen und Lösungen mit steigender Übersättigung die Keimbildung meist so plötzlich und dann gleich so reichlich auf, daß praktisch eine metastabile Grenze gefunden wird.

Die Schärfe der Grenze kommt bei Lösungen eindrucksvoll in den LIESEGANGSchen Ringen zur Erscheinung, für die W. OSTWALD als erster eine vorläufige Erklärung gegeben hat. Das ursprüngliche leicht reproduzierbare Experiment macht von einer Gelatinelösung mit etwas Kaliumbichromat-Zusatz Gebrauch, die auf einer Glasplatte ausgebreitet wird. Nach dem Erstarren wird ein Tropfen einer ziemlich konzentrierten Silbernitratlösung daraufgesetzt. An der Berührungsstelle entsteht sofort ein Silberchromatniederschlag. Das überschüssige Silbernitrat diffundiert darauf in die Gelatine und erzeugt neue Silberchromatfällungen, die in konzentrischen Ringen

um die Tropfen erscheinen. „Die außerordentliche Schärfe und Regelmäßigkeit der Ringe ist ein Beweis dafür, daß unter den vorliegenden Umständen das Aufhören des Übersättigungszustandes vollkommen gesetzmäßig bestimmt ist. Eine Entscheidung über die oben angeschnittene Frage, ob der zwischen metastabilen und labilen Zuständen gemachte Unterschied ein wesentlicher oder nur ein zeitlicher ist, bieten die Versuche, wie ausdrücklich hervorgehoben werden soll, nicht“ (OSTWALD).

Dagegen wurde die Stetigkeit des Übergangs experimentell an unterkühlten Schmelzen zuerst von G. TAMMANN¹⁰⁾ und P. OTHMER¹¹⁾ nachgewiesen.

Die Substanzen wurden in abgeschmolzenen Röhren über den Schmelzpunkt erwärmt und dann eine bestimmte Zeit in ein kaltes Bad von bestimmter Temperatur gebracht. Die hier gebildeten Keime, die wegen der Langsamkeit der Kristallisation verschwindend klein blieben, wurden bei etwas näher am Schmelzpunkt gelegenen Temperaturen zu sichtbaren Gebilden „entwickelt“ und gezählt. Als Beispiel seien die am Piperin erhaltenen Resultate wiedergegeben (Fig. 1).

Die Röhren waren 6° über den Schmelzpunkt (120°) erwärmt worden und dann 10 Minuten lang in den Bädern belassen, deren Temperaturen auf der Abszisse angegeben sind. Die Entwicklung der Keime fand bei 100° mit 4-minütlicher Dauer statt. Die Kernzahl zeigt ein deutliches Maximum bei etwa 40°, welches wesentlich unabhängig von experimentellen Varianten ist. So z. B. bleibt es bestehen, wenn die Schmelze zuerst auf 0° abgeschreckt und dann in die betreffenden Bäder gebracht wurde.

Grundsätzlich dieselben Ergebnisse wurden mit Betol erzielt. Die Kurve fällt steil nach dem Schmelzpunkte ab, biegt aber schließlich in die Richtung der Abszisse ein. In diesem Gebiet geringer Kernzahlen wurde außer den genannten Stoffen noch Vanillin, Stearinsäure, Laurinsäure, Phenol und Naphthalin untersucht. Das in diesem Temperaturgebiet vorhandene schnelle Wachstum der Kerne machte ein anderes Verfahren erforderlich. Es wurde die Zeit bis zum Erscheinen des ersten Kerns gemessen, deren reziproker Wert die Kern-

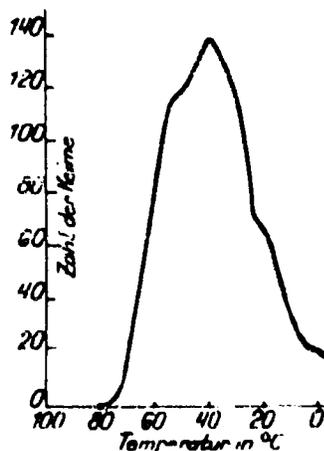


Fig. 1. Abhängigkeit der Keimzahl von der Temperatur in unterkühlten Schmelzen (Tammann).

zahl pro Zeiteinheit darstellt. Derart wurde die Stetigkeit der Abnahme gegen den Schmelzpunkt zu erwiesen. In nächster Nähe des Schmelzpunktes war aber Keimbildung in der verfügbaren Zeit nicht zu beobachten, was P. OTHMER auf ein geringes Wachstumsvermögen der Kerne zurückführt.

Jedenfalls ist aus den gesamten Versuchen zu entnehmen, daß die „metastabile Grenze“ von der Beobachtungszeit abhängig ist und daher keine absolute Bedeutung besitzt. Es ist nicht klar ersichtlich, ob die beobachtete Keimbildung wirklich in der homogenen Schmelze oder teilweise vielleicht auch ausschließlich — an Fremdpartikeln stattfand. Auffällig ist die von P. OTHMER angeführte Beobachtung, daß die Kernzahl nicht proportional der Masse war, sondern von der Oberflächengröße abhing.

Daß kleine feste Partikel die Keimbildung in vielen Fällen begünstigen, ist besonders von K. SCHAUM¹³⁾ betont und in Analogie zu der Auslösung der Tröpfchenbildung in übersättigten Dämpfen gestellt worden. Der experimentelle Befund wurde von S. W. YOUNG und R. G. CROSS¹²⁾ bestätigt. P. OTHMER hatte früher bei Versuchen mit Schmelzen von Dinitrobenzol und Naphthalin, die in zugeschmolzenen Röhren langsam abgekühlt wurden, gefunden, daß die verschiedenen Röhren untereinander in ihrem Verhalten erheblich abweichen auch bei Wiederholung des Versuchs; daß dabei aber ein und dasselbe Röhren sich ziemlich gleichartig benimmt. Er schließt daraus, daß das Erstarren immer von „lokalisierten Ursachen, nämlich von Teilchen irgendwelcher Art“ herrührt.

Eine sehr sorgfältige Untersuchung, die auf diese Beobachtungen besondere Rücksicht nimmt, wurde von G. KORNFELD¹⁴⁾ unternommen. Als Substanz wurde das leicht unterkühlbare Salol (Sm. 41⁹⁾ gewählt, mit welchem 1000 nummerierte Glasröhren gefüllt wurden. Bei 500 war die Schmelze nicht über 56° erwärmt worden, bei den übrigen 500 bis 70°. Die letzteren zeigten durchweg eine größere Unterkühlungsfähigkeit, was G. KORNFELD durch eingetretene Zersetzung der Substanz zu deuten geneigt ist. Nach dem Schmelzen des Inhalts der Glasröhren wurden diese nochmals auf ca. 50° erwärmt und dann in einem Bad bei 25° aufbewahrt. Nach 24 Stunden wurden die Röhren mit kristallisiertem Inhalt herausgenommen, ihre Nummer notiert, erneut auf ca. 50° erwärmt und wieder in den Thermostaten gehängt. Von der ersten Serie — (nach Abzug der zerbrochenen) 484 Röhren — waren nach 32 Tagen 244 nicht kristallisiert, 127 einmal, 69 zweimal, 24 dreimal und 20 mehr als dreimal. Die letzteren wurden als bevorzugt von vornherein aus der weiteren

Betrachtung ausgeschaltet, so daß 464 Röhrrchen bleiben. Die Prüfung, ob diese als gleichberechtigt anzusehen sind und daher das Ergebnis den Wahrscheinlichkeitsgesetzen unterliegt, wurde auf experimentelle Weise durch Vergleich mit einem Lotteriespiel ausgeführt. — 464 gleiche, bezeichnete Kupfermünzen wurden in einen Sack gegeben, geschüttelt und darauf eine Münze gezogen, notiert und wieder zurückgegeben, worauf die Ziehung 337mal wiederholt — entsprechend den 337 beobachteten Kristallisationen. Diese Ziehungsreihe wurde zehnmal wiederholt, wobei sich ergab, daß schon aus der Hälfte der Serie die gleichen Durchschnittswerte sich ergaben. Der Vergleich mit den bei den Röhrrchen gefundenen Resultaten zeigt, daß die Übereinstimmung leidlich gut ist. Nimmt man noch an, daß unter den dreimal auskristallisierten noch 10 bevorzugte sind, so sind die Abweichungen nicht größer als die innerhalb der Ziehungsreihen. Daraus ist zu entnehmen, daß von den 484 nur 30 als bevorzugt auszuschalten sind und daß die anderen nach den Zufallserwartungen kristallisieren. Die Durchschnittszahl beträgt 8,3 kristallisierte Röhrrchen pro Tag.

Die zweite Röhrrchenreihe, deren Inhalt auf 70° überhitzt worden war, wurde analog untersucht, ergab aber eine niedrigere Durchschnittszahl von 2,1 Kristallisationen pro Tag. Das Ergebnis der Arbeit ist demnach dies, daß gleichbehandelte Proben sich gleichartig verhalten; denn obgleich die Kristallisationen zu verschiedenen Zeiten erfolgen, sind diese Ungleichheiten nur durch den Zufall hervorgerufen.

Nicht entschieden bleibt die Frage, ob wirklich homogene Keimbildung vorliegt oder Fremdpartikel wirksam gewesen sind. Die Schmelze ist zwar filtriert worden, dies bedeutet aber keine Befreiung von feinen suspendierten Teilchen, die bekanntlich zu den experimentell schwierigsten Dingen gehört (LE BLANC und WOLSKI¹⁵). Die Verschiedenheit der beiden Serien kann daher möglicherweise auch abweichend von G. KORNFIELD durch eine Zerstörung der katalytisch wirksamen festen Partikel durch die höhere Temperatur zu deuten sein.

Wenn auch die meisten der erwähnten Experimentalarbeiten Erörterungen theoretischen Inhalts über den Vorgang der Keimbildung enthalten, so gehen diese doch nicht über den Rahmen rein qualitativer Spekulationen hinaus, die kaum als Arbeitshypothesen einigen Wert gehabt haben. Im Anschluß an VAN DER WAALS wird bis zur Gegenwart die Existenz übersättigter Dämpfe und überhitzter Flüssigkeiten mit der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung in Beziehung gebracht. Es ist mehrfach gezeigt worden,

daß diese Gleichung auch für die jenseits der Koexistenzlinie liegenden Kurventeile gültig bleibt, bis die spontane Keimbildung stattfindet und die weitere Verfolgung unmöglich macht. Für den Flüssigkeitsast ist dies besonders eingehend durch JULIUS MEYER²⁶⁾ bewiesen worden. Dieser Befund ist oft zugunsten der VAN DER WAALSschen Kontinuitätsauffassung gedeutet worden.

Es muß ausdrücklich betont werden, daß dazu jede Berechtigung fehlt. Andernfalls müßte die Überschreitung der Grenze gasförmig/flüssig als etwas prinzipiell anderes, als die gasförmig/fest oder flüssig/fest aufgefaßt werden, eine Ansicht, die in diesem Zusammenhang tatsächlich gelegentlich geäußert worden ist.

In Wahrheit zeigen alle dahinzielenden Versuche nur, daß der Schnittpunkt der Isothermen einer beliebigen Phase mit der Koexistenzlinie in Abwesenheit der neuen Phase kein irgendwie ausgezeichneter Punkt ist. Jede Phase folgt einfach der für sie im ganzen Bereich gültigen Zustandsgleichung weiter, wie auch alle anderen Eigenschaften, z. B. die elektrische Leitfähigkeit, die Lichtbrechung usw. einen kontinuierlichen Verlauf aufweisen. Die spezielle Eigentümlichkeit der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung, daß sie für beide Phasen: gasförmig/flüssig, mit Annäherung brauchbar ist, ist für die Überschreitung völlig belanglos.

Die einzige wertvolle theoretische Arbeit ist seltsamerweise völlig unbekannt geblieben. Sie findet sich im zweiten Teil der großen Abhandlung von I. W. GIBBS: „Über das Gleichgewicht heterogener Stoffe“ (1876 und 1878) und ist bequem zugänglich in der bekannten deutschen Übersetzung von W. OSTWALD, „Thermodynamische Studien“ von I. W. GIBBS²⁷⁾. Es ist sonderbar, daß W. OSTWALD, dessen Interesse einerseits vorzüglich auf die Dinge gerichtet war, der andererseits bei der Übersetzung gründlich in den Sinn der Arbeit eindringen mußte, ihre Bedeutung verkennen konnte. Im Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, welches einen kurzen Auszug der GIBBSschen Arbeiten enthält, findet sich nur der Satz: „Indem wir einige Paragraphen mehr abstrakten Inhalts übergehen, die sich auf die Möglichkeit der Bildung einer neuen Phase innerhalb einer homogenen Flüssigkeit und einer dritten Phase an der Berührungsfläche zweier vorhandenen beziehen usw. . . .“ Die ausführliche Wiedergabe der betreffenden Paragraphen „abstrakten“ Inhalts ist untunlich, da sie wegen der zahlreichen ungeläufigen Begriffe und Zeichen nur im Zusammenhang mit den früheren Kapiteln verständlich sind. Dagegen möge die entsprechende Stelle aus einem Autorreferat von GIBBS), welches die Resultate kurz zusammen-

faßt, angeführt werden. Es ist hier die Rede von der Stabilität einer Phase in einem Gebiet, in welchem eine neue Phase — wenn einmal vorhanden — stabiler ist. Der Grund für die fortgesetzte Existenz der ersten Phase liegt in der Schwierigkeit, die der erste Beginn der Diskontinuität mit sich bringt.

„The study of surfaces of discontinuity throws considerable light upon the subject of the stability of such phases of fluids as have a less pressure than other phases of the same components with the same temperature and potentials. Let the pressure of the phase of which the stability is in question be denoted by p' , and that of the other phase of the same temperature and potentials by p'' . A spherical mass of the second phase and of a radius determined by the equation

$$(I) \quad 2\sigma = (p'' - p')r \quad (\sigma = \text{Grenzflächenspannung})$$

would be in equilibrium with a surrounding mass of the first phase. This equilibrium, as we have just seen, is instable, when the surrounding mass is indefinitely extended. A spherical mass a little larger would tend to increase indefinitely. The work required to form such a spherical mass, by a reversible process, in the interior of an infinite mass of the other phase, is given by the equation

$$W = \sigma s - (p'' - p')v''.$$

The term σs represents the work spent in forming the surface, and the term $(p'' - p')v''$ the work gained in forming the interior mass. The second of these quantities is always equal to two-thirds of the first. The value of W is therefore positive, and the phase is in strictness stable, the quantity W affording a kind of measure of its stability. We may easily express the value of W in a form which does not involve any geometrical magnitudes, viz:

$$W = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p'' - p')^2}$$

where p'' , p' and σ may be regarded as functions of the temperature and potentials. It will be seen that the stability, thus measured, is infinite for an infinitesimal difference of pressures increases. These conclusions are all, however, practically limited to the case in which the value of r , as determined by equation (I.) is of sensible magnitude.“

Die Abhandlung bringt also den theoretischen Beweis, daß eine Phase die gewöhnliche Stabilitätsgrenze überschreiten kann, bei der sie mit einer anderen unter gleichem Druck koexistenzfähig ist. Es wird nämlich gezeigt, daß eine Arbeit zu leisten ist, um die neue Phase entstehen zu lassen. Diese Arbeit hat einen durch die Zustandsparameter der ersten Phase festgelegten Wert, es ist nämlich

der Arbeitsbetrag, der bei reversibel-isothermer Leitung aufzuwenden ist, um in der alten Phase ein Kügelchen der neuen zu schaffen, dessen Bestandteile dieselben thermodynamischen Potentiale besitzen. Diese Forderung bestimmt aber den Druck in der neuen Phase und damit den Radius des Kügelchens. Die bloße Existenz einer Grenzflächenspannung gibt hiernach im Verein mit den allgemeinen Prinzipien der Thermodynamik den notwendigen und hinreichenden Grund für die Existenz eines metastabilen Gebiets, dessen eine Grenze natürlich $p' = p''$, d. h. die gewöhnliche Stabilitätsgrenze ist und dessen andere ungenaue Grenze bei $p'' > p'$, d. h. bei so kleinen Dimensionen des Kügelchens liegt, daß es nicht mehr als Phase angesehen werden kann. Die Stabilität nimmt in dieser Richtung ab, und zwar in den genannten Arbeitsbeträgen, ausgedrückt von $W = \infty$ bis $W = 0$.

Diese Darlegung mag man als recht abstrakt ansehen, weil keine Beziehung der so quantitativ definierten Stabilität einer übersättigten Phase zu ihrem beobachtbaren Verhalten angedeutet wird. Dagegen ist nebenbei die konkrete Antwort auf die Frage nach der Mindestgröße der neuen Phase, welche spontan wachstumsfähig ist, also auf die Frage, die W. OSTWALD experimentell verfolgte, gegeben. Allerdings verschleiert die Allgemeinheit der Ausdrucksweise den praktischen Sinn der Formel. So ist es zu erklären, daß die dies bezüglichen Ausführungen von GIBBS völlig unbeachtet blieben, wozu die obenerwähnte kurze Abfertigung durch W. OSTWALD bei der herrschenden Stellung seines Lehrbuches sehr wesentlich beitrug. Infolgedessen behielt das Gebiet der Keimbildung noch Jahrzehnte seinen rein empirischen Charakter. Hieran änderte zunächst die Tatsache nichts, daß man im Anschluß an die Auffindung und Erklärung der Schwankungserscheinungen zu der Ansicht kam, daß die Keimbildung in dieses Gebiet gehöre. Dafür sprach der statistische Charakter der Phänomene, wie er durch die erwähnten Arbeiten von TAMMANN, OTHMER und G. KORNFIELD überzeugend dargetan wurde. Von dieser Auffassung wird auch Gebrauch gemacht in den theoretischen Erörterungen, die F. HABER¹⁸⁾ gelegentlich einer Untersuchung über „amorphe Niederschläge und kristallisierte Sole“ anstellt. Als Unterscheidungsmerkmal diente die Eigenschaft der letzteren, bei Anwendung der DEBYE-SCHERRER-Methode deutliche Interferenzringe zu ergeben. Beide Arten der festen Phasen entstehen durch Überschreitungsvorgänge. Bei den Fällungsreaktionen wird als Erstes durch den chemischen Vorgang eine neue Art von Molekülen in einer Konzentration hervorgerufen, die die Löslichkeit überschreitet.

Als Zweites nimmt HABER in Anlehnung an die Theorie der Koagulation von SMOLUCHOWSKI und ZSIGMONDY eine regellose Häufung der Moleküle zu kleinen Aggregaten an. Die Häufungsgeschwindigkeit soll davon abhängen, „in welchem Maße die Dichtigkeit der in Frage kommenden Moleküle die Löslichkeit überschreitet und wie groß die Beweglichkeit der Moleküle in der Flüssigkeit ist, in der sie zur Ausscheidung kommen“, das ist also mit anderen Worten vom Konzentrationsüberschuß und vom Diffusionskoeffizienten.

Als Drittes kommt dann die Ordnung der Moleküle zu einem Gitter. Die Ordnungsgeschwindigkeit im Wettbewerb mit der Häufungsgeschwindigkeit bestimmt, ob die Fällung amorph oder kristallin ist.

Um über die Ordnungsgeschwindigkeit einige Kenntnis zu erlangen, zieht HABER die Erfahrungen über Kristallbildung in unterkühlten Schmelzen heran, die „einen mächtigen, ungeordneten Haufen von Molekülen“ darstellt. Diese Ausführungen, die über die spezielle Aufgabe der Arbeit hinausgehen, sind es, auf die es hier besonders ankommt.

Die Moleküle der unterkühlten Schmelze sind bestrebt, die gittermäßige Anordnung, bei der die potentielle Energie ein Minimum ist, einzunehmen. Die Wärmebewegung erleichtert einerseits den Ordnungsvorgang, zerstört andererseits aber auch die beginnende Ordnung. Die Stabilität der ersten geordneten Molekülaggregate ist kleiner als die größerer Kristalle — ihr Schmelzpunkt daher tieferliegend. Nimmt man ein kleines Aggregat von Kugelform an, so kann man die Differenz seines Schmelzpunktes gegenüber dem normalen Schmelzpunkt der Kristalle ausdrücken durch die bekannte, von J. J. THOMSON¹⁹⁾ modifizierte Gleichung W. THOMSONS:

$$\frac{T_s - T_r}{T_s} = \frac{2 \sigma M}{r \cdot Q_s \cdot d}$$

(T_s , Schmelztemperatur, T_r , Schmelztemperatur des Aggregats vom Radius r , σ die spezifische freie Grenzflächenenergie Kristall/Schmelze, Q_s die Schmelzwärme, d die Dichte der festen Phase, M Molekulargewicht.) Bei ganz tiefen Temperaturen sind auch die kleinstmöglichen geordneten Aggregate stabil. Mit Temperaturanstieg kommt man zu einem Punkt, wo diese schmelzen — von HABER der „Spurenschmelzpunkt“ genannt. Unterhalb des Spurenschmelzpunktes können geordnete Aggregate entstehen, und zwar wird ihre Bildung von tiefsten Temperaturen ansteigend bis zu diesem Punkt durch Zunahme der Molekülbeweglichkeit begünstigt. Jenseits des Spurenschmelzpunktes, d. h. zwischen

diesem und dem normalen Schmelzpunkt liegt OSTWALDS metastabiles Gebiet.

Hier sollte spontane Kristallbildung nicht mehr stattfinden, und zwar sollte nach älterer Auffassung am Spurenschmelzpunkt die Bildung sprunghaft aufhören. Nach neuerer Erkenntnis wird infolge der Schwankungen der freien Energie der Übergang stetig, aber die Wahrscheinlichkeit des Übergangs nimmt mit der Annäherung an T_s stark ab. Der „Spurenschmelzpunkt“ fällt nach HABER mit dem Maximum der Keimbildungshäufigkeit zusammen.

Bei der Anwendung auf die Niederschlagsbildung aus Lösungen tritt neu hinzu, daß der Zustand der Zusammenhäufung nicht von vornherein gegeben ist, sondern die Häufung der Molekel noch dem Kristallbildungsprozeß vorangehen muß. Je nachdem, ob die Häufung schnell oder langsam gegenüber der Ordnung stattfindet, ist das Fällungsergebnis amorph oder kristallin. Bezüglich der Entstehung der ersten durch Ordnung der amorphen Häufungen entstehenden kristallinen Aggregate gelten die vorigen Überlegungen, — nur tritt an Stelle der Temperatur die Löslichkeit, wodurch die entscheidende Beziehung lautet:

$$\frac{2\sigma M}{2r d} = RT \ln \frac{L_r}{L_m}$$

wobei M = Molekulargewicht des gelösten Stoffes, L_r = Spurenlöslichkeit, L_m = Massenzlöslichkeit.

Das Wachstum dieser Keime geschieht dann durch Aufnahme der Moleküle aus der Lösung, wofür die Konzentrationsdifferenz maßgebend ist.

Im Anschluß an diese theoretischen Ausführungen werden die experimentellen Ergebnisse über die Struktur von Solen und Fällungen insbesondere die Metallhydroxyde mitgeteilt, wobei von Obigem kein weiterer Gebrauch gemacht wird. Die Erklärung mittels der Begriffe Häufungs- und Ordnungsgeschwindigkeit hat in der späteren Literatur vielfach Zustimmung und Wiederholung gefunden. Wir werden später sehen, daß diese angebliche Erklärung einer sorgfältigen Prüfung nicht standhält. Es sei hier noch besonders auf die an die Stufenregel erinnernde Auffassung HABERS hingewiesen, wonach einer kristallinen Fällung immer die Bildung amorpher Aggregate vorausgehen soll. Seine allgemeinen Darlegungen über das Entstehen von Kristallkeimen aus der Schmelze sind nicht zu einer quantitativen Theorie ausbaufähig. Dem steht insbesondere die un-
deutliche Begriffsbestimmung des Wortes „Spur“ im Wege.

Der Gedankengang, der den Verfasser auf den richtigen Weg führte, war folgender: Den Anstoß gaben gemeinsam mit NOTBOOM²⁰⁾ gemachte Versuche über die Entstehung von LIRSENGANGSchen Ringen aus PbJ_2 . Speziell war es die Beobachtung, daß sich die PbJ_2 -Kristalle bevorzugt an kurz vorher entstandenen $PbSO_4$ -Kristallen ansetzten. Die PbJ_2 -Lösungen waren dabei ziemlich hoch übersättigt, so daß man die $PbSO_4$ -Kriställchen nicht als Keime, sondern nur als Begünstiger der Keimbildung auffassen mußte. Diese Vorstellung von einer gewissermaßen katalytischen Wirkung gab Veranlassung im Hinblick auf die allgemeine Theorie der chemischen Katalyse nach der Energiegröße zu suchen, die bei der Keimbildung die Rolle der Aktivierungsenergie spielt.

Die Überlegungen²¹⁾ wandten sich dem einfacheren Fall der Tröpfchenbildung zu, und zwar der Frage: wie läßt sich durch äußere Arbeitsleistung des übersättigten Dampfes ein eben wachstumsfähiges Tröpfchen erzeugen. Zunächst mußte hierzu die Größe des Tröpfchens ermittelt werden, wenn der Druck p' des übersättigten Dampfes gegeben war. Die Antwort lieferte sofort die bekannte Formel von W. THOMSON, die nach dem gesuchten r aufgelöst lautet:

$$r = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{d \cdot R T \cdot \ln \frac{p'}{p_{\infty}}} \quad (p_{\infty} = \text{Sättigungsdruck bei der Temperatur } T).$$

Um ein Tröpfchen im Innern des Dampfes reversibel zu bilden, wurde der Weg eingeschlagen, die nötige Dampfmenge von p' auf p_{∞} zu expandieren, dann zu einer ebenen Flüssigkeitsmasse hinzukondensieren und hierauf das Tröpfchen aus der Flüssigkeit zu formen. So ergibt sich der gesuchte Minimalarbeitsaufwand als algebraische Summe aus einem Arbeitagewinn bei der Expansion und einem Arbeitsaufwand bei der Formung, also:

$$W = -\frac{4\pi r^2 d}{3M} RT \ln \frac{p'}{p_{\infty}} + 4\pi r^2 \sigma = +\frac{1}{3} \sigma O.$$

Ein glücklicher Zufall spielte dem Verfasser gerade zu dieser Zeit das Buch von GIBBS in die Hand, und es bedurfte unter den Umständen nur eines Blickes auf die Formel, um die Identität mit der selbst abgeleiteten zu bemerken und den Sinn der betreffenden Kapitel zu erschließen.

Die Herleitung von GIBBS erwies sich als viel allgemeiner und auf alle Arten der Keimbildung, die in Frage kommen, übertragbar.

Die weitere Aufgabe war nun auf Grund der Kenntnis der Aktivierungsenergie die „Keimbildungsgeschwindigkeit“, d. h. die Zahl

2. Der Phasenübergang einzelner Moleküle.

Eine neue Phase entsteht stets aus Anfängen von molekularen Dimensionen durch Aufnahme weiterer Moleküle aus der Mutterphase, daher ist der Molekülübergang von einer Phase zur anderen der der Neubildung zugrunde liegende Elementarprozeß, dessen Kenntnis die notwendige Voraussetzung für eine exakte Behandlung bildet.

A. Einstoffsysteme.

a) Gas $\begin{cases} \rightarrow \text{Flüssigkeit} \\ \leftarrow \text{Kristall.} \end{cases}$

Der Molekülübergang gasförmig \leftrightarrow flüssig ist vielfach bearbeitet und zuerst von HEINRICH HERTZ¹⁹⁾ mit den Forderungen der kinetischen Gastheorie in Beziehung gebracht worden. Die Überlegung ist folgende: Eine Flüssigkeit (Phase II) stehe mit ihrem Dampf (Phase I) im Gleichgewicht, und zwar sei der Druck so niedrig, daß der Dampf als ideales Gas angesehen werden darf. Die kinetische Gastheorie gibt die Zahl der auf die Oberfläche der Flüssigkeit pro Quadratcentimeter sekundlich einfallenden Moleküle zu $\frac{1}{4} n \bar{c}$ an; wenn n ihre Zahl pro Volumeneinheit und \bar{c} ihre mittlere Geschwindigkeit bedeuten. Sei α der Bruchteil dieser Moleküle, die in die flüssige Phase übergehen, und $(1 - \alpha)$ der reflektierte Anteil, so ist $W_I = \alpha \frac{1}{4} n \bar{c}$ der Molekülstrom, der in die Flächeneinheit der Flüssigkeit eintritt. Ebenso groß ist im Gleichgewicht der Verdampfungsstrom W_{II} . Unter der Annahme der Unabhängigkeit der Einzelprozesse ist $W_I = W_{II} = \alpha \frac{1}{4} n \bar{c} = \alpha \frac{N}{\sqrt{2\pi M R T}} p$ (N Avogadro'sche Zahl, R Gaskonstante, M Molekulargewicht, T absolute Temperatur, p Dampfdruck in dyn/cm²) der vollständige Ausdruck für die Kondensations- und Verdampfungsgeschwindigkeit.

H. HERTZ versuchte ebenfalls als erster dieses Ergebnis experimentell zu prüfen durch Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers bei 100°. Unter der Annahme $\alpha = 1$ errechnete er eine Verdampfung von 0,016 Gramm/sek · cm² (der richtige Wert ist 0,0117); experimentell fand er 0,0018, also etwa $\alpha = 1/9$.

der sekundlich gebildeten Keime bei vorgegebenen Zustandsgrößen anzugeben. Eine vorläufige Lösung wurde von M. VOLMER und A. WEBER²¹⁾ mitgeteilt und gleichzeitig die katalytische Wirkung der fremden Kristalle erklärt.

Die weiteren Bemühungen waren auf eine strengere kinetische Begründung gerichtet. Diese gelang L. FARKAS²²⁾ für den Fall der Tröpfchenbildung auf Grund eines von SCILLARD angegebenen Ansatzes. Im Ergebnis blieb noch eine unbestimmte Konstante, deren Bedeutung später von R. BECKER und W. DÖRING²³⁾ erkannt wurde.

Während Flüssigkeitströpfchen durch Molekülaufnahme und -abgabe quasi stetig in der Größe veränderlich sind, erwies sich das Kristallwachstum als eine ruckweise Volumenänderung, die bei Vollendung einer Netzebene jedesmal eine Unterbrechung erfährt.

Im weiteren Anschluß an Kristallwachstumsexperimente aus Dämpfen kam dem Verfasser²⁴⁾ die Erkenntnis, daß die Anlage einer neuen Netzebene eine Schwierigkeit bietet, die durchaus der gewöhnlichen Keimbildung analog ist. Daher tritt nach Vollendung einer Netzebene eine Wachstumsstockung auf, bis die zweidimensionale Keimbildung eingetreten ist. Nach sorgfältiger Analyse der energetischen Verhältnisse an Kristalloberflächen durch W. KOSSEL²⁵⁾ und I. N. STRANSKI²⁶⁾ gelang es zuerst R. KAISCHEW und I. N. STRANSKI²⁷⁾, die Kristallkeimbildung kinetisch zu entwickeln. Die vollständige Analyse dieses Vorgangs wurde durchgeführt von R. BECKER und W. DÖRING²⁸⁾, die die zunächst unübersichtbare Mannigfaltigkeit der molekularen Einzelprozesse beim Kristallaufbau gesetzmäßig zu fassen vermochten.

Die Übertragung der theoretischen Ansätze auf weitere Fälle der Phasenneubildung bietet noch manches Interessante, aber keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Es zeigt sich, daß die Gesetze der Keimbildung streng aus der allgemeinen kinetischen Theorie ableitbar sind, ohne daß irgendein hypothetisches Moment eingeführt werden muß. Damit ist ein sicherer Standpunkt gewonnen für die Beurteilung der einzelnen in ihrer Bedeutung fraglichen experimentellen Erfahrungen. Die von W. OSTWALD aufgestellten Regeln erhalten ihre gesetzmäßige Fassung, aus denen die Gültigkeitsgrenzen eindeutig hervorgehen. Ferner sind damit Richtlinien für quantitative experimentelle Untersuchungen gegeben; insbesondere werden die Lücken unserer Kenntnis der einfachsten Vorgänge aufgedeckt, was hoffentlich zur Belebung der ins Stocken geratenen Experimentalforschung auf diesem Gebiet führen wird.

Eine Reihe von Versuchen verdankt man M. R. MARCELIN²⁹⁾. Der Apparat bestand aus einem dünnwandigen Glasrohr von 0,1 bis 0,3 mm lichter Weite, welches an eine größere Hohlkugel angeschmolzen war. Die Kapillare war mit der Substanz gefüllt, die Kugel diente als Kondensationskammer; das Ganze war gut evakuiert. Die Kapillare tauchte bis über die Grenze flüssig (fest) → Dampf in ein Temperaturbad T_1 , die Kugel wurde entweder so weit gekühlt, daß der Dampfdruck zu vernachlässigen war oder bei einer bestimmten tieferen Temperatur T_2 gehalten, bei der der Dampfdruck der Substanz $p_2 < p_1$ ist. In diesem Fall ist die Verdampfungsgeschwindigkeit $W_{II(T_1)} - W_{I(T_2)} = \alpha \frac{N}{\sqrt{2\pi M R T_1}} (p_1 - p_2)$.

Die Ergebnisse sind aus der Tab. 1 ersichtlich, in der die Werte von $\frac{1}{\alpha}$ aufgeführt sind.

Tabelle 1.

Substanz	40° C	45° C	50° C	55° C	60° C	65° C	70° C
Nitrobenzol (flüssig) . .	15	10	7,5	6	4,8	4	
Naphthalin (fest) . . .	28	20	16	13	10,8	9	7,4
Jod (fest)	18	15	10,2	8,4	7	5,8	4,8

Im Durchschnitt wurde etwa $\alpha = 1/10$ gefunden. Das Resultat ist also dem von H. HERTZ ähnlich.

Mit größter Sorgfalt prüfte bald danach M. KNUDSEN³⁰⁾ die Frage. Als Substanz kam Quecksilber zur Anwendung, welches sich aus verschiedenen Gründen besonders eignet. Die Dampfdrucke sind in weitem Bereich gut bekannt, so daß man Versuchstemperaturen wählen kann, bei der die freie Weglänge der Quecksilberatome so groß ist, daß innerhalb dieser Entfernung eine tiefgekühlte Wand der Flüssigkeitsoberfläche gegenüber angeordnet werden kann, die alle verdampften Atome festhält, so daß eine Rückkehr nicht stattfindet. Die gute Wärmeleitfähigkeit des Quecksilbers garantiert ferner — bei genügend langsamer Verdampfung — die richtige Kenntnis der Oberflächentemperatur.

Der erste Versuch KNUDSENS ergab überraschenderweise den kleinen Wert $\alpha = 1/2000$, zu dessen Erklärung KNUDSEN mit Recht eine Verunreinigung der Oberfläche annahm. Eine verbesserte Anordnung lieferte schon $\alpha = 1/9$. Schließlich ergaben besonders sorgfältige Versuche an tropfendem Quecksilber mit stetig sich erneuernder Oberfläche $\alpha = 1$, mit einer Genauigkeit von 1%.

Experimentelle Erfahrungen ähnlich denen von KNUDSEN machte K. BENNEWITZ²¹⁾. Er fand bei Kadmium anfangs $\alpha = 1/10$ bis $1/100$. Auch hier stieg nach sorgfältiger Ausschaltung aller Verunreinigungsmöglichkeiten α , und zwar auf Werte zwischen 0,388 bis 0,650. Ebenso wurde bei Quecksilber anfangs $\alpha = 1/10$ bis $1/20$ gefunden, bis sich schließlich ein Ergebnis zwischen 0,651 bis 0,185 erreichen ließ. Diese Versuche zeigen wiederum, daß die Ermittlung von α besondere Sorgfalt erfordert und experimentelle Befunde nur nach eingehender Kritik der Versuchsbedingungen Zutrauen verdienen.

M. VOLMER und I. ESTERMANN²²⁾ wandten drei verschiedene Methoden an. 1. Ein doppelwandiges, hochgradig bei etwa 350° evakuiertes Gefäß wurde mit einer kleinen Menge von hineindestilliertem Quecksilber versehen und abgeschmolzen. Zur Messung wurde auf die äußere Innenwand ein Quecksilbertröpfchen gebracht, das mit einem Mikroskop mit Okularskala beobachtet werden konnte. Nach dem Eintauchen des Gefäßes in ein Temperaturbad wurde das innere Rohr mit flüssiger Luft gefüllt und der Durchmesser des Tröpfchens in bestimmten Zeitintervallen abgelesen.

2. Unter 0° C war das Verfahren wegen der Langsamkeit der Verdampfung nicht mehr gut brauchbar. Es wurde deshalb eine andere Methode benutzt, die auf der Messung der auf tiefgekühlter Wand kondensierten Quecksilberbeschläge durch elektrische Leitfähigkeit beruht.

Die solcherart durch beide Meßmethoden gefundenen α -Werte zeigt die nachstehende Tabelle.

Tabelle 2.
Zusammengefaßte Resultate der beiden Verdampfungsmethoden.

Temperatur ° C	Mittelwerte von α	Zahl der Messungen	Temperatur ° C	Mittelwerte von α	Zahl der Messungen
59	1,04	5	- 20	1,045	7
49	0,94	4	- 29	1,005	6
40	0,95	5	- 30	1,00	3
30	1,01	6	- 37	0,99	5
22	0,99	9	- 41,5	0,94	5
0	1,07	4	- 45	0,93	1
- 9	0,98	5	- 55	0,82	3
- 14	0,99	5	- 64	0,85	2

Man sieht, daß die α -Werte für flüssiges Quecksilber zwischen -39° und +59° C gleichmäßig und dicht um 1 verteilt sind. Dagegen scheint beim festen Quecksilber α einseitig unter 1 zu liegen.

Diese Beobachtung wurde durch eine andere Methode kontrolliert, die auf der Messung des von einer mäßig kalten, festen Quecksilberwand reflektierten Anteils der Molekel beruht. Es ergaben sich hier α -Werte, die zwischen 0,9 und 0,94 liegen. Die durch die Reflexionsmethode gefundenen Werte sind etwas größer als die durch die Verdampfungsmethode gefundenen und dürften wegen der einfacheren Methode den Vorzug vor diesen verdienen.

Das Ergebnis der Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß die Größe α für reine flüssige Quecksilberoberflächen unabhängig von der Temperatur den Wert 1 hat, für festes Quecksilber zwar durchweg etwas kleiner, aber nur um 6 bis 10% von 1 verschieden gefunden wird.

I. LANGMUIR²³⁾ hat als erster die Verdampfungs geschwindigkeit von Glühdrähten im Hochvakuum — die aus der Gewichtsabnahme berechnet wurde — zur Ermittlung von Dampfdrucken und Verdampfungswärmen der hochsiedenden Metalle angewendet und gemeinsam mit H. A. JONES und G. M. J. MACKAY²⁴⁾ diese auch technisch wichtigen Daten für die Metalle Wolfram, Molybdän, Platin, Nickel, Eisen, Kupfer, Silber bestimmt. Dabei wurde die Annahme $\alpha = 1$ zugrunde gelegt. Eine Bestätigung dieser Annahme schien sich daraus zu ergeben, daß die Resultate sich durch die allgemeine Dampfdruckgleichung unter Einsetzung der SAOKUR-TETRODE-STERNSchen chemischen Konstanten darstellen ließen. Eine teils experimentelle, teils rechnerische Nachprüfung der Daten erfolgte durch P. HARTECK²⁵⁾ und durch A. EUCKEN²⁶⁾. Die Dampfdrucke von Kupfer und Silber wurden mittels der KNUDSENSchen Ausströmungsmethode gemessen, die mehrfach als sehr zuverlässig erprobt ist. Dabei zeigte es sich, daß die nach der Glühdrahtmethode bestimmten Dampfdruckwerte um $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ zu klein waren. Eine kritische Neuberechnung der experimentellen Befunde von LANGMUIR und seinen Mitarbeitern zeigte, daß bei den übrigen Metallen mit Ausnahme des Platins die Verhältnisse ähnlich liegen.

Man kann also feststellen, daß in der Mehrzahl der Fälle α sicher kleiner als 1 anzunehmen ist, und zwar $\alpha = \frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$, während in einem Fall (Platin) $\alpha \sim 1$ zu sein scheint.

Abgesehen von den Messungen M. R. MAROELINS beziehen sich alle diese Erfahrungen auf einatomige Substanzen, und zwar auf Metalle.

Von T. ALTY²⁷⁾ sowie T. ALTY und F. H. NICOLL²⁸⁾ ist die Messung des Kondensationskoeffizienten von Wasser und Tetrachlorkohlenstoff unternommen worden. Die Schwierigkeit liegt hierbei in dem

hohen Dampfdruck, den die Flüssigkeiten selbst bei ihrem Gefrierpunkt besitzen. Die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit ist nicht direkt meßbar, da die tiefgekühlte Wand dabei höchstens den Abstand der freien Weglänge von der Oberfläche aufweisen darf und überdies die Abkühlung infolge der schnellen Verdampfung außerordentlich groß sein würde. Die Autoren messen daher die Verdampfungsgeschwindigkeit in einem mit Dampf von konstantem Druck p' gefüllten Raum, die den Wert $\alpha \sqrt{\frac{N}{2\pi M R T}} (p - p')$ aufweist. Dies Verfahren behebt aber die Schwierigkeit nicht vollständig, die in der Abkühlung der verdampfenden Flüssigkeit und der hierdurch bedingten Unsicherheit der Temperatur an der Flüssigkeitsoberfläche besteht. Durch Verkleinerung der Differenz $p - p'$ kann man zwar die Verdampfungsgeschwindigkeit beliebig herabsetzen, aber es wächst damit ebensosehr der relative Fehler, der durch die Temperaturunsicherheit bedingt wird. — Diese Temperatur wurde mittels eines Thermoelements gemessen, über dessen Lötstelle die verdampfende Oberfläche herüberwanderte. Man erhält so aber nur einen Mittelwert, der sicher höher liegt als die Oberflächentemperatur. Der Wert für α wurde für Wasser dabei zu etwa 0,01 gefunden, während Tetrachlorkohlenstoff $\alpha \sim 1$ ergab.

Bei der Wiederholung der Arbeit durch T. ALTY und C. A. MACKAY²⁰⁾ wurde zur Bestimmung der Temperatur der Flüssigkeitsoberfläche die Messung der Oberflächenspannung herangezogen, was prinzipiell zweifellos einen Fortschritt bedeutet. Der so gefundene α -Wert war etwa 0,036. In der gleichen Arbeit versuchen die Autoren auch den thermischen Akkomodationskoeffizienten nach KNUDSEN²¹⁾, $\gamma = \frac{T_2 - T_1}{T_2 - T_1'} (T_1 = \text{Temp. der ankommenden Moleküle, } T_2 = \text{Temp. der weggehenden Moleküle, } T_1' = \text{Temp. der Oberfläche})$, zu bestimmen und geben dafür den Wert 1 an. Dieses zweite Resultat ist nicht annehmbar, da in der Berechnung ein unschwer feststellbarer Irrtum enthalten ist. Der niedrige α -Wert des Wassers ist überraschend und macht eine weitere eingehende Untersuchung notwendig.

Außer durch direkte Messungen läßt sich über die Größe α noch auf anderem Wege eine Auskunft erlangen, welche auf eine experimentell und theoretisch gesicherte Einsicht in das Wesen der Molekülstöße auf feste Wände gegründet ist.

I. LANGMUIR²²⁾ hat zuerst überzeugend nachgewiesen, daß die ältere, rein mechanische Auffassung unvollkommen ist. Bei der

Annäherung eines Moleküls an eine Wand tritt, sobald der Abstand kleiner als die Reichweite der molekularen Attraktionskräfte geworden ist, eine Beschleunigung ein. Der Zuwachs, den die kinetische Energie dabei erfährt, beträgt häufig das Vielfache der mittleren thermischen Energie. Diese Energie bleibt in der Regel beim Stoß der Gasmolekel nicht erhalten, sondern wird zum Teil von den elastisch gekoppelten Molekeln der Wand übernommen. Infolgedessen vermag die eingefallene Molekel nicht wieder die Wand zu verlassen, sondern schwingt in dem Kraftfeld weiter, wobei eine weitere Verteilung der Energie eintritt (Kondensations- oder Adsorptionswärme). Die Molekel bleibt in diesem gebundenen Zustand, bis an der Bindungsstelle die zum Abreißen notwendige Energie zufällig angehäuft ist, so daß eine Rückkehr in den Gasraum stattfinden kann. Die Reflexion ist danach also eine Kondensation und Wiederverdampfung. LANGMUIR hat diese schon an sich unabwiesbare Vorstellung durch überzeugende experimentelle Tatsachen belegt.

Doch wäre es falsch, die rein mechanische Vorstellung ganz fallen zu lassen. Generell hat man folgende Möglichkeiten beim Stoß zu berücksichtigen:

1. Mechanische Reflexion [a) spiegelnde, b) diffuse],
2. Kondensation → Wiederverdampfung.

Der Unterschied zwischen 1 und 2 liegt darin, daß einmal die beim Stoß auftretende Energie den unmittelbar beteiligten Molekeln erhalten bleibt oder aber andernfalls eine Verteilung auf die weiteren Molekeln stattfindet, d. h. Wärme auftritt.

Leicht ist die Unterscheidung spiegelnder Reflexion (1a) von den übrigen Fällen, während die diffuse Reflexion von dem Fall Kondensation/Verdampfung experimentell schwieriger, unter Umständen gar nicht unterscheidbar ist, weil die von der Wand zurückkehrenden Molekeln die gleiche dem Kosinusetz folgende Verteilung — wie sie von der Lichtreflexion an einer weißen Wand geläufig ist — besitzen. Im allgemeinen ist der Bruchteil der spiegelnd reflektierten Molekeln, den man aus Messungen des Gleitkoeffizienten der Gase ermitteln kann, relativ klein, etwa 0 bis 10%. Überwiegend spiegelnde Reflexion (1a) fanden dagegen O. STRAN²³⁾ und seine Mitarbeiter bei den glänzenden Experimenten zum Nachweis der Interferenz von Molekülstrahlen an Flächengittern. Als stoßende Teilchen wurden Heliumatome und Wasserstoffmoleküle benutzt, die auf Wände, gebildet von Natrium- und Lithiumfluoridsplatt-

flächen, auftrafen. Die Gründe für die hierbei fast völlig mangelnde Energieabgabe und das daraus folgende Ausbleiben einer Bindung der Teilchen an der Wand beruht auf der Kleinheit der stoßenden Massen im Vergleich zu der Größe der Massen der Wandatome, was im Verein mit schwachen Wechselwirkungskräften einer Energieübertragung beim Stoß ungünstig ist. Im Fall des Wasserstoffs, der immerhin verhältnismäßig fest adsorbiert wird, spielt wohl der Umstand eine Rolle, daß die Teilchen nur in diskreten Schwingungszuständen an der Wand eingefangen werden können.

Echte diffuse Reflexion (1b) wird auftreten, wenn die gleichen Gasteilchen auf eine Wand stoßen, die aus kleinen ungeordneten Bruchstücken der gleichen Kristallflächen zusammengesetzt ist, an denen sonst spiegelnde Reflexion eintritt. Da der Unterschied von Fall 2 nur in der mangelnden Energieübertragung liegt, so ist dieser zur Entscheidung die Aufmerksamkeit zuzuwenden. In dem Zusammenhang ist die Kenntnis des Akkomodationskoeffizienten $\gamma = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_2'}$ von Interesse, über welchen eine umfangreiche Literatur vorliegt⁴²). Die Verwandtschaft dieses Koeffizienten mit dem Kondensationskoeffizienten liegt auf der Hand. Der Elementarprozeß ist bei beiden Vorgängen die Übertragung kinetischer Energie von der stoßenden Molekel zur Wand oder umgekehrt. Der Unterschied liegt darin, daß die abzugebende kinetische Energie einmal von der Temperaturdifferenz herrührt, das andere Mal durch Umwandlung potentieller Energie der Molekularattraktion entsteht. In dem Akkomodationskoeffizienten treten ferner bei mehratomigen Molekeln Anteile der Rotations- und Schwingungsenergie auf. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, kann das allgemeine Ergebnis dahin zusammengefaßt werden, daß für größere Molekeln leichter kondensierbarer Gase $\gamma \sim 1$ gefunden wurde. Das gleiche gilt für die Edelgase Argon und Krypton. Der Ausgleich von Rotations- und Schwingungsenergie erfolgt unvollständiger, was in Übereinstimmung steht mit den neueren Erfahrungen über die Anregung von Schwingungsenergie durch Stöße von mehratomigen Gasmolekeln untereinander und mit Edelgasmolekeln. Daß aber schon eine teilweise Übertragung auf die Wand erfolgt, deutet darauf hin, daß während einer größeren Zahl von Schwingungen die Molekel an der Wand verweilt, d. h. daß im allgemeinen der LANGMUIRSche Stoßmechanismus vorliegt. Leider sagt aber der Befund $\gamma < 1$ nichts darüber aus, ob die Unvollständigkeit der Energieübertragung auf einer kurzen Verweilzeit beruht

oder ob ein Teil der Molekeln wirklich, d. h. ohne jede Energieübertragung reflektiert worden ist.

Zur Ergänzung der Vorstellungen, die durch die erwähnten experimentellen Befunde gewonnen wurden, ist bei der geschilderten Sachlage die rein theoretische Erörterung notwendig. Solche Erörterungen wurden von H. BAULE⁴⁴⁾ und später von LANGMUIR⁴¹⁾ angestellt. Diese dürften aber durch die neuere bedeutsame Arbeit von M. POLANY und E. WIGNER⁴⁵⁾ überholt sein. Sie behandelt allerdings nur den Fall gleicher Atome und gleicher Bindungskräfte, aber dies trifft gerade auf die Verhältnisse bei Verdampfung und Kondensation, die hier speziell zu klären sind, zu. Die Energieschwankungen innerhalb eines Systems von fest miteinander verbundenen Atomen kommen danach durch Interferenz der Eigenschwingungen zustande. Die Berechnung ergibt, daß während der Dauer einer Schwingung ($1/\nu$) die Änderung an einer Bindung im Mittel $\sim kT$ beträgt und daß bis zur Anhäufung einer Energie

$E > kT$ im Mittel die Zeit $\sim \frac{1}{\nu} \cdot e^{\frac{E}{kT}}$ erforderlich ist. Bis zum Wegfliegen eines Atoms, welches nach 3 Raumrichtungen gebunden ist, vergeht die mittlere Zeit $\frac{1}{2\nu} \cdot \frac{kT}{E} \cdot e^{\frac{E}{kT}}$. Hieraus ergibt sich die Verdampfungsgeschwindigkeit pro Quadratcentimeter der Oberfläche zu $\frac{2\nu}{M} \cdot \frac{\lambda}{kT} \cdot e^{\frac{E}{kT}}$, wenn d^2 den Flächenbedarf eines Atoms in der Oberfläche bezeichnet und die Abreißarbeit E gleich der atomaren Verdampfungswärme λ gesetzt wird.

Der Vergleich dieses Ausdrucks mit der Formel $\alpha \frac{N}{\sqrt{2\pi M R T} \cdot P}$ liefert $\alpha \sim 1$. Zum gleichen Resultat führt die Betrachtung des Einfangvorgangs eines Atoms. Ein einfallendes Atom gehört während der Dauer einer Schwingung mit zum Verband und verliert mit erheblicher Wahrscheinlichkeit in dieser Zeit soviel Energie ($\sim kT$), daß es haften bleibt.

Anschließend mögen noch einige weitere Umstände Erwähnung finden, die eine Erschwerung der Kondensation und Verdampfung veranlassen könnten. Als erster sei hier die mögliche Existenz eines Energiebergs behandelt, den die ankommende Molekel zu überschreiten hätte, um in den Anziehungsbereich der Oberflächenmolekeln zu gelangen. Dann würde eine Mindestgeschwindigkeit zum Eindringen erforderlich sein, d. h. mit anderen Worten eine Akti-

vierungsenergie α . Alle zu langsamen Molekeln würden umkehren und nur der Bruchteil $\alpha = e^{-\frac{u}{kT}}$ zur Kondensation gelangen. Eine solche Annahme ist gelegentlich in der Literatur aufgetreten⁶⁶⁾. Abgesehen davon, daß keine experimentellen Ansätze für die Existenz eines derartigen temperaturabhängigen Koeffizienten entdeckt worden sind, ist die Annahme von vornherein unwahrscheinlich⁶⁷⁾. Eine Aktivierungsenergie tritt erfahrungsgemäß auf, wenn vor Eingehen einer Bindung eine alte Bindung gelöst oder gelockert werden muß. Etwas derartiges ist aber bei der Kondensation im allgemeinen nicht der Fall. Die ankommende Molekel ist frei; die Molekeln der getroffenen Oberflächenstelle sind zwar gebunden, aber eine Lösung ist nicht erforderlich, falls bei der Kondensation keine valenzmäßig abgezählten Bindungen, sondern sich superponierende VAN DER WAALSsche Kräfte ins Spiel treten. Phasentübergänge, die mit einer wesentlichen Änderung der Elektronenkonfiguration oder anderen tiefgreifenden Moleküländerungen verbunden sind, werden an dieser Stelle nicht in Betracht gezogen.

Nach Ablehnung der Aktivierungsannahme muß einem anderen Umstand erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt werden: nämlich der Frage nach einer möglichen sterischen Hinderung, d. h. der Frage, ob die Molekel und die Oberfläche Stellen aufweisen, die erfolglose Stöße bedingen. Bei ausgesprochenen heteropolaren Molekülen scheidet aus der Gesamtzahl der möglichen Einfälle alle die aus, bei denen abstoßende Kräfte auftreten. Es ist daher in diesem Fall stets $\alpha < 1$ zu erwarten. Aber auch bei nicht oder wenig polaren Molekülen ist damit zu rechnen, daß es Bezirke gibt, welche erfolglose Stöße verursachen. Größere Moleküle besitzen unter Umständen Gruppen, die bei gegenseitiger Näherung nur geringe Anziehungskräfte aufeinander ausüben. Selbst wenn die Bindungsenergie merklich größer als kT ist, findet bei solchem Stoß nur ein geringer Energieübergang auf die Oscillatoren des Kondensates statt, so daß in diesem Fall das Molekül wieder umkehren muß. Wenn ferner für den Eintritt in ein Kristallgitter die Achsenrichtungen des ankommenden Moleküls vorgeschrieben sind, so wird möglicherweise ein Teil der einfallenden Molekeln nicht aufgenommen. Diese Notwendigkeit der Umkehr aus einer Ordnungsvorschrift im Kondensat kann vielleicht auch bei Atomen mit magnetischen Achsen in Frage kommen. Jedenfalls sieht man, daß die weitverbreitete Meinung, daß in allen Fällen $\alpha = 1$ sei, theoretisch nicht zu beweisen ist. Wenn man in Betracht zieht, daß nur ein einziges exakt untersuchtes Beispiel

(Quecksilber) die Meinung wirklich unterstützt, so kann man heute mit Rücksicht auf die weiteren vorliegenden Versuche nur behaupten, daß α der Größenordnung nach meist zwischen 1 und 0,1 liegt. Eine solche vorläufige Formulierung des Ergebnisses ist auch mit den vorstehenden theoretischen Überlegungen gut vereinbar.

Noch ist damit unsere heutige Kenntnis des Kondensations-Verdampfungsvorgangs nicht erschöpft. Bei Kristallen geht unsere

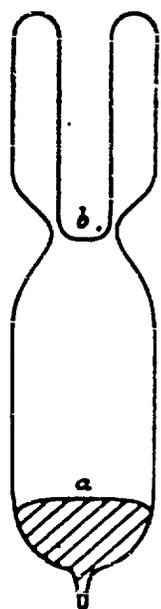


Fig. 2.

experimentelle und theoretisch gewonnene Einsicht tiefer. Man sieht ohne weiteres, daß die vollständige Kenntnis des Kondensationsvorganges an Kristallen die Lösung des alten, oft vergeblich in Angriff genommenen Problems des Kristallwachstums einschließt; kommt doch die augenfälligste Eigentümlichkeit der Kristalle, ihre polyedrische Gestalt, durch vektoriell verschiedene Abscheidungsgeschwindigkeiten zustande. Unter Vorwegnahme des Resultats der im folgenden behandelten Arbeiten kann gesagt werden, daß die physikalische Primärursache hierfür in der verschiedenen festen Bindung

erkannt worden ist, die die auf die Oberfläche von Kristallen auffallenden Molekeln an verschiedenartigen Plätzen der Oberfläche erfahren. An allen Stellen, an welchen die Ablösearbeit kleiner als λ (molekulare Verdampfungswärme) ist — und diese machen bei wachsenden Kristallen fast die ganze Oberfläche aus — ist die Verweilzeit relativ klein, und es sollte bei nicht zu tiefen Temperaturen eine erhebliche scheinbare Reflexion d. h. in früherer Anschauungsweise $\alpha < 1$ gefunden werden im Widerspruch mit den vorerwähnten Experimenten an festen Metallen. Bei diesen handelt es sich zwar nicht um große Kristalle, sondern um feinkristallines Material, trotzdem ist die Zahl der Oberflächenplätze, an denen die Ablösearbeit λ beträgt, relativ klein.

Dieser Widerspruch findet seine Lösung in der Oberflächenwanderung der Molekeln. Wenn auch die Wiederverdampfung eingefallener Molekeln an vielen Stellen recht bald eintritt, so geschieht

doch ein Platzwechsel in der Oberfläche noch leichter, so daß viele Plätze während der Verweilzeit erreicht werden. Dabei gelangen die beweglichen Molekeln wenigstens unter den Versuchsbedingungen der genannten Experimente mit großer Wahrscheinlichkeit zu einem Platz festerer Bindung.

Diese Erkenntnisse wurden zuerst vermittelt durch die Beobachtung²⁴⁾ des Entstehens von Quecksilberkristallen an mäßig kühlen Glaswänden. In dem gemäß Fig. 2 gestalteten hochevakuierten Glasgefäß befindet sich bei *a* eine kleine Quecksilbermenge. Dieser Teil wird in ein Temperaturbad von -10° gesenkt. In das Rohr *b* wird schmelzendes Chloroform (-63°) gegossen. In den ersten Sekunden beobachtet man keine Abscheidung von Quecksilber an der kalten Bodenfläche von *b*, aber nach etwa einer Minute werden einzelne kleine Kristallfitterchen sichtbar, die an einem Punkte an dem Glas haften und von da aus blättchenartig in den Gasraum hängen. In dem Dampfraum von *a* herrscht praktisch der Sättigungsdruck des Quecksilbers von -10° . Die kleinen rhomboedrischen Quecksilberkriställchen wachsen in einem homogenen Dampf von diesem Druck — nicht etwa in einem gerichteten Dampfstrahl, wie mehrfach irrthümlich von mineralogischer Seite angenommen wurde —, weil von dem gläsernen Boden *b* alle Molekeln zurückgeworfen werden, mit Ausnahme des Bruchteils, der auf die daselbst befindlichen Kriställchen fällt. Die mikroskopische Ausmessung bzw. Schätzung der Dimensionen ergab, daß ihre größte Ausdehnung $3 \cdot 10^{-5}$ cm, während die Dicke der noch durchsichtigen Blättchen nur etwa den 10⁴ten Teil davon betrug. Aus der Stoßzahl berechnet sich eine maximale Wachstumsgeschwindigkeit in der gleichen Zeit von einer Minute von $3 \cdot 10^{-5}$ cm. Die Kriställchen sind also in die Breite 1000mal schneller, in die Dicke etwa 10mal langsamer gewachsen, als die Stoßtheorie der Kondensation erwarten ließ. Es besteht daher nur die eine Möglichkeit, daß die auf die breiten Basisflächen der Kristalle auftreffenden Atome für das Wachstum der senkrecht dazu liegenden schmalen Flächen ausgenutzt werden. Dafür gibt es prinzipiell nur zwei Möglichkeiten, von welcher die eine — ein Zwischendrängen der neu ankommenden Atome in die fertigen Netzebenen der Basisflächen — sofort aus energetischen Gründen ausscheidet. Bleibt also nur die Erklärung, daß die Atome auf den Basisflächen zwar festgehalten werden, aber noch nicht eigentlich kondensiert sind, sondern in der Oberfläche ihre fortschreitende Wärmebewegung behalten, bis sie am Rand einen geeigneten Platz festerer Bindung finden. Dies ist aber nicht die einzige Möglichkeit für die einfallenden Atome, denn

der Kristall wächst — allerdings langsam — auch in die Dicke. Die Überlegung gibt uns drei mögliche Schicksale der auf die Basisflächen eingefallenen Atome an die Hand: 1. Wiederverdampfung, wozu ein Energiebetrag kleiner als λ erforderlich ist (d. h. scheinbare Reflexion); 2. Verlassen der Fläche durch Wanderung; 3. Vereinigung mehrerer Atome in der Fläche zum Keim einer neuen Netzebene. — Das idealspiegelnde Aussehen der Basisflächen beweist, daß zunächst alle weiteren auf der Fläche wandernden Atome an ihrem Rand

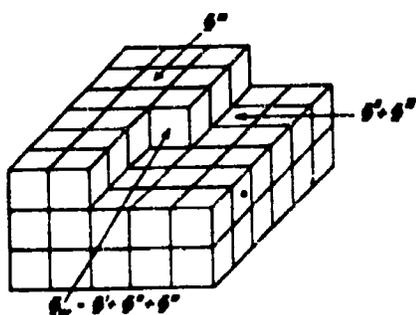


Fig. 3.

angelagert werden, bis gelegentlich wieder einmal die Anlage einer neuen Netzebene stattfindet.

Das Experiment hat also auf drei bis dahin unbekannte Effekte aufmerksam gemacht, die in der Folge einzeln und voneinander unabhängig ihre Bestätigung gefunden haben: 1. die verschieden starke Bindungsfähigkeit der Oberflächenplätze, 2. die Oberflächenwanderung und 3. die zweidimensionale Keimbildung.

Die beiden ersten Erscheinungen gehören zum Elementarprozeß der Kondensation und sollen daher hier behandelt werden.

Die Energetik der Kristalloberflächen hat eine sehr einleuchtende theoretische Behandlung und Vertiefung am Modell des Steinsalzgitters durch W. KOSSEL²⁴⁾ und gleichzeitig durch I. N. STRANSKI²⁵⁾ erfahren. Wir werden die besonders einfache und prinzipiell ausreichende Rechnungsweise von W. KOSSEL im folgenden wiedergeben, bei der allein die COULOMBSCHEN Gitterkräfte zwischen den absolut starren undeformierten Atomen berücksichtigt werden. Fig. 3 stelle das Schema eines solchen Kristalls dar, dessen Würfeläche eine unvollständige Netzebene trägt. Ein neu ankommendes Ion wird von den Gitterkräften je nach seiner Lage mit verschiedener Festigkeit gebunden. Die Ablösearbeit des Ions erhält man durch algebraische Summierung aller Bindungs- und Abstoßungsbeträge, die von den einzelnen Ionen des Gitters auf das herausgegriffene ausgeübt werden. Als Einheit wählt man zweckmäßig den Betrag e^2/δ , d. h. diejenige Trennungsarbeit zweier nächster Ionen, die den Abstand δ ($\frac{1}{2}$ Gitterkonstante) voneinander haben. Die Summierung gelingt nach KOSSEL sehr bequem durch Benutzung zweier Rechenelemente.

Das eine ist die Abtrennungsarbeit Φ' vom Ende einer zur Würfelkante parallelen Ionenkette. Es ist in der festgelegten Einheit:

$$\Phi' = 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{3} - \frac{1}{4} - \dots = \ln 2 = 0,69315. \quad \text{Das andere Element}$$

ist die Abtrennungsarbeit eines Ions, welches seitlich zu einer solchen Kette auf einem Lot liegt, das an der Stelle eines entgegengesetzt geladenen Ions errichtet ist. Diese Abtrennungsarbeit als Funktion der Entfernung des Ions zeigt Fig. 4. Beachtenswert ist einmal die

Kleinheit der Energie, die bereits im Abstand 1 beinahe nur $\frac{1}{10}$ beträgt, und der schnelle Abfall, der schon den Betrag von Stellen im Abstand 3 völlig zu vernachlässigen gestattet. Durch Summierung erhält man sofort die Abtrennungsarbeit eines Ions, das seitlich an eine Netzebene angelagert ist: $\Phi'' = 0,1144$ und die eines Ions, welches auf der Würfelfläche eines Kristallblockes liegt: $\Phi''' = 0,0662$. An dem durch Pfeil (Fig. 3) angezeichneten Platz ist die Abtrennungsarbeit $\Phi_w = \Phi' + \Phi'' + \Phi''' = 0,8738$, sie besitzt also von den herausgegriffenen Möglichkeiten den größten Wert. Dieser Platz nimmt aber außerdem noch eine beachtliche Sonderstellung ein; durch sukzessive Wegnahme oder Anfügung der Ionen an dieser Stelle läßt sich nämlich der Kristall ab- oder aufbauen mit energietisch immer gleichbleibenden Einzelschritten. Abweichungen treten nur am Rand der Netzebene auf, aber bei hinreichend großen Kristallen sind diese abweichenden Energiebeträge zahlenmäßig verschwindend klein. Daher ist $2N \cdot \Phi_w$ die gesamte Gitterenergie, welche üblicherweise auf ein Mol des Salzes = $2N$ Ionen bezogen wird ($N = 6,06 \cdot 10^{23} = \text{AVOGADROSCHEN ZAHLE}$). Ein Baustein an der hervorgehobenen ausgezeichneten Stelle (Index w) werde als „gebunden am halben Kristall“, Anfügung oder Wegnahme desselben werde als „wiederholbarer Schritt“ bezeichnet; die Stelle selbst erhält die Bezeichnung „Wachstumsstelle“. Auf diese Lage bezügliche Größen erhalten den Index w , während die Φ''' entsprechende Lage durch den Index „ad“ im folgenden gekennzeichnet wird.

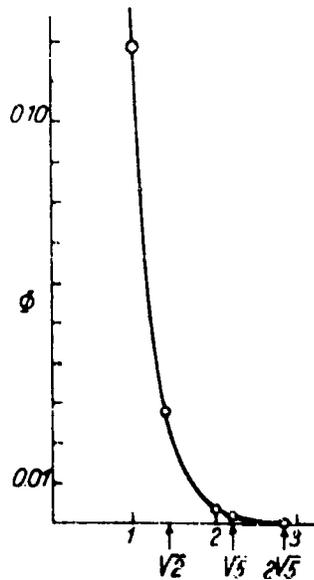


Fig. 4.

Den Betrag $2N\Phi_w$ erhält man als Endergebnis natürlich auch bei jeder anderen Art des Zusammenbaues der Ionen, doch sind dann die Einzelbeträge verschieden. Bringt man z. B. zunächst einzelne Ionen auf die Würfel­fläche eines Blocks, so erhält man nur Φ'''

0,0662. Später aber, bei Ausfüllung der freien Plätze zwischen den Ionen treten Beträge $\Phi > 0,8737$ auf, z. B. liefert die Besetzung einer einzelnen Lücke in einer sonst fertigen oberen Würfebene $2\Phi' + 2\Phi'' + \Phi''' = 1,6814$.

Um den experimentell realisierbaren Verhältnissen näherzukommen, ist mit I. N. STRANSKI²⁶⁾ zu beachten, daß die Gasphase im Existenzbereich der Alkalihalogenidkristalle aus zweiatomigen Molekeln besteht. Die durch den Index 2 gekennzeichneten Abtrennungsarbeiten von Ionenpaaren (Molekeln), ohne Berücksichtigung der Kontraktion, sind folgende: $\Phi'_{(2)} = 0,3863$; $\Phi''_{(2)} = 0,2288$; $\Phi'''_{(2)} = -0,1324$; $\Phi_{w(2)} = 0,7475$. Die Reihenfolge bleibt die gleiche wie vorher. Die Beträge selbst sind aber kleiner, weil die Dissoziationsarbeit hierbei nicht geleistet wird. Diese ist relativ groß (1), was wiederum die Ursache für die praktisch fehlende Dissoziation im Gasraum ist.

Die Bindungsenergien der Bausteine am und im homöopolaren Gitter sind einer gleich einfachen Rechnung nicht zugänglich, doch hat KOSSSEL hierfür eine schematische Behandlung in Vorschlag gebracht, die für die weitere Entwicklung in den Händen von I. N. STRANSKI²⁷⁾ und seinen Mitarbeitern sowie von R. BECKER und W. DÖRING²⁸⁾ bedeutungsvoll geworden ist. Es handle sich um ein einfaches kubisches Atomgitter. Ein hervorgehobenes Atom im Innern ist umgeben von 6 nächsten Nachbarn im Abstand δ , 12 Atomen im Abstand $\delta \cdot \sqrt{2}$, 8 im Abstand $\delta \cdot \sqrt{3}$, 6 im Abstand 2δ usw. Dieser Tatbestand wird durch das folgende Schema zum Ausdruck gebracht: $6|12|8|6 \dots$. Beschränkt man sich auf die Nachbarn ersten, zweiten und dritten Grades, was bei dem raschen Abfall der homöopolaren Kräfte den wahren Verhältnissen schon gut Rechnung trägt²⁹⁾, so stellen sich die Abtrennungsarbeiten von Kette, Fläche,

²⁹⁾ Eine neue aussichtsreiche Methode zur Bestimmung des Kraftgesetzes ist von I. N. STRANSKI²⁹⁾ mitgeteilt worden. Sie ist begründet auf der Beobachtung von Wachstumsformen homöopolarer Kristalle in Abhängigkeit von der Übersättigung des Dampfes, in welchem sie wachsen. Im Fall des Kadmiams ergab sich dabei, daß die Kraft mit einer höheren als der 7. Potenz der Entfernung abfällt. Die Abtrennungsarbeit eines Bausteins von der Wachstumsstelle ist zu mehr als 96% allein durch die Trennung von den ersten Nachbarn bedingt.

Block des Würfels dar: $\Phi' = 1|0|0$; $\Phi'' = 1|2|0$; $\Phi''' = 1|4|4$; $\Phi_w = 3|6|4$. Aus dieser Aufstellung erkennt man zwar nicht die verschiedenen Energiewerte selbst, wohl aber ihre Abstufung. Man bemerkt u. a. die gegenüber dem heteropolaren Gitter geänderte Reihenfolge und die geringeren Unterschiede in den Beträgen für die entsprechenden Lagen.

Diese schematische Betrachtungsweise ist ohne Schwierigkeiten auch auf andere Gitter übertragbar. Es seien hier die Φ_w und Φ_{ad} -Werte für verschiedene Gitter und verschiedene Flächen zusammengestellt, nach I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW²⁷).

Tabelle 3.
Kubische Gitter.

einfach:	raumzentriert:	flächenzentriert:
$\Phi_w = 3 6 4$	$\Phi_w = 4 3 6$	$\Phi_w = 6 3 12$
$\Phi_{ad} \begin{cases} 100 = 1 4 4 \\ 110 = 2 5 2 \\ 111 = 3 3 4 \\ 211 = 3 5 3 \end{cases}$	$\Phi_{ad} \begin{cases} 100 = 4 1 4 \\ 110 = 2 2 5 \\ 111 = 4 3 3 \\ 211 = 3 3 5 \end{cases}$	$\Phi_{ad} \begin{cases} 100 = 4 1 2 \\ 110 = 5 2 10 \\ 111 = 3 3 9 \\ 210 = 6 2 10 \\ 311 = 5 3 10 \\ 531 = 6 3 9 \end{cases}$

Hexagonale dichteste Packung.

$$\Phi_{ad} \begin{cases} \Phi_w = 6|3|1 \\ 0001 = 3|3|1 \\ 1010 = 4|4|0 \\ 0112 = 4|2|1 \\ 1011 = 5|2|0 \\ 1120 = 5|2|1 \end{cases}$$

Diamantgitter:

$$\Phi_{ad} \begin{cases} \Phi_w = 2|6|0 \\ 100 = 1|5|5 \\ 110 = 2|4|8 \\ 111 = 1|3|6 \\ 311 = 2|5|4 \\ 310 = 2|6|5 \end{cases}$$

Die kleinsten Abtrennungswerte Φ_{ad} sind hervorgehoben; der Vergleich mit Φ_w zeigt, daß jene meist etwas mehr als die halbe Energie des wiederholbaren Schrittes betragen.

Diese energetischen Modellüberlegungen stehen zur Zeit ganz ohne Beziehungen zu den Kondensations-Verdampfungsuntersuchungen, da die Forscher auf den beiden Gebieten keine Notiz voneinander nehmen. Die Herstellung der Verbindung ist daher unsere Aufgabe. Zunächst ist statt der Relativwerte Φ die Kenntnis der absoluten Energiewerte erforderlich. Mit ϵ_0 bezeichnen wir die potentielle Energie eines freien Bausteins; mit ϵ_i die eines Bausteins am i -ten Platz, also z. B. mit ϵ_w diejenige an einer Wachstumsstelle. Allgemein kann die Energie des wiederholbaren Schrittes auf die Verdampfungswärme A_T bezogen werden. Ist letztere bei der Tempe-

ratur T gemessen, so ist mittels der Molarwärmen die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt zu errechnen. Aus dieser erhält man durch Division durch N die molekulare Verdampfungswärme λ_0 bei $T = 0$ und Addition der Nullpunktschwingungsenergie die Energie des wiederholbaren Schrittes. Der Weg ist insbesondere bei einatomigen Stoffen leicht gangbar.

Im Temperaturbereich des DULONG-PETITSCHEN Gesetzes ist

$$(1) \quad \epsilon_0 - \epsilon_w = \lambda_T + \frac{kT}{2}$$

eine ebenso gute wie bequeme Näherung. Es ist nämlich für 1 Mol

$$N(\epsilon_0 - \epsilon_w) = \lambda_T - \frac{5}{2} RT + \sum_1^{3N} \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} + \sum_1^{3N} \frac{h\nu_i}{2}$$

(h PLANCKSCHE KONSTANTE, ν_i SCHWINGUNGSZAHLE DES i -TEN OZILLATORS).
Im klassischen Gebiet — $h\nu_i \ll kT$ — ist:

$$\sum_1^{3N} \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} = \sum_1^{3N} \left[\frac{h\nu_i}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 + \dots \right] = 3RT - \sum_1^{3N} \frac{h\nu_i}{2}$$

Daher wird

$$N(\epsilon_0 - \epsilon_w) = \lambda_T + \frac{1}{2} RT; \quad \epsilon_0 - \epsilon_w = \lambda_T + \frac{kT}{2}$$

Die derart oder auf andere Weise erhaltenen Energiewerte genügen aber noch nicht zur Beschreibung der Kinetik, d. h. zur Beantwortung der Frage, wie oft von den verschiedenen Plätzen Bausteine in den Gasraum gelangen und umgekehrt.

Die Frage sei vorerst wieder für einatomige Stoffe ins Auge gefaßt. Wir nennen einen Platz an der Oberfläche des Kristalls besetzt, wenn der Schwerpunkt eines Atoms innerhalb eines engen Raumes liegt, dessen Ausdehnung von der Reichweite der Bindungskräfte abhängt. Innerhalb dieses Raumes schwingt der Atomschwerpunkt um seine Ruhelage. Vom Gasraum (I) denken wir uns diesen Schwingungsraum durch eine Fläche f getrennt, deren Durchschreitung nach der einen Seite ein Verdampfungs-, nach der anderen ein Kondensationsakt ist. Um die Verdampfungswahrscheinlichkeit $w_{II} dt$ zu berechnen, bedienen sich M. POLANYI und E. WIGNER²⁵⁾ des Modells, welches von O. STERN²⁶⁾ für die statistische Berechnung des Dampfdruckgleichgewichtes angewandt worden ist. Im Temperaturbereich der Gültigkeit des DULONG-PETITSCHEN Gesetzes — das praktisch allein für unsere Aufgabe in Frage kommt

— ist die Bindung als quasioelastisch anzusehen, d. h. die rücktreibende Kraft ist der Entfernung r des Schwerpunktes von der Ruhelage proportional, also gleich $-ar$. Dies gilt nicht unbegrenzt, vielmehr sinkt bei größerer Elongation die Kraft schnell ab, so daß das Atom den Schwingungsraum verlassen kann. Dieser stetige Übergang wird durch ein plötzliches Absinken der Kraft auf 0 ersetzt, welches bei einer bestimmten Elongation r_0 eintritt. Die Kraft möge nach allen drei Raumrichtungen gleich sein, so daß das maximale Schwingungsvolumen eine Kugel vom Radius r_0 vorstellt. Die gedachte Fläche f , welche den Schwingungsraum vom Gasraum trennt, besitzt dann — falls das Attraktionszentrum von allen Seiten frei zugänglich ist — die Größe $f = 4\pi r_0^2$. Die letzte Voraussetzung trifft aber nicht zu, sondern es ist stets nur ein Bruchteil dieser Fläche für den Durchtritt frei, der für die verschiedenen Plätze verschieden groß ist: an einer Wachstumsstelle beim einfachen kubischen Gitter nur $1/8$, an einem Platz auf einer Kristallfläche $1/2$.

Unter der Annahme, daß die halbe Kugelfläche in Frage kommt, ist von POLANYI und WIGNER die Verdampfungswahrscheinlichkeit zuerst errechnet worden, und zwar ist das Resultat:

$$(2) \quad w_{II} dt = 2\nu \frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT} e^{-\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT}} dt.$$

Da eine Begründung in der Arbeit fehlt, sei hier eine von H. PELZER⁵⁰⁾ stammende Herleitung wiedergegeben:

Eine gebundene Molekel mit der Masse m , die eine radiale Geschwindigkeit c besitzt und näher als $c \cdot dt$ zu r_0 liegt, wird im nächsten Zeitelement dt die Grenze r_0 überschreiten, d. h. verdampfen. Die Wahrscheinlichkeit für diese Lage innerhalb der Kugel ist:

$$w_1 dt = \frac{4\pi r_0^2 \cdot e^{-\frac{ar_0^2}{2kT}} c dt}{\int_0^\infty 4\pi r^2 e^{-\frac{ar^2}{2kT}} dr} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{a}{2kT} \right)^{3/2} \frac{2(\epsilon_0 - \epsilon_w)}{a} c e^{-\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT}} dt.$$

da $\frac{ar_0^2}{2} = \epsilon_0 - \epsilon_w$ ist. Die Wahrscheinlichkeit für die radiale vom Zentrum weggerichtete Geschwindigkeit $c \rightarrow c + dc$ ist:

$$w_2 dc = \frac{e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die bezeichnete Lage und gleichzeitig eine Geschwindigkeit von 0 bis ∞ in radialer Richtung vorhanden sind, ergibt:

$$w_{II} dt = \int_0^{\infty} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{a}{2kT} \right)^{3/2} \frac{e^{-(\epsilon_0 - \epsilon_w)}}{a} \cdot e^{-\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{m c^2}{2kT}} c dc dt.$$

Unter Berücksichtigung von $a = (2\pi\nu)^2 m$ ergibt sich, falls die halbe Kugelfläche als Durchgang freiliegt:

$$w_{II} dt = 2\nu \frac{e^{-(\epsilon_0 - \epsilon_w)}}{kT} e^{-\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT}} dt$$

Diese von M. POLANYI und E. WIGNER abgeleitete Formel ist von hohem theoretischen Interesse, weil hier zum erstenmal an einem physikalisch möglichen Modell die richtige Verdampfungsgeschwindigkeit durch Betrachtung des Emissionsaktes gefunden wurde. Für den inversen Prozeß gilt:

$$w_I dt = \frac{1}{4} n \bar{c} \cdot 2\pi r_0^2 dt = \frac{1}{4} n \bar{c} \frac{2\pi \cdot 2(\epsilon_0 - \epsilon_w)}{(2\pi\nu)^2 m} dt,$$

und unter Berücksichtigung von

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}; \quad w_I dt = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cdot \frac{e^{-(\epsilon_0 - \epsilon_w)}}{\pi\nu^2 m} dt.$$

Im Fall des Gleichgewichtes, d. h. wenn n die molekulare Sättigungskonzentration des Dampfes ist, muß $w_I = w_{II}$ werden. In der Tat, führt man die Sättigungskonzentration

$$n = \frac{(2\pi m)^{3/2} \nu^3}{(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT}}$$

ein⁵¹⁾, so erhält man:

$$w_I dt = 2\nu \frac{e^{-(\epsilon_0 - \epsilon_w)}}{kT} e^{-\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT}} dt$$

wie es sein muß.

Die Frage ist, wie weit das zugrunde gelegte Modell der Wirklichkeit entspricht. Die quasielastische Bindung ist nur in der Nähe der Ruhelage vorhanden, dagegen ist bei großen Elongationen eine Abweichung vom elastischen Gesetz zu erwarten. Fig. 5 stellt den modellmäßigen Verlauf (gestrichelt) dem natürlichen Verlauf gegenüber. Bei einem isolierten Attraktionszentrum bedingt der Unterschied eine Vergrößerung der Durchgangsfäche, die die Häufigkeit vermehrt, während bei der Berechnung des Dampfdruckgleichgewichts

diese Ungenauigkeit des Modells nicht in das Resultat eingeht. Für das Gleichgewicht kommt nämlich als wesentlich nur der mittlere Schwingungsraum des Atomschwerpunktes — abgekürzt mittleres Schwingungsvolumen (\bar{v}) des Atoms — in Betracht. Dieses ist:

$$\bar{v} = \int_0^{r_0} 4\pi r^2 \cdot e^{-\frac{ar^2}{2kT}} dr = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \cdot e^{-\frac{ar^2}{2kT}} dr = \frac{(kT)^{3/2}}{(2\pi m)^{3/2} v_0^3}$$

Der Schwerpunkt dieses Integrals liegt stets soweit entfernt von r_0 , daß der Beitrag von dem Gebiet um r_0 nichts ausmacht.

Wesentlich komplizierter liegen aber die tatsächlichen Verhältnisse an Kristalloberflächen, weil hier infolge der Verschiedenartigkeit der Oberflächenplätze die wirkliche Durchgangsfläche zu einem Platz noch von der Nachbarschaft abhängig ist. Es erübrigt sich daher eine Erörterung der Frage, wo in der Figur (5) die Durchgangsfläche, deren Lage bei dem wirklichen Kurvenverlauf bis

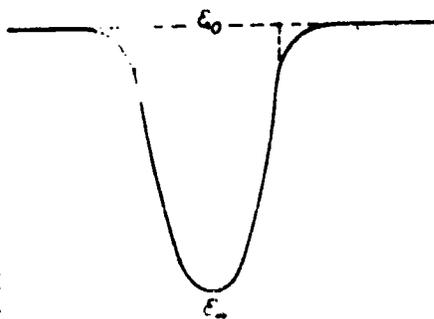


Fig. 5.

zu einem gewissen Grade willkürlich angenommen werden kann, hinzuverlegen ist. Für unsere Zwecke ist es weitaus vorteilhafter, die Verdampfungswahrscheinlichkeit so zu formulieren, daß die Durchgangsfläche explizit auftritt; dies insbesondere auch aus dem Grund, weil in erster Linie immer die Verhältnisse $\beta = \frac{w_I}{w_{II}}$ von Interesse sind, bei deren Bildung die Durchgangsflächen eliminiert werden. Diese β -Werte lassen sich in allen Fällen leichter feststellen und in einer Form ausdrücken, die auf alle möglichen Phasenübergänge übertragen werden kann.

Fig. 6 veranschaulicht eine Oberflächenstelle eines unendlich großen Kristalls, auf der ein Platz, und zwar eine Wachatumastelle durch ein Atom besetzt ist. Über diesen Platz ist ein kleiner Zylinder mit Stempel gestellt. Wir denken uns der Einfachheit halber, daß erstens nur dieses eine Atom seinen Platz verlassen und zweitens, daß es an keinen anderen Platz der Bodenfläche oder Zylinderwand gebunden werden kann. Es wird dann entweder an seinem Platz (w) oder im Zylinderraum (I) anzutreffen sein. Die Aufenthaltszeit in letzterem ist proportional der Größe des Raumes, wenn keine Bevorzugung irgendeines Raumteiles vorliegt. Wir stellen

nun den Stempel so ein, daß gerade während der Hälfte einer längeren Beobachtungszeit, in welcher ein häufiger Platzwechsel stattgefunden hat, das Atom im Gasraum angetroffen wird, während es die andere Hälfte der Zeit an seinem Platz verbringt. Die Verweilzeiten sind dann an beiden Orten die gleichen ($\tau_1 = \tau_w$) oder, wie man auch sagen kann: die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten sind gleich. Die

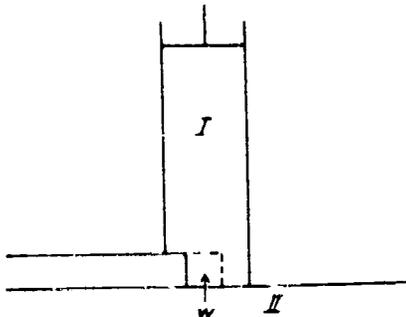


Fig. 6.

klassische statistische Mechanik lehrt, daß dies der Fall ist, wenn das Volumen v_1 , welches im Mittel von einem Atom im Gasraum eingenommen wird, gleich ist dem mittleren Schwingungsvolumen \bar{v}_w des Atoms im gebundenen Zustand multipliziert mit $e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT}}$, wobei $\epsilon_0 - \epsilon_w$ wieder der erforderliche Energieaufwand ist, um das Atom aus der Ruhelage in den Gasraum zu bringen:

$$(3) \quad v_1 = \bar{v}_w e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT}} \quad \text{oder} \quad v_1 e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} = \bar{v}_w e^{-\frac{\epsilon_w}{kT}}$$

(v_1 ist gleich dem doppelten Zylindervolumen unseres Modells, da dieses im Mittel nur ein halbes Atom enthält. Das Schwingungsvolumen \bar{v}_w ist in unserem Modell nur während der halben Zeit da; denn es existiert nur, solange das Atom gebunden ist. Im Modell ist daher im Mittel nur das halbe Schwingungsvolumen vorhanden. Der Faktor $\frac{1}{2}$ tritt also auf beiden Seiten der Gleichung auf). Die Verweilzeit $\tau_1 = \tau_w$ ist leicht anzugeben, sie ist gleich der reziproken mittleren Stoßzahl auf die Durchgangsfläche (f_w):

$$\tau_1 = \tau_w = \frac{4 \cdot v_1}{\bar{c} \cdot f_w}$$

Wir setzen $\mu_1 = -kT \ln v_1 = \mu_w = \epsilon_w - \epsilon_0 = -kT \ln \bar{v}_w$ und erhalten

$$\tau_1 = \frac{4}{\bar{c} f_w} \cdot e^{-\frac{\mu_1}{kT}} \quad \text{und} \quad \tau_w = \frac{4}{\bar{c} f_w} \cdot e^{-\frac{\mu_w}{kT}}$$

Kondensation und Verdampfungswahrscheinlichkeit in der Zeit dt , $w_1 dt = \frac{dt}{\tau_1}$, $w_w dt = \frac{dt}{\tau_w}$ werden unter Berücksichtigung von

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$(4) \quad w_1 dt = f_w \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_1}{kT}} dt; \quad w_w dt = f_w \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_w}{kT}} dt.$$

Wir wollen zeigen, daß diese zunächst für die Wachstumsstelle (u) des unendlich großen einatomigen Kristalls definierte Größe μ_w gleich dem GIBBS'schen thermodynamischen Potential (th. P.) des Kristalls II (μ_{II}) bezogen auf dasjenige seines Dampfes bei gleicher Temperatur und einer Konzentration von 1 Atom je Kubikzentimeter ($\mu_0 = 0$) ist. Man kann die GIBBS'schen Potentiale auf verschiedene Weisen definieren; für uns ist die folgende, an eine von GIBBS selbst vorgeschlagene Fassung angelehnte, Definition die nächstliegende und bequemste: „Das thermodynamische Potential (μ_{II1}) eines Stoffes (1) in einer homogenen Masse II, die verschiedene Stoffe 1, 2, 3 . . . enthalten kann, ist gleich der Arbeit, welche erforderlich ist, um die Einheit (nach unserer Wahl ein Molekül) des Stoffes durch einen umkehrbaren Vorgang aus einem beliebig gewählten Nullzustand bei gleicher Temperatur jener Masse zuzuführen, welche so groß angenommen wird, daß sie durch diese Zufuhr bei konstantem Volumen keine merkliche Änderung ihrer Zustandsparameter erfährt.“ (Man sieht aus dieser Form der Begriffsbestimmung die Analogie zum mechanischen und elektrischen Potential, wenn man beachtet, daß die gemäß der Vorschrift bestimmte Arbeit nach dem 2. Hauptsatz unabhängig vom Weg ist.)

In dem vorliegenden Fall denken wir uns zwei außerordentlich große abgeschlossene Reservoirs I und II mit Dampf bzw. mit Kristallen des gleichen reinen Stoffes angefüllt. Die Zwischenräume zwischen den Kristallen können wir uns mit Dampf oder mit einer indifferenten dampfdurchlässigen Flüssigkeit gefüllt denken, deren Druck in diesem Fall gleich dem Dampfdruck sein soll. Die Reservoirs bleiben konstant auf gleicher Temperatur. Wir nehmen einen Stempelzylinder zu Hilfe, dessen Boden für nichts als den Dampf durchlässig ist. Diesen setzen wir an die Wand des I. Reservoirs, welches an dieser Stelle durch einen Schieber verschlossen ist. Wir öffnen und lassen ein Mol des Dampfes unter seinem Gleichgewichtsdruck p_I in den Zylinder eintreten. Dabei gewinnen wir die Arbeit $p_I V_I = RT$, wenn V_I das Molvolumen des Dampfes bezeichnet. Wir komprimieren oder dilatieren isotherm reversibel diesen Dampf auf den Dampfdruck p_{II} des gleichen Stoffes im II. Reservoir (den wir nötigenfalls vorher gemessen haben), wobei wir den durchlässigen Boden abschließen. Der Arbeitsaufwand beträgt $RT \cdot \ln \frac{p_{II}}{p_I}$. Schließlich setzen wir den Zylinder an die Wand des II. Reservoirs, stellen die dampfdurchlässige Verbindung her und schieben den Stempel ganz hinein; Arbeitsaufwand: $p_{II} V_I = RT$. Sind nur die Reservoirs hinlänglich

groß, so ändert die Entnahme und Zugabe von 1 Mol bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen den Druck nicht. Die Summe der aufgewandten Arbeiten ist definitionsgemäß gleich der Differenz der thermodynamischen Potentiale in den Phasen I und II, und da wir ein Mol, d. h. das N -fache unserer Mengeneinheit überführt haben:

$$N \cdot (\mu_{II} - \mu_I) = RT \cdot \ln \frac{p_{II}}{p_I}$$

Reservoir I enthalte den Dampf in dem von uns willkürlich aber bequem gewählten Nullzustand ($\mu_0 = 0$), nämlich in einer Konzentration von 1 Molekül je Kubikzentimeter. Dann ist: $p_I = RT \cdot N = kT$. Der Dampfdruck p_{II} der Kristalle ergibt sich durch Anwendung der klassischen statistischen Mechanik auf die Gesamtheit der N -Atome zu ⁵²⁾:

$$p_{II} = \frac{(2\pi m)^{3/2} g^3}{(kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{A'_0}{RT}}$$

wobei $\bar{\nu}$ den geometrischen Mittelwert sämtlicher Eigenfrequenzen des Kristalls bezeichnet und A'_0 die gesamte potentielle Energie der N -Gasmolekeln, bezogen auf ihre potentielle Energie in den Ruhelagen des Gitters — also gleich der Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt zuzüglich der Nullpunktenergie des Kristalls ist:

$$A'_0 = A_0 + \sum_1^{3N} \frac{h\nu_i}{2}$$

Durch Einsetzen von p_{II} erhält man:

$$\mu_{II} = -\frac{A'_0}{N} + kT \cdot \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} g^3}{(kT)^{3/2}}$$

Zum Vergleich mit unserer als μ_w bezeichneten Größe beachten wir, daß $A'_0/N = \epsilon_0 - \epsilon_w$. Schreiben wir:

$$\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{3/2} \frac{1}{g^3} \equiv \sqrt[3]{\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{3N/2} \frac{1}{\prod_1^{3N} \nu_i}}$$

so stellt der unter der Wurzel stehende Ausdruck die von GIBBS ⁵³⁾ als Konfigurationsausdehnung bezeichnete Größe für ein Mol des Kristalls dar. Diese wird bei der sukzessiven Verdampfung in wiederholbaren Schritten jeweils um den gleichen Faktor \bar{v}_w verkleinert, daher muß $\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{3/2} \frac{1}{g^3} = \bar{v}_w$ sein; d. h. es ist das mittlere Schwingungsvolumen des Atoms an der Wachstumstelle gleich der N -ten

Wurzel aus der gesamten Konfigurationsausdehnung des N -atomigen Kristalls. Es ergibt sich also:

$$\mu_{II} = \mu_w = \varepsilon_w - \varepsilon_0 - kT \cdot \ln \bar{v}_w$$

und nach (4) $w_{II} dt = w_w dt$. Dies gilt für den wiederholbaren Schritt, und zwar präzise am unendlich großen Kristall, weil auf die Begrenzung des Kristalls keine Rücksicht genommen wurde. Die Abhängigkeit des μ_{II} von der Oberflächenentwicklung und Form wird erst im folgenden Kapitel eingehend erörtert.

Wir können ohne Schwierigkeit das Gedankenexperiment (nach Fig. 6) auf alle möglichen anderen Lagen i übertragen und wollen das so gefundene

$$\mu_i = -kT \cdot \ln v_{I(i)} = \varepsilon_i - \varepsilon_0 - kT \cdot \ln \bar{v}_i$$

als das thermodynamische Potential des Bausteins in der i -ten Lage bezeichnen, obgleich wir diese Größe jetzt eigentlich thermodynamisch nicht erfassen können. Wir kennzeichnen diese auf eine bestimmte Lage bezüglichen th. P. durch Angabe der Platznummer 1, 2, ... i und durch einen Punkt in dem Buchstaben μ_i . Durch letzteren soll deutlich gemacht werden, daß es sich nicht um das th. P. in der Phase handelt. Die th. P., die sich auf die Phase bezeichnen, werden ohne Punkte und mit dem Index der Phase I, II, ... gekennzeichnet *). Die Verweilzeit am i -ten Platz ergibt sich wie vorher zu:

$$\tau_i = \frac{v_{I(i)}}{f_i c} = \frac{1}{f_i} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot e^{\frac{\mu_i}{kT}}$$

und die Verdampfungswahrscheinlichkeit:

$$(5) \quad w_i dt = f_i \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_i}{kT}} dt.$$

Das Verhältnis $\beta_i = w_I/w_i$ der Kondensations- zur Verdampfungswahrscheinlichkeit in einem Dampf vom beliebigen Druck p_I ist

$$\beta_i = e^{\frac{\mu_I - \mu_i}{kT}}$$

Um die Gleichung (3) $v_I^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = \bar{v}_w e^{-\frac{\varepsilon_w}{kT}}$ für das einatomige Modell im klassischen Temperaturbereich in eine verallgemeinerungsfähige

*) Die Beziehung zwischen μ_{II} und μ_i kann man in Kürze durch folgende Gegenüberstellung mit Hilfe der Massiuschen Funktion $G(T, p, n)$ darstellen.

$\mu_{II} = \frac{\partial G}{\partial n} \cdot \mu_i = (G_{n+1} - G_n)_i$, wobei der Index i die Stelle bedeutet, an welcher die Differenz zu bilden ist.

Form zu bringen, erweitert man mit dem mittleren Impulsvolumen⁶¹⁾ eines einatomigen Moleküls, welches in diesem Fall überall den gleichen Wert $(2\pi m kT)^{3/2}$ besitzt. Die Produkte \bar{v} mit den räumlichen Volumina geben die mittleren Phasenvolumina je Atom:

$$\bar{v}_l \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} = \bar{v}_w \cdot e^{-\frac{\epsilon_w}{kT}}.$$

Die Formeln

$$\mu_l = \epsilon_0 - kT \cdot \ln \bar{v}_l; \mu_w = \epsilon_w - kT \cdot \ln \bar{v}_w; \mu_l = \epsilon_l - kT \cdot \ln \bar{v}_l$$

sind die vollständigen, und hier (ausnahmsweise!) nicht auf unseren isothermen Nullzustand bezogenen Ausdrücke für die th. P. im erweiterten Sinne. Beim Übergang zu mehr als 6 Koordinaten (zwei- und mehratomige Moleküle) ist folgendes zu bemerken: Bezüglich der Koordinaten, die die innere Konfiguration und Bewegung der Atom- bzw. Molekülbausteine betreffen, wird man in der Regel annehmen können, daß sie bei den in Betracht kommenden Temperaturen in beiden Phasen in gleicher Weise auftreten und daher für uns ohne Belang sind. Es ist aber damit zu rechnen, daß Fälle vorkommen, in welchen dies nicht gilt und überhaupt die Anwendung der klassischen Statistik zweifelhaft wird. Zur Zeit steht unsere Kenntnis hierüber im Fall des Phasenüberganges zurück gegenüber dem analogen Fall beim Dissoziationsgleichgewicht von Gasmolekeln. In allen Fällen, in denen der innere Molekülzustand verschieden in den beiden Phasen ist, kann α erheblich unter 1 heruntergehen. Wir wollen uns darauf beschränken, die kinetische Bedeutung eines Orientierungsfaktors im Verhältnis der Phasenvolumina an einem fiktiven Beispiel darzutun.

Wir fassen den wiederholbaren Schritt am unendlich großen Kristall ins Auge und setzen voraus, daß für die Lage des Gitterbausteins eine bestimmte Orientierungsvorschrift bestehe, die im Gaszustand fehlt. Wenn wir weiter annehmen, daß die Verdampfungswahrscheinlichkeit durch die Orientierung nicht beeinflusst sei, so wird:

$$w_{II} dt = f_w \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\frac{\mu_{II}}{kT}} dt,$$

wobei μ'_{II} das th. P. ohne das Orientierungsglied bezeichnet. Der Kondensationsvorgang ist aber geändert. Da die Atome nach Annahme den Schwingungsraum nur mit der richtigen Orientierung betreten dürfen, so wird die Erfolgswahrscheinlichkeit des Einfalls

auf $\alpha' < 1$ herabgesetzt. Daher muß die Stoßzahl $\frac{1}{\alpha'}$ mal so groß sein wie früher, damit Gleichgewicht besteht: also ist auch die Sättigungskonzentration des Dampfes $\frac{1}{\alpha'}$ mal so groß und das th. P. um $kT \cdot \ln \frac{1}{\alpha'}$ größer als ohne die Orientierungsvorschrift, also

$$\mu_I = \mu'_{II} + kT \cdot \ln \frac{1}{\alpha'} = \mu_{II};$$

$$w_I dt = \alpha' f_w \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_I}{kT}} dt = \alpha' \cdot f_w \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu'_{II} + kT \ln \frac{1}{\alpha'}}{kT}} dt = w_{II} dt.$$

Bei idealen Gasen kann die Größe \bar{v}_I stets zerlegt werden in zwei Faktoren $\bar{v}_I = v_I \cdot \bar{v}_I^*$, wobei v_I das mittlere räumliche Volumen je Molekül bezeichnet und \bar{v}_I^* keine vom Volumen abhängigen Glieder mehr enthält. Wenn wir daher wie vorher als Nullpunkt des th. P. den eines Gasmoleküls bei gleicher Temperatur und bei der molekularen Konzentration 1 wählen, so wird:

$$\mu_i = -kT \cdot \ln \cdot v_{I(i)} = \varepsilon_i - \varepsilon_0 - kT \cdot \ln \frac{\bar{v}_i}{\bar{v}_I^*}.$$

Der Quotient $\frac{\bar{v}_i}{\bar{v}_I^*}$ hat die Dimension eines Volumens, wir wollen ihn zur Abkürzung auch mit dem Symbol \bar{v}_i bezeichnen, wobei wir uns klar sind, daß die einfache anschauliche Bedeutung des mittleren Schwingungsvolumens auf den einatomigen Fall beschränkt bleibt.

Schließlich wird wieder

$$(6) \quad w_i dt = \alpha f_i \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_i}{kT}} dt.$$

Wir fügen jetzt den Faktor α stets hinzu, um vorsichtshalber der Möglichkeit erfolgloser Stöße auf die Durchgangsfläche f_i aus den vorher erwähnten Gründen, wie mangelnde Energieübertragung, sterische Hinderung — die wir inzwischen außer acht gelassen haben —, Rechnung zu tragen.

Bei der Bildung des Ausdrucks der sekundlich je Quadratzentimeter einer Oberfläche mit gleichartigen Plätzen übergehenden Molekeln: $W = \frac{w}{f}$, müßte man eigentlich berücksichtigen, daß die molekularen Durchgangsflächen f unter Umständen nicht die ganze Oberfläche bedecken, so daß unempfindliche Zwischengebiete übrig bleiben können.

Dieser möglichen weiteren sterischen Hinderung müßte man Rechnung tragen durch Einführung eines Faktors α^* statt α . Wir sehen der Einfachheit halber von dieser Unterscheidung α und α^* ab: Nach dem früher Dargelegten geht der Faktor α^* normalerweise der Größenordnung nach nicht erheblich unter 1 herunter. Er spielt — wie wir später sehen werden — bei der Phasentstehung praktisch keine Rolle.

Die th. P. in den Phasen sind experimentell gegeben bzw. leicht zu ermitteln. Die μ_i -Werte für Kristalle sind vorläufig nur näherungs-

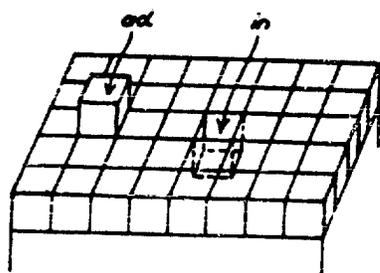


Fig. 7.

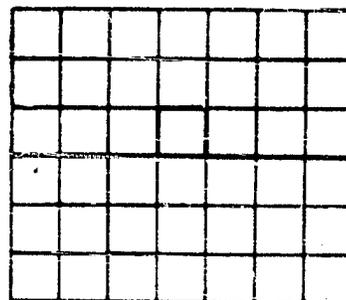


Fig. 8.

weise unter Benutzung jener und einer Beziehung zwischen μ_i und μ_w angebar. Wir werden zum Zweck zahlenmäßiger Orientierung häufig von der Näherung ($\bar{v}_i \sim \bar{v}_w$)

$$(7) \quad \mu_i - \mu_w \approx \epsilon_i - \epsilon_w$$

Gebrauch machen, und zwar sogleich hiermit in einem Fall beginnen, der uns zum Ausgangspunkt der Betrachtungen zurückführt.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit (W_{II}) eines einatomigen Kristalls (II) je cm^2 wäre — wenn die ganze Oberfläche aus Wachstumsstellen gebildet würde:

$$W_{II} = \frac{1}{f_w} w_{II} = \alpha \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\frac{\mu_w}{kT}}$$

Ist aber der größte Teil der Oberfläche von fester gebundenen Atomen innerhalb der obersten Netzebenen besetzt (in), wie es in Wahrheit bei einem Kristall der Fall ist (Fig. 7), so ist hier die Verdampfungsgeschwindigkeit kleiner, nämlich:

$$W_{in} = \alpha \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_{in}}{kT}}$$

Daher wird:

$$\frac{W_{II}}{W_{in}} = e^{\frac{\mu_w - \mu_{in}}{kT}} \sim e^{\frac{\epsilon_w - \epsilon_{in}}{kT}}$$

Nun ist allgemein $(\epsilon_0 - \epsilon_{ad}) + (\epsilon_0 - \epsilon_{in}) = 2(\epsilon_0 - \epsilon_w)$ oder

$$(7) \quad \epsilon_{ad} - \epsilon_w = \epsilon_w - \epsilon_{in}.$$

Diese Gesetzmäßigkeit²²⁾ veranschaulicht man sich an Fig. 8, welche erkennen läßt, daß die Summe der Abtrennungsarbeit vom Block (*ad*) und aus der oberen Netzebene des Blocks (*in*) gleich der Arbeit ist, die zur Herausnahme eines Bausteins aus dem Gitterinnern, $2(\epsilon_0 - \epsilon_w)$, erforderlich ist.

Ferner ist nach Tabelle 3 für die aufgelagerten Atome auf den dichtesten Netzebenen, die hauptsächlich die Oberfläche des Kristalls bilden:

$$\epsilon_0 - \epsilon_{ad} \sim \frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{2} \quad \text{oder} \quad \epsilon_0 - \epsilon_{ad} \sim \epsilon_{ad} - \epsilon_w.$$

Fassen wir diese angenäherte Beziehung mit (7) zusammen und beachten wir, daß $\epsilon_0 - \epsilon_w \sim \lambda$ ist, so erhalten wir

$$(8) \quad \epsilon_w - \epsilon_{in} = \epsilon_{ad} - \epsilon_w \sim \epsilon_0 - \epsilon_{ad} \sim \frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{2} \sim \frac{\lambda}{2}$$

als eine geeignete Grundlage für Überschlagsrechnungen.

$$\frac{W_{in}}{W_{II}} \sim e^{-\frac{\epsilon_w - \epsilon_{in}}{\lambda T}} \sim e^{-\frac{\lambda}{2 \lambda T}} \sim 10^{-\frac{1}{9,14 T}}$$

Für $\frac{1}{9,14 T}$ können wir einen Durchschnittswert von 5,7 annehmen (vgl. S. 50) und sehen, daß etwa $\frac{W_{in}}{W_{II}} \sim 10^{-5,7}$ ist.

Man sollte also bei einem Kristall, der im wesentlichen von intakten Netzebenen begrenzt ist, eine sehr kleine Verdampfungsgeschwindigkeit oder in alter Ausdrucksweise einen Verdampfungskoeffizienten 10^{-5} bis 10^{-6} erwarten. — Für die Kondensation gilt Analoges: Die überwiegende Zahl der einfallenden Atome trifft Plätze auf den Netzebenen mit geringer Bindungsenergie ($\epsilon_0 - \epsilon_{ad}$), von welchen sie bei nicht zu tiefen Temperaturen nach einer kurzen Verweilzeit wieder in den Gasraum zurückkehren, in alter Ausdrucksweise also reflektiert werden sollten.

Diese Folgerung steht im Gegensatz zu den erwähnten experimentellen Erfahrungen, nach welchen auch an kristallinen Metallen annähernd die maximale Verdampfungs- und Kondensationsgeschwindigkeit gefunden wird. Die Erklärung liegt in der Oberflächenwanderung der Bausteine, die sich beim Abbau und Aufbau vermittelnd einschaltet. Derart bietet sich sowohl für Verdampfung als auch für Kondensation ein indirekter Weg, über welchen zur Zeit hauptsächlich für den Fall der Kondensation Näheres bekannt ist.

Die Behandlung dieses Vorgangs⁶⁴⁾ möge mit Modellbetrachtungen am homöopolaren Kristall beginnen, und zwar soll die Aktivierungsenergie, die zu einem Platzwechsel in der Oberfläche notwendig ist, festgestellt werden. Sie läßt sich nicht durch Anwendung des KOSSEL'schen Schemas allein ermitteln, da die Lage des Atoms auf der Höhe des Energiebuckels keinem Gitterplatz entspricht. Es treten daher dabei neue Atomabstände auf, die zwischen denen der ersten, zweiten usw. Nachbarn liegen. Zum Zweck einer brauchbaren Abschätzung muß man also Annahmen über das Kraftgesetz einführen. In den folgenden Beispielen sind die Ergebnisse aufgeführt, die sich aus der Annahme ergeben, daß die Trennungsarbeiten zweier Moleküle proportional der 6. Potenz der Entfernung sind. Dies Verfahren, welches also von einer Richtungsabhängigkeit absieht, ist am ehesten noch bei den dichtesten Gitterpackungen zulässig und soll daher auf das kubische raum- und flächenzentrierte Gitter und die hexagonale dichteste Packung beschränkt werden. Der Platzwechsel führt über den Sattel (S) — im Zweifelsfall den niedrigsten Sattel — zwischen

Tabelle 4.

Lage	Zahl der	Ent-	n/r^6	n/r^6	n/r^6	
	Bausteine	fernung				
	n	r				
Lage am halben Kristall	4	1,000	4,000	4,000	4,000	
	3	1,154	1,461	1,263	1,005	
	6	1,633	0,516	0,316	0,102	
	12	1,915	0,456	0,243	0,120	
				<u>6,433</u>	<u>5,822</u>	<u>5,407</u>
Φ_w						
	Ruhelage auf der 1-1-0-Fläche	2	1,000	2,000	2,000	2,000
		2	1,154	0,974	0,842	0,730
		5	1,633	0,430	0,260	0,160
		10	1,915	0,380	0,200	0,100
				<u>3,784</u>	<u>3,302</u>	<u>2,900</u>
Φ_{ad}						
	Lage auf dem Sattel zwischen zwei Ruhelagen	2	1,000	2,000	2,000	2,000
		2	0,775	0,559	0,432	0,336
		2	0,655	0,241	0,158	0,103
		4	0,577	0,252	0,148	0,085
		2	0,570	0,120	0,068	0,039
		2	0,516	0,073	0,038	0,020
		2	0,475	0,048		
		2	0,474	0,048		
					<u>3,341</u>	<u>2,844</u>
Φ_s						

zwei Aufenthaltsplätzen auf der Oberfläche. Bezüglich dieser Ruhelagen (*ad*) wird mit STRANSKI angenommen, daß sie mit den Gitterpunkten der nächsten Netzebene zusammenfallen. Als Beispiele für die Berechnungsweise ist die 110-Fläche des kubisch raumzentrierten Gitters herausgegriffen, dabei ist zum Vergleich auch ein Potentialabfall mit der 5. und 7. Potenz der Entfernung angegeben. Man überzeugt sich, daß das Verhältnis entsprechender Φ Werte nur unbedeutend geändert wird.

Die folgende Tabelle (5)*) gibt die Φ_w , Φ_{ad} , Φ_s -Werte für einige weitere Fälle an, wobei ein Abfall mit der 6. Potenz der Entfernung zugrunde gelegt wurde.

Tabelle 5.

Kubisch raumzentriert:	Kubisch flächenzentriert:	Hexagonale dichteste Packung:
$\Phi_w = 6,822$	$\Phi_w = 6,915$	$\Phi_w = 6,781$
$\Phi_{ad} 110 = 3,302$	$\Phi_{ad} 110 = 3,756$	$\Phi_{ad} 110 = 3,650$
$\Phi_s 110 = 2,844$	$\Phi_s 110 = 3,101$	$\Phi_s 110 = 3,007$
$\Phi_{ad} 100 = 4,861$	$\Phi_{ad} 100 = 4,833$	
$\Phi_s 100 = 2,622$	$\Phi_s 100 = 2,830$	

Um aus den Φ -Werten die absoluten Knergiewerte zu erhalten, setzen wir $\Phi_w = e_0 - e_w \sim \lambda$. Die mittlere Platzwechselzahl z während der Verweilzeit auf einer Fläche ist durch den Quotienten: $\frac{\text{Verweilzeit auf der Fläche}}{\text{Verweilzeit an einem Platz}} = \frac{\tau}{\phi}$ gegeben. Daher ist:

$$z = \frac{\tau}{\phi} \sim \frac{e_0 - e_{ad}}{e_s - e_{ad}} = e^{\frac{e_0 - e_s}{kT}}$$

Es ist erwünscht, dies Resultat in Rücksicht auf die realen Verhältnisse zahlenmäßig zu veranschaulichen. Dabei ist zu beachten, daß praktisch für alle Stoffe korrespondierende Temperaturgebiete in Frage kommen, begrenzt nach oben durch den Schmelzpunkt, nach unten durch die Kleinheit der Dampfdrucke. Nimmt man 10^{-6} mm als etwaige Grenze der für die Experimente in Betracht kommenden Dampfdrucke an und berücksichtigt man, daß beim Schmelzpunkt die Stoffe vorwiegend Dampfdrucke von der Größen-

*) Bei der Aufstellung dieser Tabellen war mir in dankenswerter Weise K. HERMANN behilflich.

ordnung von 1 bis 10 mm aufweisen, so erweisen sich Temperaturen, bei denen der Dampfdruck $0,1 \text{ mm} \sim 10^{-4}$ Atmosphären beträgt, als mittlere korrespondierende Temperaturen. -- Weiter benutzen wir zur Orientierung die NERNSTsche Näherungsformel:

$$\log p = - \frac{A}{2,3 RT} + 1,75 \log T + 3.$$

Setzen wir $\log T = 2,5$ als Mittelwert für das dem Experiment in erster Linie zugängliche Temperaturintervall von 100 bis 1000 Grad absolut, so wird $(p = 10^{-4} \text{ Atmosphären}) \frac{A}{2,3 \cdot RT} = 11,4$. Da ferner $\frac{A}{RT} \sim \frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT}$ und $\epsilon_0 - \epsilon_w$ nach der Tabelle ungefähr $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2} \cdot (\epsilon_0 - \epsilon_w)$ ist, so erhält man:

$$z = e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT}} \approx 5 \cdot 10^4$$

als einen vernünftigen mittleren Wert der Platzwechselzahl auf der dichtesten Netzebene eines solchen Kristalls.

Diese mittlere Platzwechselzahl kann in Beziehung zu dem Verhältnis der indirekten und direkten Verdampfung bzw. Kondensation gesetzt werden, und zwar soll die Überlegung in idealisierter und vereinfachter Weise für den Fall des Dampfdruckgleichgewichts ausgeführt werden. Wir dürfen uns dabei ohne merkliche Einschränkung der Allgemeingültigkeit des Resultats wieder den einfachen kubischen Gitters bedienen. Bezeichnen wir mit W_1 die Zahl der sekundlich auf 1 cm^3 einfallenden Molekeln und mit δ^3 die Größe eines Platzes, so ist:

$$\omega_1 = W_1 \frac{\delta^3}{4}$$

der Größenordnung nach die Zahl der direkt aus dem Dampf an eine Wachstumsstelle sekundlich einfallenden Molekeln. Der Faktor $\frac{1}{4}$ rührt daher, daß für den direkten Einfall auf ein Feld δ^3 an der Wachstumsstelle nur $\frac{1}{4}$ des Raumwinkels von 180° in Betracht kommt.

Auf der Fläche selbst seien n Moleküle pro cm^2 stationär vorhanden -- adsorbiert; dann ist $W_{ad} = \frac{n}{\tau}$ die Zahl der sekundlich die Fläche verlassenden Teilchen, und die Zahl der stationär im Gleichgewicht anwesenden beträgt $n = W_{ad} \cdot \tau$. Die Seitenlänge eines Platzes ist gleich δ , und in einem Streifen von 1 cm Länge und der Breite δ

sind $n \delta = W_{ad} \cdot \tau \cdot \delta$ Plätze mit Atomen besetzt. Von diesen werden sekundlich $\frac{1}{4 \phi}$ eine der beiden 1 cm langen Seitenlinien passieren, also $\frac{W_{ad} \cdot \tau \cdot \delta}{4 \phi}$. Der Faktor $\frac{1}{4}$ rührt daher, daß von den 4 Nachbarfeldern nur eines in Betracht kommt. Eine Grenzlinie von der Länge δ wird schließlich von der Zahl $\frac{W_{ad} \delta^3 \tau}{4 \phi}$ passiert werden, d. h. in eine Wachstumsstelle, die nur von einer Seite zugänglich angenommen werde, gelangen

$$w_1^* = \frac{W_{ad} \cdot \delta^3 \cdot \tau}{4 \phi}$$

Molekeln durch Wanderung. Da im Gleichgewicht $W_1 = W_{ad}$ ist, so sind diese aus der Oberfläche an die Wachstumsstelle gelangenden Teilchen

$$\frac{w_1^*}{w_1} = \frac{\tau}{\phi} \sim e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_R}{kT}} = z;$$

d. h. z mal so zahlreich, wie die direkt aus dem Dampf in die Wachstumsstelle einfallenden.

Das gleiche Verhältnis ergibt sich durch Betrachtung der Abbaugeschwindigkeiten. Die indirekte Abbaugeschwindigkeit w_{II}^* ist die sekundliche Zahl der Austritte von einer Wachstumsstelle in die Fläche. Die für einen solchen Übergang erforderliche Energie ist gleich der gesamten Ablösearbeit $\epsilon_0 - \epsilon_w$ abzüglich der Ablösearbeit von dem Block $\epsilon_0 - \epsilon_R$, zuzüglich der Aktivierungsenergie für den Sattelübergang $\epsilon_S - \epsilon_R$ also $\epsilon_0 \cdot \epsilon_w - (\epsilon_0 - \epsilon_R) + \epsilon_S - \epsilon_R = \epsilon_S - \epsilon_w$, daher wird das gesuchte Verhältnis:

$$\frac{w_{II}^*}{w_{II}} \sim \frac{e^{\frac{\epsilon_S - \epsilon_w}{kT}}}{e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_w}{kT}}} = e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_S}{kT}} = z$$

wie es sein muß, damit $\left(\frac{w^*}{w}\right)_I = \left(\frac{w^*}{w}\right)_{II}$ ist.

Die Überlegung ist noch unvollständig. Der bequemste Weg zur Verdampfung eines Bausteins von der Wachstumsstelle ist der dreistufige: 1. Ablösung von der Kette und Wanderung entlang der Stufe, 2. Ablösung von dieser und Wanderung in der Fläche, 3. Ablösung vom Block und Übergang in die Gasphase. Doch zur Orientierung genügt die Diskussion des zweistufigen Weges, die bei dem vorangehend ins Auge gefaßten Modell $\left(\frac{w^*}{w}\right)_I = \left(\frac{w^*}{w}\right)_{II} \approx 5 \cdot 10^4$

ergeben hat. Selbst wenn diese Zahl zu groß sein sollte gegenüber den in Wirklichkeit auftretenden Verhältnissen, wird der Schluß richtig bleiben, daß bei Kristallen Verdampfung und Kondensation praktisch überwiegend indirekt erfolgen. Bei der Entfernung vom Gleichgewichtszustand nach der einen oder anderen Seite wird das Verhältnis des indirekten zum direkten Prozeß allmählich kleiner, aber nicht in dem Maß, daß sich an der festgestellten Tatsache etwas wesentliches ändert. Gleichzeitig treten aber neue Vorgänge hinzu, die die Oberfläche entscheidend verändern, so daß die schematische Behandlung für diesen Fall ohne praktisches Interesse ist. Für den Auf- und Abbau des Einkristalls kommt nur die nächste Umgebung des Gleichgewichtszustandes in Betracht.

Die vorstehenden Folgerungen sind bisher noch nicht direkt an Kristallen quantitativ experimentell verwirklicht worden. Aber es liegen einige Messungen vor über die Wanderung von Metallatomen über Oberflächen anderer Metalle, die bis zu einem gewissen Grade zur Bestätigung der theoretischen Erwartungen herangezogen werden können. Diese Versuche wurden angeregt durch das Studium der technisch wichtigen Elektronenemission von Wolframfäden, die durch Thorium, Caesium oder Barium aktiviert worden waren. Die zuerst von G. A. BECKER⁵⁶⁾ festgestellte Wanderung dieser Fremdatome über die Drahtoberfläche ist in der Folgezeit vielfach untersucht worden, weil sie bei dem Aktivierungsverfahren, d. h. bei der gleichmäßigen Verteilung der Atome über die Oberfläche eine wesentliche Rolle spielt.

Es seien hier insbesondere die Ergebnisse der jüngeren Messungen von JOHN B. TAYLOR und I. LANGMUIR⁵⁶⁾ an Caesiumatomen und von K. C. L. BOSWORTH⁵⁷⁾ an Kaliumatomen mitgeteilt, die alle in diesem Zusammenhang interessierenden Daten enthalten. Das Versuchsprinzip besteht darin, daß ein Glühdraht nur auf einem bestimmten Abschnitt seiner Länge mit einem Atomfilm von bekannter Dichte bedeckt wird. Dann wird bei geeigneten mittleren Temperaturen, bei welchen die Verdampfung noch zu vernachlässigen ist, die Ausbreitung der Atome auf die anfangs freien Partien verfolgt. Für die Messung der Oberflächendichten sind verschiedene zuverlässige Methoden im Laufe der Zeit entwickelt worden, die meist von der Thermionenemission oder auch vom Photoeffekt Gebrauch machen und hier nicht näher erörtert zu werden brauchen. Aus diesen Messungen ist von den Autoren der Diffusionskoeffizient berechnet worden. Sie stellen übereinstimmend fest, daß dieser mit der Dichte

der Atomschicht stark ansteigt. Hierzu ist grundsätzlich zu sagen, daß der Diffusionskoeffizient eine einfache theoretische Bedeutung nur im Gültigkeitsbereich des Fickschen Diffusionsgesetzes besitzt, also im vorliegenden Fall bei solch schwacher Oberflächenbesetzung, daß die zweidimensionale ideale Gasgleichung Gültigkeit besitzt. Außerhalb dieses Bereichs sollte man von einem auf nicht ideale Zustände erweiterten Diffusionsgesetz ausgehen, welches entweder auf kinetischer oder thermodynamischer Basis entwickelt werden kann.

Für Caesiumatome wird der Diffusionskoeffizient D_1 bei $\sim 3\%$ durchschnittlicher Besetzung der Wolframoberfläche durch die Gleichung: $\log D_1 = -0,70 - 3060/T$ wiedergegeben. Wolfram und Caesium bilden kubisch raumzentrierte Gitter, deren Gitterabstände sich wie 1:2 verhalten. Die Wolframoberfläche wird wesentlich durch 110 Flächen gebildet, die Zahl der Wolframatome je cm^2 ist $1,425 \cdot 10^{15}$. Ein Caesiumatom wird als Ruhelage einen Gitterplatz der folgenden (nicht besetzten) Gitterebene einnehmen. Der Schritt bis zu einer benachbarten neuen Ruhelage beträgt $a_1 = 2,64 \cdot 10^{-8} \text{cm}$. Bei nicht zu hohen Temperaturen — solange man die Verweilzeit ϑ_1 als groß gegenüber der Zeit, die der Schritt selbst erfordert, ansehen kann — ist $D_1 \doteq \frac{a_1^2}{4\vartheta_1}$, daher $\log \vartheta_1 = -15,90 + 3082/T$. Daraus ergibt sich die Aktivierungsenergie des Platzwechsels $U_1 = 14100 \text{ cal je Mol}$, während von den Autoren durch andere Messungen die Verdampfungswärme der Caesiumatome aus dünn besetzter Schicht zu $L_1 = 65000 \text{ cal}$ gefunden wurde. Bei einer mittleren Beobachtungstemperatur von $T = 500^\circ$ errechnet sich die Zahl der Platzwechsel während der gesamten mittleren Verweilzeit eines Caesiumatoms auf dem Wolfram zu $z \sim 10^{14}/10^{-9} \sim 10^{23}$. — Bei Kaliumatomen auf Wolfram liegen die Verhältnisse ähnlich.

Von besonderem Interesse für unsere spezielle Fragestellung nach der Beweglichkeit der Atome auf Flächen des eigenen Gitters sind weitere Angaben über das Verhalten derjenigen Caesiumatome, die in diffuser zweiter Schicht auf einer besetzten oder fast besetzten ersten Caesiumatomschicht auf Wolfram gebunden sind. Die Verdampfungswärme dieser Atome in zweiter Schicht ist wesentlich kleiner: sie beträgt nur $A_2 = 17600 \text{ cal}$ und ist damit sogar geringer als die Verdampfungswärme des metallischen Caesiums ($A_{\text{Ca}} = 23000 \text{ cal}$; $A_{\text{K}} = 18300 \text{ cal}$). Beim Vergleich dieser Zahlen muß man sich vor dem irrigen Schluß hüten, es wäre die Bindung schwächer als auf einer reinen Caesiumunterlage. Ein richtiges Bild gewinnt man,

wenn man nicht die Verdampfungswärme des Caesiums zum Vergleich heranzieht, sondern die Ablösungsenergie eines Caesiumatoms über einer 011-Fläche eines Caesiumkristalls. Diese ist etwa $\Delta_{\text{pot}}/2 \sim 11500$ cal und bleibt daher hinter 17600 cal erheblich zurück zum Zeichen dafür, daß die Wolframunterlage die Bindung in zweiter Schicht begünstigt. Die Autoren kommen durch einen allerdings nicht ganz einwandfreien Schluß zu dem Resultat, daß der Platzwechsel in dieser zweiten Schicht gegeben ist durch: $\log \theta_2 = -15,09 + 1000/T$, also eine Aktivierungsenergie von nur $U_2 = 4600$ cal erfordert. Bei $T = 500^\circ$ errechnet sich analog dem Vorangehenden während der Verweilzeit ein mittlerer Platzwechsel $z = 10^6$. Diese Zahl übersteigt unsere

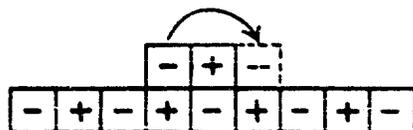


Fig. 9.

theoretische Erwartung, sie ist auch sehr wahrscheinlich zu hoch, weil der von den Autoren bei der Berechnung zugrunde gelegte Analogieschluß einen in dieser Richtung liegenden Fehler verursacht.

Die Tatsache des sehr häufigen Platzwechsels während der an sich sehr kurzen Verweilzeit in der zweiten Schicht ist die Erklärung für die schon früh beobachtete Tatsache, daß jedes auf die Oberfläche einfallende Caesiumatom noch fest, d. h. in erster Schicht gebunden wird, selbst wenn der Wolframdraht schon nahezu voll mit Caesiumatomen in erster Schicht besetzt ist. Die Verdampfung von letzteren erfolgt dementsprechend notwendigerweise auch fast ausschließlich indirekt, d. h. durch Sprung in die zweite Schicht und Verdampfung aus dieser.

Bezüglich der Oberflächenwanderung von mehratomigen Molekülen liegen nur qualitative Beobachtungen vor. In Hinsicht auf die besondere Rolle, die in dem Kristallaufbauproblem das NaCl-Gitter spielt, ist eine theoretische Erörterung des Vorgangs an diesem Beispiel von Interesse. Die Kochsalzmoleküle auf der Würfel­fläche des Steinsalzgitters können mit geringstem Energiehub ihren Platz in der Weise wechseln, daß ein Ion auf der Fläche bleibt und das zweite um dieses einen Bogen aus der Fläche heraus beschreibt (Fig. 9). Dabei wird ein Energiebuckel von ziemlich genau $U = \frac{\phi'''}{2}$

überschritten. Die mittlere Platzwechselzahl ist also etwa: $z = e^{\frac{\phi'''}{2kT}}$.

Nach dem früher benutzten Rechenverfahren mit starren Ionen ergibt z. B. NaCl ($\delta = 2,814 \cdot 10^{-8}$) bei $T = 1000^\circ$: $z_{1000} \sim 25$. Bei $T = 500^\circ$: $z_{500} \sim 1000$.

Die Überlegung ist nur für Temperaturen in einiger Entfernung unter dem Tripelpunkt sinnvoll, weil in der Nähe dieses Punktes schon bei nur gesättigtem Dampf die Oberfläche so dicht von Molekülen bedeckt ist, daß man ihre gegenseitige Beeinflussung, die wahrscheinlich den Platzwechsel erleichtert, berücksichtigen muß. Unmittelbar beim Tripelpunkt kann die Oberfläche mit einer Flüssigkeitsschicht unbestimmter Dicke bekleidet sein, durch die der Molekülübergang Dampf/Kristall vermittelt wird.

An Experimenten liegt nur eine qualitative Beobachtung an NaCl von Z. GYULAI⁵³⁾ vor, die vom Autor selbst allerdings nicht als Wanderungseffekt erkannt worden ist. Ein NaCl-Kristall ist in eine Platindrahtschlinge gefaßt, welche durch Strom erhitzt werden kann. Zu beobachten ist ein Wachstum kleiner Kriställchen an den kälteren Stellen des Blocks auf Kosten der erhitzten Stelle. Der Autor ist der Meinung, die Substanzübertragung geschehe durch den Dampfraum. Eine Wiederholung des Experimentes durch K. NEUMANN⁵⁴⁾ unter aufmerksamer Verfolgung der Luftströmungsverhältnisse und probeweise in unmittelbarer Nähe angebrachter Kristalle zeigte uns eindeutig, daß diese Auffassung nicht zutrifft und daß es sich vielmehr um einen Oberflächenwanderungseffekt handelt.

Anschließend mögen noch einige hierher gehörige Beobachtungen Erwähnung finden. Von LEW KOWARSKI⁵¹⁾ wird eine Art mikroskopisch sichtbarer Brownscher Bewegung in der Oberfläche von Paratoluidinkristallen, die in ihrem Dampf wachsen, mitgeteilt. Die Versuchsanordnung ist Seite 116 beschrieben. Bei Temperaturen (ca. 40°), die nicht allzu weit unter dem Schmelzpunkt liegen, wurde oft auf der Oberfläche der wachsenden Kristalllamelle ein kleines Tröpfchen von etwa 10⁻³ mm Durchmesser beobachtet. Ein solches Tröpfchen zeigt vielfach eine Bewegung, die je nach den Umständen ungeordneten oder geordneten Charakter hat. Bei schnellem Wachstum der Kristalle wird es in einen äußersten Winkel der Lamelle wie durch eine Kraft getrieben. Das Tröpfchen zeigt also den bei schnellem Wachstum aus dem Flächeninneren nach dem Rand vorhandenen Molekülfluß an. Wie die weiteren Beobachtungen erweisen, bestehen diese Tröpfchen aus flüssigem Paratoluidin. Die Oberfläche der Kristalllamellen ist offenbar durch die Schmelze nicht oder richtiger nur unvollständig benetzbar. In der Nähe des Schmelzpunktes kann der Dampf nicht nur für die feste, sondern auch für die flüssige Phase übersättigt sein. Unter diesen Umständen ist infolge des langsamen Wachstums der Lamellenflächen die Bildung eines solchen Tröpf-

chens, welches gegenüber der Lamelle unterkühlt ist, möglich. Es gibt zwar an den Kristall Moleküle ab, wird aber durch die Kondensation weiterer Moleküle an seiner Oberfläche eine Weile erhalten.

Eine länger bekannte Erscheinung, die auch durch die Oberflächenbewegung in einem flüssigen oder diffusen Oberflächenfilm zustande kommt, ist das Wachsen von Kristallen aus unterkühlten Flüssigkeitstropfen über den Rand des Tropfens hinaus (Fig. 10). Auf diese

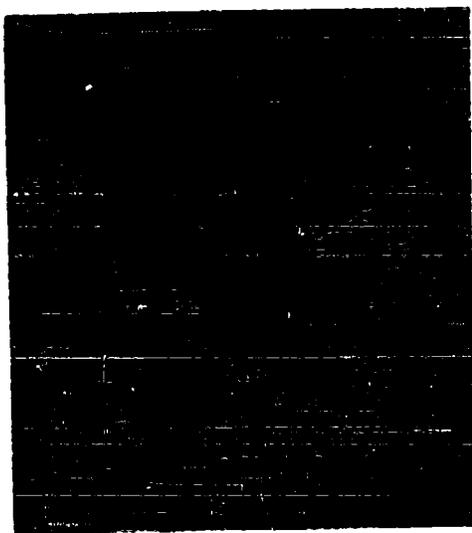


Fig. 10. Kristall von Benzophenon, der aus einem Tropfen entstanden und über dessen ursprüngliche Konturen (....) hinausgewachsen ist.

Weise kommt auch das Relief der Eisblumen an einer mit einer Wasserhaut bedeckten Fensterscheibe zustande.

Die Oberflächenwanderung beim Abbau eines Kristalls wurde von VOLMER und ADHIKARI⁶⁰) zuerst nachgewiesen. Der zweite Teilprozeß des Abbaues, die Entfernung der beweglichen Moleküle von der Oberfläche, fand dabei durch eine den Kristall nicht benetzende Flüssigkeit statt; als solche kommt für viele organische Kristalle Quecksilber in Frage, welches die Eigenschaft besitzt Molekeln von Alkoholen, Estern, Ketonen und Säuren an der Oberfläche stark zu adsorbieren.

Läßt man durch eine stete Tropfenfolge die Oberfläche eines derartigen Kristalls „boleck“, so wird der Kristall allmählich abgebaut. Dabei zeigt sich, daß nicht nur die Berührungsstellen verzehrt werden, sondern daß der Substanzverlust auch die Nachbarpartien betrifft. Durch die Wahl eines bei Zimmertemperatur wenig flüchtigen Stoffes (Benzophenon) kann Verdampfung praktisch ausgeschlossen werden, was sich durch entsprechende Leerversuche leicht kontrollieren läßt. Analoge Beobachtungen an Kristallen von Phtalsäureanhydrit wurden von F. MOLL⁶¹) mitgeteilt.

b) Kristall I . . . Kristall II.

Während unsere Kenntnis der Elementarschritte bei Kondensation und Verdampfung immerhin als recht entwickelt angesehen werden kann, fehlt bei allen übrigen Phasenübergängen eine entsprechend fortgeschrittene Einsicht. Beobachtungen oder Messungen, die die Einzelübergänge von Molekülen unmittelbar und losgelöst von anderen Begleitphänomenen betreffen, fehlen gänzlich. So ist man zur Zeit darauf angewiesen, sich auf Grund der allgemeinen kinetischen Kenntnis der Aggregatzustände ein theoretisches Bild zu machen und zuzusehen, ob es in den Rahmen der Erscheinungen paßt. Wir werden finden, daß unter Heranziehung der Erfahrungen, die bei der Untersuchung des Kondensations-Verdampfungsprozesses gemacht worden sind, immerhin eine vorläufige Aussage über die Häufigkeit der Molekülübergänge, wenn auch nicht dem absoluten Betrage nach, so doch in ihrer Abhängigkeit von den Zustandsparametern, gemacht werden kann, die sich später als hinreichend zur Formulierung der Phasentstehung auch in solchen Fällen erweist.

Der wesentliche Unterschied des Molekülübertrittes zwischen allen möglichen Phasen gegenüber dem vorher behandelten Kondensationsprozeß eines idealen Dampfes besteht darin, daß der Übertritt eine Loslösung von bestehenden Bindungen erfordert, was eine Aktivierungsenergie voraussetzt. Bei dem Übertritt aus dem idealen Dampf in irgendeine andere Phase ist diese erwartungsgemäß Null, so daß die Aktivierungsenergie für den inversen Vorgang die erforderliche Verdampfungsenergie selbst ist.

In allen anderen Fällen tritt die Molekel aus einem Milieu, in welchem sie durch Kräfte festgehalten wird, in ein anderes über, und es ist zu erwarten, daß für Hin- und Rückvorgang Aktivierungsenergien u_I und u_{II} erforderlich sind, deren Differenz — wie bekannt — immer gleich dem Energieunterschied von Anfang- und Endzustand ist.

Wir beginnen mit dem Molekülübergang zwischen zwei kondensierten Einstoffphasen des gleichen Stoffes und speziell mit dem Fall: fest \rightleftharpoons fest, der bei zwei Modifikationen oder bei zwei gleichen Kristallen die, infolge von mechanischem Zwang oder aus Kapillaritätsgründen ein verschiedenes th. P. besitzen, vorliegt. Wir denken uns die Phasen zunächst getrennt und bringen sie allmählich in Kontakt. Fig. 11 stellt den Verlauf der potentiellen Energie für eine Molekel dar, die wir von einem Oberflächenplatz der I. Phase zu einem der II. Phase (beide mögen Plätze am halben Kristall sein)

überführen. Darunter ist die Lage der Austrittsflächen veranschaulicht. Wenn die I. Phase noch in einiger Entfernung ist (a), wird die Molekel eine Strecke lang völlig frei sein. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist dann jeweils gleich der Verdampfungswahrscheinlichkeit je Flächeneinheit multipliziert mit der für Hin- und Rückgang gleichen Durchgangsweg:

$$w_{1'} dt = \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_1}{kT}} dt; \quad w_{11} dt = \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_{11}}{kT}} dt.$$

Eigentlich hätten wir noch die Entfernung der beiden Ruhelagen zu berücksichtigen und statt f den reziproken Widerstand etwa

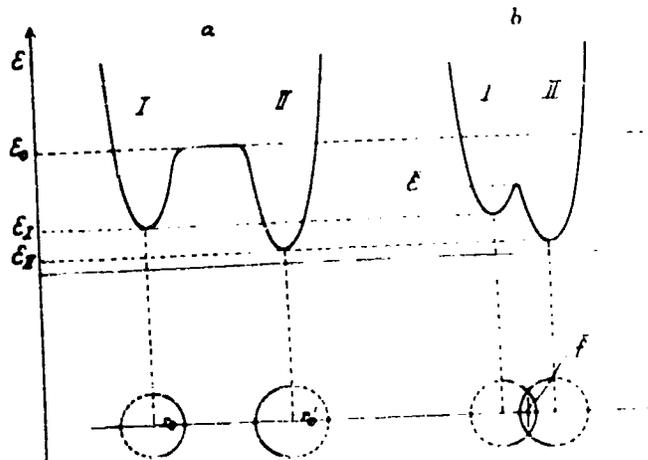


Fig. 11.

eines Rohres für die molekulare Strömung einzusetzen. Wir können aber ohne Bedenken die Laufzeit der freien Molekel gegenüber den Verweilzeiten vernachlässigen, um so mehr, als die Größe f doch schließlich herausfällt.

Ist die I. Phase bis zum Kontakt an die II. herangeführt (b), so nimmt die Kurve der potentiellen Energie auf der geraden Verbindungslinie der beiden Ruhelagen etwa den eingeseichneten Verlauf. Die höchste Erhebung liegt unterhalb ϵ_0 , nämlich bei ϵ_1 . Infolgedessen tritt eine Verdichtung der Übergangsbahnen um die kürzeste Verbindungslinie der Ruhelagen ein. Anstatt die Verteilung der Bahnen um diese Linie zu untersuchen, wollen wir uns vorstellen, daß ein zentraler Bezirk der ganzen Durchgangsfläche f , den wir als die mittlere Durchgangsfläche (f) bezeichnen, dadurch von den übrigen Teilen unterschieden sei, daß die höchste Erhebung der potentiellen

Energie für alle Bahnen, die durch f gehen, die gleiche $\sim \epsilon$ sei, während sie für alle anderen ϵ_0 bleibt. Dann verhält sich die Zahl der Bahnen, die durch f gehen, zu der, die durch $f - f$ gehen, wie:

$$\frac{w_{(f)}}{w_{(f-f)}} = \frac{f}{f-f} \cdot e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon}{kT}}$$

und:

$$w_1 dt = \alpha \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_1}{kT}} \left[f \cdot e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon}{kT}} + (f-f) \right].$$

Ist nun $\epsilon_0 - \epsilon$ erheblich größer als kT , so kann der zweite Summand in der eckigen Klammer vernachlässigt werden und es ist:

$$w_1 dt = \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_1}{kT}} \cdot e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon}{kT}} dt$$

(9)

und ebenso:

$$w_{II} dt = \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_{II}}{kT}} \cdot e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon}{kT}} dt.$$

Beide Vorgänge werden also um den gleichen Faktor $e^{\frac{\epsilon_0 - \epsilon}{kT}}$ beschleunigt.

Daher bleibt $\beta = \frac{w_1}{w_{II}} = e^{\frac{\mu_1 - \mu_{II}}{kT}}$ immer erhalten. Führt man $\mu_1 = \epsilon_1 - \epsilon_0 - kT \ln \bar{v}_1$ bzw. $\mu_{II} = \epsilon_{II} - \epsilon_0 - kT \ln \bar{v}_{II}$ ein, so wird:

$$w_1 dt = \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot \frac{1}{\bar{v}_1} \cdot e^{-\frac{\epsilon - \epsilon_1}{kT}} dt,$$

$$w_{II} dt = \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot \frac{1}{\bar{v}_{II}} \cdot e^{-\frac{\epsilon - \epsilon_{II}}{kT}} dt.$$

Die Aktivierungsenergien sind definitionsgemäß: $u_1 = \epsilon - \epsilon_1$ bzw. $u_{II} = \epsilon - \epsilon_{II}$. Der Faktor $\alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot \frac{1}{\bar{v}_1}$ hat die Dimension einer reziproken Zeit; bezeichnen wir ihn mit $\frac{1}{\tau_1}$ bzw. $\frac{1}{\tau_{II}}$, so erhalten die vorigen Gleichungen die Gestalt:

$$w_1 dt = \frac{dt}{\tau_1} \cdot e^{-\frac{u_1}{kT}} dt$$

(9a)

$$w_{II} dt = \frac{dt}{\tau_{II}} \cdot e^{-\frac{u_{II}}{kT}} dt$$

Setzt man analog wie bei der Verdampfung S. 37 $\tau_0 = b \pi r_0^2$, wobei r_0 die Entfernung von der Ruhelage bis zum Sattelpunkt ist, und b ein Faktor von der Größenordnung 0,01 sein dürfte, und beachtet man, daß $r_0^2 = \frac{2u}{(2\pi r)^2 m}$ ist, setzt ferner für \bar{v} den Wert $\bar{v} = \frac{(kT)^{3/2}}{(2\pi m)^{3/2} v^3}$ ein, so erhält man $\frac{1}{\tau_0} = b \cdot v \frac{u}{kT}$ und

$$(9b) \quad w_1 dt = b v_1 \frac{u_1}{kT} e^{-\frac{u_1}{kT}} dt \quad \text{und} \quad w_{11} dt = b v_{11} \frac{u_{11}}{kT} e^{-\frac{u_{11}}{kT}} dt$$

Man sieht, daß die $\frac{1}{\tau_0}$ nur unbedeutend temperaturabhängig sind

während die w infolge der Faktoren $e^{-\frac{u}{kT}}$ stark mit T veränderlich sind. Über die Größen u_1 und u_{11} ist von vornherein nur zu sagen, daß sie kleiner als die Verdampfungswärmen sind.

Im übrigen ist es nicht leicht, sich ein hinreichend klares Bild über die Grenze zu machen, in welcher zwei in der Umwandlung befindliche Kristalle aneinandergrenzen, und über den Weg, den die Moleküle einschlagen, um von einem Platz des alten Gitters zu dem des neuen zu gelangen. Da man nicht erwarten kann, daß Wachstumsstellen des im Abbau und im Aufbau befindlichen Kristalls sich gerade gegenüberstehen und daß, falls dies ja der Fall sein sollte, diese Deckung erhalten bleibt, so kommt man zu der Überzeugung, daß eine Wanderung längs der Korngrenze im allgemeinen erforderlich ist. Ein derartiger Bewegungsvorgang ist für Fremdatome (Thorium in den Korngrenzflächen eines Wolframdrahtes) nachgewiesen und der Flächendiffusionskoeffizient gemessen worden²²⁾ ($D = 0,74 \cdot e^{-\frac{10000}{RT}}$). Er ergab sich kleiner als der Koeffizient für die

Diffusion in der freien Oberfläche des Drahtes ($D' = 0,47 \cdot e^{-\frac{66400}{RT}}$). Es ist nicht zu bezweifeln, daß auch die gittereigenen Bausteine den Korngrenzen entlang wandern können.

Die Aktivierungswärme für den Austritt der Bausteine aus dem alten Gitter dürfte nicht allein von der Lage am alten Gitter abhängen, sondern auch von der Art der gegenüberliegenden Partie des neuen Gitters. Die Formel hat also einen vorläufigen summarischen Charakter. Im Prinzip findet sie ihre experimentelle Bestätigung darin, daß bei wesentlich einseitigem Molekülübertritt — das ist bei polymorphen Umwandlungen, in weiterer Entfernung vom Umwandlungspunkt — die Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Temperatur,

analog einer chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, ansteigt. Gleichartiges ist für die Rekristallisation wiederholt festgestellt worden. Dieser Verlauf kann von Fall zu Fall experimentell bestimmt und so w_I , w_{II} , w'_I , w'_{II} angenähert berechnet werden.

c) Flüssigkeit \rightarrow Kristall.

Die experimentelle Erfahrung lehrt, daß die Kristallisation einer Schmelze im großen und ganzen einen ähnlichen Verlauf hat wie die Modifikationsumwandlung. Nur tritt eine Komplikation durch die entwickelte Wärme wegen des meist schnelleren Verlaufs der Kristallisation erhöht in die Erscheinung. Es ist bei allen schneller vor sich gehenden Erstarrungsvorgängen undeutlich, welche Temperatur an der Phasengrenze anzunehmen und der gemessenen Geschwindigkeit zuzuordnen ist. Der Unterschied gegen die Temperatur der Umgebung unter sonst konstanten Versuchsbedingungen ist um so größer, je mehr Wärme sekundlich entwickelt wird, also je schneller die Kristallisation verläuft. Von tiefen Temperaturen beginnend findet man infolgedessen häufig zunächst einen allmählichen Anstieg der Geschwindigkeit mit der Badtemperatur, bis dann beim Erreichen einer ziemlich scharfen Grenze die Kristallisationsgeschwindigkeit plötzlich außerordentlich ansteigt. Das Phänomen ist verwandt dem Übergang einer langsamen chemischen Umsetzung in eine explosive infolge der unzureichenden Ableitung oder Verteilung der Reaktionswärme. Solche schnell kristallisierenden Schmelzen zeigen die weitere Eigentümlichkeit, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit in ihrem Maximum von der Badtemperatur innerhalb eines gewissen Intervalls unabhängig ist (Fig. 12a).

Es dürfte sich empfehlen, an dieses kompliziertere Phänomen erst später heranzutreten, da es im Moment jedenfalls nicht ohne weiteres mit den Elementaraktien in Beziehung gebracht werden kann. Instruktiver sind die langsamen Kristallisationsvorgänge, bei welchen die maßgebende Temperatur an der Grenze unter geeigneten Versuchsbedingungen nicht weit von der Badtemperatur verschieden ist (Fig. 12b). Wir sehen auch hier vorläufig von dem Kurventeil in der Nähe des Schmelzpunktes ab, der nur unter Berücksichtigung der Besonderheiten des Kristallwachstums zu verstehen ist und beachten insbesondere den abfallenden Ast der Kurve bei großer Unterkühlung. (Der umgekehrte Prozeß läßt sich nicht über ein Temperaturintervall messen, weil eine Überhitzung der Kristalle über den Schmelzpunkt nicht gelingt.) G. TAMMANN¹⁰⁾ vermutet

einen Zusammenhang zwischen dem Abfall der Kristallisationsgeschwindigkeit bei sinkender Temperatur und dem Anstieg der Viskosität der Schmelze. J. FRENKEL⁶³⁾ hat eine theoretische Begründung für einen solchen Zusammenhang mitgeteilt. Ihr liegt eine Vorstellung von der Molekularbewegung in Flüssigkeiten zugrunde, die sich von der auf VAN DER WAALS zurückgehenden Auffassung der Flüssigkeiten als den Gasen nahe verwandt abkehrt. Es wird angenommen, daß die Moleküle in der Hauptsache wie auch im festen Körper Schwingungen um Gleichgewichtslagen ausführen. In den letzten Jahren ist diese Vorstellung durch die Röntgendiagnose wesentlich gestützt

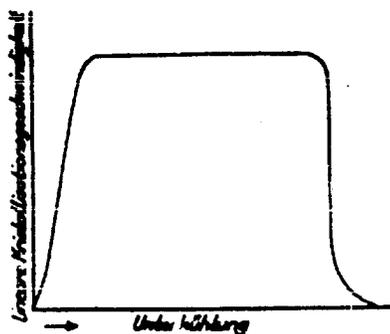


Fig. 12a.

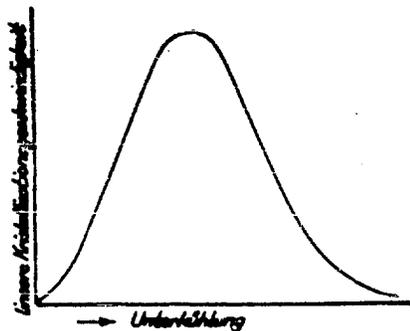


Fig. 12b.

worden. Zum Unterschied vom festen Zustand findet jedoch ein häufiger Platzwechsel statt, der die Fluidität bedingt. Der Platzwechsel erfordert die Überschreitung eines Energiebuckels vom Betrage u . Daher

erhält man für die Verweilzeit an einem Platz: $\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{u}{kT}}$. Diese Verweilzeit bestimmt den Koeffizienten D der „Selbstdiffusion“, und zwar, wenn δ die Entfernung zwischen 2 Plätzen ist, wird:

$$D = \frac{1}{6} \frac{\delta^2}{\tau} = \frac{1}{6} \frac{\delta^2}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{u}{kT}}. \text{ Andererseits ist der Diffusionskoeffizient}$$

$D = \frac{kT}{6\pi r \Gamma}$. Der Nenner ist der STOKESSCHE Ausdruck für die Reibung eines kugeligen Teilchens vom Radius r in einem Medium mit der inneren Reibung Γ . Die Eliminierung von D ergibt:

$$\Gamma = \frac{\tau_0 k T}{\pi r \delta^2} \cdot e^{\frac{u}{kT}}. \text{ Diese Gleichung gibt den tatsächlichen Temperaturverlauf der Viskosität bei einfachen — nicht polymerisierenden — Substanzen leidlich gut wieder.}$$

Die Aktivierungsenergie erweist sich als ein Mehrfaches der Schmelzwärme und steigt mit der Temperatur langsam an. Die Übereinstimmung wird besser, wenn man an Stelle des Ausdruckes $\frac{\tau_0 \cdot kT}{\pi r \delta^2}$

eine temperaturunabhängige Konstante einführt, also: $\bar{\Gamma} = \text{konst.} \cdot e^{\frac{u}{kT}}$.

Das Wesentliche ist der Faktor $e^{\frac{u}{kT}}$, der in gleicher Gestalt in den Ausdruck für die Häufigkeit des Molekülübergangs flüssig \rightarrow fest in analoger Weise eingeht, wie es für den Fall fest \rightarrow fest auseinandergesetzt worden ist. (9). Macht man mit Frenkel die Annahme, daß die Aktivierungsenergien etwa die gleichen sind: $u = u_1$, so folgt:

$\frac{1}{w_1} = \tau_1 = \text{konst.} \Gamma$. Es darf aber nicht übersehen werden, daß diese

Beziehung weder theoretisch noch experimentell als gesichert gelten darf. Die theoretische Unsicherheit liegt darin, daß vorläufig der die Viskosität betreffende Ansatz nicht imstande ist, die von WARBURG und anderen gefundene Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei konstantem Volumen der Flüssigkeit wiederzugeben — worauf J. FRENKEL selbst hinweist. Es wäre der Mühe wert, die Kristallisationsgeschwindigkeit unter der gleichen Bedingung zu verfolgen.

Es läßt sich daher bezüglich des Molekülübergangs zwischen sich berührenden reinen kondensierten Phasen nur sagen, daß er einer Aktivierungsenergie bedarf, die durchweg kleiner als die Verdampfungswärme, aber im allgemeinen doch groß gegen kT ist.

Das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten, von dem unterschiedlichen Verhalten der einzelnen Plätze am Kristall abgesehen, ist sowohl für fest \rightleftharpoons fest wie für flüssig \rightleftharpoons fest:

$$\beta = e^{\frac{\mu_I - \mu_{II}}{kT}}$$

Die Differenz $\mu_I - \mu_{II}$ kann angegeben werden durch das Verhältnis der Dampfdrucke ($p_I; p_{II}$) der beiden kondensierten Phasen, die bei beliebigen, mit der Koexistenz der Dampfphase nicht verträglichen Drucken jenseits für die kondensierte Phase undurchlässiger für den Dampf durchlässiger Wände zu messen sind; danach ist

$$\mu_I - \mu_{II} = kT \ln \frac{p_I}{p_{II}}$$

In dem für die Kinetik der Phasentstehung fast ausschließlich in Betracht kommenden Fall, daß zwei Phasen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck (P), der aber nicht der Koexistenzdruck

($P_{I/II}$) ist, vorliegen, erhält man durch reversible Überführung einer Probe von der einen Phase (Molvolumen V_I) zur anderen (V_{II}):

$$(10) \quad N \cdot (\mu_I - \mu_{II}) = \int_{P_{I/II}}^P (V_I - V_{II}) dP$$

oder

$$\left(\frac{\partial \mu_I}{\partial P}\right)_T = \frac{V_I}{N} = v_I; \quad \left(\frac{\partial \mu_{II}}{\partial P}\right)_T = \frac{V_{II}}{N} = v_{II}.$$

Fig. 13 stellt das Resultat graphisch im P, V -Diagramm dar. $N \cdot (\mu_I - \mu_{II})$ ist die schraffierte Fläche. Bei kondensierten Phasen

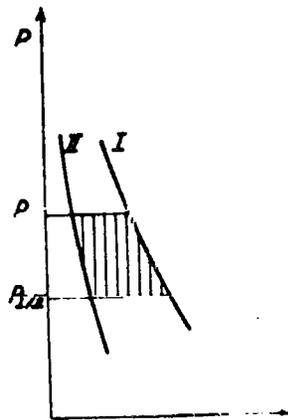


Fig. 13.

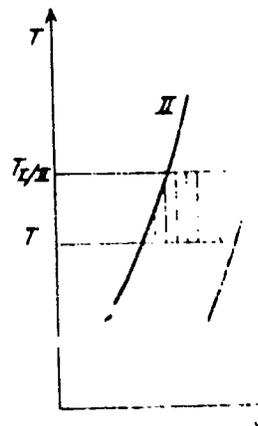


Fig. 14.

pflegt man häufig die Kompressibilität zu vernachlässigen und zu setzen:

$$(10a) \quad N \cdot (\mu_I - \mu_{II}) = (P - P_{I/II}) \cdot (V_I - V_{II}).$$

Die th. Potentialdifferenz ($\mu_I - \mu_{II}$) zweier Einstoffphasen beim gleichen Druck P und gleicher Temperatur T , die nicht die zu P gehörige Koexistenztemperatur $T_{I,II}$ ist, beträgt:

$$N \cdot (\mu_I - \mu_{II}) = \int_{T_{I/II}}^T (S_I - S_{II}) dT$$

Im Temperatur-Entropie-Diagramm (Fig. 14) veranschaulicht wird sie durch das schraffierte Flächenstück dargestellt. Bei kondensierten Phasen und nicht zu weiten Temperaturgrenzen kann man dieses angenähert als Rechteck ansehen und:

$$(11) \quad N \cdot (\mu_I - \mu_{II}) = \int_T^{T_{I/II}} (S_I - S_{II}) dT = \frac{Q}{T_{I/II}} (T_{I/II} - T)$$

setzen, wobei Q die molare Umwandlungs- oder Schmelzwärme bei der Gleichgewichtstemperatur $T_{I/II}$ bezeichnet. Der resultierende Molekularstrom zwischen solchen Phasen ist — abgesehen von der Komplikation, die der kristalline Aufbau mit sich bringt und welche im Kapitel 3 erörtert wird — gegeben durch:

$$(12) \quad (w_I - w_{II}) dt = w_I \left(1 - \frac{w_{II}}{w_I} \right) dt \\ = \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{-\frac{\mu_I}{kT}} e^{-\frac{u_0}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{\mu_{II} - \mu_I}{kT}} \right) dt \\ = \frac{1}{\tau_{II}} \cdot e^{-\frac{u}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{Q(T_{I/II} - T)}{T_{I/II} RT}} \right) dt;$$

oder je Sekunde und Quadratzentimeter der Grenzfläche abgekürzt

$$(13) \quad W_I - W_{II} = K \cdot e^{-\frac{u}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{Q(T_{I/II} - T)}{T_{I/II} RT}} \right).$$

B. Mischphasen.

Zwei Phasen eines Stoffgemisches haben im allgemeinen verschiedene prozentische Zusammensetzung, daher treten beim Molekülübergang Konzentrationsänderungen in der Nähe der Grenze auf, die durch Diffusion teilweise ausgeglichen werden. Bekanntlich wird beim fortgesetzten einseitigen Molekülübergang die Nachlieferung durch Diffusion zur Grenze sehr häufig der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß, so daß der eigentliche Grenzübergangsprozeß nicht in die Erscheinung tritt. Unter dieser Voraussetzung wurde die Ausscheidung einer Komponente aus Gasgemischungen oder verdünnten Lösungen durch NOYES und NERNST²⁴⁾ gesetzmäßig formuliert. Bei der Phasenneubildung — auf die unsere Betrachtungen hinielen — kommt dies Gesetz erst in zweiter Linie in Betracht. Die entscheidenden Anfänge der neuen Phasen umfassen in der Tat durchweg eine geringe Zahl von Molekülen, die durch Schwankungsvorgänge zusammengeführt werden, und erst das weitere Anwachsen der neuen Phase schafft Diffusionshöfe von einiger Tiefe. Wir halten es für richtig, unsere Aufmerksamkeit in erster Linie auf die Häufigkeit der Grenzübergänge bei praktisch unveränderter Zusammensetzung der Phasen zu richten, in der Hoffnung, damit die wesentliche Grundlage für die später zu behandelnden Phasenbildungsprozesse aus und von Mischphasen zu erfassen.

Dampf, Kondensat.

Die Stoßzahl je Quadratcentimeter einer Komponente (1) eines Gasgemisches ist $= \frac{1}{4} n_1 \bar{c}_1$, wenn n_1 die Zahl der Moleküle dieser Art im Kubikcentimeter und \bar{c}_1 ihre mittlere Geschwindigkeit bezeichnen. Beim Molekülübergang zu einer kondensierten Mischphase ist die Kondensationswahrscheinlichkeit

$$(14) \quad w_{11} dt = \alpha f_1 \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{11}}{kT}} dt$$

wenn gemäß unserer Festsetzung $\mu_{11} = -kT \ln v_{11}$ ist; ($v_{11} = \frac{1}{n_1}$). Ist n die Gesamtzahl der Moleküle im Kubikcentimeter und x_{11} der Molenbruch der ersten Komponente, so ist $n_1 = n x_{11}$. Mit μ_{11}^0 werde das th. P. des reinen Gases der 1. Komponente beim Totaldruck des Gasgemisches bezeichnet; dann ist $\mu_{11}^0 = -kT \ln v_1$; ($v_1 = \frac{1}{n}$) und $\mu_{11} = \mu_{11}^0 + kT \ln x_{11}$.

Die Kondensationsgeschwindigkeit einer Komponente aus einem Dampfgemisch ist um ihren Molenbruch als Faktor verschieden von derjenigen des reinen Dampfes dieser Komponente beim gleichen Totaldruck.

Die Verdampfungs geschwindigkeit $w_{111} \cdot dt$ einer Komponente aus einer kondensierten Mischphase (II) erhält man aus der Forderung, daß beim Gleichgewicht Verdampfungs- und Kondensationswahrscheinlichkeit gleich werden. Bezeichnet man mit μ_{11}^* das th. P. der 1. Komponente in der mit der Phase II koexistenten Gasphase und mit μ_{11}^{0*} dasjenige des reinen Gases 1 vom Totaldruck des koexistenten Dampfgemisches, ferner mit x_{11}^* den Molenbruch der 1. Komponente in diesem, so wird

$$\mu_{111} = \mu_{11}^* = \mu_{11}^{0*} + kT \ln x_{11}^*.$$

Ist $w_{11}^0 dt$ die Kondensationswahrscheinlichkeit einer Molekel der 1. Komponente beim Gleichgewicht, so ist

$$(14) \quad w_{11}^0 dt = \alpha f_1 \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{11}^0}{kT}} dt$$

$$w_{111} dt = \alpha f_1 \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{111}}{kT}} dt.$$

Schreibt man

$$w_{111} dt = \alpha f_1 \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{11}^0}{kT}} \cdot x_{11}^0 dt = \frac{\alpha}{4} n^0 \cdot \bar{c}_1 x_{11}^0 dt,$$

so sieht man, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit der Sättigungskonzentration des Dampfes und dem Molenbruch in der Dampfphase proportional ist. Der Molenbruch im Kondensat hingegen steht im allgemeinen nicht in einfacher Beziehung zur Verdampfungsgeschwindigkeit; denn es ist nicht allgemein möglich, die th. P. der Komponenten in einem Mischkristall oder einer flüssigen Mischung durch die th. P. der Reinstoffe und die Molenbrüche auszudrücken. Eine Behandlung solcher Fälle setzt die auf irgendeinem experimentellen Wege direkt oder indirekt gewonnene Kenntnis der th. P. (Messung der Partialdampfdrucke!) in der Mischung voraus.

Nur wenn eine Komponente (2) im großen Überschuß vorhanden ist, ist ihr th. P. einfach angebar. Es sei x_{111} der Molenbruch des Gelösten (1) in einer großen Menge Lösungsmittel (2) mit dem Molenbruch $x_{112} = 1 - x_{111}$. Das th. P. des letzteren bezogen auf seine Reinphase (0) ist dann: $\mu_{112} - \mu_{112}^0 = \epsilon_{112} - \epsilon_{112}^0 - kT \ln \frac{\bar{v}_{112}}{\bar{v}_{112}^0} + kT \ln (1 - x_{111})$. Nun ist, da ein Molekül des Lösungsmittels praktisch nur von seinesgleichen umgeben ist: $\epsilon_{112} = \epsilon_{112}^0$; $\bar{v}_{112} = \bar{v}_{12}^0$ und daher $\mu_{112} - \mu_{112}^0 = kT \ln (1 - x_{111})$. Unter der gemachten Voraussetzung $x_{111} \ll 1$ ist also $\mu_{112}^0 - \mu_{112} = kT x_{111}$ unabhängig von der Natur des Gelösten. Das ist das **RAWOLFS** Gesetz; denn

$$\mu_{112}^0 - \mu_{112} = kT \ln \frac{p_1^0}{p_1} \left(\approx kT \cdot \frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} \right) = kT x_{111};$$

(p_1 und p_1^0 Dampfdrucke des Lösungsmittels).

Das th. P. des Gelösten (1) ist dagegen abhängig vom jeweiligen Lösungsmittel, aber da in $\mu_{111} - \mu_{111}^0 = \epsilon_{111} - \epsilon_{111}^0 + kT \ln \frac{\bar{v}_{111}}{\bar{v}_{111}^0} + kT \ln x_{111}$ solange die Lösung sehr verdünnt ist: $\epsilon_{111} - \epsilon_{111}^0 = \text{konst.}$; $\frac{\bar{v}_{111}}{\bar{v}_{111}^0} = \text{konst.}$ ist, so wird $\mu_{111} - \mu_{111}^0 = \text{konst.} + kT \ln x_{111}$, aber x_{111} ist verschieden vom Molenbruch x_{111} des koexistierenden Dampfes und desgleichen von Lösungsmittel zu Lösungsmittel.

Es möge hier besonders darauf hingewiesen werden, daß die Energetik von Mischkristallen wesentlich komplizierter ist als die von Reinkristallen. Ein modellmäßiger Abbau in wiederholbaren gleichen Einzelschritten ist nicht durchführbar. Es wird deshalb später die kinetische Behandlung der Kristallkeimbildung auf Reinkristalle beschränkt und demgemäß auf die Einführung der th. P.

die sich auf bestimmte Plätze beziehen (μ), verzichtet. Baut man von einem binären Mischkristall an der Wachstumsstelle eine größere Anzahl von $n = n_1 + n_2$ Bausteinen nacheinander ab, so ist der gesamte Energieaufwand proportional der Zahl n und kann daher gleich $n(\epsilon_0 - \epsilon_w)$ gesetzt werden, wobei $\epsilon_0 - \epsilon_w$ den mittleren Energieaufwand je Baustein kennzeichnet. Ferner kann man den ganzen Energieaufwand auf die n_1 und n_2 Komponenten verteilt setzen: $n(\epsilon_0 - \epsilon_w) = n_1(\epsilon_0 - \epsilon_w)_1 + n_2(\epsilon_0 - \epsilon_w)_2$ oder $\epsilon_0 - \epsilon_w = x_1(\epsilon_0 - \epsilon_w)_1 + (1 - x_1)(\epsilon_0 - \epsilon_w)_2$. Die Mittelwerte für die partiellen Abbauarbeiten der Bausteine erster und zweiter Art erhält man daraus gemäß

$$(15) \quad (\epsilon_0 - \epsilon_w)_1 = (\epsilon_0 - \epsilon_w) + (1 - x_1) \frac{d(\epsilon_0 - \epsilon_w)}{dx_1}$$

$$(\epsilon_0 - \epsilon_w)_2 = (\epsilon_0 - \epsilon_w) - x_1 \frac{d(\epsilon_0 - \epsilon_w)}{dx_1}$$

Eine angenäherte Berechnung der th. P. μ_1 und μ_2 eines Mischkristalls aus solchen Energiewerten und den Molenbrüchen findet sich in einem der späteren Beispiele.

Aus der Gleichung für die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit einer Komponente aus einer Lösung

$$(16) \quad w_{111} dt = \alpha_1 f_1 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{111}}{kT}} dt$$

ersieht man, daß kapillare Anreicherungen für die Übergangswahrscheinlichkeit keine Rolle spielen, da die Komponenten in der Oberfläche die gleichen th. P. wie im Innern besitzen. Die Molenbrüche sind zwar andere, dafür sind aber die Energiewerte auch kompensierend geändert.

Kondensierte Mischphasen. I \rightleftharpoons II.

Der Übergang aus einer Lösung in eine andere kondensierte Phase und zurück läßt sich analog dem vorangehend behandelten Übergang zwischen zwei reinen kondensierten Phasen gestalten. Es

tritt zur Verdampfungsformel ein Beschleunigungsfaktor $e^{\frac{(\epsilon_0 - \epsilon)}{kT}}$ für beide Richtungen:

$$(17) \quad w_{11} dt = \alpha f_1 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{111} + (\epsilon_0 - \epsilon)_1}{kT}} dt$$

$$w_{111} dt = \alpha f_1 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} \cdot e^{\frac{\mu_{111} + (\epsilon_0 - \epsilon)_2}{kT}} dt$$

und das Verhältnis wird immer: $\beta_1 = e^{\frac{\mu_{I1} - \mu_{II1}}{kT}}$ Für das Spätere ist insbesondere — wie bei den Einstoffphasen — die Abhängigkeit der th. P. vom Druck bei konstanter Temperatur und Zusammensetzung von Interesse.

An Stelle von (10) erhält man

$$(18) \quad N(\mu_{I1} - \mu_{II1}) = \int_P^P (V_{I1} - V_{II1}) dP$$

und

$$\left(\frac{\partial \mu_{I1}}{\partial P}\right)_{T(n_1, n_2, \dots)_I} = \frac{V_{I1}}{N} = v_{I1}; \quad \left(\frac{\partial \mu_{II1}}{\partial P}\right)_{T(n_1, n_2, \dots)_{II}} = \frac{V_{II1}}{N} = v_{II1}.$$

wobei V_{I1} und V_{II1} die Partialmolvolumina, v_{I1} und v_{II1} die Partialmolekülvolumina der 1. Komponenten in den Mischungen I und II bedeuten. Ist V das totale Volumen einer Mischung — z. B. I —, so ist

$$v_{I1} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_I \quad \text{und} \quad V_{II} = N \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_I;$$

oder mit anderen Worten v_{I1} (V_{II}) ist die Volumenzunahme der relativ sehr großen Maße der Mischung bei Zusatz eines Moleküls (Moles) der 1. Komponente; genauer der Grenzwert, den man erhält, wenn man von wachsenden Mengen der Mischung ausgeht.

Auch die Temperaturabhängigkeit der th. P. stellt sich in gleicher Weise wie bei den Einstoffphasen (11) dar, wenn die Partialentropien bzw. Partialwärmehaltungen in analoger Weise eingeführt werden. Da zur Zeit noch keine einschlägigen Fälle der Keimbildung behandelt worden sind, in welchen die Verwendung dieser Beziehungen erforderlich ist, so ist eine Erörterung vorläufig überflüssig. Gegebenenfalls ist alles notwendige in den Lehrbüchern der Thermodynamik zu finden. Die Einführung der Aktivierungsenergien für den einatomigen Fall geschieht, wie S. 59, mit dem alleinigen Unterschied, daß an Stelle von $\frac{1}{\sigma_I}$ nun $\frac{x_{I1}}{\sigma_{I1}}$ und $\frac{1}{\sigma_{II}}$ und $\frac{x_{II1}}{\sigma_{II1}}$ treten. Daher erhält man

$$(18a) \quad w_{I1} dt = x_{I1} b v_{I1} \frac{u_{I1}}{kT} e^{-\frac{u_{I1}}{kT}} dt,$$

$$w_{II1} dt = x_{II1} b v_{II1} \frac{u_{II1}}{kT} e^{-\frac{u_{II1}}{kT}} dt.$$

Die Gleichung enthält als zusätzlichen Faktor den Molenbruch in der Lösung, aus der die Molekel austritt. u_{I1} und u_{II1} sind natür-

lich Funktionen der Molenbrüche. Man ist leicht geneigt im Hinblick auf das osmotische Gesetz für verdünnte Lösungen, die Übergangszahl je Quadratzentimeter gleich der gaskinetischen Stoßzahl zu setzen. Das ist im allgemeinen unrichtig! Nur für den Fall $u_{11} \approx kT$ (oder $u_{111} \approx kT$) trifft es angenähert zu; es wird dann nämlich: $w_{11} dt \approx x_{11} b v_{11} e^{-1} dt$. Bezeichnet n die Zahl aller Molekeln in einer monomolekularen Schicht von einem Quadratzentimeter, so wird die je Sekunde und Quadratzentimeter über tretende Molekelzahl $W_{11} = w_{11} n = n x_{11} b v_{11} e^{-1}$. Außerdem wird für $u_{11} \approx kT$; $v_{11} \approx \frac{\delta_1}{\delta}$ (δ Abstand zweier Molekeln der Lösung und δ_1 mittlere Geschwindigkeit der Molekeln 1 als Gas). Daher wird $W_{11} \approx n x_{11} b \frac{\delta_1}{\delta} e^{-1}$. Der Faktor $\frac{n x_{11}}{\delta} = n_{11}$ ist die Zahl der Molekeln 1 in der Volumeneinheit der Lösung, also wird

$$(19) \quad W_{11} \approx b e^{-1} n_{11} \delta$$

etwa größenordnungsmäßig gleich der gaskinetischen Stoßzahl. Experimentelle Erfahrungen fehlen gänzlich, weil im allgemeinen der eigentliche Austausch an der Grenze durch die Wanderung zur Grenze völlig verschleiert wird.

C. Elektrische Potentialdifferenzen zwischen zwei Phasen.

Der Molekülübergang kann beeinflusst werden von Kräften, die wir bisher außer acht gelassen haben. Die Wirkung des Schwerfeldes ist unerheblich und mag übergangen werden. Dagegen ist einiges über elektrische Felder zu sagen. Solche werden stets wirksam, wenn der Phasenübergang durch Ionen erfolgt, wie z. B. bei der Elektrolyse und beim Auf- oder Abbau heteropolarer Gitter.

Bei den elektrolytischen Vorgängen sind wir imstande, den Potentialsprung willkürlich zu beeinflussen. Wir fassen eine Zelle aus zwei Stücken des gleichen Metalls und einer Lösung eines praktisch vollständig dissoziierten Salzes dieses Metalls ins Auge. Das eine Metallstück habe eine relativ außerordentlich große Oberfläche — zahllose Wachstumsstellen, die vom Elektrolyten berührt werden, das andere habe Kontakt mit dem Elektrolyten nur an einer Wachstumsstelle. Die beiden Metallstücke sind mit Drähten versehen, durch welche sie mit einer äußeren Elektrizitätsquelle verbunden werden können, die es ermöglicht, unseren beiden materiell gleichen Elektroden willkürlich eine variable Potentialdifferenz aufzuzwingen. Infolge der verschiedenen Oberflächenausdehnung unserer

Elektroden ändern wir solcherart ausschließlich den Potentialsprung zwischen der Wachstumsstelle und dem Elektrolyten. Die Vermehrung des Kristalls um einen Baustein verlangt den Übertritt eines Ions aus der Lösung und das Hinzuwandern eines Elektrons durch die metallische Leitung. Der letztere Vorgang erfolgt mit vergleichsweise außerordentlich großer Geschwindigkeit, so daß wir ihn nicht zu beachten brauchen. Für den Abbau gilt das gleiche durch Umkehrung. Bleibt also rein die Abhängigkeit des Ionenübergangs Lösung \rightleftharpoons Wachstumsstelle von der äußerlich angelegten Spannung.

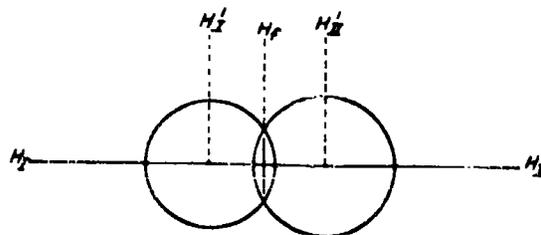


Fig. 15.

Die Ladung des Ions sei e . H_I und H_{II} seien die absoluten elektrischen Potentiale im Innern der beiden Phasen — Lösung (I), Metall (II). Fig. 15 stelle als Kreise die maximalen Schwingungsvolumina des Ions in der Wachstumsstelle bzw. im benachbarten Ionenhydratplatz dar. Die elektrischen Potentiale in den Ruhelagen seien H_I' und H_{II}' , in der Durchgangsstelle H_I . Um die folgende Betrachtung nicht zu unübersichtlich zu gestalten, wollen wir $H_{II}' = H_{II}$ setzen und H_I' gleich dem mittleren elektrischen Potential auf der Elektrolytseite der HELMHOLTZschen Doppelschicht, d. h. in der ersten Molekülschicht des Elektrolyten. Dies ist, absolut genommen, nicht zutreffend, aber die Absolutwerte sind ohnehin nicht feststellbar, die Vereinfachung ist erlaubt, weil die Unterschiede konstante, durch eine äußere elektromotorische Kraft nicht zu beeinflussende Größen sind. Dagegen ist $H_I' \neq H_I$. Die Differenz $H_I' - H_I$ pflegt man im Ruhestand mit dem ζ -Potential der Kolloidchemie zu identifizieren. Für den Übergang des Ions von einem Kreis in den anderen gelten die Gleichungen (17) mit dem Unterschied, daß in den Exponenten die elektrischen Arbeiteträge $(H_I' - H_I)e$ bzw. $(H_{II} - H_I)e$ zusätzlich auftreten. Daher wird:

$$w_I dt = \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_I + (e_0 - e) + (H_I' - H_I)e}{kT}} dt;$$

$$w_{II} dt = \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_{II} + (e_0 - e) + (H_{II} - H_I)e}{kT}} dt.$$

In der ersten Gleichung ist μ'_I das th. P. des Ions in der HELMHOLTZschen Doppelschicht; dies ist vom th. P. μ_I im Innern der Phase I verschieden, und zwar ist im Gleichgewicht:

$$\mu_I + H_I e = \mu'_I + H'_I e.$$

Daher ist beim Gleichgewicht:

$$w_I dt = \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\frac{\mu_I + (e_0 - b) + (H_I - H_I) e}{kT}} dt$$

und:

$$\beta_I = e^{\frac{\mu_I - \mu_{II} + (H_I - H_{II}) e}{kT}} = 1$$

oder $\mu_I + H_I e = \mu_{II} + H_{II} e$. Die Funktion $\mu_I + H_I e - \eta_I$ bzw. $\mu_{II} + H_{II} e - \eta_{II}$ bezeichnen E. LANGER und K. NAGEL⁶⁶⁾ als „elektrochemisches Potential“. Es spielt bei elektrochemischen Systemen die gleiche Rolle wie bei unelektrischen das GIBBSsche th. P.

Wird nun eine äußere elektromotorische Kraft dE an die beschriebene Zelle angelegt, so ist die Potentialdifferenz zwischen den Phasen $(H_I - H_{II}) + dE$. Hiervon entfallen auf die einzelnen Teilstrecken $(H_I - H'_I) + c dE$; $H'_I - H_I + a dE$ und $H_I - H_{II} + b dE$. Druck, Temperatur und Konzentration im Innern der Lösung bleiben konstant, also sind μ_I und μ_{II} unverändert. Dagegen wird μ'_I (wegen der eintretenden Konzentrationsänderung in der HELMHOLTZschen Doppelschicht) um $d\mu'_I$ geändert gemäß $d\mu'_I = c e dE$. Wir nehmen an, daß diese Änderung sich schnell einstellt gegenüber dem eigentlichen Phasenübergang. Nun erhalten wir:

$$(20) \quad \begin{aligned} w_{I(aE)} dt &= \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\frac{\mu'_I + d\mu'_I + (e_0 - b) + (H_I - H_I) e + a e dE}{kT}} dt, \\ w_{I(aE)} dt &= \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\frac{\mu_I + (e_0 - b) + (H_I - H_I) e + (a + c) e dE}{kT}} dt, \\ w_{II(aE)} dt &= \alpha f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{\frac{\mu_{II} + (e_0 - b) + (H_{II} - H_I) e - b e dE}{kT}} dt, \\ \beta_{(aE)} &= e^{\frac{(a + b + c) e dE}{kT}} = e^{\frac{c dE}{kT}} \end{aligned}$$

Für eine endliche äußerlich angelegte Spannung E wird also

$$(21) \quad \beta_{(E)} = e^{\frac{c E}{kT}}.$$

Die Gleichungen für $w_{I(E)}$ und $w_{II(E)}$ sind entsprechend (20), wenn man die Faktoren a , b und c als konstant ansehen darf. Läßt man die Bedingung, daß die äußere Spannung E die alleinige Variable ist, fallen, so wird allgemein:

$$\beta = e^{-\frac{\eta_I - \eta_{II}}{kT}}$$

Führt man analog zu μ_i eine Größe η_i für einen Reinkristall (II) ein, so ergibt sich:

$$\beta_i = e^{-\frac{\eta_I - \eta_i}{kT}}$$

Die Einführung der Aktivierungsenergien, die hier aus der Summe der elektrischen und unelektrischen Beträge sich zusammensetzen, liefert analog zu (18a):

$$w_{I(E)} dt = b x_I v_I e^{-\frac{u_I - (a+c)Ee}{kT}} e^{-\frac{u_I}{kT}} e^{-\frac{(a+c)Ee}{kT}} dt,$$

$$w_{II(E)} dt = b v_{II} e^{-\frac{u_{II} + bEe}{kT}} e^{-\frac{u_{II}}{kT}} e^{-\frac{bEe}{kT}} dt,$$

wobei wir mit u_I und u_{II} den durch die angelegte elektromotorische Kraft nicht beeinflussbaren Anteil der Aktivierungsenergien und x_I den Molenbruch der betreffenden Ionen in der Lösung bezeichnen. Die Formeln sind nur solange sinnvoll, als die gesamten Aktivierungsenergien positiv bleiben. Die Differenz $(w_I - w_{II})_{(E)}$ ist proportional dem fließenden Strom i . Wenn wir die von E wenig abhängigen Faktoren zu Konstanten A und B zusammenfassen, so erhalten wir²²⁾:

$$i_{(E)} = A e^{-\frac{(a+c)Ee}{kT}} - B e^{-\frac{bEe}{kT}}.$$

Diese Gleichung nimmt die von Tafel zuerst angegebene Form an, wenn man a , b , c als unabhängig von E ansieht und den zweiten mit zunehmender Polarisation verschwindenden Summanden vernachlässigt:

$$(22) \quad i_{(E)} = A e^{-\frac{(a+c)Ee}{kT}}.$$

Die Gleichung (22) ist mehrfach experimentell bestätigt, aber oft anders gedeutet worden. Sie gilt für den Fall, daß der Grenzübergang der Ionen und nicht etwa Diffusion, Kristallwachstumshemmungen oder ein gekoppelter chemischer Vorgang geschwindigkeits-

bestimmend ist. Die Forderung ist z. B. erfüllt bei der Nickel-Wasserstoff- und Chlorabscheidung an geeigneten Elektroden. In anderen Fällen wie bei der Abscheidung von Quecksilber und Blei, Kadmium, Zink (diese nur an geschabten Elektroden) ist die Diffusion zur Grenze geschwindigkeitsbestimmend; das bedeutet, daß der Energiebuckel zwischen den Ruhelagen des Ions so niedrig ist, daß $u_1 \sim u_{11} \sim kT$ wird. In solchem Fall kann die Übergangszahl pro Sekunde und Quadratcentimeter W_1 annähernd gleich der gas-kinetischen Stoßzahl angenommen werden. Wenn die Hydratation der Ionen vorwiegend elektrostatischen Charakter hat, ist eine solche niedrige Energieschwelle wegen der erheblichen Reichweite der Kräfte wahrscheinlich. Kommen aber noch andere wesentliche Wechselwirkungsglieder hinzu, derart, daß die Steilheit der Kurven potentieller Energie größer ist, so liegt die Aktivierungsschwelle höher.

Man findet auch bei den zuletzt genannten Metallen — wenn sie ungestört in kristalliner Form wachsen können — eine Polarisation, die nicht Konzentrationspolarisation ist. Diese rührt vom Mangel an Wachstumsstellen her und verschwindet bei dauernder mechanischer Schabung der Oberflächen oder bei Amalgamierung⁶⁷).

An der Grenze Metall-Lösung ist offenbar die Beweglichkeit der Atome (Ionen) längs der Fläche geringer als an der Grenze Metall-Vakuum, so daß die Auf- und Abba verzögerung, die im letzteren Fall durch die Oberflächendiffusion weitgehend ausgeglichen wird — dort stärker in die Erscheinung tritt. Statt des Eintritts in die Wachstumsstellen findet eine Anreicherung der auf den Wachstumsflächen sitzenden Ionen statt, die sich als Polarisation äußert.

Auch beim Wachstum von Salzkristallen aus Lösungen ist die Geschwindigkeit der Abscheidung gelegentlich so klein, daß die Nachlieferung durch Diffusion — bei guter Rührung der Lösung — demgegenüber schnell erfolgt, während umgekehrt bei der Auflösung die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Diese Vorgänge des Kristallauf- und -abbaus werden erst später erörtert, weil sie Effekte des Zusammenwirkens vieler molekularer Einzelschritte sind und damit zu dem Inhalt der folgenden Abschnitte gehören.

Die Potentialdifferenzen an den Grenzen heteropolarer Kristalle gegen ihre Lösungen sind für den Ionenübergang gleichgültig, da wegen der Elektroneutralität der Phasen schließlich nur die Folge von soviel Ionenübergängen von Interesse ist, als zum Übergang des kleinsten neutralen Kristallbestandteils erforderlich ist. Die Beschleunigungs- und Verzögerungsglieder heben sich dabei auf.

Wir stellen die für das weitere — Kapitel 4 — wichtigen Ergebnisse des Kapitels in folgenden Formeln zusammen.

Für beliebige Phasen gleicher Temperatur gilt:

$$\frac{w_I}{w_{II}} = \frac{W_I}{W_{II}} = \beta = e^{\frac{\mu_I - \mu_{II}}{kT}}$$

Ist die Phase II ein Reinkristall, so wird für jeden Platz i an seiner Oberfläche:

$$\frac{w_I}{w_i} = \beta_i = e^{\frac{\mu_I - \mu_i}{kT}}$$

In elektrochemischen Systemen gilt entsprechend:

$$\beta = e^{\frac{\eta_I - \eta_{II}}{kT}} ;$$

$$\beta_i = e^{\frac{\eta_I - \eta_i}{kT}}$$

3. Allgemeine Theorie der Überschreitung und Keimbildung.

A. Überschreitung.

Fig. 16 sei das p, T oder c, T Schaubild eines beliebigen univarianten 2-Phasengleichgewichts. Geht man von irgendeinem Punkt des Gebietes I aus und ändert den Zustand in Richtung des Gebietes II, so wird die Koexistenzlinie erreicht. Falls jetzt nicht die Phase II zugefügt wird oder sonst ein geeigneter Katalysator anwesend ist, wird die Koexistenzlinie erfahrungsgemäß überschritten. So ist etwa die Phase I beim Druck p_1 und der Temperatur T_1 herstellbar (1). Wird der Punkt 1 über 2 erreicht, so spricht man von Unterkühlung, wird er über 3 erreicht, so spricht man von Übersättigung. Außerdem kann man aber ersichtlich vom Gebiet I nach Punkt 1 noch auf unzähligen anderen Wegen gelangen. Es ist nun offenbar für die Eigenschaften der Phase I im Punkt 1 und für das weitere Geschehen völlig gleichgültig, auf welchem Wege dieser Zustand erreicht wurde.

Die Frage nach einem geeigneten Maß der Übersättigung und Unterkühlung (sowie der Überhitzung für den inversen Fall) ist daher von geringer Bedeutung. Notwendig für eine eindeutige Bestimmung des Zustandes ist nur die Kenntnis der Zustandsparameter des betreffenden Zustandes und der Koexistenzlinie. Ist letztere bekannt, so kann $(p_1 - p_2)_T$ bzw. $(c_1 - c_2)_T$ als Übersättigung, $(T_2 - T_1)_{p(c)}$ als Unterkühlung bezeichnet werden, was dem einfachen Wortsinn entspricht. Beide Angaben legen den Punkt 1 eindeutig fest. Unter der gleichen Vorbedingung, nämlich der Kenntnis der Koexistenzlinie ist auch beispielsweise durch $\frac{p_1}{p_2}_T$ alles bestimmt. Aber es ist unlogisch, dies Verhältnis als Übersättigung zu bezeichnen, wie es bei Dämpfen im Anschluß an WILSON in der Literatur üblich geworden ist; denn für den Fall, daß keine Übersättigung vorliegt $(p_1 - p_2)$ wird $\frac{p_1}{p_2} - 1$ statt 0, wie es dem Wortsinn entsprechend sein müßte. Man könnte den Fehler beseitigen durch Einführung der relativen Übersättigung $\frac{p_1 - p_2}{p_2}_T$, doch bietet dieser Ausdruck keine Vorteile gegenüber der einfachen Angabe $(p_1 - p_2)_T$.

An Stelle der Bezeichnungen Übersättigung, Unterkühlung usw. wollen wir einheitlich den Ausdruck Überschreitung einführen und

den Grad der Überschreitung durch Differenzen der th. P. bei konstanter Temperatur ausdrücken. Wenn die Phasen in einer Gleichgewichtslinie aneinandergrenzen (Einstoffgleichgewichte, gesättigte Lösungen eines reinen Stoffes), so ist der Betrag der Überschreitung gleich der Differenz der th. P. in der Phase (I) in dem gegebenen Zustand μ_I und im Gleichgewichtszustand mit der Phase (II) bei gleicher Temperatur $\mu_{I/II}$ oder $\mu_{II\infty}$. Gibt es mehrere Phasen (II,

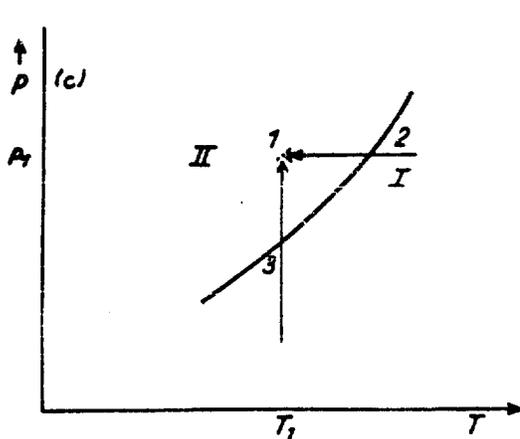


Fig. 18.

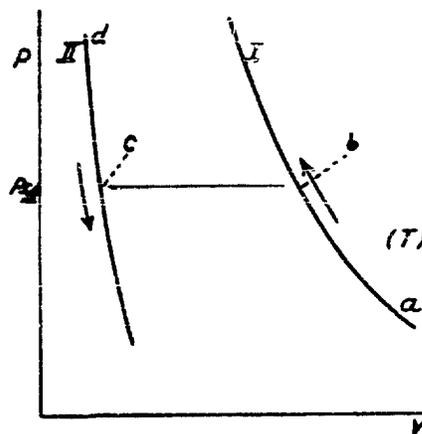


Fig. 17.

III, IV ... usw.), die mit I univariante Gleichgewichte eingehen können, so kann mehrfache Überschreitung vorliegen:

$$(\mu_I - \mu_{I/II})_T; (\mu_I - \mu_{I/III})_T$$

usw.

Beispiele: übersättigter Dampf unterhalb des Tripelpunktes; Lösung eines Salzes mit verschiedenen Modifikationen oder Hydraten. Der Index T wird im folgenden wieder fortgelassen, da immer nur von th. P.-Differenzen bei gleicher Temperatur die Rede ist.

Bei Mehrstoffphasen variabler Zusammensetzung ist die Begriffsbestimmung im höheren Grade willkürlich. Solche Phasen grenzen in zwei- und mehrdimensionalen Gleichgewichtsflächen aneinander und es ist notwendig anzugeben, auf welche der unendlich vielen Isothermen die Differenz der th. P. bezogen werden soll.

Die allgemeine Erfahrungstatsache, daß bei Abwesenheit besonderer Umstände eine Überschreitung stets eintritt, läßt sich theoretisch erklären. Wir wählen als Beispiel den Übergang eines einheitlichen Stoffes von einer Phase in eine andere. Fig. 17 ist das isotherme p, v Diagramm der Phasen I und II. $p_{I/II}$ ist der Koexistenzdruck. Eine Zustandsänderung entlang der Linie abc ist nur unter

ganz bestimmten Umständen möglich. Die gezeichnete Koexistenzlinie $b c$ ist nur gangbar, falls die beiden Phasen in ebener Fläche aneinandergrenzen. Ist von a kommend der Punkt b erreicht, so muß — um in Richtung c fortzuschreiten zu können — ein Kontakt mit einer schon vorhandenen Menge der neuen Phase II hergestellt werden. Diese erleidet durchaus keine Veränderung, sondern wirkt rein katalytisch. Sie kann unter Umständen — wenn II z. B. eine Flüssigkeit ist — ersetzt werden durch eine beliebige indifferente Wand, die von der Flüssigkeit II völlig benetzt wird. Fehlt dieser katalytische Eingriff, so ist der Übergang von $a b$ auf $b c$ unmöglich. Bildet nämlich die ins Auge gefaßte Menge der Phase I einen inneren Teil einer größeren Menge der gleichen Phase, so kann die neue Phase nur im Innern der alten entstehen, und dann existiert das erste Stück der Linie $b c$ — dicht bei b — überhaupt nicht. Ein kleines Volumen der Phase II im Innern der Phase I hat nämlich notwendig einen anderen Druck als den der Phase I und zwar ist der Zusatzdruck proportional $\frac{1}{v^{1/3}}$, wenn v das Volumen der kleinen Masse der Phase II bezeichnet.

Genau das Entsprechende ist auf der anderen Seite der Fall: von d kommend kann bei c die Horizontallinie $c b$ nicht erreicht werden; weil in der homogenen Phase II ein kleines Volumen der Phase I immer einen anderen Druck besitzt.

Bei flüssigen und gasförmigen Phasen ist der Drucküberschuß direkt experimentell meßbar. Die kleinen Massen nehmen dann bekanntlich Kugelform an und der Druck innerhalb eines Tröpfchens kann in gewissen Fällen direkt unter Vermittlung einer feinen Kanüle gemessen werden. Das Experiment läßt sich mit Quecksilber (II) innerhalb eines Glasgefäßes mit Quecksilberdampf (I) verhältnismäßig leicht ausführen. Es ergibt sich, daß $p_{IIr} - p_{IIII} = \frac{2\sigma}{r}$ ist, wenn r den experimentell variierten Radius der Kugel bezeichnet.

σ erweist sich als eine von der Natur der angrenzenden Phasen I und II abhängigen Konstante, die Oberflächenspannung, welche auch in anderer Weise, durch Steighöhenmessung, Kapillarwellen usw. bequem ermittelt werden kann. Zur gleichen Beziehung wie das Experiment führt eine einfache Überlegung: Führt man durch die Kanüle der Kugel eine kleine Masse dm zu, so ist die Druckvolumenarbeit $p \cdot dv$ zu leisten; dabei vergrößert sich die Oberfläche um do und es ist $p \cdot dv = \sigma \cdot do$, woraus folgt:

$$p_{IIr} - p_{IIII} = \frac{2\sigma}{r}.$$

Während der Versuch bei einzelnen Flüssigkeiten wie Quecksilber im zugehörigen Dampf ausgeführt werden kann, ist das Bläschenexperiment mit dem Dampf der Flüssigkeit nicht direkt realisierbar. Doch ist σ auf verschiedene andere Weisen meßbar, und es zeigt sich, daß praktisch auch die

gleichen σ -Werte gegen andere, indifferente Gase gefunden werden, so daß mit diesen nun der Bläschenversuch mit gleichem Ergebnis angestellt werden kann.

Bei kristallinen Phasen ist die günstigste Form nicht die Kugelform, sondern ein von der Natur der beiden Phasen abhängiges Polyeder. Dieses besitzt zwar stellenweise ebene Flächen, dafür aber auch Ecken und Kanten. Mit abnehmendem Volumen fällt die Ausdehnung der Fläche schneller als die der Kanten. Dieser Umstand führt — wie später noch genauer gezeigt wird — zu einem Verhalten, welches dem der isotropen Phasen ganz analog ist, obgleich der Mechanismus ein ganz anderer ist: der kleine Kristall besitzt ein th. P. wie eine größere Masse, die unter einem erhöhten Druck gesetzt wird. Ein Gleichgewicht des kleinen Kristalls mit einer äußeren Phase bei gleichem Druck existiert ebensowenig wie im Fall des kleinen Tröpfchens oder Bläschens.

Die allgemeine und notwendige Folge dieser Tatsache ist die, daß von einer reinen Phase aus die Koexistenzlinie nicht betretbar ist, daß infolgedessen bei fortgesetzter Druckänderung diese Linie überschritten werden muß. Dies Ergebnis läßt sich für den Übergang bei konstantem Druck im Temperatur-Entropie-Diagramm (T, S) darstellen (Fig. 18). Die Koexistenzlinie bc ist von a oder von d aus in homogener Phase nicht erreichbar. Zustände, die den Punkten der Isobaren nahe bei b und bei c entsprechen, sind von a bzw. d her nicht realisierbar; denn um z. B. den der Ordinate S' entsprechenden Entropiewert zu erhalten müßte das kleine Volumen der Phase II eine tiefere Temperatur als die Umgebung besitzen, was physikalisch unrealisierbar ist. Daher findet bei fortgesetzter Temperaturänderung unter konstantem Druck auch hier notwendig Überschreitung statt. Schließlich läßt sich der Beweis auch auf gleichzeitige Temperatur- und Druckänderung erweitern, weil jede Änderung sich immer in partielle Druck- und Temperaturveränderungen zerlegen läßt. Ferner bietet die Übertragung auf Mischphasen und die Einführung anderer Zustandsparameter nichts Neues. Daher lautet das allgemeingültige Ergebnis: Innerhalb einer reinen Phase kann die Bildung einer neuen Phase unmöglich stetig bei oder unmittelbar jenseits der Koexistenzgrenze erfolgen und ein Überschreiten muß notwendig bei fortgesetzter Änderung der Zustandsparameter eintreten.

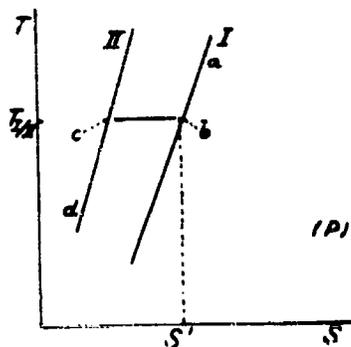


Fig. 18.

Ausnahmen hiervon treten nur bei außerordentlicher Ähnlichkeit der beiden Phasen auf, wie sie in der Nähe der kritischen Zustände vorliegen ($\sigma = 0$; $\frac{d\sigma}{dT} = 0$) und vielleicht bei festen Modifikationen mit fast gleichen Gittern.

Nachdem solcherart die Erfahrungstatsache der Gleichgewichtsüberschreitung ihre Erklärung gefunden hat, wenden wir nunmehr der anderen Erfahrungstatsache, daß bei weiterem Vordringen in das fremde Stabilitätsgebiet schließlich die neue Phase spontan erscheint, unsere Aufmerksamkeit zu.

B. Keimbildung²¹⁾.

Man könnte geneigt sein, die spontane Bildung von neuen flüssigen Phasen in Dämpfen, und gasförmigen Phasen in Flüssigkeiten und Lösungen mit der VAN DER WAALSchen Kontinuitätskurve in Beziehung zu bringen — wie es auch geschehen ist — und die metastabile Grenze an den Umkehrpunkten dieser Kurve suchen. Hiergegen sprechen entscheidende Gründe. Erfahrungsgemäß liegt beispielsweise die metastabile Übersättigungsgrenze von Dämpfen (Wasser, Alkohol usw.) bei gewöhnlichen Temperaturen noch ganz im Gültigkeitsbereich der idealen Gasgleichung, weit entfernt vom Umkehrpunkt der VAN DER WAALSchen Isothermen, zum Zeichen dafür, daß die Natur einen anderen Weg geht. Sodann ist bei den Übergängen zu kristallinen Phasen eine Kontinuitätsauffassung in der Regel unmöglich, abgesehen vielleicht von dem Übergang eines Gitters in ein nahe verwandtes. Trotzdem sind die typischen Erscheinungen der spontanen Phasenbildung in allen Fällen gleichartig. Daher verbietet sich beim Aufsuchen der beherrschenden allgemeinen Gesetze die Bezugnahme auf die nur für Einzelfälle mögliche Kontinuitätsauffassung.

Auf den richtigen Weg führt wieder die Beobachtung und zwar die dabei stets zu machende Erfahrung, daß die neue Phase zuerst in mikroskopischen Dimensionen erscheint, ohne daß zunächst eine Änderung der makroskopischen Zustandsparameter stattfindet. Dies weist darauf hin, daß für den Vorgang lokal auf kleine Gebiete beschränkte Parameteränderungen maßgebend sind.

Nun weiß man, daß innerhalb eines jeden thermodynamischen Systems solche Änderungen, Schwankungen genannt, vorkommen, ja recht eigentlich zu jedem thermodynamischen Gleichgewicht not-

wendig hinzugehören. Jeder derartige Gleichgewichtszustand ist ein kinetischer Hin- und Hertransport von Molekeln und Energie von einem Ort des Systems zu einem anderen. Und gerade dieser fortwährende Austausch ist notwendig, damit das Gleichgewicht sich einstellt, d. h. jeder Änderung der makroskopischen Zustandsparameter folgt. Denn jede derartige äußere Änderung stört im ersten Augenblick die Gleichheit von Hin- und Hertransport und gibt zu einer einseitigen Verschiebung von Molekeln und Energie Anlaß, die solange anhält bis der zunehmende Rücktransport wieder dem Hintransport gleichgeworden ist. Mit diesem molekularen Wechselspiel sind notwendig Schwankungen der Dichte und Energie in den mikroskopischen Gebieten verknüpft.

Ein Beobachter stelle während einer langen Beobachtungszeit die relative Zeitdauer w fest, während der insgesamt ein hervorgehobener kleiner Teil des Systems von der Masse m sich in einem vom Normalzustand abweichenden Zustand befindet. Ferner sei irgendwie zu ermitteln, welche Entropieabnahme $m \cdot \Delta s$ das ganze System erleidet, wenn bei konstanter Energie dieser hervorgehobene Zustand des Teilsystems vom Normalzustand aus hergestellt wird. Dann ist

der Größenordnung nach: $w = e^{-\frac{m \Delta s}{k}}$ ($k =$ BOLTZMANNsche Konstante). Die Gleichung stellt eine Umkehrung der BOLTZMANNschen Entropiedefinition $S = k \cdot \ln \mathbb{W}$ dar, die in dieser Weise zuerst von A. EINSTEIN benutzt worden ist. Sie ist eine erweiterte

Fassung des BOLTZMANNschen e -Satzes $\mathbb{W}_{(x)} dx = \text{konst. } e^{-\frac{A_{(x)}}{kT}} dx$, in welchen sie übergeht für den Fall, daß der hervorgehobene Zustand durch einen stetig veränderlichen Parameter x charakterisiert werden kann und $A_{(x)}$ die Arbeit mißt, die mit dieser Parameteränderung vom Normalzustand aus erforderlich ist. Wir werden aber auf die erweiterte Fassung angewiesen sein. Die Wahrscheinlichkeit einer Schwankung ist also um so größer, je kleiner die damit verbundene Entropieänderung ist; daher werden bei großen Massen nur kleine spezifische Abweichungen vom Normalzustand auftreten und große spezifische Änderungen — um solche handelt es sich hier — auf kleine Massen beschränkt bleiben.

Eine wichtige Aufgabe wird die sein, den Mindestbetrag einer Entropieänderung festzustellen, der mit der Bildung der kleinsten Menge einer neuen Phase verknüpft ist, die in der alten Phase durch weitere Molekülaufnahme wachstumsfähig ist. Wir erörtern zuerst

die zuletzt gestellte Bedingung, weil sie die kleinste unumgänglich notwendige Masse bestimmt, deren Zustandsänderung wir alsdann zu betrachten haben.

Ob eine neue Phase überwiegend Moleküle aufnimmt oder abgibt, hängt bei zwei beliebigen in Berührung stehenden Phasen von gleicher Temperatur nur von der Differenz der th. P. der Komponenten ab. Sind die th. Potentialunterschiede für jede Komponente zwischen je zwei Phasen Null und wird zwischen solchen Phasen ein Kontakt hergestellt oder eine molekülleitende Verbindung geschaffen, so ist der resultierende Molekülstrom (und Energiestrom) zwischen den beiden Phasen für alle Molekülarten Null.

Wachstumsfähig ist nach dem Vorstehenden die neue Phase II, wenn ihre th. P. kleiner sind als die der gegebenen Phase I. Die th. P. nehmen aber mit abnehmender Größe der Phase zu und übertreffen bei ganz kleinen Gebilden der Phase II die der Phase I. Die unterste zulässige Grenze liegt bei der Größe, bei welcher gerade die Potentiale gleich werden.

Die THOMSONSche Gleichung, welche für Tröpfchen einer reinen Flüssigkeit die Form

$$(\mu_r - \mu_{\infty})_{II} = \frac{2\sigma}{r} \cdot v_{II}$$

besitzt (wobei μ_r bzw. μ_{∞} die th. P. der Partikel vom Radius r bzw. der ausgedehnten Phase II, v_{II} Molekülvolumen der Flüssigkeit, σ die spezifische freie Oberflächenenergie ist), stellt die Abhängigkeit des th. P. von der Größe dar. Durch die Forderung, daß das th. P. des Tröpfchens gleich dem der ursprünglichen Phase sein soll, also $\mu_{II,r} = \mu_I$, wird die Größe der wachstumsfähigen Partikel festgelegt. Wir bezeichnen dieses Gebilde der neuen Phase als Keim und kennzeichnen die darauf bezüglichen Größen mit dem Index K . Diese Begriffsbestimmung soll über das gewählte Beispiel hinaus allgemeine Gültigkeit für alle Arten der neuen Phase haben. Wie noch gezeigt wird, ist in anderen Fällen die Keimform keine Kugel, aber die Form des Keimes ist stets eindeutig bestimmt. Bei Mehrstoffkeimen ist ferner die Zusammensetzung festgelegt. Für einen Keim einer neuen Phase, die aus mehreren Komponenten 1, 2, ... besteht, lautet die Definition

$$(23) \quad \begin{pmatrix} \mu_{vK} \\ \mu_{vK} \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix}_{II} = \begin{pmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \dots \\ \dots \end{pmatrix}_I$$

Wenn wir einen solchen Keim in isotherm-reversibler Weise, d. h. also mit minimaler Arbeitsleistung aus der Phase I erzeugen und den gleichen Energiebetrag als Wärme abführen, so ist die Energie des Systems konstant geblieben und seine Entropie ist um den geleisteten Arbeitsbetrag dividiert durch T vermindert worden. Es läßt sich nun nachweisen, daß diese Arbeit in allen Fällen gerade gleich $\frac{1}{2}$ der gesamten freien Grenzflächenenergie des Keimes ist, im vorliegenden Beispiel also:

$$(24) \quad A_K = \frac{1}{2} \sigma O_K$$

Im Besitz dieser Angabe kann man an die letzte Frage herantreten: wie häufig kommt durch die spontanen Schwankungen die Bildung eines solchen Keimes zustande?

Hierzu bietet die BOLTZMANNsche Beziehung einen Weg. Sie liefert aber zunächst nur die statistische Wahrscheinlichkeit eines Zustandes und nicht die Häufigkeit eines Ereignisses. Auf einseitig verlaufende Prozesse ist sie ohne weiteres überhaupt nicht anzuwenden. Die Keimbildung ist aber ein solcher, denn sie führt zur endgültigen Entstehung der neuen Phase. Daher muß man sich einen Mechanismus denken, der ein Auswachsen eines Keimes verhindert.

Dies kann man sich im Fall der Tröpfchenbildung im Dampf wie folgt vorstellen. Eine zum Keim erforderliche Masse m des Gases denkt man sich in einem Zylinder durch eine bewegliche Wand von dem übrigen — sehr großen — Dampfraum abgeteilt. Die Wände sind gänzlich unbenetzbar und von der Schwerkraft wird wie immer, abgesehen. Dann kann sich ein Flüssigkeitskügelchen bilden, wobei sich der Stempel verschiebt, aber die Größe kann nie die durch die abgesperrte Masse bedingte überschreiten.

Dann kehrt die Masse wieder in den Ursprungszustand zurück, d. h. es liegt ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand vor, auf welchen die BOLTZMANNsche Gleichung angewandt werden kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine zur Bildung eines Keimes erforderliche Masse m , die einen Teil der relativ außerordentlich großen Masse der Phase I bildet als Keim der Phase II vorliegt,

ist bis auf einen Faktor: $w = c e^{-\frac{A_K}{kT}}$

(Hier bedeutet A_K die Minimalarbeit, die — bei isotherm reversibler Leitung — von außen dem System zugeführt werden muß, um einen Keim aus der ursprünglichen Phase in ihrem Innern herzustellen. Führt man gleichzeitig eine der Arbeit A_K äquivalente Wärmemenge ab, so

ist die Energie des Systems dieselbe wie ursprünglich; die Entropie hat aber um $\frac{A_K}{T}$ abgenommen.) Dies gilt für eine bestimmt abgegrenzte Teilmasse m der Phase I. Die Frage lautet aber nach der Wahrscheinlichkeit w' dafür, daß in der Gesamtmasse der Phase I ein Keim vorhanden ist. Dazu ist festzustellen, wie oft man eine Teilmasse m aus der Gesamtmasse abgrenzen kann. Es sei dies Z mal der Fall;

dann erhalten wir für die gesuchte Wahrscheinlichkeit: $w' = Z e^{-\frac{A_K}{kT}}$. Die statistische Wahrscheinlichkeit — nach dem früher Gesagten der Bruchteil der Gesamtbeobachtungszeit, während der hervorgehobene Zustand existiert — ist gleich dem Produkt aus der mittleren Dauer des Zustandes τ und der Häufigkeit J' mit der der Zustand in der Zeiteinheit erreicht wird, also $w' = \tau J'$; daraus $J' = \frac{w'}{\tau}$

$= \frac{Z}{\tau} e^{-\frac{A_K}{kT}}$. Dies hat Geltung — wie nochmals hervorgehoben sei — für den Fall, daß das Weiterwachsen verhindert wird und seine Masse daher wieder in den ursprünglichen Zustand (I) zurückkehrt. Wenn man dieses Resultat nun auch als gültig für die wirklichen Verhältnisse — bei denen die Keime nicht wieder zurückgewandelt werden, sondern mit gleicher Chance zur Phase II auswachsen können — annehmen will, so ist die Voraussetzung die, daß diese irreversiblen Prozesse eine nur so geringfügige Veränderung des Systems (Phase I) verursachen, daß dadurch sein Zustand praktisch unverändert bleibt. Theoretisch kann man sich vorstellen, daß man die ersten mikroskopischen Spuren der Phase II — d. h. die etwas angewachsenen Keime — künstlich herausnimmt. Es werden je Zeiteinheit $J = \frac{J'}{2}$ sein, da die Hälfte der Keime im Mittel wieder vergeht und nur die Hälfte auswächst. Daher wird

$$(25) \quad J = \frac{Z}{2\tau} e^{-\frac{A_K}{kT}}$$

τ wurde als die mittlere Lebensdauer des Keims bezeichnet, ohne deren Bedeutung vorerst anzugeben. Eine solche Angabe setzt eine genaue Kenntnis oder Annahme über die Kinetik der Molekül-aggregation zum Keim voraus. Man könnte daran denken, darunter die mittlere Zeit zu verstehen (τ_1), die vergeht, bis der Keim um eine Molekel zu- oder abgenommen hat. Dies ist sicherlich die kürzeste physikalisch in Betracht kommende Zeit, die zu einer oberen Grenze von J führt. Eine untere Grenze erhält man durch Einführung der

wesentlich größeren Zeit τ_K , welche vergeht, damit durch rein einseitigen Vorgang — d. h. ohne Wiederabspaltung — die am Keim nötige Molekelzahl (n_K) zusammengetroffen ist. Diese Zeit ist von gleicher Größenordnung — etwa 2—5 mal größer — als die nicht allgemein angebbare Zeit, die zum völligen Zerfall eines Keimes in einzelne Molekeln erforderlich ist. Für eine einfache Abschätzung von τ ist zu beachten, daß die Keimoberfläche die Oberfläche einer einzelnen Molekel höchstens um eine bis zwei Größenordnungen übersteigt. Setzt man also τ gleich der Zeit, die zwischen zwei Stößen auf ein Molekel liegt, so kann man nicht weit fehlen. Die Zahl Z wird man etwa in der Größenordnung der Zahl der Molekeln in der Phase zu suchen haben. Die wirkliche Ermittlung des Faktors $\frac{Z}{\tau}$

ist auf dem hier eingeschlagenen Weg nicht möglich und wird erst durch die vollständige kinetische Betrachtung im Kapitel 4 gezeigt. Die Energie A_K spielt durchaus die Rolle der Aktivierungsenergie für die Keimbildung, und die Gleichung ist völlig analog gebaut wie die Gleichung für eine chemische Reaktionsgeschwindigkeit im engeren Sinn. Sie enthält alles, was zum Verständnis der älteren Erfahrungstatsachen und Regeln, die im ersten Kapitel erwähnt wurden, notwendig ist. Die vorstehende Herleitung hat nicht die Eigenschaft eines strengen Beweises, besitzt aber den Vorzug großer Allgemeingültigkeit und Übersichtlichkeit und ist hierdurch weg- und zielweisend für die kinetischen Ableitungen geworden. Sie wird auch in Zukunft benutzt werden müssen, wenn bei zu großer Komplikation der kinetische Weg ungangbar ist.

Es ist mehrfach der Irrtum aufgetaucht, die vorstehende Theorie der Keimbildung enthalte die Voraussetzung, daß der Keim in einem Akt beim Zusammenstoß von n_K Molekeln gebildet werde. Das ist keineswegs der Fall, eine bestimmte Annahme über den Mechanismus liegt der Entwicklung nicht zugrunde. Erneut werde ferner die Frage aufgeworfen, ob die Keimbildungsgleichung allgemein gültig ist, oder ob andere Wege unter Umständen leichter zur Entstehung der neuen Phase führen (vgl. S. 80). Die Antwort lautet: Die vorstehende Deduktion hat einen Weg minimaler Aktivierungsenergie aufgezeigt, der eben deshalb zunächst die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat. Glaubt man einen anderen Weg annehmen zu sollen, so ist der Beweis für seine Bevorzugung von Fall zu Fall zu erbringen. (Vgl. hierzu Kap. 4 Mischtröpfchen).

Schließlich möge die Keimbildungshäufigkeit J mit den sonst in der Reaktionskinetik üblichen Begriffen und Bezeichnungen in Be-

ziehung gesetzt und die Zweckmäßigkeit dieser Begriffsbildung dargestellt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen Systemen pflegt man durch $-dc/dt$ oder $+dx/dt$ zu definieren, wobei c die momentane molare Konzentration einer verschwindenden, x die einer entstehenden Substanz und t die Zeit bedeuten. Zum Zweck des Vergleichs mit kinetischen Stoßzahlen treten neuerdings häufiger molekulare Konzentrationen an Stelle der molaren auf. In heterogenen Systemen ist die Bezeichnung weniger einheitlich. In der bekannten NOYES-NERNSTschen Gesetzmäßigkeit wird die Auflösungs geschwindigkeit durch die Konzentrationszunahme $+dx/dt$ bezeichnet. Die Verdampfungsgeschwindigkeit hingegen wird gewöhnlich als Zahl oder Gewicht der sekundlich von 1 cm^2 Oberfläche verdampfenden Molekeln geschrieben. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird üblicherweise durch den linearen oder räumlichen Fortschritt des Kristalls beschrieben; usw.

Bei der Phasenneubildung könnte man daran denken, die Geschwindigkeit durch die molare oder besser molekulare Abnahme der alten Phase oder Zunahme der neuen Phase zu beschreiben. Aber diese Änderungen kommen durch zwei sich überlagernde Prozesse zustande, die verschiedenen Gesetzmäßigkeiten unterliegen; das ist einmal die Entstehung wachstumsfähiger Partikel der neuen Phase, zweitens ihr Auswachsen. Das Ineinandergreifen der beiden Prozesse wird erst im letzten Kapitel behandelt.

Das eigentliche Problem liegt in dem ersten Teilvorgang. Dieser ist also bei der theoretischen und bei der experimentellen Bearbeitung zunächst vom zweiten Teilvorgang zu separieren. Theoretisch geschieht dies dadurch, daß man die Partikel nach ihrer Entstehung herausnimmt, sobald sie stabil sind — aber noch hinreichend klein, um einzeln durch die Massenverminderung keine merkliche Parameteränderung des Systems hervorzurufen. Bezeichnet man die Zahl der so „gezogenen“ Partikel zur Zeit t mit Z_t , so stellt $+dZ_t/dt$ ein geeignetes Maß für die Geschwindigkeit dar. Mit der Zeit ändert sich durch dies Verfahren der Zustand des Systems, und wie man sieht, hängt der Verlauf der Änderung auch von der Größe der gezogenen Partikel ab. Es ist aber zwecklos dies zu verfolgen, denn das Ganze ist doch ein Gedankenexperiment, um die Betrachtung frei zu machen von dem Wachstumsprozeß, der in Wirklichkeit das System viel schneller verändert. Daher hat vorläufig nur die Größe $\lim_{t \rightarrow 0} dZ_t/dt = J$ physikalisches Interesse. Experimentell erfolgt die Separation durch Abbrechen der Beobachtung nach einer Zeit t , in

welcher gerade die ersten Partikel festgestellt und gezählt werden können. In dem Maß, wie man ihren Einfluß auf die Zustandsparameter des ursprünglichen Systems vernachlässigen kann, ist es angängig:

$$\int_0^t J dt = J t$$

zu setzen. Wenn nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt wird, bezieht sich J auf 1 Kubikzentimeter der Mutterphase.

C. Erläuterungen und Beispiele.

a) Die thermodynamischen Potentiale in Phasen kleiner Dimensionen.

Bei dem Problem der Keimbildung steht das Verhalten von kleinen Partikeln in Frage, die durch die Schwankungen entstehen und vergehen, wachsen und abnehmen. Bei der Anwendung der Thermodynamik auf die einzelnen Partikel ist Vorsicht geboten, da ihre Zustandsparameter nicht wie bei den üblichen thermodynamischen Systemen hinreichend sicher bestimmt werden können. Daher wird eine entsprechende Prüfung der benutzten Gesetze und der Grenzen ihrer berechtigten Anwendung notwendig sein.

Am längsten und besten bekannt ist die W. THOMSONSche Gleichung in der Gestalt $RT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma}{r} V_{II}$ für das Dampfdruckgleichgewicht kleiner Tröpfchen einer einheitlichen Flüssigkeit (II); (p_r = Dampfdruck des Tröpfchens vom Radius r , p_∞ = Dampfdruck über der ebenen Oberfläche, σ = Oberflächenspannung gegen den Dampf (I), V_{II} = Molvolumen der Flüssigkeit). Diese Gleichung, die wir, um von der Gültigkeit der Gasgesetze für den Dampf unabhängig zu sein, in der Form schreiben

$$(\mu_r - \mu_\infty)_{II} = \frac{2\sigma}{r} v_{II} \quad (v_{II} \text{ Molekylvolumen im Tröpfchen})$$

ist eine Näherungsgleichung.

Man erhält sie z. B. durch Integration der isothermen thermodynamischen Beziehung (9)

$$d\mu_{II} = v_{II} dp_{II}$$

Beim gewöhnlichen Koexistenzdruck der Phasen mit ebener Berührungsfäche (p_∞) sei das th. P. μ_∞ . Dann wird

$$(\mu_r - \mu_\infty)_{II} = \int_{p_\infty}^{p_{II,r}} v_{II} dp_{II}$$

wenn p_{II} den Druck innerhalb des Tröpfchens vom Radius r darstellt. Dieser setzt sich zusammen aus dem Druck des Dampfes $p_{I(r)}$ und dem Kapillardruck $p_{II} - p_{I(r)} = \frac{2\sigma}{r}$. Also ist

$$(\mu_r - \mu_\infty)_{II} = \int_{p_\infty}^{p_{I(r)} + \frac{2\sigma}{r}} v_{II} dp_{II}.$$

Sieht man — näherungsweise — die Flüssigkeit als inkompressibel an, so wird

$$(\mu_r - \mu_\infty)_{II} = v_{II} \left(\frac{2\sigma}{r} + p_{I(r)} - p_\infty \right).$$

Als weitere Vereinfachung vernachlässigt man $p_{I(r)} - p_\infty$ gegen $\frac{2\sigma}{r}$ und erhält schließlich

$$(26) \quad (\mu_r - \mu_\infty)_{II} = \frac{2\sigma}{r} v_{II}.$$

An diesem Beispiel soll die weitere Prüfung stattfinden. Ein Tröpfchen vom Radius r umgeben von Dampf vom Druck $p_{I(r)}$ stellt keineswegs einen Gleichgewichtszustand im gewöhnlichen Sinne dar. Vielmehr wird das Tröpfchen alsbald verschwinden oder zu einer großen Flüssigkeitsmasse anwachsen. Thermodynamische Methoden können also ohne weiteres nicht angewandt werden. Um das Tröpfchen in seinem Dampf dauernd zu erhalten, muß man es in ein enges Behältnis freischwebend einschließen, d. h. den Dampfraum so klein machen, daß eine Größenschwankung des Tröpfchens nach oben den Dampfdruck sofort derart senkt, daß als Folge davon die Größe wieder abnimmt; eine spontane Verkleinerung des Tröpfchens den Dampfdruck so erhöht, daß die Kondensation überwiegt. Stellt man jetzt das zur Ableitung der Formel übliche thermodynamische Gedankenexperiment an — eine Masse von dn Molekeln von einer Flüssigkeit mit ebener Oberfläche zum Tröpfchen hin und als Dampf wieder zurückzuführen — so fallen die Arbeiten infolge der Schwankungen verschieden aus. Man kann den 2. Hauptsatz unter diesen Umständen dadurch in Anwendung bringen, daß man den gleichen Prozeß häufig wiederholt und dadurch eine Aussage über den Mittelwert erhält. Bei beliebiger Wiederholung ergibt sich nach dem 2. Hauptsatz kein makroskopischer Arbeitsüberschuß. Daher ist der Mittelwert der Einzelarbeiten $dn(\mu_r - \mu_\infty)_{II}$ für Hin- und Rückprozeß derselbe und da μ_∞ festliegt, so ist der Mittelwert des thermodynamischen Tröpfchenpotentials durch die THOMSONSche Gleichung bestimmt. Das Gesetz legt also das mittlere th. P. des Tröpfchens in Ab-

hängigkeit von der Größe fest. Wir haben früher gesehen, daß Gleichheit der Potentiale in zwei sich berührenden Phasen gleichbedeutend ist mit der kinetischen Aussage, daß der Molekülübergang in beiden Richtungen gleich ist oder der resultierende Strom 0 ist, also $\beta = 1$. Ein Tröpfchen mit dem momentanen Radius r_K und dem zugehörigen Potential μ_{r_K} in einer Phase gleichen Potentials $(\mu_{r_K})_{II} = \mu_I$ hat im Mittel gleiche Wachstums- und Abnahmewahrscheinlichkeit, oder das früher mit β bezeichnete Verhältnis beider ist 1. Für jede

andere Größe r wird $\beta = e^{-\frac{\mu_I - \mu_{r(II)}}{kT}}$. Diese einwandfreie Aussage der THOMSONSchen Formel geht in die späteren Ableitungen ein. Die vorstehenden Überlegungen sind über das gewählte Beispiel hinaus auf jede Art von Partikeln, auch kristalline, anzuwenden.

Für Mischtröpfchen erhält man die verallgemeinerte THOMSON-GIBBSsche Gleichung aus $[n_1 \cdot d\mu_1 + n_2 \cdot d\mu_2 + \dots]_{II} = V \cdot dp_{II}$; (V = Volumen des Tröpfchens). Dividiert man durch $n_1 + n_2 + \dots$, so erhält man links als Faktoren die Molenbrüche x_1, x_2, \dots und rechts \bar{v}_{II} das mittlere Molekülvolumen der Flüssigkeit;

$$[x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 + \dots]_{II} = \bar{v}_{II} dp_{II},$$

mit $p_{II,r} - p_{I,II} = \frac{2\sigma}{r}$ ergibt sich unter den früheren Vernachlässigungen

$$(27) \quad [x_1(\mu_r - \mu_{\infty})_1 + x_2(\mu_r - \mu_{\infty})_2 + \dots]_{II} = \frac{2\sigma}{r} \bar{v}_{II};$$

wobei $[(\mu_r - \mu_{\infty})_1; (\mu_r - \mu_{\infty})_2 \text{ usw.}]_{II}$ die Unterschiede der th. P. der 1., 2. ... Komponente im Tröpfchen und in der Mischung gleicher Zusammensetzung bei ebener Oberfläche bedeuten.

Führt man die Partialvolumina z. B. $v_{II1} = \frac{dV}{dn_1}$ ein, so wird unter der Voraussetzung, daß diese druckunabhängig sind,

$$(28) \quad (\mu_r - \mu_{\infty})_{1II} = \frac{2\sigma}{r} v_{II1}.$$

Die Begrenzung der Kristalle besteht aus ebenen Flächen, die unter bestimmten Winkeln aneinander grenzen; Fig. 19. Wir überführen dn_2 Moleküle vom Volumen dV_1 *) reversibel von einem unendlich großen Kristall zu einem kleinen, und zwar soll die Masse allein auf der Fläche 1., die die Größe O_1 besitzt, abgelagert werden. Diese verschiebt sich dabei in der Richtung ihrer Normalen um die Strecke dA_1 . Dabei verändert sich auch die Größe der angrenzenden Flächen.

*) Der Index 1. bezeichnet nicht eine Komponente, sondern eine bestimmte Fläche!

Ist die Länge der Kante, welche die Fläche 1. mit der Fläche 2. bildet, l_2 , und der Winkel γ_2 , so nimmt die Fläche 2. um $l_2 \cdot dh_1 \cdot \cot \gamma_2$ zu, die Fläche 1. um $l_2 \cdot dh_1 \cdot \cot \gamma_2$ ab. Sind die spezifischen freien Oberflächenenergien σ_1 bzw. σ_2 , so ist die Änderung der freien Oberflächenenergie an dieser Stelle $(\sigma_2 \cdot l_2 \cdot \cot \gamma_2 - \sigma_1 \cdot l_2 \cdot \cot \gamma_2) \cdot dh_1$. Die gesamte Änderung

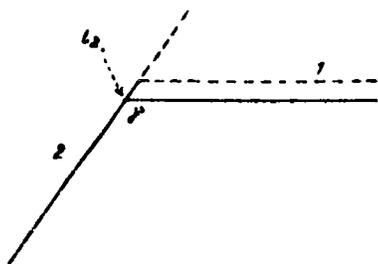


Fig. 19.

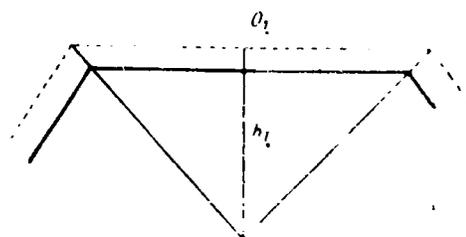


Fig. 20.

erhält man indem man um die Fläche 1. herum summiert. Die erforderliche Arbeit ist

$$(\mu_1 - \mu_{\infty})_{II} dn_1 = \sum (\sigma_i \cdot l_i \cdot \cot \gamma_i - \sigma_1 \cdot l_i \cdot \cot \gamma_i) dh_1$$

Da $dn_1 = \frac{dV_1}{v_{II}}$ und $dV_1 = O_1 \cdot dh_1$ ist, so erhält man den GIBBS'schen Ausdruck

$$(\mu_1 - \mu_{\infty})_{II} = \frac{\sum (\sigma_i \cdot l_i \cdot \cot \gamma_i - \sigma_1 \cdot l_i \cdot \cot \gamma_i)}{O_1} v_{II} = \frac{d \sum (\sigma_i \cdot O_i)}{dV_1} \cdot v_{II}$$

Der kleine Kristall, den wir uns z. B. mit seinem Dampf im Gleichgewicht vorstellen (eingeschlossen in ein hinreichend enges Behältnis — wie vorangehend erläutert) muß an allen Stellen das gleiche Potential besitzen. Daher muß der Ausdruck für alle Flächen denselben Wert aufweisen, d. h. für konstantes Volumen hat $\sum_{\text{alle Flächen}} \sigma_i \cdot O_i$ ein Minimalwert zu sein. (GIBBS ¹⁷.)

G. WULFF ¹⁸) hat diese Bedingung in folgender Weise formuliert: Fällt man von einem Punkt im Kristallinnern die Lote auf alle möglichen Begrenzungsflächen, trägt von diesem Punkt aus Strecken ab, die den zugehörigen σ Werten proportional sind und legt durch die erhaltenen Endpunkte die Normalebene, so ist der von diesen begrenzte Körper die gesuchte Gleichgewichtsform. Stellt man sich (Fig. 20) dieses Polyeder in Pyramiden aufgeteilt vor, deren Spitzen in dem zentralen Punkt des Innern zusammenstoßen und

bezeichnet mit h_1 , die Höhe über der ersten Fläche von der Größe O_1 ; so ist das Volumen des Kristalls $V = \sum_{\text{alle Pyr.}} \frac{1}{3} O_i \cdot h_i$. Läßt man den Kristall allseitig wachsen unter Erhaltung der Form, so gilt für jede Pyramide:

$$(\mu_{h_1} - \mu_{\infty})_{11} = \sigma_1 \cdot \frac{dO_1}{dV_1} \cdot v_{11}; (\mu_{h_2} - \mu_{\infty})_{11} = \sigma_2 \cdot \frac{dO_2}{dV_2} \cdot v_{11} \dots;$$

Nun ist $dV_1 = \frac{1}{3}(h_1 \cdot dO_1 + O_1 \cdot dh_1)$ und andererseits $dV_1 = O_1 \cdot dh_1$, daher ist $dV_1 = \frac{1}{3} h_1 \cdot dO_1$. Die Gleichheit des Potentials nach allen Seiten verlangt: $\mu_{h_1} = \mu_{h_2} = \dots$; daher:

$$(29) \quad (\mu_{h_1} - \mu_{\infty})_{11} = \frac{2\sigma_1}{h_1} \cdot v_{11} = \frac{2\sigma_2}{h_2} \cdot v_{11};$$

oder

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots$$

Dies ist der Beweis für die WULFFsche Aussage. In der Gestalt (29) ist die GIBBS-WULFFsche Gleichung analog der THOMSONschen Formel (26). Für Mischkristalle erhält man eine (27) und (28) entsprechende Bezeichnung. In früheren Jahren ist das Gesetz vielfach herangezogen worden zur Erklärung der Wachstumsformen makroskopischer Kristalle. Diese Anwendung ist falsch, weil mit wachsender Lineardimension h_1, h_2, \dots , die Unterschiede von $\mu_{h_1}, \mu_{h_2}, \dots$, welche bei Abweichungen von der Gleichgewichtsform auftreten, stetig kleiner werden (29) und für makroskopische Kristalle schon praktisch verschwinden. Physikalische Bedeutung gewinnt die Gleichung erst bei linearer Dimension der Kristalle unter 10^{-4} cm. Oberhalb dieser Größe liegen die mit der Formabweichung verbundenen th. Potentialänderungen unterhalb der experimentell möglichen Einstellgenauigkeit der Zustandsparameter $T, P, c_1 \dots$ einer Phase; auch wird z. B. schon die Schwerkraft von gleichgroßer Bedeutung für die Form. Das Bestreben der Kristalle zur Erlangung der durch obige Beziehung vorgeschriebenen Gestalt wächst, wie man aus (29) sieht, umgekehrt proportional ihren linearen Dimensionen und ist deshalb für die Form der Keime ausschlaggebend. Ferner folgt aus der vorstehenden Gleichung — worauf I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW²¹⁾ zuerst aufmerksam machten —, daß mit abnehmender Größe des Kristalls, also mit steigender Übersättigung der anderen Phase, die Gleichgewichtsform immer flächenärmer wird; denn da das Verhältnis der Zentralkontaktdistanzen durch die σ Werte vorgeschrieben ist, so verschwinden mit der Größenabnahme nacheinander alle Flächen in der Reihenfolge.

wie ihre Inhalte auf untermolekulares Maß zusammenschrumpfen. I. N. STRANSKI⁴¹⁾ hat diese Überlegung auf Wachstumskörper makroskopischer Kristalle ausgedehnt, deren Formen auch um so flächenärmer sein müssen, je höher die Übersättigung der Nährphase ist. Aus entsprechenden Beobachtungen dieser Art konnte er Aussagen über die Reichweite der Molekularkräfte machen.

Bei der vorstehend wiedergegebenen thermodynamischen Ableitung ist von vornherein eine ebenflächige Begrenzung der Kristalle vorausgesetzt worden, die bei Massenlagerung oder Wegnahme erhalten bleiben soll. Die Verschiebung einer Fläche um dh bedeutet also mindestens eine Massenänderung um eine Netzebene. Über die dazwischenliegenden Zustände ist keine Aussage gemacht, insbesondere auch nicht, ob die Begrenzung durch völlig intakte Netzebenen oder unvollständige dem Gleichgewicht entspricht. Die Massenänderung um eine Netzebene setzt nicht voraus, daß Anfangs- und Endzustand beim Abschluß einer Netzebene liegt. Diese Frage kann man aber auch thermodynamisch beantworten und zwar durch Berücksichtigung der spezifischen freien Randenergie einer Netzebene. Darunter ist die Arbeit zu verstehen, die zur Spaltung einer Netzebene unter Erzeugung eines freien Randes von 1 cm Länge aufzuwenden ist. Die Einführung dieser Größe erlaubt, die ein bestimmtes th. P. aufweisende Netzebene auf einem Kristall gleichen Potentials nach Größe, Form und Lage anzugeben.

Die Resultate dieser Überlegungen sind aber in zunehmendem Maße unrealisierbar, weil mit experimentell zur Zeit nicht meßbaren Größen operiert wird, was dem Wesen der Thermodynamik eigentlich widerspricht. Selbst die spezifische freie Oberflächenenergie ist bisher nur in einem Fall — an Spaltungsflächen von Glimmer⁷⁰⁾ gemessen worden. Man darf wohl annehmen, daß der Weg, auf welchem der Fortschritt stattfinden wird, über die Ermittlung der molekularen Kraftgesetze führt. Sobald diese bekannt sind, lassen sich die Oberflächenenergien berechnen; aber dann sind diese auch entbehrlich, da die erforderlichen molekularen th. P. für jeden Platz an der Oberfläche direkt zu ermitteln sind. Es ist das große Verdienst von I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW⁷¹⁾, die GIBBS-WULFFsche Gleichung für Kristalle aus den molekularen Aufbauarbeiten hergeleitet zu haben. Sie bedienten sich dabei u. a. des erwähnten Modells eines homöopolaren Kristalls, bei welchem nur die Kräfte zwischen den nächsten Nachbarn berücksichtigt werden. — Das Resultat läßt sich aber auch allgemein herleiten, wobei statt der Energiebeträge der Einzelschritte die th. P. μ einzusetzen sind.

Während in einem Tröpfchen überall das gleiche molekulare th. P. μ_r herrscht, besitzen die Bausteine an der Oberfläche eines Kristalls je nach der Lage verschiedene molekulare th. P. μ_i . Überführt man zu einem kleinen Kristall unter Erhaltung seiner Form n Bausteine von einem unendlich großen Kristall derart, daß die Basisfläche einer Teilpyramide von der Höhe h_1 eine volle Netzebene mit n_1 Bausteinen in

Einzelschritten erhält, so ist die zu leistende Arbeit: $\sum_1^{n_1} (\mu_i - \mu_\infty)$,

wenn $\mu_\infty = \mu_w$ das th. P. des unendlich großen Kristalls bezeichnet. Vollzieht man die Überführung in einem Prozeß, so

ist die gleiche Arbeit $(\mu_{h_1} - \mu_\infty)n_1$. Also $\sum_1^{n_1} \mu_i = n_1 \cdot \mu_{h_1}$ oder $\frac{\sum_1^{n_1} \mu_i}{n_1} = \bar{\mu}_1 = \mu_{h_1}$.

Die Abhängigkeit des Potentials von der Lineardimension (h) des Kristalls kommt dadurch zustande, daß die Zahl der Randbausteine der einen Netzebene — die beim Abbau ein höheres th. P. als $\bar{\mu}_1$ besitzen — relativ zur Zahl der inneren Flächenbausteine — denen beim Abbau eine kleinere th. P. als $\bar{\mu}_1$ zukommt — mit abnehmender Größe des Kristalls zunimmt.

Sind die molekularen th. P. μ_i bekannt, so ist ein Kriställchen, welches das Potential μ_{h_1} besitzen soll, nach Form und Größe bestimmt durch die Forderung, daß für jede Begrenzungsfläche 1., 2., ...

$$(30) \quad \frac{\sum_1^{n_1} \mu_{1,i}}{n_1} = \frac{\sum_1^{n_2} \mu_{2,i}}{n_2} = \bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 = \dots = \mu_{h_1} = \mu_{h_2}$$

sein muß. (STRANSKI und KAISCHEW.)

Für Kristalle, deren Lineardimensionen groß gegen die Reichweite der Molekularkräfte sind, wächst $\bar{\mu}_1$ linear mit dem Verhältnis Umfang einer Netzebene / Fläche einer Netzebene; dieses Verhältnis ist aber $\frac{1}{h}$, daher $\bar{\mu}_1 = K' + \frac{K''}{h_1}$. Die Bedeutung der Konstanten ergibt sich wie folgt. Bei dem Prozeß des Abbaues von n Molekülen, welche zum Anbau einer Schicht um den kleinen Kristall dienen sollen, von einem großen Kristall in reversiblen Einzelschritten tritt keine Änderung der Oberflächengröße dieses Kristalls ein. Beim Aufbau

auf die Oberfläche des kleinen Kristalls wird diese größer und zwar gilt für die Basisfläche einer jeden Pyramide (1.)

$$\Delta O_1 = \frac{dO_1}{dn_1} \cdot n_1 = \frac{dO_1}{dV_1} \cdot n_1 \cdot v_{II} = \frac{2}{h_1} \cdot n_1 \cdot v_{II}.$$

Die zur Vergrößerung der Fläche (1.) um 1 cm^2 notwendige Arbeit ist definitionsgemäß σ_1 ; daher $\Delta O_1 \cdot \sigma_1 = \frac{2\sigma_1}{h_1} \cdot n_1 \cdot v_{II}$. Dieser Betrag ist durch die Summe der für die Einzelschritte nötigen Arbeiten $\sum_1^{n_1} (\mu_{1,s} - \mu_{\infty})$ aufgebracht worden. Daher ist:

$$\sum_1^{n_1} (\mu_{1,s} - \mu_{\infty})_{II} = \frac{2\sigma_1}{h_1} \cdot n_1 \cdot v_{II};$$

daraus:

$$(30) \quad (\bar{\mu}_1 - \mu_{\infty})_{II} = \frac{2\sigma_1}{h_1} v_{II} = (\mu_{h_1} - \mu_{\infty})_{II}$$

gültig für jede einzelne Fläche des Kristalls.

Es wird erwünscht sein, dieses allgemeingültige Resultat an dem besonders durchsichtigen Beispiel von I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW zu veranschaulichen. Wir benutzen das einfache

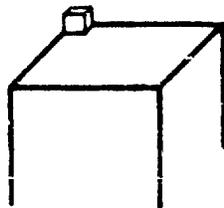


Fig. 21 a.

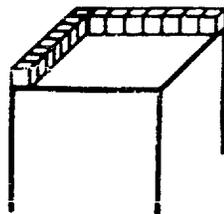
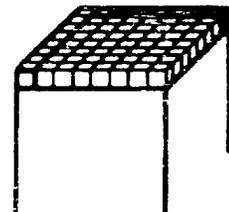


Fig. 21 b.



21 c.

kubische Gitter und berücksichtigen nur die Kräfte zwischen den ersten Nachbarn. Dann treten drei Energiewerte ε_{\oplus} , ε_{\ominus} und ε_{\odot} auf entsprechend der Zahl der Bindungen und es ist $\varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus} = \varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\odot}$. Ferner setzen wir gemäß (7) die Energiedifferenzen gleich den Differenzen der th. P. Fig. 21 stelle die obere Ebene 1. eines Kristallwürfels ($h_1 = h_2 = \dots$) mit der Kantenlänge $2h_1$ dar; die Kantenlänge eines Bausteins sei $2r$. Wir entnehmen einem unendlich großen Kristall gleicher Art in wiederholbaren Schritten $n_1 = \left(\frac{h_1}{r}\right)^2$ Bausteine und bauen daraus eine neue Netzebene auf. Dabei wählen wir eine bestimmte Reihenfolge, die uns das Resultat leicht zu ermitteln gestattet (aber nichts zu tun hat mit dem wirklichen Ablauf).

Zunächst legen wir einen Eckbaustein an. Da dieser nur einfach gebunden ist, so ist zu seiner Überführung vom unendlich großen Kristall, wo er dreifach gebunden war, die Arbeit $\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty}$ erforderlich. Nun setzen wir die anschließenden Reihen auf. Hierzu sind $2(n_1^{1/2} - 1)$ Bausteine zu überführen, die zweifach gebunden werden. Daher ist die Arbeit: $2(n_1^{1/2} - 1)(\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty})$. Schließlich füllen wir reihenweise die Fläche aus. Die hierzu notwendige Arbeit ist $(n_1^{1/2} - 1)^2(\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty}) = 0$, weil die Bausteine bei unserem Modell genau so gebunden werden wie am unendlich großen Kristall ($\epsilon_{\infty} = \epsilon_{\infty}$). Die erforderliche Aufbauarbeit der Netzebene ist unter Berücksichtigung von $\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty} = 2(\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty})$:
 $\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty} + 2(n_1^{1/2} - 1)(\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty}) + (n_1^{1/2} - 1)^2(\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty}) = 2n_1^{1/2}(\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty})$.
 Dividiert man beide Seiten der Gleichung durch n_1 , so erhält man:

$$\bar{\epsilon}_1 - \epsilon_{\infty} = \frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty}}{n_1^{1/2}} = \frac{2r}{h_1} (\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty}).$$

Nach unserer Annahme ist $(\bar{\epsilon}_1 - \epsilon_{\infty})_{11} = (\bar{\mu}_1 - \mu_{\infty})_{11}$ also

$$(31) \quad (\bar{\mu}_1 - \mu_{\infty})_{11} = \frac{2r}{h_1} (\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty}).$$

Bei dem Prozeß ist neue Oberfläche und zwar am Rand der neuen Netzebene gebildet worden. Die freie Energie für 1 cm² der Oberfläche ist nach unserer Voraussetzung gleich dem Energiezuwachs bei einer Oberflächenvergrößerung um die Flächeneinheit:

$\sigma = \frac{1}{2} (2r)^2 (\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty})$; d. h. gleich der halben Spaltungsarbeit eines Kubikzentimeterwürfels. Die GIBBS-WULFSCHE Gleichung fordert:

$$(32) \quad (\mu_{h_1} - \mu_{\infty})_{11} = \frac{2\sigma}{h_1} v_{11} = \frac{\frac{1}{2}(2r)^2(\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty})}{h_1} \cdot (2r)^2 = \frac{2r}{h_1} (\epsilon_{\infty} - \epsilon_{\infty}).$$

Der Vergleich von Gleichung (31) und (32) liefert also: $\bar{\mu}_1 = \mu_{h_1}$, womit an diesem speziellen Beispiel die als allgemein gültig nachgewiesene Beziehung illustriert worden ist.

Wir wollen mit Hilfe des Gedankenexperiments von S. 40 dieses Resultat noch etwas verdeutlichen. Wenn wir über den Einzelbausteinen des Kristalls wieder Zylinder errichten und die Stempel so einstellen, daß die Verweilzeiten im freien und im gebundenen Zustand gleich sind, so ordnen wir den Plätzen erster, zweiter und dritter Art Volumina $v_{1\infty}$; $v_{1\infty}$; $v_{1\infty}$ zu. Keines dieser Volumina ist aber gleich dem, welches dem mittleren Volumen $v_{1(h_1)}$ eines Moleküls im Gas vom th. P. $\mu_{h_1} = \bar{\mu}_1$ entspricht. An keinem Platz des kleinen

Kristalls ist also die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Moleküls die gleiche wie in der Gasphase, mit welcher der Kristall im Gleichgewicht ist, an keiner Stelle ist $\beta = 1$. Sperrt man den Kristall in einen sehr engen Behälter, derart, daß nur wenige Molekeln im Durchschnitt im Gasraum sich aufhalten, so wird ein Beobachter, der den Gasdruck verfolgt, nicht den Wert p_{A_1} finden, den obige Formel als Gleichgewichtsdruck fordert $(\mu_{A_1} - \mu_{\infty}) = kT \ln \frac{p_{A_1}}{p_{\infty}}$, es sei denn, daß er sehr lange beobachtet und bei der (geometrischen) Mittelung auch die seltenen Fälle miteinfaßt, in welchen der größere Gasraum die ganze Molekelzahl der Netzebene enthält.

Es ist dies ein Beispiel, welches deutlich zeigt, daß die Schwankungen, die sich über eine größere Anzahl von Molekeln erstrecken, notwendig mit zum Gleichgewicht gehören. Wenn auch die einzelnen β -Werte von 1 verschieden sind, so ist doch kein resultierender Molekelstrom in einer Richtung vorhanden, denn das Produkt aller β -Werte für die ganzen Netzebenen ist gleich 1, also:

$$\prod_1^{n_1} \beta_{1,i} = e^{-\frac{\sum_1^{n_1} (\mu_1 - \bar{\mu}_{1,i})}{kT}} = 1.$$

Diese Forderung ist aber bei gegebenem μ_1 nur bei einem bestimmten Wert von n_1 erfüllt, nämlich

$$\frac{\sum_1^{n_1} \bar{\mu}_{1,i}}{n_1} = \mu_1.$$

Die GIBBS-WULFSche Gleichung gilt nur solange als die gesamte Oberflächenenergie des Kristalls durch die Summe der Produkte aus Oberflächengröße und spezifischer freier Oberflächenenergie wiedergegeben werden kann. Dies ist aber nur zulässig, wenn die Kanten- und Eckenenergie gegenüber jenem Betrag vernachlässigt werden darf, also bei nicht zu geringer Größe. In solchen Fällen, wo der kleine Kristall durch einfache Abspaltung vom unendlich großen Kristall hergestellt werden kann, ist es möglich, das Gesetz durch Einführung einer spezifischen freien Kanten- und Eckenenergie zu vervollständigen, wie von I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW⁷²⁾ gezeigt worden ist. Es ist kaum wahrscheinlich, daß man hiervon Gebrauch machen wird.

Um mittels der STRANSKI-KAISCHEW'schen Beziehung (30), deren Anwendung keiner Beschränkung unterliegt, Form und Größe eines

Kristalls, der zu einer Dampfphase vom th. P. μ_1 gehört, zu finden, verfährt man folgendermaßen.

Man geht von einer beliebigen einfachen Kristallform aus und entfernt der Reihe nach alle Bausteine, für die $\mu_i > \mu_1$ ist. Dabei erscheinen alle Flächen, die zur Gleichgewichtsform gehören. Nun variiert man die Flächeninhalte solange, bis für jede der Flächennetzebenen $1, 2, \dots = \mu_1$ ist. Dabei verschwinden noch alle evtl. nicht zur Gleichgewichtsform gehörenden Flächen und der Kristall genügt nach Form und Größe der Gleichgewichtsbedingung.

b. Die Keimbildungsarbeit.

a) Keime innerhalb homogener Phasen.

Wenn die übersättigte und die neue Phase dem gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustand angehört, so ist folgender Weg zur Ermittlung der Keimbildungsarbeit stets — auch bei Mischphasen — gangbar¹⁷⁾. Es ist immer möglich die Phase II bei gleicher Temperatur in einen solchen Zustand zu versetzen, daß sie für alle Komponenten, die gleichen th. P. aufweist wie die Phase I. Ist letztere übersättigter, so muß notwendig der Druck auf der Phase II ein anderer als der in der Phase I sein; bei Mischphasen werden außerdem im allgemeinen die Molenbrüche der Bestandteile in den beiden Phasen verschieden sein. Sind aber die th. P. der I. Phase gegeben, so ist Druck und Zusammensetzung der II. Phase eindeutig bestimmt. Hat man die II. Phase in diesen Zustand gebracht, so kann man die beiden Phasen mittels einer geeigneten Wand, die zwar die Moleküle durchläßt, aber den Druckunterschied trägt, in Kontakt bringen, ohne daß eine Änderung erfolgt. Man stelle sich nun vor, daß ein Zylinder der die Phase II enthält und eine solche Wand als Boden besitzt, ganz im Innern der vergleichsweise sehr großen Phase I angeordnet ist. Auf den, den Abschluß bildenden Stempel wird der notwendige Zusatzdruck $p_{IIK} - p_I$ ausgeübt. Durch infinitesimale Verminderung dieses Druckes kann man reversibel eine kleine Masse der I. in die II. Phase verwandeln. Dabei gewinnt man die Arbeit: $(p_{IIK} - p_I) V_K$, wenn V_K die Volumenzunahme der II. Phase ist. Die Stempelhebung werde so abgepaßt, daß das Volumen V_K als freie Kugel der Phase II innerhalb der Phase I gedacht, gerade infolgeder Kapillarkraft unter dem Zusatzdruck $p_{IIK} - p_I$ steht; also: $V_K = \frac{4}{3} \pi r_K^3$ wobei $r_K = \frac{2\sigma}{p_{IIK} - p_I}$ ist. Nun stellt man diese

Kugel wirklich her. Dazu ersetzt man den porösen Boden durch eine Wand mit feiner Öffnung in der Mitte und drückt das Volumen V_K als Kugel hier heraus. Dazu ist die Arbeit aufzuwenden:

$$\int_0^{r_K} \frac{2\sigma}{r} \cdot 4\pi r^2 dr = 4\pi r_K^2 \sigma.$$

Diese Kugel der Phase II hat die gleichen th. P. wie die Phase I, ist daher der Keim.

Die aufgewandte Keimbildungsarbeit ist:

$$(32) A_K = 4\pi r_K^2 \sigma - (p_{IIK} - p_I) V_K = 4\pi r_K^2 \sigma - \frac{2\sigma}{r_K} \frac{4}{3} \pi r_K^3 - \frac{4}{3} \pi r_K^2 \sigma = \frac{4}{3} O_K \sigma.$$

Dies ist die Keimbildungsarbeit für isotrope Keime in isotropen Phasen. Führt man bei Einstoffsystemen mittels der Gleichung (26) statt r_K die th. P. ein, so wird:

$$(32a) A_K = \frac{16\pi\sigma^3}{3} \frac{v_{II}^2}{(\mu_I - \mu_{II\infty})^2}.$$

Für Mehrstoffsysteme erhält man mittels (27) analog

$$A_K = \frac{16\pi\sigma^3 v_{II}^2}{3} \cdot \frac{1}{[x_1(\mu_{I1} - \mu_{II1\infty}) + x_2(\mu_{I2} - \mu_{II2\infty}) + \dots]^2}$$

Mit Kristallen läßt sich das vorige Gedankenexperiment nicht gut ausführen. Wir schlagen den molekularen Weg am Beispiel eines Einkristalls ein. Das molekulare th. P. der isotropen Phase I, in der der Keim entstehen soll, sei μ_I . Der kristalline Keim enthalte n_K Molekeln; die gesuchte Aufbauarbeit ist gleich der Summe der Einzelschritte, also $A_K = \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_I)$. Diese Summe kann man sich wie

folgt zerlegen: $A_K = \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_{II\infty}) - n_K (\mu_I - \mu_{II\infty})$. Der erste

Summand ist die Aufbauarbeit des Keimes aus einem gleichartigen unendlich großen Kristall. Nimmt man n_K Molekeln nacheinander vom halben unendlich großen Kristall und baut daraus fortlaufend den Keim auf, dann hat man die Oberfläche vergrößert und zwar um die Oberfläche des Keimes, denn beim Abbau vom halben Kristall ändert man die Oberfläche des großen Kristalls nicht. Der Keim soll innerhalb der Phase I aufgebaut werden. Wir schreiben

diese Arbeit $\sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_{II\infty}) = \sum v_i O_{L_K}$, wobei die Summe über die ganze Oberfläche zu bilden ist; dabei vernachlässigen

wir Kanten- und Eckenenergie. Dies ist der erste Summand. Der zweite ergibt sich unter Berücksichtigung von $(\mu_I - \mu_{II\infty}) = 2\sigma_1 \cdot v_{II}$. Ist V_1 das Pyramidenvolumen über O_1 (Fig. 20) und h_1 die darin enthaltene Zahl der Molekeln, so ist $V_1 = \frac{O_1 \cdot h_1}{3}$ und $n_1 = \frac{V_1}{v_{II}} = \frac{O_1 \cdot h_1}{3 v_{II}}$; also ist $n_1 (\mu_I - \mu_{II\infty}) = \frac{2}{3} \sigma_1 \cdot O_1$. Die Summierung über alle Pyramiden gibt:

$$n_K (\mu_I - \mu_{II\infty}) = \frac{2}{3} \sum \sigma_i \cdot O_{i,K}$$

wobei die Summe über alle Basisflächen der Teilpyramiden, also über die Flächen des Keimes zu bilden ist. In dem Ausdruck für die Keimbildungsarbeit $A_K = \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_{II\infty}) - n_K (\mu_I - \mu_{II\infty})$ ist also der zweite Summand gleich $\frac{2}{3}$ des ersten; daher:

$$(33) \quad A_K = \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_I) = \frac{1}{3} \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_{II\infty}) = \frac{1}{2} n_K (\mu_I - \mu_{II\infty}) \\ = \frac{1}{3} \sum \sigma_i \cdot O_{i,K}$$

für Kristallkeime, welche nur von einer Art Flächen begrenzt werden, wird $h_1 = h_2 = r_K$, d. h. gleich dem Radius der eingeschriebenen Kugel. Damit wird $A_K = \frac{1}{3} \omega r_K^2 \sigma$, wobei ω ein geometrischer Faktor ist. Mit Einführung der th. P. erhält man

$$(34) \quad A_K = \frac{4\omega\sigma^3}{3} \frac{v_{II}^2}{(\mu_I - \mu_{II\infty})^2}$$

Aus den beiden ausführlich dargelegten Beispielen für die Berechnung der Keimbildungsarbeit erkennt man, daß sich diese Arbeit aus zwei Gliedern ¹⁷⁾ zusammensetzt gemäß

$$A_K = A_O - A_V$$

A_O ist die Arbeit, die aufgewendet werden muß um aus einer großen Masse der neuen Phase II den Keim zu formen. Diese Arbeit ist stets gleich dem Zuwachs der freien Oberflächenenergie, also

$$A_O = \sum \sigma_i \cdot O_{i,K}$$

A_V ist die Arbeit, welche gewonnen wird, wenn ein kleiner Teil der Phase I, nämlich die Masse, die der Keim besitzen soll aus dem bestehenden (— übersättigten —) Zustand in das Gleichgewicht mit der großen Masse der Phase II gebracht wird. Der Betrag von A_V

läßt nicht so ohne weiteres erkennen, wie der von A_0 . Die Ausrechnung zeigt, daß in allen Fällen $A_V = \frac{2}{3} A_0$ und infolgedessen

$$A_K = \frac{1}{3} \sum \sigma_i O_{i,K} \text{ ist.}$$

Mischkristallkeime sind durch die th. P. der Komponenten der Mutterphase I nach Zusammensetzung, Größe und Form bestimmt. Die Berechnung von A_V ist analog wie beim Einstoffkristall $A_V = \sum_{\text{Komp.}} n_q (\mu_1 - \mu_{II\infty})_q$. Die Gleichung (28) gilt für jede

Komponente (q): $(\mu_1 - \mu_{II\infty})_q = \frac{2\sigma_1}{h_1} v_{IIq}$ (v_{IIq} ist der Raumbedarf eines Bausteins der q -ten Komponente in der Phase II). Bezeichnet $V_{1,q}$ das Volumen, welches die $n_{1,q}$ Molekeln der q -ten Komponente in dem ganzen Volumen V_1 der 1. Teilpyramide einnehmen, so ist $n_{1,q} = \frac{V_{1,q}}{v_{IIq}}$ und

$$n_{1,q} (\mu_1 - \mu_{II\infty})_q = \frac{2\sigma_1}{h_1} V_{1,q}.$$

Die Summierung über die Komponenten liefert

$$\sum_{\text{Komp.}} n_{1,q} (\mu_1 - \mu_{II\infty})_q = \frac{2\sigma_1}{h_1} V_1 = \frac{2}{3} \sigma_1 O_1.$$

und die Summierung über alle Pyramiden bzw. Flächen des Keims ergibt

$$A_V = \sum_{\text{Pyr. (K)}} \sum_{\text{Komp.}} n_{1,q} (\mu_1 - \mu_{II\infty})_q = \frac{2}{3} \sum_{\text{alle Flächen}} \sigma_i O_{i,K}.$$

Daher wird die Keimbildungsarbeit

$$(35) \quad A_K - A_0 - A_V = \frac{1}{3} \sum \sigma_i O_{i,K}.$$

β) Keime an Grenzflächen und zweidimensionale Keime.

Bisher ist ausschließlich die Entstehung von Keimen im Innern einer Phase bedacht worden. Bei mehrphasigen, übersättigten Systemen (z. B. Flüssigkeit — Dampf im Gleichgewicht unterhalb der Temperatur des Tripelpunktes) tritt die Möglichkeit der Bildung von Keimen einer neuen Phase an den vorhandenen Grenzflächen hinzu. Hierher gehört auch die Keimbildung an Grenzflächen gegen solche Körper, die die übersättigten Bestandteile nicht oder praktisch nicht enthalten z. B. die Gefäßwände. Es handelt sich bei dieser Erörterung nicht um ausgeklügelte Sonderbeispiele, sondern um äußerst

oft vorliegende Fälle, ohne deren Behandlung das Verständnis des ganzen Erscheinungsbildes lückenhaft wäre.

Gasförmige oder flüssige Keime¹⁷⁾ an der Grenze einer flüssigen Phase mit einer gasförmigen oder einer zweiten flüssigen Phase nehmen im allgemeinen Linsengestalt an (Fig. 22). I und II sind zwei ausgedehnte Phasen. Die Linse enthalte die neue Phase III. r_I und r_{II} seien die Krümmungsradien, h_I und h_{II} die Höhen der Kugelschnitte, r der Radius des Schnittkreises der Linsenflächen.

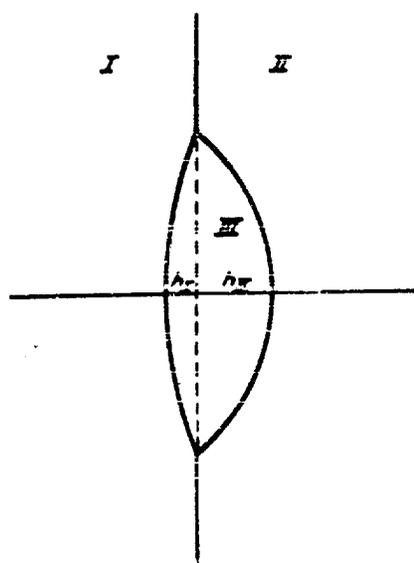


Fig. 22.

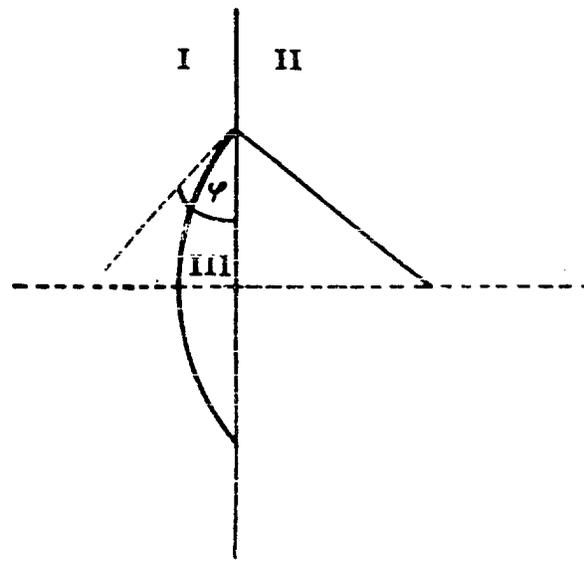


Fig. 23.

(Wir lassen den Index K , mit dem die $r, h, O \dots$ zu versehen wären, hier weg.) Die zur Bildung der neuen Oberfläche beim Entstehen der Linse erforderliche Arbeit ist

$$A_0 = \sigma_{III} O_{III} + \sigma_{IIIII} O_{IIIII} - \sigma_{III} \cdot O_{III}$$

($O_{III} = \pi r^2$ ist das verschwundene ebene Flächenstück zwischen den ursprünglichen Phasen. O_{III} und O_{IIIII} sind die betreffenden Linsenflächen). Die bei der Bildung der Linse gewonnene Volumenarbeit ist

$$A_V = V_{III} (P_{III} - p_I) + V_{IIIII} (P_{III} - p_{II}),$$

wobei

$$V_{III} = \frac{2}{3} \pi r_I^2 h_I - \frac{1}{3} \pi r^2 (r_I - h_I)$$

und

$$V_{IIIII} = \frac{2}{3} \pi r_{II}^2 h_{II} - \frac{1}{3} \pi r^2 (r_{II} - h_{II})$$

die Volumina der Kugelabschnitte sind, die zusammen das Linsenvolumen bilden, und p_I, p_{II}, p_{III} die in den Phasen herrschenden Drucke bezeichnen. Die THOMSON-GIBBSsche Gleichung verlangt:

$p_{III} - p_I = \frac{\sigma_{I/III}}{r_I}$ und $p_{III} - p_{II} = \frac{2\sigma_{II/III}}{r_{II}}$. Durch Einsetzen ergibt sich die gewonnene Volumenarbeit A_V zu:

$$A_V = \frac{4}{3} \pi \sigma_{I/III} r_I h_I - \frac{2}{3} \pi r^2 \cdot \sigma_{II/III} \frac{r_I - h_I}{r_I} + \frac{4}{3} \pi \sigma_{II/III} r_{II} h_{II} - \frac{2}{3} \pi r^2 \sigma_{II/III} \cdot \frac{r_{II} - h_{II}}{r_{II}}.$$

Das Kräftegleichgewicht am Umfang der Linse fordert:

$$\sigma_{I/III} \cdot \frac{r_I - h_I}{r_I} + \sigma_{II/III} \cdot \frac{r_{II} - h_{II}}{r_{II}} = \sigma_{I/II}.$$

Daher:

$$A_V = \frac{4}{3} \pi \sigma_{I/III} r_I h_I + \frac{4}{3} \pi \sigma_{II/III} r_{II} h_{II} - \frac{2}{3} \pi r^2 \cdot \sigma_{I/II}.$$

Nun ist:

$$2\pi r_I h_I = O_{I/III}; \quad 2\pi r_{II} h_{II} = O_{II/III}; \quad \pi r^2 = O_{I/II}$$

folglich:

$$A_V = \frac{2}{3} (\sigma_{I/III} O_{I/III} + \sigma_{II/III} O_{II/III} - \sigma_{I/II} O_{I/II}).$$

Die Keimbildungsarbeit ist:

$$(36) A_K = A_0 - A_V = \frac{1}{3} (\sigma_{I/III} \cdot O_{I/III} + \sigma_{II/III} \cdot O_{II/III} - \sigma_{I/II} \cdot O_{I/II}).$$

Solange $\sigma_{I/III} + \sigma_{II/III} > \sigma_{I/II}$ ist, hat die Keimbildungsarbeit einen positiven Wert, da $O_{I/III} > O_{I/II}$ und $O_{II/III} > O_{I/II}$ ist. Für den Fall aber, daß $\sigma_{I/III} + \sigma_{II/III} = \sigma_{I/II}$ ist, geht die Linse in eine ebene Schicht über, daher $O_{I/III} = O_{I/II}$, $O_{II/III} = O_{I/II}$ und $A_K = 0$.

Für den Fall, daß die Phase I mit einer ebenen festen Wand II in Berührung steht (Fig. 23) und nach der Keimbildungsarbeit für eine gasförmige oder flüssige Phase III an dieser gefragt ist, wird — da $O_{II/III} = O_{I/II}$ und

$$\sigma_{I/II} = \sigma_{I/III} + \sigma_{II/III} \frac{r-h}{r} = \sigma_{I/III} + \sigma_{II/III} \cdot \cos \varphi,$$

wenn φ der Benetzungswinkel ist — die Keimbildungsarbeit

$$(37) A_K = \frac{1}{3} \pi r_{I/III} \cdot \sigma_{I/III} (2 - 2 \cos \varphi - 2 \sin^2 \varphi \cos \varphi).$$

Wieder wird für $\sigma_{I/II} = \sigma_{I/III} + \sigma_{II/III}$ oder $\varphi = 0$, $A_K = 0$.

Im Vergleich zu der Keimbildungsarbeit im Innern der Phase I, ist die Keimbildungsarbeit an der Wand durchweg kleiner, sobald der Randwinkel, mit dem ein Tröpfchen der neuen Phase auf der Wand aufsitzt, $< 180^\circ$ wird. Bei 90° ist die Arbeit schon auf die Hälfte gesunken und nimmt mit abnehmendem Randwinkel weiter ab, um bei völliger Benetzung zu verschwinden. Da eine Übersättigung immer nur möglich ist, wenn $A_K > 0$ ist, so bedeutet die Anwesenheit einer benetzbaren Wand die Unmöglichkeit einer Überschreitung in der Nachbarschaft einer solchen Wand. Ist die Wand konvex gekrümmt, so ist die Keimbildungsarbeit größer als an ebener Wand; ist sie konkav, so wird sie kleiner, doch treten die Unterschiede erst bei sehr großer Krümmung in Erscheinung. Die Oberfläche mikroskopischer Partikel ist immer noch als praktisch eben zu betrachten. Ihre Anwesenheit in allen Flüssigkeiten und Gasen bedingt die große Schwierigkeit, die eigentliche homogene Keimbildung zur Beobachtung zu bringen. — Ist die Oberfläche zerklüftet — also stark konkav —, so wird die Keimbildung besonders begünstigt dadurch, daß auch bei unvollständiger Benetzung die Keimbildungsarbeit bereits 0 werden kann.

Bei Benetzung enthalten die Hohlräume schon unterhalb der Sättigung die neue Phase (Kapillarkondensation).

Tatsächlich findet fast jede bei kleinen oder mäßigen Überschreitungen erfolgende Neubildung flüssiger oder gasförmiger Phasen in der Natur und im Laboratorium an Grenzflächen statt und es bedarf immer besonderer Maßnahmen, diese auszuschalten, um die homogene Keimbildung zur Beobachtung zu bringen.

An Schnittlinien zweier Grenzflächen und an Schnittpunkten solcher Linien herrschen wieder neue Verhältnisse, die eine Keimbildung weiter begünstigen können (I. W. GIBBS¹⁷). Die Behandlung möge unterbleiben, da zur Zeit keine einschlägigen Beobachtungen vorliegen. Es ist aber durchaus möglich, daß solche Fälle einmal von Interesse werden.

Die Phasenneubildung an Flächen in dem Grenzfall $A_K = 0$ kann bei genauer Betrachtung noch in verschiedener Weise vor sich gehen. Die Mindestdicke einer flüssigen Linse ist gleich dem Durchmesser einer Moleküllschicht. Der Umfang der Scheibe ist der Sitz einer zusätzlichen Energie, die als Produkt einer spezifischen freien Randenergie σ mit der Länge des Randes l dargestellt werden kann. Die spez. freie Randenergie äußert sich bei Flüssigkeitsfilmen in einer Kraft, die den Umfang zu verkleinern strebt — einer Rand-

spannung. Diese Randspannung bedingt einmal die Kreisform der Scheibe, zum andern verursacht sie bei kleinen Kreisscheiben (Radius r) eine Erhöhung des th. P. Es ist $(\mu_r - \mu_\infty)_{II} = \varrho \frac{dl}{dO} \sigma_{II}$,
oder

$$(38) \quad (\mu_r - \mu_\infty)_{II} = \frac{\varrho}{r} \cdot \sigma_{II},$$

wenn σ_{II} den Flächenbedarf eines Moleküls bedeutet. Die Erzeugung einer solchen Scheibe erfordert eine Keimbildungsarbeit A_K , die wiederum zerlegt werden kann in $A_K = A_I - A_o$. Ähnlich wie im dreidimensionalen Fall ergibt sich $A_I = 2 A_o$ daher⁷⁸⁾

$$(39) \quad A_K = \frac{1}{2} \varrho l_K$$

(l_K — Umfang der Keimkreisscheibe). Aber es besteht auch die Möglichkeit, daß $A_K = 0$ ist. Wenn man z. B. einen Dampf vom ungesättigten Zustand beginnend allmählich isotherm komprimiert, so kann die Adsorptionsschicht auf der Wand entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich vom diffusen Zustand in den kondensierten übergehen. Beispiele für den ersten Fall sind die niederen Fettsäuren, für den zweiten Fall die höheren Fettsäuren auf Wasser. Letztere bilden noch in der Nähe des Sättigungsdruckes einen sehr dünn besetzten expandierten Film, aus welchem erst nach der Überschreitung der Koexistenzlinie zwischen expandiertem und kondensiertem Film plötzlich der monomolekulare flüssige Film entsteht. Dieser Vorgang kann auch schon unterhalb des Sättigungsdampfdruckes stattfinden, mit Annäherung an diesen geht dann der monomolekulare Film in einen mehrfach-molekularen über, um bei der Sättigung von unbestimmter Dicke zu werden. Diese zweidimensionale Keimbildung ist in beweglichen Adsorptionsschichten physikalisch von untergeordnetem Interesse und wurde nur mit Rücksicht auf den im folgenden zu besprechenden analogen Vorgang bei gittermäßig geordneten Schritten erwähnt.

Zur isotropen dreidimensionalen Keimbildung an Oberflächen gehört auch die erste Dampf- oder Schmelzentstehung aus einem Kristall an seiner Oberfläche. Die Abwesenheit der Dampfphase ließe sich bei verdampfenden Kristallen durch Einbetten in eine hochsiedende Flüssigkeit erreichen. Durch Senkung des Druckes unter den normalen Dampfdruck des Kristalls würde der Kristall überhitzt relativ zur Dampfphase sein. Die Dampfkeimbildung ist, wie man sieht, von der Natur der Einbettungsflüssigkeit abhängig. Beobachtungen liegen hierüber noch nicht vor. Interessanter ist die Entstehung der

Schmelze an Kristalloberflächen. Bekanntlich sind Kristalle, die ohne chemische Prozesse schmelzen, durchweg nicht überhitzbar, wie ungezählte Versuche anzeigen. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, daß die Oberfläche der Kristalle immer stellenweise mehr oder weniger gut von der Schmelze benetzbar ist. Daher überzieht bei minimaler Überschreitung die Schmelze von den Ecken und Kanten, als den Stellen losester Bindung der Bausteine ausgehend, mehr oder weniger die Kristalloberfläche. Nur wenn man die Erhitzung auf das Innere der dichtesten, wenig benetzbaren Flächen beschränkt, gelingt eine geringfügige lokale Überhitzung⁷⁴).

Wenden wir uns den Kristallkeimen auf Wachstumsflächen anderer Kristalle zu. Die Folgen solcher Keimbildungen sind häufig in der Natur als geordnete Verwachsungen von verschiedenartigen Kristallen zu beobachten.

Die Gleichgewichtsform ist durch die Bedingung gegeben, daß der Mittelwert der molekularen th. P. für alle am Austausch beteiligten Flächen derselbe ist, wie in der übersättigten Phase. Die Keimbildungsarbeit errechnet sich zu: $A_K = \frac{1}{3} \sum_{\text{alle Flächen}} \sigma_i \cdot O_{iK}$. In dieser

über alle Flächen zu erstreckenden Summe sind — ähnlich wie im Fall der Linsen — die Werte für verschwindende Grenzflächen negativ zu rechnen. Von Interesse sind die Fälle, wo die spez. freie Grenzflächenenergie an der Aufwachsstelle vergleichsweise klein ist gegenüber der Summe der freien Oberflächenenergien der beiden getrennten Flächen. Hierzu ist erforderlich, daß die Gitterkräfte gleicher Natur sind, also z. B. vorwiegend COULOMBScher Art bei Ionengittern oder LONDONScher Art bei homöopolaren Gittern. Zum andern müssen einfache Beziehungen zwischen den Abständen der Bausteine vorliegen. Der Keim wird hierdurch veranlaßt, mit einer ganz bestimmten Fläche in breiter Basis aufzuwachsen und zwar außerdem in ganz bestimmter Orientierung zum Gitter der Unterlage.

In dem Grenzfall völliger Identität der Gitter wird die Grenzflächenenergie an der Aufwachsstelle $\sigma = 0$ und der Keim wächst als monomolekulare Schicht auf, wobei an Stelle der verschwundenen Oberfläche des ursprünglichen Kristalls eine gleich große Oberfläche mit gleich großer spez. Oberflächenenergie getreten ist. Neu entstanden ist dabei nur der Rand, und die Keimbildungsarbeit (H. BRANDES⁷⁵) wird: $A_K = \frac{1}{2} \sum \sigma_i \cdot l_{iK}$.

Im Gegensatz zur Abscheidung von Flüssigkeit an Grenzflächen erfordert die Entstehung jeder kristallinen — auch einer mono-

molekularen Schicht stets eine Keimbildungsarbeit. Diese Keimbildungsarbeit tritt notwendig auch auf, wenn der vorgegebene Kristall identisch mit dem abzuschheidenden ist, denn hier liegt gerade der Fall völliger Identität der Gitter vor.

Die Form des zweidimensionalen Keimes wird dadurch bestimmt, daß die freie Randenergie ein Minimum ist. Diese Minimumform gehorcht, wie sich leicht zeigen läßt, einem dem WULFFSchen Gesetz für dreidimensionale Kristalle analogen Gesetz: $\frac{e_i}{h_i}$ konst. Denkt man sich die Kristallscheibe in Dreiecke aufgeteilt, deren Spitzen in dem „WULFFSchen“ Punkt zusammenstoßen, so gilt für das erste Teildreieck:

$$(40) \quad (\mu_{h_1} - \mu_{\infty})_{II} = \frac{e_1}{h_1} \cdot o_{II}.$$

Die Größe des zweidimensionalen Keimes ergibt sich aus

$$\mu_{h_1} = \mu_{h_2} = \dots = \mu_1.$$

In ähnlicher Weise wie im dreidimensionalen Fall läßt sich das Gesetz durch die molekularen th. P. zum Ausdruck bringen und zwar lautet es. Der Mittelwert der th. P. der Bausteine einer jeden Begrenzungslinie 1., 2., ... des zweidimensionalen Keimes muß der gleiche sein und zwar gleich dem th. P. der Umgebung, also: $(\bar{\mu}_i - \mu_{\infty})_{II} = \mu_1 - \mu_{II\infty} = \frac{2e_i}{h_i} \cdot o_{II}$. Die Keimbildungsarbeit ist:

$$A_K = \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_1) = \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_{II\infty}) - n_K (\mu_1 - \mu_{II\infty}) = A_I - A_0.$$

(n_K : Zahl der Bausteine des zweidimensionalen Keimes.) Der erste Summand ist $A_I = \sum_{\text{Rand}} e_i \cdot l_{i,K}$. Unter Berücksichtigung von Gleichung (40) erhält man in analoger Weise wie auf S. 99 den zweiten Summanden zu $\frac{1}{2} \sum_{\text{Rand}} e_i \cdot l_{i,K}$; und die zweidimensionale Keimbildungsarbeit:

$$(41) \quad A_K = \frac{1}{2} \sum_{\text{Rand}} e_i \cdot l_{i,K}.$$

Bei endlichen Kristallen ist noch die Frage nach dem Orte kleinster zweidimensionaler Keimbildungsarbeiten von Interesse. Bei homöopolaren Kristallen ist dies das Flächeninnere; beim NaCl-Gitter sind es die Flächenecken. Letzteres folgt daraus, daß die Randenergie an der Kante kleiner ist als im Innern der Würfelfläche oder andern ausgedrückt daraus, daß beim sukzessiven Aufbau die Bausteine an

der Kante fester gebunden werden als in der Fläche. Wie an Grenzflächen beim dreidimensionalen Fall können an Grenzlinien besondere Verhältnisse für die zweidimensionale Keimbildung vorliegen. Eine spezielle Untersuchung steht noch aus, doch ist leicht einzusehen, daß an einspringenden Kanten, wie sie bei Verwachsungen oder Berührung von Individuen der gleichen Substanz auftreten können eine besondere Erleichterung der zweidimensionalen Keimbildung auftreten wird.

Bevor über die Versuche berichtet wird, welche diese theoretisch gewonnene Vorstellung der zweidimensionalen Keimbildung auf echten Wachstumsflächen sicherstellt, ist noch die weitergehende theoretische Forderung zu erwähnen, daß die zweidimensionalen Keime durch eine Folge von sukzessive wachsenden Bausteinketten entstehen. Diese Bausteinketten müssen ihrerseits eine vom th. P. der Mutterphase μ_1 abhängige Minimallänge erreicht haben, um weiter wachsen zu können. Diese Länge ist dadurch gegeben, daß das th. P. des losesten Endbausteins bzw. der beiden Endbausteine $\bar{\mu} = \mu_1$ ist. Die Länge der Kette braucht nicht notwendig ein ganzzahliges Vielfaches der linearen Molekülabmessung zu sein: μ_1 kann zwischen den μ -Werten zweier aufeinanderfolgender Bausteine liegen. Die Kette endet dann im Mittel bei einem Bruchteil des letzten Bausteins. (Entsprechendes gilt auch übertragen für den zwei-dreidimensionalen Keim.) Eine Kette dieser Länge kann als eindimensionaler Keim bezeichnet werden. $\sum_{\text{Bausteine der Kette}} (\bar{\mu}_i - \mu_1)$ ist seine

Keimbildungsarbeit.

Der ideale Kristallkeim in einer Phase mit dem th. P. μ_1 besitzt also das gleiche $\bar{\mu}$ als Mittelwert der th. P., 1. der Bausteine jeder vorhandenen Netzebene, 2. der Bausteine jedes Randes der zweidimensionalen Keime auf diesen Netzebenen; 3. als Wert des th. P. der Eckbausteine des eindimensionalen Keims (I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW⁷²).

Um ein Mißverständnis des Ausdrucks „idealer Keim“ zu vermeiden, sei noch folgendes ausgeführt. Es ist durchaus nicht so, daß ein mit den erforderlichen feinen Mitteln ausgestatteter Beobachter diese Form wirklich feststellen würde. Im Gegenteil, sie existiert nur als Durchgangsstadium, welches die niedrigste freie Energieschwelle, die bei der Entstehung eines Kristalls aus einer anderen Phase mindestens zu überwinden ist, aufweist; der ideale Keim ist also das bequemste und daher von der Natur überwiegend benutzte Durchgangsstadium bei der Bildung einer kristallinen Phase.

c) Wachstums- und Auflösungsformen der Kristalle²⁶⁾.

Im Anschluß möge ohne Anspruch auf Vollständigkeit einiges Grundsätzliche über Wachstum und Auflösung der Kristalle zusammenfassend mitgeteilt werden, was nicht in dem Kapitel 2. zur Sprache kommen konnte, weil erst das Zusammenwirken zahlreicher molekularer Einzelschritte — ein- und zweidimensionale Keimbildungsprozesse — für die Erscheinungen bestimmend sind.

Mit der Erfahrung beginnend, kann man etwas vorausschicken, was sich dem aufmerksamen Beobachter oder Experimentator bei allen möglichen Gelegenheiten zufällig, aber mit absoluter Zuverlässigkeit immer wieder präsentiert. Das ist die Tatsache, daß ein Kristall um so regelmäßiger wächst, je geringer die Übersättigung des Milieus ist. Mit steigender Übersättigung treten Störungen auf, bis schließlich bei hohen Übersättigungen überhaupt nur aus vielen Einzelkriställchen bestehende Aggregate gebildet werden.

Daneben gibt es einige Erfahrungstatsachen, die durch eigens angestellte Versuche gewonnen worden sind und die sich hauptsächlich auf das Gebiet geringer Übersättigung beziehen. Unter solchen Versuchen verdienen diejenigen, die Wachstums- und Auflösungsvergänge an kugeligen und hohikugeligen Ausgangskristallen betreffen, besondere Beachtung, weil dabei offenbar alle denkbaren Oberflächenarten des Kristalls ins Spiel kommen. Wir wollen hiermit beginnen. Die äußere Phase war bei den Versuchen durchweg eine Lösung, und dies bedeutet schon eine Komplikation für die theoretische Deutung, aber das im folgenden Herausgehobene dürfte von allgemeiner Geltung sein. Geschliffene und polierte Kristallkugeln werden beim Wachsen matt bis auf bestimmte orientierte Bezirke, die sich durch einen Glanz oder Schimmer abheben. An den matten Stellen schiebt sich die Oberfläche schneller vor, bis sie die Ebene der glatten Gebiete erreicht hat. So beginnt die ebenflächige Begrenzung des Kristalls. Im weiteren Verlauf nehmen die Flächen an Ausdehnung zu und die matten Zwischengebiete schrumpfen schließlich zu Ecken und Kanten zusammen. Zugleich zeigt sich ein verschiedenes schnelles Wachstum der Flächen untereinander, welches schließlich zum Verschwinden der schnelleren führt. Der dann vorliegende Endkörper des Wachstums ist nur noch von einer relativ kleinen Zahl ebener Flächen begrenzt und behält seine Form unverändert bei. Damit können wir drei Arten von Oberflächenstellen unterscheiden: 1. Bleibende oder echte Wachstumsflächen.

2. intermediäre Wachstumsflächen und 3. nicht ausgezeichnete Oberflächenpartien.

Die Auflösung von Kugelkristallen verläuft wesentlich anders. Ebene Flächen entstehen dabei nicht, sondern es bleibt schließlich ein Körper übrig, der von krummen Flächen eingehüllt wird, die in mehr oder weniger scharfen Graten und Ecken aneinander grenzen. Bei Hohlkugeln (richtiger Hohlhalbkugeln) führt umgekehrt die Auflösung zu ebener Begrenzung, während das Wachstum eine unregelmäßige Wandbeschaffenheit ergibt.

Die molekulartheoretische Deutung dieser Tatsachen ist insbesondere am NaCl-Gitter in Angriff genommen worden und bis zu einem gewissen Grade auch gelungen. Allerdings scheitert schon die Beantwortung der Frage: welche Oberflächenelemente der Kugel werden beim Wachstum als sichtbare Ebenen in Erscheinung treten? Man muß zur Zeit damit zufrieden sein, eine Anzahl theoretischer Erwartungen im Experiment wiederzufinden.

Wir wollen uns vorstellen, daß die Politur der Ausgangskugel bis zur molekularen Feinheit geht — was natürlich auch bei höchstem Glanz nicht der Fall ist. Dann enthält die Kugel Bezirke, die allen denkbaren Schnitten durch das Gitter entsprechen. Diese Flächenelemente besitzen zum (geringen) Teil lauter gleichartige Oberflächenplätze, zum Teil verschiedenartige. Beim NaCl gehören zu den ersteren die 001, 011, 111 Ebenen, während die 320 zur zweiten Gruppe gehört. Eine solche Kugel befindet sich in einem wenig übersättigten Dampf (I), dessen μ_1 nicht viel größer als $\mu_{II\infty}$ des unendlich großen Kristalls sei: $\mu_1 \gtrsim \mu_{II\infty}$. Wenn wir statt des Dampfes eine Lösung zulassen wollen, müssen wir voraussetzen, daß das Lösungsmittel alle $\mu_{(II)}$ -Werte mit dem gleichen Faktor beeinflusst. Aus dieser übersättigten Umgebung findet eine Molekularablagerung an der Oberfläche statt, die nach den Oberflächenplätzen verschieden

ist, gemäß $\beta = e^{\frac{\mu_1 - \mu_i}{RT}}$. Unter allen sind die 001 Stellen herausgehoben. Für sie ist charakteristisch, daß ein einzelner aufgelagerter Baustein — wir nehmen ein Molekül NaCl — ein th. P. $\mu_i > \mu_1 \gtrsim \mu_{II\infty}$ besitzt, so daß relativ wenige stationär auf der Fläche angetroffen werden. Die Nachbarplätze sind aber schon bevorzugt und die Plätze um 2 oder 3 zusammenliegende Bausteine ebenfalls, aber doch nicht derart, daß bei fortlaufender Besetzung $\beta > 1$ ist. Daher wird die Fläche erhalten bleiben, bis ein Zufall einmal lokal so viele Bausteine aneinanderbringt, daß eine kleine Netzebene von gewisser Größe

erreicht wird, welche fortlaufend Bausteine anlagern kann, da nun $\beta > 1$ geworden ist. Das Wachstum der 001 Fläche erfolgt mit zweidimensionaler Keimbildung, die bei mäßiger Übersättigung so selten stattfindet, daß die molekulare Glätte dauernd garantiert ist.

Anders liegt es bei der 111 Ebene, die aus lauter gleichgeladenen Ionen gebildet wird. Hier wird der einzelne Baustein mit $\mu_1 \gtrsim \mu_{11\infty} > \mu_i$ angelagert, aber nun sind seine Nachbarplätze benachteiligt. Daher wird sofort die molekulare Glätte aufgehoben. Zwischen beiden Flächen liegt in ihrem Verhalten die 110 Fläche. Für den ersten Baustein ist $\mu > \mu_1 \gtrsim \mu_{11\infty}$. Die Nachbarplätze sind verschieden beeinflußt, da nach der einen Richtung abwechselnd geladene Ionen folgen (Ketten), während dazu senkrecht gleichnamige Ionen in etwas größerem Abstand benachbart sind. Die Plätze in der Kettenrichtung sind begünstigt, die anderen geschädigt. Die Folge ist, daß, wenn zufällig eine Kette eine gewisse Länge erreicht, derart daß für die Folge $\mu_1 > \mu_i$ ist, diese Kette auswächst. So entstehen einzelne Ketten, deren Nachbarschaft zur Seite vorwiegend frei bleibt, so daß auch hier die molekulare Glätte gestört ist. Die weitere Verfolgung der möglichen Vorgänge zeigt, daß zunehmende Vergrößerung stattfinden wird. Es sei nebenher erwähnt, daß die Vergrößerung der Flächen 111, 011 auch bei $\mu_1 = \mu_{11\infty}$, also ohne Wachstum beim Gleichgewicht spontan erfolgen muß.

Wir wollen den hervortretenden Unterschied im Verhalten der Flächen folgendermaßen festlegen: Flächen erster Art sind molekular ebene Flächen, auf welchen ein einzelner aufgesetzter Baustein ein $\mu_i > \mu_1 \gtrsim \mu_{11\infty}$ aufweist und eine zusätzliche Bindung dieses Bausteins nach zwei seitlichen Richtungen, also insgesamt eine Bindung nach drei Raumrichtungen erforderlich ist, damit $\mu_i = \mu_1 \gtrsim \mu_{11\infty}$ werden kann. Das kleinste hierzu erforderliche Molekülaggregat in der Fläche, welches selbst auch keine loser gebundenen Bausteine besitzen darf, ist der zweidimensionale Keim mit einer äußersten Reihe von der Länge des eindimensionalen Keimes. Es läßt sich einsehen, daß diese Flächen erster Art stets diejenigen sind, die wir vorher als bleibende oder echte Wachstumsflächen bezeichnet hatten. Sämtliche möglichen echten Wachstumsflächen sind im Grenzfall minimaler Übersättigung ($\mu_1 \approx \mu_{11\infty}$) am Endkörper des Wachstums vorhanden. Mit wachsendem μ_1 nimmt ihre Zahl ab, indem sie am Endkörper zu Ecken und Kanten einschrumpfen, wenn die Bindung des letzten Bausteins in einer bzw. zwei Raumrichtungen genügt um $\mu > \mu_1 > \mu_{11\infty}$ zu machen. Beim NaCl ist allein die Würfeläche 001 eine Fläche

erster Art oder echte Wachstumsfläche. Man überzeugt sich leicht, daß selbst die losesten Bausteine am idealen Kubus — nämlich die Eckbausteine — fester gebunden sind als ein Baustein am halben Kristall. Beim idealen homöopolaren Kristall ist dies nicht der Fall.

Die molekulartheoretische Unterteilung der übrigen Gitterschnitte in der Weise, daß phänomenologisch als intermediäre Wachstumsflächen bezeichnete Oberflächenpartien abgeschieden werden, ist eine bedeutend schwierigere und zur Zeit nicht endgültig gelöste Aufgabe. Allen diesen Flächen gemeinsam ist die Eigenschaft, daß beim Wachstum die Struktur der ebenen Schnittfläche auf die Dauer nicht erhalten bleibt sondern Vergrößerung eintritt. Es läge nahe, die Flächen, auf welchen ein neu aufgelagerter Baustein eine Zusatzbindung in einer Richtung erfordert — damit $\mu_1 > \beta_1$ wird —, die also eine eindimensionale Keimbildung zum Wachstum erfordern gegen die übrigbleibenden hervorzuheben. Sie können bei fortlaufender Vergrößerung optisch eine Streifung in der theoretisch zu erwartenden Kettenrichtung erkennen lassen, wie sie beim Kugelwachstum des NaCl an der 110 Fläche festgestellt wurde. Im übrigen treten sie aber phänomenologisch nicht bevorzugt in die Erscheinung. So erscheint die 110 Fläche des NaCl sogar wesentlich undeutlicher als die 111 und die 210 Fläche und verschwindet auch eher als diese.

Bedeutungsvoller scheint eine Einteilung zu sein, die von I. N. STRANSKI eingeführt wurde und welche die vergrößerten Flächen mitumfaßt. Danach hat man gleichförmige und ungleichförmige Flächen zu unterscheiden. Eine gleichförmige Fläche wäre z. B. die 110 Fläche mit lauter gleichen Treppenstufen von zwei oder mehrfach atomarer Höhe. Man kann die Stufenhöhe durch einen Index (Ordnung) kennzeichnen. Die 110 Fläche erster Ordnung $(110)_1$ ist die ideale 110 Schnittfläche; $(110)_2$ weist lauter gleiche doppelionige Stufen auf. Fortfahrend kann man $(110)_3$, $(110)_4$ usw. bilden. Eine ungleichförmige Fläche trägt Stufen von verschiedenen Höhen. Man kann in diese Einteilung auch die Flächen von der Art der 210 und 310 einbeziehen, wobei sich der Index auf die kürzeste Stufenkante bezieht. Eine gleichförmige Fläche erster Ordnung $(210)_1$ ist die ebene Schnittfläche mit den beiden Stufenbreiten 1 und 2, während diejenige zweiter Ordnung $(210)_2$ die Stufenbreiten 2 und 4 besitzt. Hinzu treten noch zusammengesetzte Flächen, die Stufen wechselnder Höhe in fester Reihenfolge tragen. Nach der energetischen Untersuchung von I. N. STRANSKI kann an gleich-

förmigen und zusammengesetzt-gleichförmigen Flächen die Abscheidung so erfolgen, daß die Struktur erhalten bleibt: solche wachsen dann — wie STRANSKI es nennt — wiederholbar. Dieser Vorgang findet zeitweilig statt, weil eine — schließlich doch einmal stattfindende — Vergrößerung eine Schwankung erfordert. Es wird nun durch Prüfung der einzelnen Energiebeträge bei der Anlagerung festgestellt, daß solche wiederholbaren Flächen beim Wachsen höhere Energieschwellen zu überwinden haben als ähnlich gebaute nichtwiederholbare Flächen. Flächenelemente der Kugel, an welchen sich bei der Bausteinanlagerung, mit einiger Wahrscheinlichkeit gleichförmige wiederholbare Flächen ausbilden, werden danach im Wachstum hinter den Partien der Umgebung zurückbleiben und optisch mehr oder weniger eben erscheinen. Es liegt die Vermutung nahe, daß hierzu die phänomenologisch von uns als intermediär gekennzeichneten Wachstumsflächen gehören. Tatsächlich konnte STRANSKI zeigen, daß die 210, 110, 111 Flächen des NaCl vor allen übrigen zur Zone (001) gehörigen (— die 001 Fläche als echte Wachstumsfläche natürlich ausgeschaltet) die größte Zahl der möglichen geordneten Flächen aufweisen. Dies kommt in der folgenden Tabelle zum Ausdruck:

Tabelle 6.

Flächen der Zone (001)	Zahl der gleichförmigen Flächen	Zahl der wiederholbaren Flächen
110	70	35
050	12	12
540	15	15
430	20	20
320	27	27
210	44	42
310	31	14
410	24	23
510	19	8
610	16	15

In der ersten Vertikalreihe sind die Flächen der Reihe nach von (110) bis (100) aufgeführt, die bis zur Stufenhöhe von 100 Ionen verfolgt worden sind. Die Zahl der möglichen gleichförmigen Flächen $(0, h, k)$ errechnet sich zu:

$$\frac{100}{\sqrt{h^2 + k^2}}$$

Die Flächen mit kleinsten Indizes (h, k) sind am häufigsten als gleichförmige realisierbar. Man wird dabei an die Regel erinnert,

nach welcher die Flächen mit kleinsten Indizes vorwiegend beim Wachstum auftreten. Aber für das Erscheinen der Flächen ist nicht die Zahl der gleichförmigen, sondern die Zahl der darunter befindlichen wiederholbar wachsenden Flächen maßgebend (3. Spalte). Man sieht, daß die meisten Realisierungsmöglichkeiten den Flächen 110 und 210 eigen ist, die tatsächlich auch beim Kugelwachstumsversuch erscheinen. Die Tabelle umfaßt nur die 001 Zone. Ohne auf die ganze weitere Mannigfaltigkeit einzugehen zeigt I. N. STRANSKI noch, daß die Oktaederfläche 111 durch eine besonders hohe Zahl gleichförmiger — und zwar zusammengesetzter — gleichförmiger Flächen, welche als wiederholbare Flächen in Betracht kommen, ausgezeichnet ist. Das liegt daran, daß in diesem Fall jede der Flächen auf drei verschiedene Weisen auftreten kann; hieraus wird das Auftreten dieser Fläche beim Experiment (immer nur als Fläche höherer Ordnung) verständlich. Die Vorstellung geht also dahin, daß außer den Flächen 1. Art noch intermediär Flächen erscheinen können, die als Flächen höherer Ordnung wiederholbar wachsen, und unter diesen insbesondere solche, die relativ die meisten Realisierungsmöglichkeiten besitzen. Aber es ist wohl anzunehmen, daß die Größe der Schwankung, die erforderlich ist, um das wiederholbare geordnete Wachstum zu stören, also die „Stabilität“ der wiederholbaren Fläche neben ihrem „statistischem Gewicht“ eine maßgebende — wahrscheinlich sogar die ausschlaggebende — Rolle spielt. Jedenfalls ist es notwendig, hierauf das Augenmerk zu richten und die maßgebende Energiegröße zu ermitteln. Bei Flächen erster Art garantiert die Größe der zweidimensionalen Keimbildungsarbeit relativ zu kT das geordnete Wachstum. Da sie mit $\mu_1 \approx \mu_{11\infty}$ unendlich groß wird, so ist in unmittelbarer Nähe der Sättigung die Garantie des ebenen Wachstums dieser Flächen beliebig groß.

Man sieht, daß die molekulartheoretischen Verhältnisse des Wachstums schon bei dem einfachsten Gitter recht verwickelt sind, sobald man sich nicht auf die echten Wachstumsflächen beschränkt. Das Kugelwachstumsexperiment — erdacht, um einfache Verhältnisse zu schaffen — ist also in Wahrheit schon ein denkbar komplizierter Fall.

Das Kugellösungsexperiment ist bisher noch nicht in gleichem Maße wie das Wachstumsexperiment eingehend molekulartheoretisch untersucht worden. Wir beschränken uns dementsprechend darauf, die Bezirke, welche echten Wachstumsflächen entsprechen, den übrigen Partien gegenüberzustellen. In den Wachstumsflächen sind die Bausteine fester gebunden als in allen anderen Oberflächen-

partien. Dies ist ursächlich damit verknüpft, daß sie auf diesen Flächen am losesten gebunden sind. Nach (7) ist die Summe der Abtrennungsarbeiten vom Block und aus der oberen Netzebene des Blocks gleich der Arbeit, die zur Herausnahme eines Bausteins aus dem Gitterinnern erforderlich ist, also $(\epsilon_0 - \epsilon_{ad}) (\epsilon_0 - \epsilon_{in})$ $2(\epsilon_0 - \epsilon_{in})$. Die Kleinheit des einen Summanden bedingt also notwendig die Größe des anderen. Erst wenn eine Lücke in die oberste Netzebene gerissen ist, finden sich abbaufähige Bausteine. Die kleinste Lücke, die an ihrem Rand Bausteine trägt, deren Mittelwert $\bar{\mu} > \mu_1 < \mu_{11\infty}$ ist, ist der zweidimensionale Hohlkeim. Man überzeugt sich, daß ein Hohlkeim für eine Untersättigung $\Delta\mu$ in Form und Größe genau mit dem zweidimensionalen Keim auf einer Netzebene für eine gleich große Übersättigung $\Delta\mu$ übereinstimmt. — Eine solche zweidimensionale Hohlkeimbildungsarbeit besteht für die anderen Oberflächenpartien nicht. Daher erfolgt hier der Abbau leichter. Als Folge davon ist zu erwarten, daß bei der Auflösung die echten Wachstumsflächen nur allmählich von den Seiten her abgetragen werden. Die Bedingung zur Bildung ebener Flächen ist nirgends vorhanden, daher resultiert schließlich ein Körper mit gerundeter Oberfläche, an der die Bezirke echter Wachstumsflächen als stumpfe Ecken oder Grate hervorragen.

Dagegen muß die Wand einer Hohlkugel sich beim Abbau allmählich mit ebenen Flächen bedecken, die identisch mit den echten Wachstumsflächen des konvexen Kristalls sind. Durch Entfernung der leichter ablösbaren Bausteine nehmen hier die Wachstumsflächen an Ausdehnung zu. Da sie in einspringenden Ecken und Kanten aneinandergrenzen, so fehlen die Angriffsstellen, von denen aus am konvexen Körper der Abbau einsetzen könnte. Der Angriff der Flächen erfordert hier eine zweidimensionale Hohlkeimbildung. Die Seltenheit eines solchen Ereignisses gegenüber dem Abbau der angegriffenen Netzebene garantiert die molekular ebene Entwicklung der Flächen. Der Hohlkörperlösungsversuch findet sich in kleinen Dimensionen oft innerhalb der Wachstumsflächen von Kristallen, die dem Abbau in irgendeiner Weise unterworfen werden, in Form der sog. Ätsfiguren realisiert. Sie entstehen an vorgegebenen Rissen oder Kristallbaufehlern der Oberflächen.

Der Wachstumsversuch an der Hohlhalbkugel führt wiederum den Erwartungen gemäß zu keiner ebenflächigen Begrenzung, sondern zu einer rauhen, aus Subindividuen gebildeten Wand.

Die Theorie vermag, wie man sieht, wesentliche Erscheinungen, die beim Auf- und Abbau von Einkristallen auftreten, befriedigend

wiedergeben und zwar noch in manchen Details, die hier übergangen werden müssen. Schließlich vermag sie auch die eingangs erwähnte allgemeine Erfahrung, daß ein sauberes Einkristallwachstum eine nicht zu hohe Übersättigung voraussetzt, zu erklären. Mit steigender Übersättigung wird die zweidimensionale Keimbildungsarbeit kleiner. Die Neuanlage wird relativ zum Auswachsen immer häufiger. Dies führt nacheinander zur Mehrschichtbildung, unter Zunahme der Fehl- und Störstellen zum geordneten Mosaikkristall mit zunehmender Zerklüftung und schließlich, wenn auch andere Orientierung möglich wird, zum ungeordneten Kristallaggregat. Bei nicht regulären Kristallen kann die Ordnung in einer Richtung länger erhalten bleiben als in der anderen — Faserstruktur.

Bei dieser Übersicht ist eine ideale Reinheit der Substanz vorausgesetzt, die in Wahrheit nie erreichbar ist. Fremdmoleküle haben auf das Wachstum entscheidenden Einfluß und zwar zum Teil schon bei minimalen Spuren, insbesondere wenn sie nicht als Mischkristallkomponente eingebaut werden können (A. SMEKAL ⁷⁶). Einmal können solche Fremdstoffe die äußere Tracht wachsender Kristalle verändern. Zum andern tragen sie zum Auftreten von inneren Gitterfehlern beim Wachstum bei. Solche Gitterfehler sind für viele physikalische Eigenschaften der Kristalle verantwortlich. Sie treten auch beim Abbauvorgang in die Erscheinung dadurch, daß sie zu einer Abbröckelung größerer Bausteinblöcke ⁷⁷) Veranlassung geben.

Es ist bekannt, daß die Frage der Gitterfehler und ihrer Verantwortlichkeit für verschiedene physikalische Erscheinungen eine vielumkämpfte Angelegenheit ist. Folgendes kann wohl als gesichert gelten: Es gibt mehrere Ursachen, die eine Störung des idealen Gitters herbeiführen können und dementsprechend mehrere Arten von Gitterfehlern:

1. Bausteinlücken und besetzte Zwischengitterplätze, die zu dem thermischen Gleichgewichtszustand des Kristalls gehören (J. FRENKEL ⁷⁸), W. SCHOTTKY ⁷⁹), C. WAGNER ⁸⁰). Ein solches bei höherer Temperatur eingestelltes Zustandsbild kann im eingefrorenen Zustand bei tiefer Temperatur zeitweilig auch erhalten bleiben.
2. Fehler, die beim Wachstum entstanden sind; von diesen war vorangehend die Rede (SMEKAL ⁷⁶)).
3. Sprünge und Risse im Innern und an der Oberfläche, die durch mechanische und thermische Spannungen oder oberflächliche Verletzungen entstanden sind (A. GRIFFITH ⁸¹), E. OROWAN ⁸²)).

Jede dieser Fehlerarten — vielleicht gibt es noch weitere — kann für spezielle physikalische Eigenschaften die ausschlaggebende Rolle spielen. Die Entscheidung kann nur von Fall zu Fall getroffen werden. Im Anschluß hieran sei noch erwähnt, daß die Idee einer gesetzmäßigen Überstruktur oder einer geordneten Fehlerfolge als Irrtum anzusehen ist. Die angeblichen theoretischen Beweise sind

widerlegt worden (OROWAN²³). Auch das Experiment hat gegen diese Auffassung entschieden (REMMINGEK²⁴).

Hier mögen noch die experimentellen Belege für die theoretisch geforderte zweidimensionale Keimbildung Platz finden.

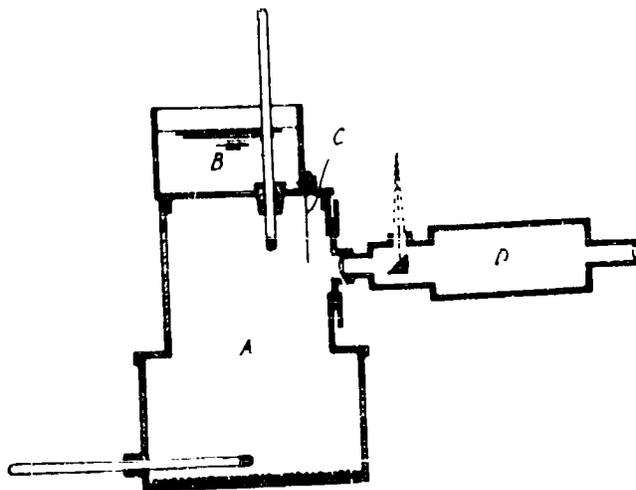


Fig. 24.

Im Anschluß an Beobachtungen von M. J. PERRIN²⁵ (über die diskontinuierliche Dickenänderung von Seifenlamellen, wandte RENÉ MARCELIN²⁶) die gleiche Methode auf dünne Kristallblättchen an. Sie besteht in der mikroskopischen Feststellung der Interferenzfarben. Damit gelang es ihm nachzuweisen, daß sowohl durch Spaltung erhaltene Glimmerplättchen als im Wachstum oder Auflösung begriffene

Kristallblättchen von Paratoluidin ($\text{CH}_3-\langle \rangle-\text{NH}_2$) ebenfalls nur diskontinuierliche Dickenunterschiede an verschiedenen Stellen aufweisen. Größere Partien zeigten völlig konstanten Farbton, der Übergang zu Stellen mit geänderter Nuance erfolgte sprunghaft. Der kleinste feststellbare Dickenunterschied war bei Glimmer eine Molekülschicht, bei Paratoluidin 2 Molekülschichten. Das Dickenwachstum der Paratoluidinblättchen — die sich aus der Lösung abgeschieden — geschah durch sukzessive Schichtenaufgabe. Die Ränder dieser Schichten waren geradlinig und verliefen sich auch bei der Ab-

scheidung durch Sublimation. M. ANDRÉ MARCELLIN und S. BOUDIN⁸⁷⁾ bauten die Methode der Beobachtung aus, die schließlich von LEW KOWARSKI⁸⁸⁾ mit besonderem Erfolg verwandt worden ist. Fig. 24 zeigt die Anordnung. *A* ist ein Messinggefäß auf dessen Boden sich eine größere Substanzmenge (Paratoluidin) befindet, und welches auf eine Heizplatte gestellt werden kann. Auf dem Deckel ist ein Behältnis (*B*) für Kühlwasser angeordnet, an welchem seitlich eine Rasierklinge *C* anliegt, die in die Kammer *A* hineinragt. Ein Mikroskop (*D*) mit Illuminator erlaubt die Beobachtung der Kristalle, die sich durch Sublimation an der Schneide der Rasierklinge bilden. Unter vielen anderen Kriställchen entstehen Blättchen, die in der Ebene der Klinge frei nach unten in den Raum ragen und die für die Beobachtung geeignet sind. An diesen kann die Schichtbildung beobachtet werden, die durchweg an Stellen ihren Anfang nahm, wo Berührung mit einem Nachbarkristall vorlag. KOWARSKI konnte zwischen blaugrün und gelbgrün in günstigen Fällen etwa 20 Stufen erkennen. Der Gesamtfarbsprung entspricht 370 Å. Der zwanzigste Teil ist 18,5 Å. Nach JEAN WYART⁸⁹⁾ kristallisiert das Paratoluidin rhombisch und zwar in der bei organischen Körpern sehr häufig auftretenden Raumgruppe V_A^{16} . Der Elementarkörper hat die Achsen: $a = 5,98 \text{ Å}$; $b = 9,05 \text{ Å}$; $c = 23,3 \text{ Å}$ und enthält 8 Moleküle. Diese Moleküle stehen mit der Pararichtung der Substituenten nahezu senkrecht zur Spaltebene 001. Die einzelne Schicht hat die Höhe $c/2 = 11,65 \text{ Å}$. Vergleicht man diese Zahl mit der Angabe von KOWARSKI, so sieht man, daß er teils mono-, teils bimolekulare Schichten beobachtet hat. Zu diesen Beobachtungen ist zu bemerken, daß sie bei erheblich übersättigtem Dampf gemacht worden sind, woraus sich die krummlinige Begrenzung der Netzebenen bei ihrem Wachstum erklärt: an den Stufen ist bereits für jedes einfallende Molekül $\beta > 1$ und ein Aufbau in Ketten ist nicht erforderlich. Ferner findet die zweidimensionale Keimbildung nicht im Flächeninnern statt, sondern an einem Berührungspunkt zweier Kristalle, wo die Entstehung erleichtert ist.

Neben diesen niedrigen Stufen treten oft auch polymolekulare auf, die im allgemeinen langsamer über die Oberfläche fortschreiten, im übrigen aber ein vergrößertes Abbild der ersteren darstellen. Die Erscheinung der polymolekularen Schichten ist schon als eine durch höhere Übersättigung oder durch andere Umstände bedingte Abweichung vom idealen Verlauf aufzufassen. Die Keimbildung von mehrfachen Netzebenen ist bei höherer Übersättigung bereits ein häufiger Vorgang, der durch andere Umstände noch begünstigt

werden kann. Die Stufen werden erhöht durch sie einholende monomolekulare Schichten und kommen in den Bereich mikroskopischer Sichtbarkeit. Solche polymolekularen Schichten sind mehrfach beobachtet⁸⁹⁾ worden

Durch diese Beobachtungen kann die schichtenweise Anlagerung der Netzebenen als erwiesen gelten, wenn auch monomolekulare Schichten nicht immer erkannt werden konnten. Aber zur experimentellen Bekräftigung der Vorstellung zweidimensionaler Keimbildung gehört die weitere Feststellung, daß eine endliche Übersättigung zum Wachstum notwendig ist, im Gegensatz zur Abscheidung an flüssigen Tropfen, welche schon bei minimalster Übersättigung stattfindet.

Bei Wachstumsversuchen von Kristallen in sehr schwach übersättigter Lösung ist schon früher wiederholt festgestellt worden, daß einzelne Flächen nicht nachweisbar wuchsen. Neuerdings wurde diese Tatsache von A. NEUHAUS⁹⁰⁾ an Würfelflächen des NaCl bekräftigt. Dabei zeigte sich noch besonders, daß ein Wachsen der Kristallflächen dann ausfiel, wenn diese durch andere — scheinbare Wachstumsflächen — begrenzt wurden. Diese Erscheinung hängt offenbar mit der Tatsache zusammen, daß die zweidimensionale Keimbildung an den Ecken (und evtl. Kanten) normalerweise stattfindet. Hier herrscht aber bei Begrenzung durch schnell wachsende Flächen eine geringere Übersättigung, teils wohl infolge der Ausbildung eines Diffusionshofes teils möglicherweise infolge eines Wegkippens der Bausteine auf die Nachbarflächen.

Versuche in Lösungen sind stets in ihrer Ausdeutung etwas zweifelhaft wegen der Vielheit der möglicherweise in Betracht zu ziehenden Umstände. So ist kaum eine Reinheit zu erzielen, die die Möglichkeit einer Blockierung der Oberflächen oder in diesem Fall insbesondere der Ecken und Kanten ausschließt. Es war daher der Befund durch Wachstumsversuche in reinem Dampf zu bestätigen. Dies gelang M. VOLMER und W. SCHULTZE⁹¹⁾ am Jod. Ein U-Rohr wurde mit besonders gereinigtem Jod beschickt, gründlich evakuiert und zugeschmolzen. Der Jodvorrat befand sich in einem Schenkel, während ein kleiner Jodkristall auf der Innenwand des anderen Schenkels mikroskopisch beobachtet und sein Wachstum messend verfolgt wurde. Zwischen beiden Schenkeln konnten kleine Temperaturdifferenzen viele Tage lang konstant aufrecht erhalten werden. Der eine Schenkel tauchte in ein DEWAR-Gefäß, in dem sich eine innige Mischung von zerkleinertem Eis mit reinem Wasser befand. Der andere tauchte in ein DEWAR-Gefäß, in dem sich ein Kryohydrat

befand, also Eis, die gesättigte Lösung eines Salzes und genügend Salz als Bodenkörper. Die Anordnung ist in Fig. 25 skizziert. Die Rührung geschah in beiden Gefäßen durch aufsteigende Luftbläschen. Um das Schmelzen zu verlangsamen, wurde die Druckluft vorgekühlt; sie mußte eine Kühlschlange passieren, die sich in einem eisgekühlten DEWAR-Gefäß befand. Für die Eis-Salzmischung wurden DEWAR-Gefäße mit „Sehschlitz“ benutzt, d. h. auf beiden Seiten befanden sich schmale Streifen ohne Kupferbelag. An dem einen Sehschlitz wurde eine elektrische Birne angebracht, an dem andern befand sich

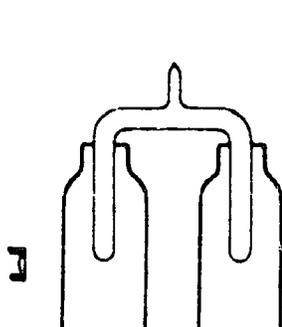


Fig. 25.

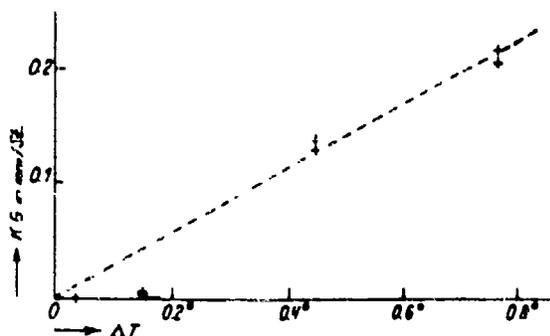


Fig. 26.

das Ablesemikroskop, mit dem der Kristall im Innern des U-Rohres beobachtet wurde. Als Salze für das kältere Temperaturbad eigneten sich besonders gut die folgenden: KClO_3 für $-0,76^\circ$, Na_2HPO_4 für $-0,45^\circ$, Ammoniumalaun für $-0,28^\circ$, KClO_4 für $-0,15^\circ$, PbCl_2 für $-0,07^\circ$, CaSO_4 für $-0,037^\circ$. Die Salze für die Bäder wurden durch Umkristallisieren nochmals gereinigt, und die Temperaturen ließen sich dann ausgezeichnet konstant halten, wie die Kontrolle durch BECKMANN-Thermometer und genauer noch durch Thermosäule erwies. Nach einer Prüfung der Anordnung mit Quecksilber, die mit der theoretischen Berechnung Übereinstimmung ergab, wurden wiederholte Versuche mit Jod angestellt. Das Ergebnis ist aus Fig. 26 ersichtlich. Die Kondensationsgeschwindigkeit war bei $\Delta T = 0,037^\circ$ sicher kleiner als $0,00001$ mm/St., das ist weniger als der 4000. Teil des aus der Stoßformel errechneten Wertes. Damit ist das Latenzgebiet gefunden und zwar der Größenordnung nach in dem zu erwartenden Bereich. Mit diesem Versuch ist die Bestätigung der theoretischen Erwartung erbracht, daß das Wachstum eines Kristalls, der von seinen rechten Wachstumsflächen begrenzt ist, eine Bildung zweidimensionaler

Keime bei der Anlage einer jeden neuen Netzebene erfordert. Die Keimbildungsarbeit A_K wird schon vor dem Grenzfall $\mu_1 = \mu_{1\infty}$; $A_K = \infty$, außerordentlich groß gegen kT , derart, daß der Wachstumsvorgang allein durch den Eintritt des höchst seltenen Ereignisses der zweidimensionalen Keimbildung bestimmt wird.

Es ist ein mehrfach auftretender primitiver Irrtum, die Wachstumshemmung der Schwierigkeit des ersten Schrittes, d. h. der Anlagerung des ersten neuen Bausteins auf einer fertigen Netzebene zuzuschreiben. Schon beim Gleichgewicht eines Kristalls ist jede Wachstumsfläche mit außerordentlich vielen Bausteinen besetzt und ebenso sind zahlreiche Bausteinlücken in den obersten Netzebenen stets vorhanden.

Für das Dampfdruckgleichgewicht eines Atomgitters ergibt sich etwa folgendes Bild:

Beim Gleichgewicht ist $\mu_1 = \mu_{1\infty} = \mu_w = \mu_{ad} + kT \ln x_{ad}$ $\mu_{in} = kT \ln(1 - x_{in})$, wenn x_{ad} den Bruchteil der besetzten Plätze auf der Netzebene und $(1 - x_{in})$ den Bruchteil der unbesetzten Gitterplätze in der obersten Netzebene bedeuten. Diese Gleichung gilt für jedes μ_i , falls die betreffende i -te Lage am oder im Kristall sich oft wiederholt derart, daß an Stelle der zeitlichen An- oder Abwesenheitswahrscheinlichkeit eines Bausteins an einem Platz der Bruchteil der besetzten oder unbesetzten Plätze treten kann, und x_i bzw. $1 - x_i$ klein gegen 1 sind. Sie ergeben sich sofort aus den Überlegungen von S. 40 ff. Man erhält also:

$$x_{ad} = e^{-\frac{\mu_w - \mu_{ad}}{kT}} \sim e^{-\frac{\epsilon_w - \epsilon_{ad}}{kT}}$$

$$1 - x_{in} = e^{-\frac{\mu_{in} - \mu_w}{kT}} \sim e^{-\frac{\epsilon_{in} - \epsilon_w}{kT}}$$

und unter Berücksichtigung von (8) $x_{ad} \sim 1 - x_{in} \sim 10^{-16.7}$; d. h. es sind etwa 10^9 bis 10^{19} aufsitzende Bausteine und Gitterlücken der obersten Netzebene auf einer 1 cm^2 großen Kristallfläche im Dampfdruckgleichgewicht unter den vorausgesetzten Umständen, die den normalen experimentellen Bedingungen entsprechen, stationär stets vorhanden!

4. Spezielle kinetische Behandlung charakteristischer Fälle und experimentelle Bestätigungen.

A. Tröpfchen in Dämpfen.

Die kinetische Berechnung der Keimbildungsgeschwindigkeit wählt aus den vielen möglichen Wegen einen bestimmten aus, der tatsächlich bevorzugt ist. Es kommt natürlich vor, daß zwei Molekülaggregate zusammenstoßen und daß ein größeres Aggregat in kleinere zerfällt, aber solche Ereignisse sind gegenüber der Aufnahme und Abgabe einzelner Moleküle sehr selten. Daher ist es berechtigt, nur diese Anlagerung und Abspaltung einzelner Moleküle allein zu beachten. Die Abgabe ist wahrscheinlicher als die Aufnahme, solange die Keimgröße nicht erreicht ist. Dieses kinetische Wechselspiel führt zu einer stationären Verteilung solcher Teilchen von Unterkeimgröße derart, daß die Zahl (Z_n) der Gebilde von jeder Molekülzahl n einen konstanten Mittelwert besitzt, solange die Zahl der Einzelmoleküle (Z_1) der Mutterphase konstant gehalten wird und die Tröpfchen nach Überschreitung der Keimgröße (n_K) entfernt werden. Wir können uns vorstellen, daß wir immer soviel Substanz als Dampf zuführen, wie wir als Tröpfchen entnehmen. Dann geht durch die ganze Verteilung ein stationärer Strom, der von kleineren zu größeren Aggregaten führt und an allen Stellen derselbe ist. Wir formulieren ihn für die Stelle der Partikel von der Molekülzahl $n \rightarrow n + 1$.

Die Übergangswahrscheinlichkeit einer Molekel aus dem Dampf (I) zu einem Teilchen von n Molekeln sei $W_I O_{(n)} dt$. Die Austrittswahrscheinlichkeit einer Molekel aus einem Teilchen von $n + 1$ Molekülen mit der Oberfläche O_{n+1} sei $W_{II(n+1)} O_{n+1} dt$. Der Strom an der Stelle $n \rightarrow n + 1$ ist dann gleich der Differenz der Teilchen, die durch Aufnahme zu Teilchen von $n + 1$ Molekeln werden, und derjenigen, die von $n + 1$ durch Abgabe zu solchen von n werden.

$$J dt = Z_{(n)} W_I O_{(n)} dt - Z_{(n+1)} W_{II(n+1)} O_{(n+1)} dt.$$

W_I ist die sekundliche Stoßzahl der Dampfmolekeln auf 1 cm^2 multipliziert dem Kondensationskoeffizienten bezeichnet. $W_{II(n+1)}$

ist abhängig von der Teilchengröße ($\rho + 1$), und zwar nach der THOMSONSchen Gleichung. Dieser Ansatz wurde allen bisherigen Rechnungen zugrunde gelegt. Bevor wir weitergehen, wollen wir ihn kritisch beleuchten, und zwar die Frage prüfen, ob die Einführung der Oberflächen in dieser Weise einwandfrei ist. Dabei ist zu beachten, daß bei stark konvex gekrümmten Oberflächen die Stoßzahl nur für punktförmige Moleküle die gleiche ist wie bei ebenen. Sonst ist aber auf die Ausdehnung der Moleküle Rücksicht zu nehmen; dies geschieht wie folgt. Wir denken uns das Tröpfchen in eine Kugel von dem um den Molekülradius vergrößerten Kugel-

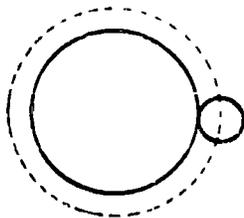


Fig. 27.

radius eingeschlossen, die wir die Wirkungssphäre nennen (Fig. 27). Eine Kondensation ist der Durchtritt eines Molekülschwerpunktes durch die Oberfläche der Wirkungssphäre. Dabei wird das Tröpfchen größer - aber der Austritt einer Molekel aus diesem vergrößerten Tröpfchen ist genau der inverse Vorgang, nämlich der Durchtritt eines Molekülschwerpunktes durch die gleiche Kugelfläche, da das Tröpfchen wieder auf die ursprüngliche Größe geschrumpft ist,

wenn der Schwerpunkt der abgehenden Molekel diese Oberfläche der Wirkungssphäre gerade erreicht hat. Wir wollen die Oberfläche der Wirkungssphäre, die für die Kondensation einer Molekel auf einem Tröpfchen von n Molekülen und für die Verdampfung einer Molekel von einem Tröpfchen mit $(n + 1)$ Molekülen in Betracht kommt, mit O'_n bezeichnen. An Stelle des bisherigen Stromansatzes erhalten wir dann:

$$(42) \quad J dt = Z_n W_1 O'_n dt - Z_{(n+1)} W_{II(n+1)} O'_n dt.$$

Wir führen ein:

$$\frac{W_1}{W_{II(n+1)}} = \beta_{n+1}$$

und erhalten:

$$\frac{J \beta_{n+1}}{W_1 O'_n} = Z_n \beta_{n+1} - Z_{n+1},$$

gültig für jede Zahl n .

Bezüglich der Auswertung dieses Ansatzes folgen wir der Methode von R. BECKER und W. DÖRING²³⁾ und schreiben:

$$\frac{J \beta_1}{W_1 O'_1} = Z_1 \beta_1 - Z_1;$$

$$\frac{J \beta_2}{W_1 O'_2} = Z_2 \beta_2 - Z_2;$$

$$\frac{J \beta_{n+1}}{W_1 O'_n} = Z_n \beta_{(n+1)} - Z_{n+1};$$

$$\frac{J \beta_n}{W_1 O'_{n-1}} = Z_{n-1} \beta_n - Z_n.$$

Der Index n bezieht sich auf Tröpfchen, die bereits stabil und wachstumsfähig sind und vorstellungsgemäß von uns entfernt werden, sobald sie da sind. Z_n wird mit anderen Worten auf Null gehalten. Bekannt ist außer Z_0 die Zahl Z_1 der Dampfmolekeln, die wir konstant halten. Die Aufgabe besteht also darin, alle dazwischenliegenden Z_n aus den Gleichungen zu eliminieren. Hierzu wird jede Elementargleichung durch das Produkt $\beta_2 \dots \beta_{n+1}$ dividiert. Die Gleichungen werden darauf addiert, wobei sich ergibt:

$$(43) \quad \frac{J}{W_1} \left(\frac{1}{O'_1} + \frac{1}{\beta_2 O'_2} + \frac{1}{\beta_2 \beta_3 O'_3} + \dots \right. \\ \left. + \frac{1}{\beta_2 \beta_3 \dots \beta_n O'_n} + \dots + \frac{1}{\beta_2 \beta_3 \dots \beta_{n-1} O'_{n-1}} \right) = Z_1; \quad (\text{da } Z_n = 0).$$

Die β -Werte drücken wir nun durch die th. P. aus, wobei wir auf die Formeln zurückgreifen, die im 2. Kapitel entwickelt wurden (S. 75)

$$\text{Das Produkt } \beta_2 \cdot \beta_3 \dots \beta_n \text{ ist } \prod_2^n \beta_i = e^{\frac{(n-1)\mu_1 - \sum_2^n \mu_i}{RT}}$$

Wir setzen

$$(n-1)\mu_1 - \sum_2^n \mu_i = (n-1)(\mu_1 - \mu_{11\infty}) - \left(\sum_2^n \mu_i - (n-1)\mu_{11\infty} \right).$$

Im ersten Summanden ersetzen wir μ_1 durch μ_K , wobei μ_K das th. P. des Keimes mit der Molekelzahl n_K dem Radius r_K und der Oberfläche O_K ist. Nach der THOMSONSchen Gleichung ist $(\mu_K - \mu_{\infty})_{11} = \frac{2\sigma v_{11}}{r_K} = \frac{2\sigma O_K}{n_K^2}$. Der zweite Klammerausdruck berechnet sich

folgendermaßen: Die gesamte isotherme Aufbauarbeit eines Tropfchens von n Molekülen aus der gleichen Masse als Bestandteil einer großen Flüssigkeitsmenge beträgt $\sum_1^n \mu_i = n \mu_{1\infty} + \sigma \cdot O_n$, wenn O_n die Oberfläche dieses Tröpfchens bezeichnet. Im Klammerausdruck steht aber die Aufbauarbeit vom zweiten Molekül ab, also ist der Klammerausdruck um den Arbeitsbetrag kleiner, der zur Ablösung eines Moleküls aus der großen Flüssigkeitsmenge notwendig ist: $(\epsilon_0 - \epsilon_n)$. Durch Einsetzen in die Summe erhält man:

$$(n-1)\mu_1 = \sum_2^n \mu_i = \sigma \cdot O_n + (\epsilon_0 - \epsilon_n) + (n-1) \frac{\epsilon \cdot \sigma \cdot O_K}{3 \cdot n_K}$$

$$\sigma \cdot O_K \left[\left(\frac{n}{n_K} \right)^{2/3} - \frac{2}{3} \frac{n}{n_K} \right] + (\epsilon_0 - \epsilon_n) = \frac{2 \cdot \sigma \cdot O_K}{3 \cdot n_K}$$

Die beiden letzten Summanden sind die Ablosarbeit einer Molekel aus der Flüssigkeit abzüglich der Arbeit, die bei der Expansion vom übersättigten Zustand auf den Sättigungszustand für eine Molekel gewonnen wird. Wir setzen dafür die molekulare Verdampfungswärme λ , womit wir einen unbedeutenden Fehler begehen. Es ist:

$$\prod_2^n \beta_i = e^{-\frac{\lambda}{kT} \left[\left(\frac{n}{n_K} \right)^{2/3} - \frac{2}{3} \frac{n}{n_K} \right]}$$

Die Summe $\sum_1^{n-1} \frac{1}{O_n \cdot \prod_2^n \beta_i}$ ersetzen wir durch das Integral:

$$\int_1^{n-1} \frac{1}{O_n \cdot \prod_2^n \beta_i} dn = \frac{1}{O_K} \int_1^{n-1} \left(\frac{n}{n_K} \right)^{2/3} \cdot e^{-\frac{\lambda}{kT} \left[3 \left(\frac{n}{n_K} \right)^{2/3} - 2 \left(\frac{n}{n_K} \right) \right]} dn.$$

Man substituirt: $\left(\frac{n}{n_K} \right)^{1/3} = 1+x$ und erhält:

$$3 \left(\frac{n}{n_K} \right)^{2/3} - 2 \frac{n}{n_K} = 1 + 3x^2 - 2x^3 \quad \text{und} \quad \frac{1}{n_K} \left(\frac{n}{n_K} \right)^{2/3} dn = dx.$$

Damit wird:

$$\int_1^{n-1} \frac{1}{O_n \cdot \prod_2^n \beta_i} = \frac{3 n_K}{O_K} \cdot e^{-\frac{\lambda}{kT}} \cdot e^{-\frac{\sigma \cdot O_K}{3kT}} \cdot \int_1^{n-1} e^{-\frac{\sigma \cdot O_K}{3kT} (3x^2 + 2x^3)} dx.$$

Unter den experimentell interessierenden Umständen ist $\frac{\sigma \cdot O_K}{kT} \gg 1$,

daher hat der Integrand nur in unmittelbarer Nähe von $x = 0$ einen von 0 merklich verschiedenen Wert. Aus diesem Grund kann man $2x^3$ gegen $3x^2$ vernachlässigen und zwischen $-\infty$ und $+\infty$ integrieren. Dies wird durch die Fig. 28 deutlich, welche den Verlauf des Exponenten und des Integranden zeigt. Der physikalische Sinn ist dieser: Wenn die Zahl der Molekeln im Keim einigermaßen groß ist — und das ist unter den praktisch interessierenden Umständen der Fall —, so ist der Beitrag zum Integral, der von dem Bereich der Aggregate einzelner Molekeln herührt, verschwindend klein und auch derjenige, der von Tröpfchen stammt, die groß gegen den Keim sind. Es ist also einerseits ohne Bedeutung, daß wir für die kleinsten Aggregate bereits Kugelgestalt angenommen haben. Andererseits ist die Größe der Tröpfchen von s Molekülen, die wir zählen, gleichgültig, sowie sie nur merklich über die Keimgröße hinausgewachsen sind. Es ergibt sich also:

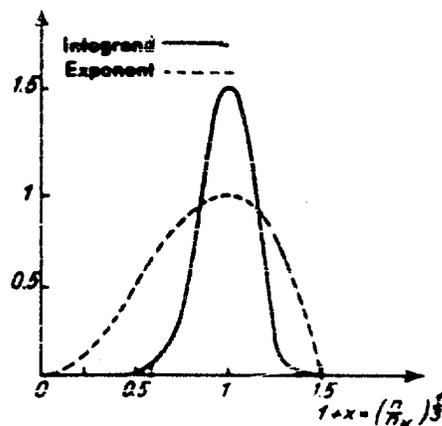


Fig. 28.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\sigma \cdot O_K}{kT} \cdot x^3} dx = \sqrt{\frac{\pi kT}{\sigma \cdot O_K}}$$

Schreibt man noch zur Abkürzung: $\frac{\sigma \cdot O_K}{3} = A_K$, so erhält man

$$(44) \quad J dt = \frac{W_1 \cdot Z_1 \cdot O'_K}{n_K} \sqrt{\frac{A_K}{3 \pi kT}} \cdot e^{+\frac{\lambda}{kT}} \cdot e^{-\frac{A_K}{kT}} dt$$

Wir ersetzen noch $\frac{O'_K}{3 n_K} \approx \frac{v_{II}}{r_K}$;

$$(45) \quad J dt = Z_1 e^{+\frac{\lambda}{kT}} \cdot \frac{W_1 \cdot v_{II}}{r_K} \sqrt{\frac{3 A_K}{\pi kT}} \cdot e^{-\frac{A_K}{kT}} dt$$

$\frac{W_1 \cdot v_{II}}{r_K} = \frac{1}{\tau_K}$ ist die reziproke Aufbauzeit eines Keimes beim rein einseitigen Vorgang. Es ist nämlich: $\frac{dV}{dt} = 4 \pi r^2 W_1 v_{II}$

$$\int_0^{\tau_K} d\tau = \int_0^{\tau_K} W_1 v_{II} dt: \tau_K = \frac{r_K}{W_1 v_{II}}$$

Damit wird:

$$J dt = \frac{Z_1 \cdot e^{\frac{\lambda}{kT}}}{r_K} \sqrt{\frac{3 A_K}{\pi kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}} dt;$$

$A_K = \frac{\sigma \cdot O_K}{3}$ ist die früher als Keimbildungsarbeit bezeichnete Größe, und die Formel ist im wesentlichen die gleiche, welche durch die allgemeine Betrachtung im Kapitel 3 erhalten wurde. Wir verdeutlichen den Zusammenhang durch folgende Betrachtung. Der ausschlaggebende Faktor $e^{-\frac{A_K}{kT}}$ ist bei der kinetischen Ableitung durch Ausrechnung der Summe $\sum_1^{s-1} \frac{1}{\prod_1^s \beta_i}$ entstanden. Der n -te Summand

dieser Summe läßt sich in der Form $e^{-\frac{A(n)}{kT}}$ darstellen, wobei $A(n)$ die reversible Aufbauarbeit eines Tröpfchens aus n Molekülen der alten Phase ist. Diese Arbeit $A(n)$ als Funktion von n stellt die Kurve 29 dar. Sie hat ein Maximum A_K an der Stelle n_K , für welche $\frac{\partial A(n)}{\partial n} = 0$ ist. Nun ist:

$$\frac{\partial A(n)}{\partial n} = \mu_n - \mu_1; \text{ beim Maximum ist } \left(\frac{\partial A(n)}{\partial n} \right)_K = 0 = \mu_K - \mu_1$$

Das Tröpfchen, dessen Aufbauarbeit ein Maximum ist, ist demnach identisch mit dem von uns als Keim bezeichneten Gebilde, d. h. es

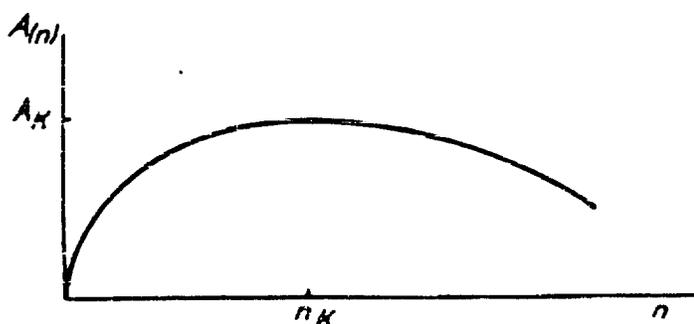


Fig. 29.

ist dasjenige Tröpfchen, welches das gleiche th. P. wie die Mutterphase besitzt. Man kann also den Keim auch definieren als dasjenige Tröpfchen, dessen Aufbau aus Molekülen der alten Phase ein Maximum der Aufbauarbeit beansprucht (2. Keimdefinition). Diese Begriffsbestimmung ist — wie im

übrigen noch aus den folgenden kinetisch behandelten Beispielen ersichtlich — auf alle Arten von Keimen übertragbar. Sie umgeht die THOMSON-GIBBSsche Gleichung und die Einführung der spez. freien Oberflächenenergie und ist dadurch grundsätzlich auch auf Keime von beliebig kleiner Molekülzahl anwendbar. Die Anordnung der Moleküle im Keim ist dann durch die weitere Forderung bestimmt, daß die Aufbauarbeit bei gleicher Molekülzahl ein Minimum sein soll.

Zerlegt man $A_K = \frac{\sigma O_K}{3}$ in die beiden Summanden:

$$\sigma O_K - n_K (\mu_1 - \mu_{II \infty})$$

und schreibt:

$$n_K (\mu_1 - \mu_{II \infty}) = kT \ln \left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)^{n_K}$$

(p_1, p_∞ Drucke des übersättigten und gesättigten Dampfes), so wird:

$$J dt = Z_1 \frac{e^{\lambda kT}}{r_K} \sqrt{\frac{3 A_K}{\pi k T}} \left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)^{n_K} e^{-\frac{\sigma \cdot O_K}{kT}} dt.$$

Der Faktor $\left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)^{n_K}$ ist der Ausdruck des gewöhnlichen Massenwirkungsgesetzes, wonach die Bildung eines n_K -molekularen Komplexes mit der n_K -ten Potenz des Dampfdruckes ansteigt. Eine Dampfdrucksteigerung ändert aber außerdem die Zahl n_K selbst, dadurch wird die Aktivierungsenergie beeinflusst, und dies kommt im Exponenten $\frac{\sigma \cdot O_K}{kT}$ zum Ausdruck. Der Einfluß auf die anderen Faktoren ist unwesentlich.

Die abgeleitete Formel unterscheidet sich von den bisher in der Literatur angegebenen durch den Faktor O_K statt O_1 , und — was viel gewichtiger ist — durch den Faktor $e^{\lambda kT}$, der bisher übersehen bzw. vernachlässigt worden ist. Dies ist nicht angängig, da er etwa 5 bis 7 Zehnerpotenzen ausmacht! Er wird aber zufällig kompensiert durch einen anderen Faktor, den wir auch noch nicht berücksichtigt haben. In unserer Entwicklung ist die Annahme gemacht worden, daß der Wert des Kondensationskoeffizienten $\alpha \sim 1$ erhalten bleibt bis herunter zu den kleinsten Aggregaten. Das kann keinesfalls richtig sein. Während bei Tröpfchen mit großer Molekülzahl die Kondensations-

energie einer einfallenden Dampfmolekel verteilt werden kann und Zeit genug ist, um durch die viel zahlreicheren Stöße der Trägergas-molekeln (z. B. Luft) abgeführt zu werden, wird bei den kleinsten Gebilden von 1, 2 . . . Molekeln eine größere Zahl von Trennungen nach dem Stoß wegen mangelnder Energieableitung eintreten müssen. Insbesondere ist bei einatomigen Dämpfen für die Bildung der Doppelatome ein Dreierstoß erforderlich, was in der Gleichung für J das Auftreten eines Verkleinerungsfaktors bedeutet; und zwar ist dieser Faktor gegeben durch das Verhältnis der Lebensdauer des energiereichen Atompaars zur mittleren Zeit, die zwischen zwei Stößen eines Gasmoleküls liegt. Bei einatomigen Gasen ist die Lebensdauer des Paares gleich der reziproken Schwingungszahl, also etwa $2 \cdot 10^{-12}$ Sekunden. Bei Atmosphärendruck folgen die Stöße in etwa $2 \cdot 10^{-10}$ Sekunden, so daß ein Faktor von mindestens 10^{-3} allein infolge der Erschwerung des ersten Anlagerungsschrittes in die Formel eingehen muß. Der nächste Schritt bedingt einen weiteren Faktor, der aber infolge der größeren Lebensdauer⁴⁵⁾ des dreiatomigen Komplexes nur etwa 10^{-2} beträgt. Die Lebensdauer eines vieratomigen Gebildes kommt bereits in die Größenordnung der mittleren Stoßzeit, so daß von da ab die Korrektur unterbleiben kann und der Faktor insgesamt also etwa 10^{-5} bis 10^{-6} sein wird. Bei mehratomigen Gasen, bei welchen eine Energieverteilung auf die Atomschwingungen statthaben kann, ist möglicherweise die Lebensdauer der Aggregate von vornherein größer und der Faktor daher kleiner. Aber Molekeln wie H_2O usw. dürften in ihrem diesbezüglichen Verhalten kaum wesentlich von einatomigen Gasen unterschieden sein, da die Schwingungen der Wasserstoffatome nicht merklich angeregt werden. Überhaupt ist die Energieübertragung auf die inneren Freiheitsgrade schlecht⁴⁶⁾, weil die Atombindung im Molekül viel fester ist als die VAN DER WAALSsche Bindung der ganzen Moleküle untereinander.

Man wird daher stets mit einem Reduktionsfaktor von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} zu rechnen haben und sieht, daß dieser Faktor, der bisher unbeachtet geblieben ist, den gleichfalls vernachlässigten

Faktor $e^{-\frac{1}{kT}}$ etwa zur Größenordnung 1 kompensiert. Nimmt man dies an, so erhält man an Stelle von (45)

$$(46) \quad J dt = \frac{Z_1 W_1 v_{11}}{r_k} \left| \frac{3 A_k}{7 k T} \cdot e^{-\frac{1}{kT}} \right. dt.$$

Für die praktische Anwendung der Formel ist meist folgende Vereinfachung zulässig. Ersetzt man in Gleichung (46) $\frac{r_{II}}{r_K}$ durch

$\frac{1}{3} \frac{O_1 r_1}{r_K}$ (O_1 Oberfläche und r_1 Radius einer Molekel, so wird, in den Gebieten, in denen die Keimbildung überhaupt merklich wird, der Faktor $\frac{1}{3} \frac{r_1}{r_K} \sqrt{\frac{3 A_K}{\pi k T}} \approx 1$ und man erhält angenähert

$$(47) \quad J dt = Z_1 W_1 O_1 e^{-A_K} dt.$$

$Z_1 W_1 O_1 dt$ ist aber etwa die Anzahl der Zweierstöße der Dampf-moleküle in der Zeit dt .

Alle diese Vereinfachungen sind unbedenklich — wie aus der folgenden Behandlung einzelner experimenteller Beispiele noch deutlich hervorgeht —, da die experimentell feststellbaren Zustandsgrößen in der Keimbildungsarbeit A_K auftreten, die im maßgebenden Exponenten der Formel steht. Die Genauigkeitsgrenzen der gemessenen Größen bedingen daher bezüglich J eine Streuung um ein bis zwei Zehnerpotenzen. Aus diesem Grund ist der Wert der Faktoren vor der e -Potenz nur der Größenordnung nach von Interesse.

Vergleich mit der Erfahrung.

Bekanntlich kann der übersättigte Zustand von Dämpfen nur kurzdauernd und in Gegenwart eines Trägergases erhalten werden, da sonst Ausscheidung der Flüssigkeit an den Gefäßwänden erfolgt. Das übliche Mittel, einen gesättigten Dampf zu übersättigen, besteht in der adiabatischen Expansion. Beobachtbar ist allein der Expansionsgrad (bzw. die Übersättigung), bei der die Tröpfchenbildung gerade bemerkbar wird (kritischer Expansionsgrad oder kritische Überschreitung). Die Theorie liefert hingegen die Zahl der stationär entstehenden Tröpfchen. Die Zahl J nimmt nach der Theorie von unmeßbar kleinen Werten mit steigender Überschreitung sehr rasch zu, so daß der theoretische Sinn der kritischen Überschreitung oder der „metastabilen Grenze“ nach OSTWALD diejenige Übersättigung ist, bei der der Vorgang in die Beobachtbarkeit rückt. Dies sei vorwegnehmend am Beispiel des Wasserdampfes zahlenmäßig erläutert.

Tabelle 7.

$\frac{p_1}{p_\infty}$	1,01	1,1	2	3	4	5
$\frac{A \cdot \kappa}{2,3 \cdot k T}$	480000	5000	94	37	24	17

Die Tab. 7 zeigt verschiedene Dampfdruckverhältnisse bei $T = 300^\circ$ und die dazugehörigen Exponenten der Keimbildungsgleichung (47). Der vor der Potenz stehende Faktor ist relativ wenig von Druck und Temperatur abhängig und beträgt für eine Sekunde und einen Kubikzentimeter etwa 10^{25} je ccm. Man sieht z. B., daß noch bei $\frac{p_1}{p_\infty} = 2$; $J \approx 10^{25} \cdot 10^{-94} = 10^{-69}$ ist, d. h. daß erst nach 10^{62} Sekunden oder nach 10^{62} Jahren im Mittel pro ccm ein Tropfen entstehen könnte. Für $\frac{p_1}{p_\infty} = 3$ ergibt sich die mittlere Bildungszeit noch zu mehreren 1000 Jahren. Zwischen 4- und 5facher Übersättigung liegt der Übergang in der Beobachtbarkeit, und zwar steigt die sekundliche Keimzahl von 1 auf 10^{19} . Eine derartige Steigerung bedeutet praktisch aber eine scharfe Grenze für die Beobachtung.

Sorgfältige Messungen in Abwesenheit von Ionen, die zum Vergleich dienen können, sind neuerdings von HAKON FLOOD⁹²⁾ ausgeführt worden.

Es wurden die metastabilen Grenzen von übersättigtem Wasserdampf bei zwei Temperaturen und diejenigen einiger anderer Dämpfe bei einer Temperatur gemessen. Es liegt zuerst nahe, die Abhängigkeit der Tröpfchenzahl von der Übersättigung zu messen und mit der Theorie zu vergleichen. Derartige Messungen sind unter anderem von J. ANDRÉN⁹³⁾ ausgeführt worden, sie zeigen einen kleineren Anstieg der Keimzahl mit der Übersättigung, als sich aus der Theorie berechnen läßt, wenn man die Berechnung der experimentellen Übersättigungen unter der Annahme durchführt, daß sowohl die kondensierte Dampfmenge wie die bei der Kondensation freier werdende Wärmemenge zu vernachlässigen sind. Dies wäre dann richtig, wenn das Wachstum der Tröpfchen zu sichtbaren Gebilden eine Zeit erfordert, die groß ist gegenüber der Dauer der adiabatischen Abkühlung, was, wie man durch einfache Rechnung zeigen kann, nicht der Fall ist. Die Übersättigungen bei dem sog. Nebelpunkt, die man sehr oft in der Literatur findet, sind aus diesen Gründen viel zu hoch geschätzt worden.

Zu den Messungen wurde ein Apparat benutzt, der im wesentlichen dem WILSONSchen ähnelte. Fig. 30 zeigt die Anordnung: *A* ist der Expansionszylinder von etwa 1000 ccm Inhalt. Er ist durch den im Quecksilber schwimmenden Kolben *E* unten abgeschlossen. Die Expansionen werden durch Ausziehen des Stopfens *B* ausgelöst, wodurch der Luftraum unter dem Kolben mit dem Wasserstrahlvakuum in dem Gefäß *C* (von 5 Liter Inhalt) verbunden wird. Die Flüssigkeit, deren Dampf untersucht wird, befindet sich teils in dem Niveaurohr *D*, teils in dem Expansionszylinder *A*. Zum Variieren des Expansionsgrades läßt man etwas Flüssigkeit aus dem Zylinder in das Niveaurohr überfließen, dadurch wird der Kolben *E* gehoben und die Expansion vergrößert, ohne daß sich die Luftmenge in dem Expansionsvolumen ändert. Die Drucke im Zylinder *A* vor und nach der Expansion werden mit Hilfe des Manometers *F* gemessen. Das Quecksilber wird auf der rechten Seite des Manometers stets auf die Marke *G* eingestellt. An der abgelesenen Druckdifferenz muß noch eine kleine Korrektur angebracht werden, die der Veränderung des Flüssigkeitsniveaus über dem Kolben durch die Expansion Rechnung trägt. Die dem Atmosphärendruck entsprechende Standhöhe des Quecksilbers in dem linken Manometerschenkel wird vor jeder Beobachtungsreihe durch Öffnen des Hahnes *H* festgestellt. Nach Beendigung der Expansion wird der Kolben durch Einschieben des Stopfens *B* und Einlassen von Luft durch den Quetschhahn *I* in die alte Stellung gebracht.

Die Beobachtung der Tröpfchenbildung erfolgt unmittelbar oberhalb des Kolbens bei seitlicher Beleuchtung durch eine 500-Watt-Lampe, deren Wärmestrahlen durch eine gekühlte Kupfersulfatlösung absorbiert werden. Um die störenden Ionen zu entfernen, wird eine Spannung von 250 Volt zwischen den Kolben und die Elektrode *K* gelegt.

Die Tröpfchenbildung setzt ziemlich scharf bei der kritischen Expansion ein. Wird die Expansion vergrößert, so wächst die Zahl der sich bildenden Tröpfchen rasch an. Oft aber gestaltet sich das Phänomen nicht so einfach, Spritzer oder Turbulenzen bewirken, daß einzelne Tröpfchen auch unterhalb der eigentlichen kritischen Expansionsgrenze beobachtet werden können. Das Kennzeichen des gesuchten kritischen Expansionsgrades ist in diesen Fällen eben die Tatsache, daß eine kleine Expansionsvergrößerung eine deutliche Vermehrung der Tröpfchen herbeiführt.

Bei Messungen ohne Anlegen eines elektrischen Feldes, also in Anwesenheit der stets vorhandenen Gasionen, ist in der Regel diese

Grenze ohne Schwierigkeit bei Expansionen von ungefähr 15 cm auf $\pm 0,1$ cm, sehr oft auch auf $\pm 0,05$ cm bestimmbar. In Gegenwart eines elektrischen Feldes ist die Festlegung der Grenze mit größerer Willkür verbunden, wie übrigens schon von WILSON⁹⁾ und LAHY¹⁰⁾ bemerkt worden ist. Hier muß man sich mit $\pm 0,1$ bis $0,2$ cm begnügen. Dies hängt vielleicht damit zusammen, daß die Gasionen durch das elektrische Feld nur unvollständig entfernt werden, wenn die Kraftlinien desselben nicht durch das ganze Gasvolumen hindurchgehen (z. B. den kleinen Raum hinter der Elektrode freilassen), so daß gelegentlich doch einzelne Ionen anwesend sind.

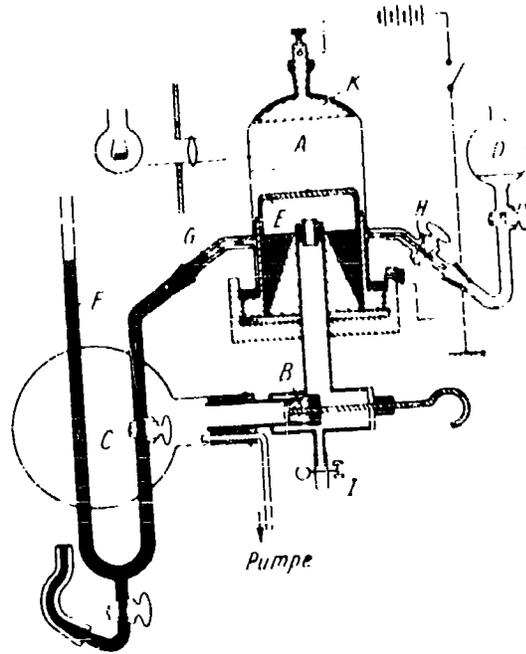


Fig. 30

Das Verhältnis des vorhandenen Dampfdruckes zum Sättigungsdruck bei derselben Temperatur, also: $\frac{p_1}{p_{\text{sat}}}$, wird aus dem Expansionsgrad $\frac{V_2}{V_1}$ bzw. aus der gemessenen Druckdifferenz vor und nach der Expansion berechnet.

Für die Auswertung der Versuche ist es von großer Wichtigkeit, einen Einblick in den zeitlichen Temperaturverlauf nach der Expansion zu erhalten. Hierüber ist wenig bekannt, und es herrschen darüber verschiedene Meinungen. H. FLOOD¹¹⁾ hat zur Klärung einige direkte Temperaturmessungen ausgeführt. Eine Schleife von Wollastondraht ($\emptyset = 8 \mu$, etwa 10 cm lang) mit einem Widerstand von 360 Ohm wurde etwa in der Mitte der Expansionskammer aufgehängt. Ein kleines Glasgewicht verhinderte das Hin- und Herschwenken des Drahtes. Die Schaltung war in vereinfachter Weise die von LUMMER und PRINGSHEIM angegebene. Im 0-Zweig befand sich ein Wechselstromverstärker, der die Spannung etwa auf das 500fache verstärkte. Die verstärkte Spannung wurde gleichgerichtet

und durch einen Oszillographen mit einer Einstelldauer von etwa 0,05 Sek. geschickt. Die Messungen können daher nichts über die Abkühlung im Expansionsaugenblick sagen, sondern geben den Temperaturverlauf nach etwa 0,1 Sek. mit einer Genauigkeit von

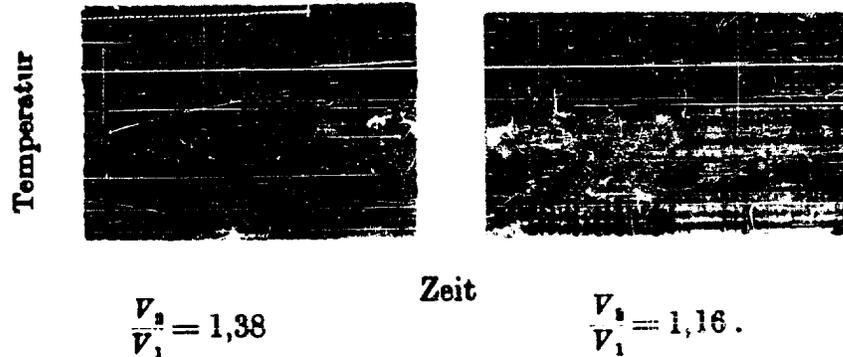


Fig. 31. Temperaturverlauf bei adiabatischer Expansion der Luft. 1 cm entspricht etwa 1 Sek.

5 bis 10% der adiabatischen Abkühlung. Die Oszillographenausschläge wurden für bestimmte Widerstandsänderungen bei sonst unveränderter Schaltung gemessen, die so gewonnene Eichkurve

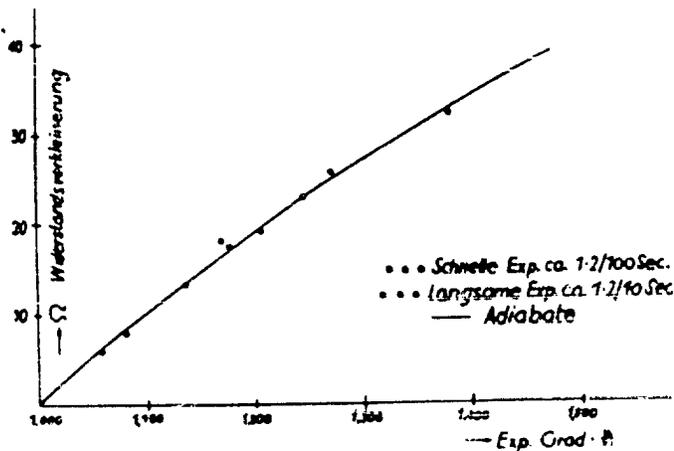


Fig. 32. Die Widerstandsänderungen in Abhängigkeit des Expansionsgrades.

diente zur Auswertung der Expansionsoszillogramme (Fig. 31). Beim Einsetzen der Expansion sinkt die Temperatur auf einen Punkt, auf dem sie etwa 1 Sek. konstant verweilt, bevor die Erwärmung einsetzt. Diese Verweilzeit im Minimum nimmt mit steigender Expansion ab und ist bei Expansionen $\sim 1,40$ nicht mehr bemerkbar. Von jeder Expansion wurden 2—3 Oszillogramme aufgenommen, diese

zeigten gewöhnlich eine fast vollständige Identität. Die Maximalausschläge wurden gemessen und als Funktion des Expansionsgrades in Fig. 32 eingezeichnet. In dasselbe Diagramm ist auch eine Adiabate eingetragen. Wie man sieht, ist ein Unterschied in der Abkühlung zwischen schnellen und langsamen Expansionen nicht zu bemerken. Andererseits sieht man, daß für Expansionen bis $\sim 1,40$ eine gute Übereinstimmung mit der berechneten Kurve vorhanden ist. Oberhalb dieser Expansionsgrenze scheinen allerdings die Abkühlungen kleiner als die adiabatisch berechneten zu sein. Dahin deutet auch die Tatsache, daß an dieser Grenze die Verweilzeit im Temperaturminimum verschwindet. Da man die wahre Abkühlung im Expansionsaugenblick nicht den Oszillogrammen entnehmen kann, muß man natürlich bei der Festlegung einer adiabatischen Grenze vorsichtig sein; jedoch kann man wohl sagen, daß es zweifelhaft erscheint, daß Expansionen oberhalb 1,50 adiabatisch sind. Zu Untersuchungen oberhalb dieser Grenze muß man demnach Expansionszylinder von wesentlich größeren Dimensionen anwenden.

Bei der Verfolgung des Temperaturverlaufs in wasserdampfgesättigter Luft zeigte sich, daß die Abkühlungen des Widerstandsthermometers viel zu klein waren, was natürlich daran lag, daß Wasser sich am Draht kondensierte und dadurch die vollständige Abkühlung desselben verhindert wurde.

Eine Methode zur Messung der wahren Abkühlung in dampfgesättigter Luft ist noch nicht angegeben, obwohl eine derartige Untersuchung sehr interessante Resultate über den Zusammenhang zwischen Tröpfchenzahl und Übersättigung geben könnte. In den von C. T. R. WILSON und L. ANDRÉN gemachten Untersuchungen auf diesem Gebiete fehlt gerade die Kenntnis der Erwärmung des Gases beim Wachsen der ersten Tröpfchen. WILSON machte die Annahme, daß die Wachstumszeit im Vergleich zu der Expansionszeit groß ist; diese Annahme ist aber kaum richtig. Ist dies aber nicht der Fall, so weiß man überhaupt nichts über die wahre Übersättigung, sobald mehrere Tröpfchen gebildet sind. Ein Wassertröpfchen vom Durchmesser 10^{-2} cm macht eine Wärmemenge frei, die ausreicht, um 1 ccm Luft um 1° zu erwärmen.

Die Ursache für die von ANDERSON und FROEMKE²⁰⁾ gefundenen Abweichungen bei den sehr raschen Expansionen dürfte nach eigenen Erfahrungen Störungen durch Turbulenzen und Spritzer sein. Für solche Störeffekte spricht auch die ungewöhnliche Streuung der Ergebnisse jener Forscher. Im Anschluß an die Ergebnisse der Temperaturmessungen wurde bei den späteren Expansionsversuchen mit

organischen Dämpfen mit verhältnismäßig ruhigen Expansionen gearbeitet (etwa 0,1 Sek.). Im Zylinder befand sich ziemlich viel Flüssigkeit, oberhalb des Kolbens stand diese 2—3 cm hoch. Wenn man so vorgeht, kann man sehr wohl bemerken, ob Störungen durch Spritzer oder von unten aufsteigende Luftblasen sich zeigen. Außerdem verteilen sich auch mögliche Verunreinigungen in einer großen Flüssigkeitsmenge.

Angaben über die Temperaturabhängigkeit der kritischen Übersättigung des Wasserdampfes liegen schon in der älteren Literatur vor, diese sind aber mehr qualitativer Art und ohne Gegenwart eines elektrischen Feldes bestimmt worden. C. T. R. WILSON⁶⁶⁾ gibt an, innerhalb des kleinen Temperaturintervalls von -10° bis $+2^{\circ}$ (Abkühlungstemperaturen) die kritische Expansion konstant zu $1,25 \pm 0,01$ gefunden zu haben. K. PRIBRAM⁶⁷⁾ fand mittels eines speziellen Apparates ohne Manometer, daß die kritische Expansion bei $+25^{\circ}$ denselben Wert wie bei -5° innerhalb eines Meßfehlers von 4% hat.

Bei FLOODS Untersuchungen wurde die Temperatur einfach in der Weise variiert, daß das ganze Arbeitszimmer auf konstanter Temperatur zwischen 12° und 30° gehalten wurde. Es sind dabei abwechselnd bei 12° bis 16° und bei 29° bis 32° Beobachtungen gemacht worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

	T_1	$\left(\frac{V_1}{V_1}\right)_{kr}$	T_2	$\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)_{kr}$
1	303,0	1,269 ₂	275,3	4,22
2	302,8	1,268 ₁	275,2	4,21
3	300,9	1,268 ₂	274,3	4,06
4	301,7	1,267 ₇	274,3	4,21
5	288,3	1,275 ₂	261,4	4,91
6	288,2	1,279 ₂	261,0	5,04
7	288,1	1,278 ₂	261,0	5,02
8	287,1	1,273 ₁	260,5	4,89
9	287,5	1,278 ₂	260,4	5,06

Da die auftretenden Expansionen kleiner als 1,3 sind, so ist die adiabatische Berechnung einwandfrei. Die Dauer des übersättigten Zustandes ist $t \sim 0,5$ Sek.

Um die experimentellen Resultate mit der Theorie zu vergleichen, rechnen wir $\int_0^t J dt \sim J t$ aus, wobei t die Dauer des Zustandes

höchster Übersättigung, also tiefster Temperatur bedeutet. J nimmt außerordentlich schnell ab, sobald die Temperatur etwas ansteigt, daher kann man Vor- und Nachperiode vernachlässigen. Wir setzen je nach dem Grad der erforderlichen Expansion im Hinblick auf die erwähnten Temperaturmessungen von H. FLOOD: $t = 1, \frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ Sek. $J \cdot t$ wird berechnet für die Temperatur T_2 nach der Expansion. Drückt man in der Gleichung (46):

$$J dt = \frac{Z_1 W_1 v_{11}}{r_K} \sqrt{\frac{3 A_K}{\pi k T}} e^{-\frac{A_K}{kT}} dt;$$

alle vorkommenden Variablen durch direkt meßbare Größen aus, so wird:

$$J t = \frac{\alpha \cdot \sqrt{2} \cdot N_1^{2/3}}{\sqrt{\pi} \cdot R^2} \left(\frac{p_\infty}{T}\right)^2 \sqrt{\frac{\sigma \cdot M}{d}} \left(\frac{p_1}{p_\infty}\right)^2 e^{-\frac{1 \sigma \pi}{3 r \cdot R^2} \left(\frac{M}{d}\right)^2 \left(\frac{\sigma}{T}\right)^3 \left(\ln \frac{p_1}{p_\infty}\right)^2} t$$

(d = spez. Gewicht der Flüssigkeit; M = Molgewicht des Dampfes). Wir nehmen vorläufig den Kondensationskoeffizienten $\alpha = 1$ an und werden den dadurch unter Umständen bedingten Fehler nachträglich erörtern. Durch Einsetzen der universellen Konstanten erhält man:

$$J t = 9,5 \cdot 10^{25} \left(\frac{p_{\infty(\text{mm})}}{T}\right)^2 \sqrt{\frac{\sigma \cdot M}{d}} \left(\frac{N_1}{p_\infty}\right)^2 e^{-17,49 \cdot \left(\frac{M}{d}\right)^2 \left(\frac{\sigma}{T}\right)^3 \left(\ln \frac{p_1}{p_\infty}\right)^2} t$$

($p_{\infty(\text{mm})}$ Sättigungsdruck der Flüssigkeit bei T in Millimetern Quecksilbersäule gemessen).

$$\ln J t = \ln t + \ln 9,5 \cdot 10^{25} + \ln \left(\frac{p_{\infty(\text{mm})}}{T}\right)^2 \sqrt{\frac{\sigma \cdot M}{d}} + 2 \ln \frac{p_1}{p_\infty} - 17,49 \left(\frac{M}{d}\right)^2 \left(\frac{\sigma}{T}\right)^3 \left(\ln \frac{p_1}{p_\infty}\right)^2$$

Nach Einsatz der Stoffkonstanten sowie $p_{\infty(\text{mm})}$ und T bleibt $\ln J t$ als alleinige Funktion von $\ln \frac{p_1}{p_\infty}$ und wird als solche im folgenden graphisch dargestellt. Der zu $\ln J t \sim 0$ gehörige Wert von $\frac{p_1}{p_\infty}$ ist mit dem experimentell gefundenen kritischen Wert zu vergleichen, bei welchem die Tröpfchenbildung einsetzt.

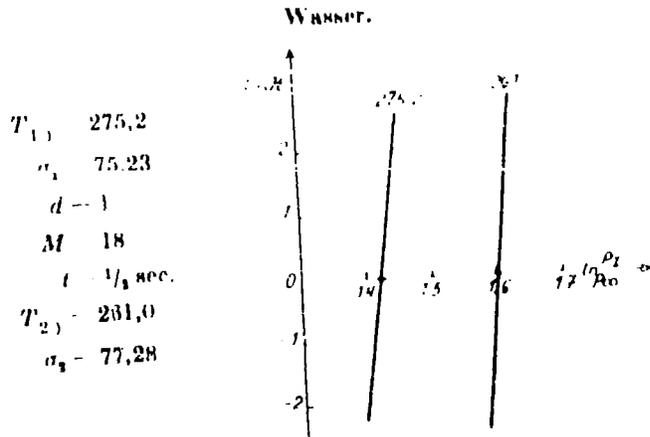


Fig. 33.

$$1.) \ln Jt = 54,4 + 2 \ln \frac{p}{p_{\infty}} - 115,75 \frac{1}{\left(\ln \frac{p_1}{p_{\infty}}\right)^2}$$

$$2.) \ln Jt = 54,4 + 2 \ln \frac{p}{p_{\infty}} - 147,1 \frac{1}{\left(\ln \frac{p_1}{p_{\infty}}\right)^2}$$

	berechnet	gemessen
$\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)_{kr}$ 1.)	4,16	4,21
2.)	4,96	5,03

In der Tab. 9 sind die Ergebnisse der Messungen an einigen organischen Dämpfen zusammengestellt.

Tabelle 9.

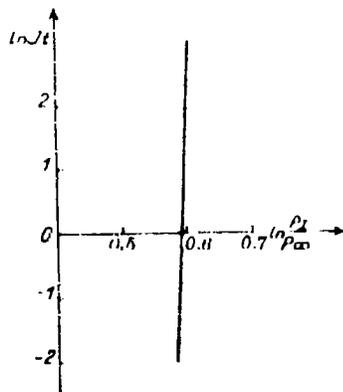
Stoff	T_1	$\left(\frac{V_1}{V_1} \right)_{kr}$	T	$\left(\frac{p_1}{p_{\infty}} \right)_{kr}$
Methylalkohol	296	1,285	270,0	$3,20 \pm 0,1$
Äthylalkohol	289,5	1,172	273,2	$2,34 \pm 0,05$
n-Propylalkohol	289	1,190	270,4	$3,05 \pm 0,05$
Isopropylalkohol	288,2	1,190	264,7	$2,80 \pm 0,07$
n-Butylalkohol	291	1,206	270,2	$4,60 \pm 0,13$
Nitromethan	291,5	1,462	252,2	$6,05 \pm 0,15$
Äthylacetat	290	1,715	240	12,3
		1,670	244	8,6

T_1 Anfangstemperatur, $\left(\frac{V_1}{V_1} \right)_{kr}$ kritische Expansion, T tiefste Temperatur nach der Expansion, $\left(\frac{p_1}{p_{\infty}} \right)_{kr}$ Verhältnis des Partialdrucks des Dampfes zum Sättigungsdruck der Flüssigkeit bei T .

Anschließend ist die theoretische Berechnung der einzelnen Beispiele wiedergegeben.

Methylalkohol.

$T = 270$
 $M = 32,0$
 $d = 0,81$
 $\sigma = 24,8$
 $t = 1/8 \text{ sek.}$



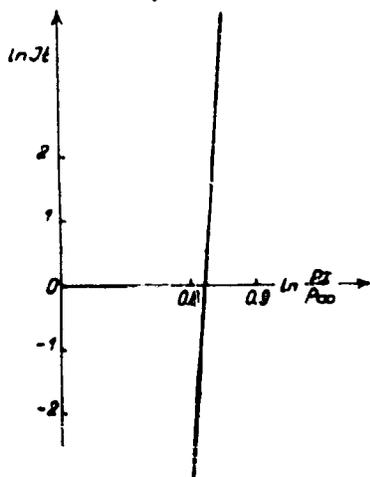
$\left(\frac{p_1}{p_\infty}\right)_{kr}$
 berechnet 1,8
 gemessen 3.

Fig. 34.

$$\ln Jt = 60,08 + 2 \ln \frac{p_1}{p_\infty} - 21,12 \frac{1}{\left(\ln \frac{p_1}{p_\infty}\right)^2}$$

Äthylalkohol.

$T = 273$
 $M = 46$
 $d = 0,81$
 $\sigma = 24,0$
 $t = 1 \text{ sek.}$



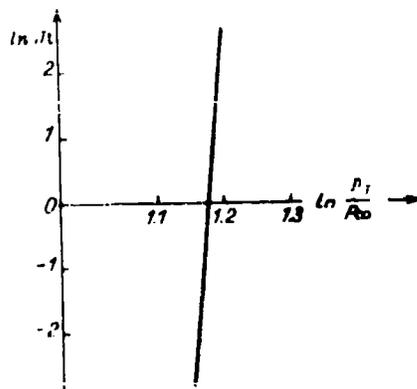
$\left(\frac{p_1}{p_\infty}\right)_{kr}$
 berechnet 2,28
 gemessen 2,34

Fig. 35.

$$\ln Jt = 56,9 + 2 \ln \frac{p_1}{p_\infty} - 29,415 \frac{1}{\left(\ln \frac{p_1}{p_\infty}\right)^2}$$

n-Propylalkohol.

$T = 270$
 $M = 60,1$
 $d = 0,82$
 $\sigma = 25,4$
 $p_{\infty} = 2,81$
 $t = 1 \text{ sek}$



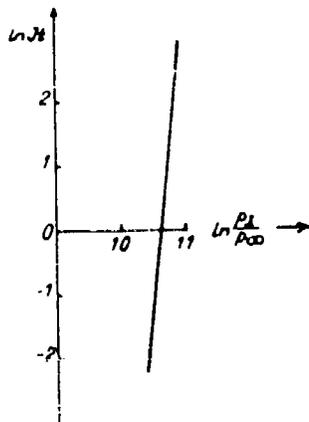
$\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)_{kr}$
 berechnet 3,22
 gemessen 3,05

Fig. 36.

$$\ln Jt = 54,4 + 2 \ln \frac{p_1}{p_{\infty}} - 78,2 \left(\ln \frac{p_1}{p_{\infty}}\right)^2$$

Isopropylalkohol.

$T = 265$
 $M = 60,1$
 $d = 0,81$
 $\sigma = 23,1$
 $p_{\infty} = 3,4$
 $t = 1 \text{ sek.}$



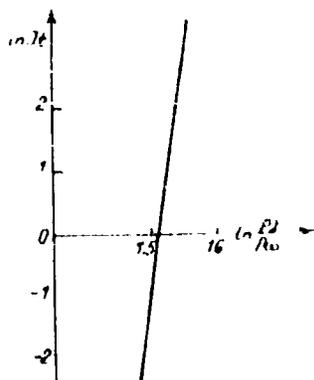
$\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)_{kr}$
 berechnet 2,90
 gemessen 2,80

Fig. 37.

$$\ln Jt = 54,87 + 2 \ln \frac{p_1}{p_{\infty}} - 63,77 \left(\ln \frac{p_1}{p_{\infty}}\right)^2$$

Butylalkohol.

$T = 270$
 $M = 74,1$
 $d = 0,83$
 $a = 20,1$
 $p_{\infty} = 1,12$
 $t = 1/8 \text{ sek.}$



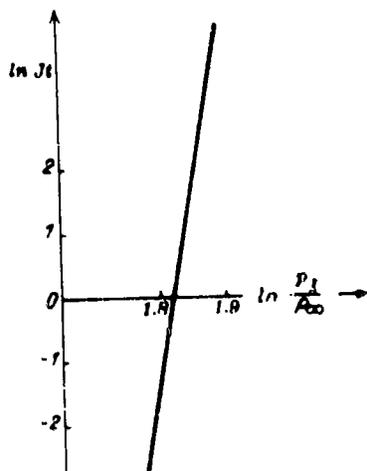
$\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)_{kr}$
 berechnet 4,53
 gemessen 4,60

Fig. 38.

$$\ln Jt = 52,1 + 2 \ln \frac{p_1}{p_{\infty}} - 125,9 \left(\ln \frac{p_1}{p_{\infty}} \right)^2$$

Nitromethan.

$T = 252$
 $M = 61$
 $d = 1,2$
 $a = 40,6$
 $p_{\infty} = 2,39$
 $t = 1/8 \text{ sek.}$



$\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)_{kr}$
 berechnet 6,22
 gemessen 6,05

Fig. 39.

$$\ln Jt = 53,06 + 2 \ln \frac{p_1}{p_{\infty}} - 189 \left(\ln \frac{p_1}{p_{\infty}} \right)^2$$

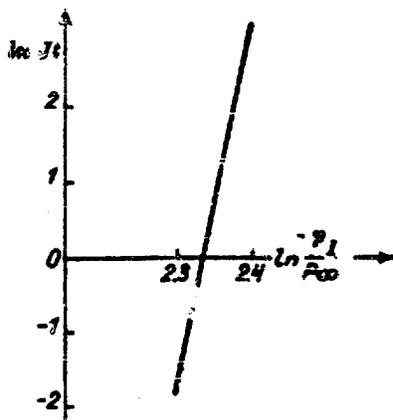
Äthylacetat.

$$T = 242$$

$$M = 88,11$$

$$d = 0,94$$

$$\sigma = 30,6$$



$$\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)_{kr}$$

berechnet 10,87
gemessen 8,6 bis 12,3

Fig. 40.

$$\ln Jt = 52,3 + 2 \ln \frac{p_1}{p_{\infty}} - 310,6 \frac{1}{\left(\ln \frac{p_1}{p_{\infty}}\right)^2}$$

Der Vergleich zeigt bei 7 von den 8 untersuchten Stoffen (mit Einschluß des Wassers) eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment. Der Rechnung lag die Annahme $\alpha = 1$ zugrunde. Ist $\alpha < 1$, so wächst der berechnete Wert von $\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)_{kr}$; z. B. tritt für Wasser (275,2) bei $\alpha = 0,1$, $\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)_{kr} = 4,31$ an Stelle von 4,16, während der gemessene Wert 4,21 ist. Man sieht, daß der Einfluß des Kondensationskoeffizienten geringfügig ist, solange α in der Größenordnung 1 bleibt. In gleicher Weise ist es unerheblich, ob man den kritischen Wert $\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)_{kr}$ wählt bei der Bildung eines oder mehrerer Tröpfchen je Kubikzentimeter. Auch die Dauer des übersättigten Zustandes t braucht nur annähernd bekannt zu sein. Es sei noch erwähnt, daß für σ genau genommen nicht der Wert zu nehmen wäre, welcher beim Sättigungsdampfdruck der Flüssigkeit gemessen wird, sondern ein dem höheren Druck des übersättigten Dampfes entsprechender Wert.

Beim Methylalkohol zeigt sich im Gegensatz zu den andern Substanzen eine erhebliche Diskrepanz. Wahrscheinlich liegt hier der Fehler auf seiten des Experimentes. Der Partialdruck des Methylalkoholdampfes beträgt bereits 14% im Gemisch. Bei solch hohem Dampfgehalt ist die schützende Wirkung des Trägergases vor Kondensation an den Wänden möglicherweise bereits unzureichend. Bei reinem Dampf würde man durch Expansion überhaupt keine merkliche

Übersättigung erreichen. Es wäre notwendig, festzustellen, in welcher Weise beim Übergang vom reinen Dampf zum Dampf-Luftgemisch die erzielbare Übersättigung bei gleicher Expansion von dem Mischungsverhältnis abhängt.

Das Äthylacetat ist als Versuchssubstanz auch von geringer Eignung. Einmal ist auch hier der Dampfdruck schon bedenklich

hoch, sodann ist $\frac{c_p}{c_v}$ unsicher.

Ferner sind die Expansionsgrade so hoch, daß die adiabatische Rechnung fragwürdig wird. Die experimentellen Expansionswerte streuen im übrigen in diesem Fall ganz ungewöhnlich.

Über die Eignung eines Dampfes für derartige Expansionsversuche erhält man nach H. FLOOD²²⁾ ein Bild durch Vergleich der Keimbildungs-Temperaturkurve mit der Überschreitungs-Temperaturkurve bei adiabatischer Expansion. Fig. 41 stellt diesen Zusammenhang dar. Die gestrichelten Kurven sind die kritischen Übersättigungen, berechnet nach der Formel

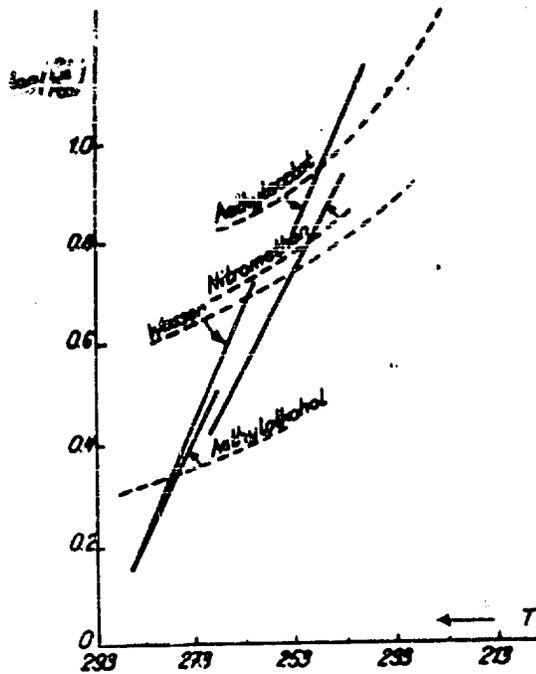


Fig. 41.

$$\log \left(\frac{p_1}{p_{\infty}} \right)_{kr} = \text{konst.} \cdot \left(\frac{\sigma}{T} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{M}{d} \right),$$

wobei σ als geradlinige Temperaturfunktion angenommen wurde. Die fast geradlinigen ausgezogenen Kurven, die von $T_1 = 293^\circ$ ausgehen, sind aus der Formel:

$$\left(\frac{p_1}{p_{\infty}} \right)_T = \frac{p_{\infty 1} V_1 T}{p_{\infty 2} V_2 T_1}$$

(T = Abkühlungstemperatur, T_1 = Anfangstemperatur) erhalten. Die Berechnung geschieht gemäß:

$$\log \left(\frac{p_1}{p_1} \right)_{\infty} = \frac{A}{4.57} \cdot \frac{T_1 - T}{T_1 \cdot T} \quad \text{und} \quad \frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{T_1}{T} \right)^{\frac{1}{1 - \frac{c_p}{c_v}}}$$

Best Available Copy

(Λ = Verdampfungswärme, $\frac{c_p}{c_v}$ = Verhältnis der Molarwärmen der Dampf-Luftgemische bei konstantem Druck und konstantem Volumen. Es wird dann:

$$\log \left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)_T = \frac{\Lambda}{4,57} \cdot \frac{T_1 - T}{T_1 \cdot T} - \frac{c_p}{c_p - 1} \cdot \log \frac{T_1}{T}$$

Die Schnittpunkte der beiden Kurven repräsentieren somit die zu erwartenden kritischen Abkühlungstemperaturen.

Wie man sieht, ist die Bedingung dafür, daß $\log \left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)_T$ rasch mit der Abkühlung ansteigt, die, daß Λ und $\frac{c_p}{c_v}$ möglichst große Werte haben. Andererseits ist die nach der Theorie für eine Tröpfchenbildung bei einer gegebenen Abkühlung notwendige Übersättigung um so kleiner, je kleiner der Ausdruck $\left(\frac{\sigma}{T} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{M}{d} \right)$ ist. Wenn diese beiden Bedingungen nicht innerhalb gewisser Grenzen erfüllt sind, kommen die beiden Kurven überhaupt nicht zum Schnitt, und eine Tröpfchenkondensation ist selbst bei beliebig hohen Expansionen nicht zu erwarten. Da die beiden Bedingungen einander gewöhnlich ausschließen, wird es verständlich, daß nur wenige Dämpfe durch mäßige Expansionen zur Tröpfchenbildung gebracht werden können.

Von H. FLOOD und L. TRONSTAD²⁰⁾ ist ferner die Tröpfchenbildung im D₂O-Dampf untersucht worden. Die Versuche sind deshalb erwähnenswert, weil sie zur Aufdeckung von Messungsfehlern bei der Bestimmung der Oberflächenspannung von D₂O geführt haben. Von P. M. SELWOOD und A. A. FROST²¹⁾ ist bei $T = 293$, $\sigma_{D_2O} = 67,8$ dyn/cm gegenüber $\sigma_{H_2O} = 73,75$ dyn/cm gemessen worden. Dieser Unterschied müßte bei gleicher Beobachtungstemperatur eine erhebliche Verschiedenheit der kritischen Grenze $\left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)_{kr}$ zur Folge haben, es müßte:

$$\ln \left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)_{kr H_2O} \approx \left(\frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_{D_2O}} \right)^{3/2} = \left(\frac{73,75}{67,8} \right)^{3/2}$$

sein. Die Experimente zeigten aber, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß innerhalb der Versuchsfehler H₂O und D₂O bei gleicher

Temperatur die gleichen kritischen $\left(\frac{p_1}{p_\infty}\right)_{kr}$ -Werte besitzen. Tatsächlich ergab dann auch eine Nachmessung der Oberflächenspannung, daß bei $T = 278$, der Unterschied $\sigma_{D_2O} - \sigma_{H_2O} \sim 0,17$ dyn die Fehlergrenzen der Messungen nur wenig überschritt in Übereinstimmung mit inzwischen von H. LACHS und I. MINKOW¹⁰⁰) gemachten Beobachtungen. Die kritischen Expansionen $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)_{kr}$ sind trotzdem verschieden, und zwar deshalb, weil der Dampfdruck $p_{\infty D_2O}$ wegen der größeren Verdampfungswärme des D_2O ¹⁰¹) mit der Temperatur schneller sinkt als $p_{\infty H_2O}$. Bei einer Anfangstemperatur von 289°

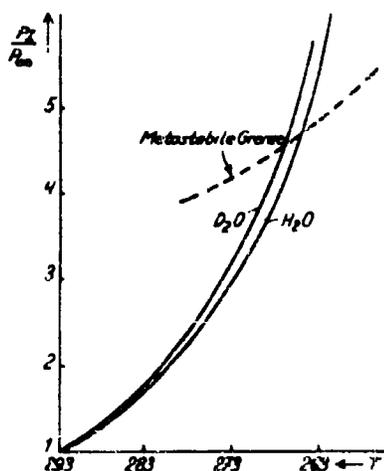


Fig. 42.

war $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)_{kr D_2O} = 1,252 \pm 0,003$, während $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)_{kr H_2O} = 1,276$ ist. Die adiabatische Temperatursenkung muß also bei H_2O größer sein, damit die kritische Grenze erreicht wird. Aber die $\left(\frac{p_1}{p_\infty}\right)_{kr}$ -Kurve fällt für D_2O und H_2O zusammen. Fig. 42 veranschaulicht die vorliegenden Verhältnisse.

Weitere zum quantitativen Vergleich geeignete Messungen liegen zur Zeit nicht vor. Bemerkenswert sind noch die hohen kritischen

Grenzen (13 bis 20), die man bei Versuchen mit den Kohlenwasserstoffen und den einbasischen Fettsäuren erhalten hat. Quantitativ sind diese Beobachtungen nicht zu werten, da die Berechnung der Temperatur aus den angeführten Gründen nicht ausführbar ist. Die theoretische Berechnung ergibt ebenfalls sehr hohe Werte, die bedingt sind durch das große Molekylvolumen (Molekulargewicht bei Fettsäuren 2faches Formelgewicht)! In allen solchen Fällen sehr hoher Übersättigung sind die Anforderungen an Reinheit der Substanz sehr bedeutend, z. B. genügen Spuren von Wasser in den Fettsäuren oder im Benzol dazu, um die metastabile Grenze stark herabzusetzen. Vergleiche hierzu den Abschnitt Mischtröpfchen.

Viel leichter auszuführen als die adiabatische Expansion in der WILSONKammer ist das Dampfstrahlexperiment von R. VON HELMHOLTZ und F. RICHARDS. Bisher hat es sich nur qualitativ zum Nach-

weis des auslösenden Einflusses von Staub, Ionen und Dämpfen verschiedener Art verwerten lassen. Über die Wirkungsweise der letzteren herrschten früher sehr unklare Ansichten. Tatsächlich handelt es sich dabei einmal um eine Vergrößerung von p_1 infolge der Verminderung von p_∞ (SO_3 , P_2O_5 , HNO_3 , HCl , NH_4Cl). Diese kann bekanntlich so groß werden, daß auch in ungesättigtem Wasser dampf Tröpfchen gebildet werden (Vernebelung). Eine andere Gruppe von Dämpfen (Azeton, Essessig, Äther, Chloroform usw.) wirkt durch Herabsetzen der Oberflächenspannung des Wassers infolge von Adsorption. Da σ mit der dritten Potenz in die Keimbildungsarbeit eingeht, so sinkt diese bedeutend und die Tröpfchenbildung erfolgt sodann bei geringfügiger Übersättigung.

B. Tröpfchen um Gasionen¹⁰²⁾.

Von besonderem Interesse ist die Auslösung durch Ionen im Hinblick auf den Umstand, daß die WILSONKammer eines der bedeutendsten Instrumente für

die moderne Physik geworden ist. Eine vollständige quantitative Theorie der Tröpfchenbildung an Ionen ist noch nicht gelungen, die Gründe werden aus dem Folgenden ersichtlich. Man wird zunächst mit J. J. THOMSON¹⁰³⁾ versuchen, die Wassertröpfchen als Konduktoren mit der Ladung eines Ions ($4,8 \cdot 10^{-10}$ E. S. E.) zu behandeln. Die Arbeit zur Herstellung eines geladenen Tröpfchens vom Radius r aus derselben Flüssigkeitsmenge als Teil einer großen Masse ist:

$$G_r - G_\infty = \sigma O(r) + \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} \text{ konst.}$$

(σ = Oberflächenspannung des Wassers, ohne Rücksicht auf den Ein-
Volmer, Kinetik.

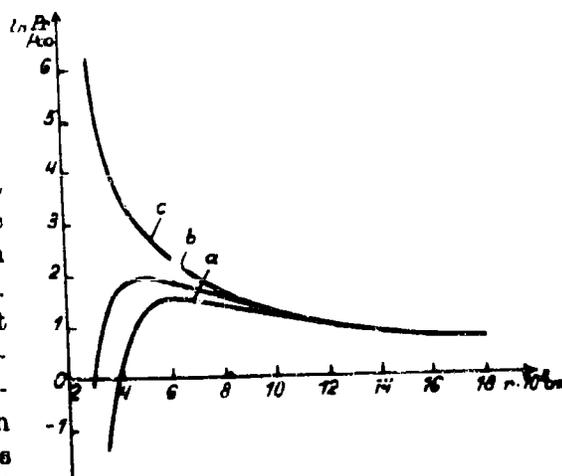


Fig. 43.

fluß der Ladung; e = Ladung des Tropfchens) Durch Differentiation nach der Molekülzahl n des Gebildes erhält man

$$(48) \quad (\mu_r - \mu_\infty)_{II} = \left(kT \ln \frac{p_r}{p_\infty} \right) \cdot \frac{2\sigma}{r} v_{II} - \frac{e^2}{8\pi r^2} v_{II}.$$

In Fig. 43 ist $\ln \frac{p_r}{p_\infty}$ als Funktion von r für Wasser bei $T = 265$; $\sigma = 77$ dyn/cm dargestellt, und zwar für geladene (a) und ungeladene (c) Tröpfchen. Während bei letzteren $\ln \frac{p_r}{p_\infty}$ mit abnehmendem r unbegrenzt wächst, durchläuft bei geladenen Tröpfchen $\frac{p_r}{p_\infty}$ ein Maximum bei $r = 6,5 \cdot 10^{-8}$ cm. Der rechte Ast der Kurve nähert sich asymptotisch $\ln \frac{p_r}{p_\infty} = 0$ bei $r = \infty$, während der linke Ast die Achse $\ln \frac{p_r}{p_\infty} = 0$ schneidet. Das heißt, selbst im ungesättigten Dampf ist ein Ion noch von einzelnen Wassermolekülen umgeben (bei $\ln \frac{p_r}{p_\infty} = -1$ ist $r \approx 3,6 \cdot 10^{-8}$ und $n_{(r)} \approx 6$). Die Möglichkeit der Tröpfchenbildung ist natürlich erst bei einem Wert von $\ln \frac{p_r}{p_\infty} > 0$ gegeben.

J. J. THOMSON nimmt an, daß hierzu der Wert $\left(\ln \frac{p_r}{p_\infty} \right)_{max}$ erreicht werden müsse. Dieser ist unter der angenommenen Bedingung $\left(\frac{p_r}{p_\infty} \right)_{max} = 4,63$, während experimentell in Luft mit dem durchschnittlichen natürlichen Ionengehalt von $Z_n = 10^3/cm^3$ eine kritische Expansion bei einem Wert von $\left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)_{kr} = 4,1$ wiederholt festgestellt worden ist. Das sieht oberflächlich betrachtet günstig aus, aber in Wirklichkeit ist weder eine hinreichende Übereinstimmung mit den Experimenten vorhanden, noch ist die Vorstellung theoretisch sinnvoll. Es sollte nämlich nach dieser quasi statischen Theorie von J. J. THOMSON $\left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)_{kr}$ unabhängig von der Ionenzahl sein, während experimentell $\left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)_{kr}$ mit wachsender Ionenzahl absinkt. Oder in anderen Worten: es dürfte bei $\frac{p_1}{p_\infty} < \left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)_{max}$ kein sichtbares Tröpfchen entstehen, während bei $\frac{p_1}{p_\infty} = \left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)_{max}$ alle Ionen gleichzeitig zu sichtbaren Tröpfchen auswachsen sollten.

Das Problem verlangt die gleiche schwankungstheoretische Behandlung wie alle anderen Keimbildungsfälle. Der Elementaransatz

ist der gleiche wie bei ungeladenen Tröpfchen (42), aber die Summe der Glieder (43) ist anders zu bilden. Der Ausgangszustand ist nicht die einzelne Wassermolekel, sondern das Ion, welches bereits gemäß Fig. 43 eine Anzahl von Wassermolekeln gebunden hat. Die Zahl dieser Anfangsaggregate nennen wir Z_a und die Zahl ihrer Molekeln n_a .

An Stelle der Gleichung (43) tritt:

$$W_1 \left(O'_{n_a} + \beta_{n_a+1} \cdot O'_{n_a+1} + \dots + \beta_{n_a+1} \cdot \beta_{n_a+2} \cdot \dots \cdot \beta_n \cdot O'_n + \beta_{n_a+1} \cdot \beta_{n_a+2} \cdot \dots \cdot \beta_{s-1} \cdot O'_{s-1} \right) = Z_a \cdot e^{-(n-n_a)\mu_1 - \sum_{n_a+1}^n \mu_i}$$

Das Produkt $\beta_{n_a+1} \cdot \beta_{n_a+2} \cdot \dots \cdot \beta_n$ ist $e^{-(n-n_a)\mu_1 - \sum_{n_a+1}^n \mu_i}$. Den Zähler des Exponenten zerlegt man in

$$(n - n_a) (\mu_1 - \mu_{11 \infty}) - \sum_{n_a+1}^n (\mu_i - \mu_{11 \infty}).$$

Es ist

$$\mu_1 - \mu_{11 \infty} = \left(\frac{2\sigma}{r_a} - \frac{e^2}{8\pi r_a^4} \right) v_{11} = \left(\frac{2\sigma}{r_K} - \frac{e^2}{8\pi r_K^4} \right) v_{11};$$

ferner $n_{(r)} \cdot v_{11} = \frac{4}{3} \pi r^3$. Berücksichtigt man weiter, daß:

$$\sum_{n_a+1}^n (\mu_i - \mu_{11 \infty}) = 4\pi\sigma(r^2 - r_a^2) + \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_a} \right)$$

ist, so erhält man nach dem Ordnen der Summanden

$$\begin{aligned} (n - n_a) \mu_1 - \sum_{n_a+1}^n \mu_i &= - \left[4\pi\sigma \left(r^2 - \frac{2r^2}{3r_K} - \frac{r_a^2}{3} \right) - \frac{e^2}{2} \left(\frac{4}{3r_a} - \frac{1r^2}{3r_K^4} - \frac{1}{r} \right) \right] \\ &= - \left[4\pi\sigma r_K^2 \left\{ \left(\frac{r}{r_K} \right)^2 - \frac{2}{3} \left(\frac{r}{r_K} \right)^3 - \frac{1}{3} \left(\frac{r_a}{r_K} \right)^3 \right\} \right. \\ &\quad \left. - \frac{e^2}{2} \left\{ \frac{4}{3r_a} - \frac{1}{3r_K} \left(\frac{r}{r_K} \right)^2 - \left(\frac{r}{r_K} \right)^{-1} \cdot \frac{1}{r_K} \right\} \right]. \end{aligned}$$

$\frac{r}{r_K} = 1 + x$ substituiert und die $\left(\frac{r}{r_K}\right)^{exp}$ Glieder in Reihe entwickelt, ergibt in 1. Annäherung:

$$\left(\frac{r}{r_K}\right)^2 = 1 + 2x + x^2; \quad \left(\frac{r}{r_K}\right)^3 = 1 + 3x + 3x^2; \quad \left(\frac{r}{r_K}\right)^4 = 1 + 4x + 6x^2;$$

daher wird:

$$(n - n_a) \mu_1 = \sum_{n_a+1}^n \mu_i \\ = - \left[\frac{4}{3} \pi \sigma (r_K^2 - r_a^2) - \frac{2e^2}{3} \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_K} \right) + \left(4\pi \sigma r_K^2 - \frac{e^2}{r_K} \right) x^2 \right];$$

und:

$$\prod_{n_a+1}^n \beta_i = e^{-\frac{(n - n_a) \mu_1}{kT}} \\ = e^{-\frac{1}{kT} \left[\frac{4}{3} \pi \sigma (r_K^2 - r_a^2) - \frac{2e^2}{3} \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_K} \right) \right] + \frac{1}{kT} \left[4\pi \sigma r_K^2 - \frac{e^2}{r_K} \right] x^2};$$

Die gesuchte Summe (43) wird wieder ersetzt durch das Integral:

$$\int_{n_a}^{\infty} O'_K \cdot \prod_{n_a+1}^n \beta_i \, dn \\ = O'_K \cdot \int_{\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{kT} \left[\frac{4}{3} \pi \sigma (r_K^2 - r_a^2) - \frac{2e^2}{3} \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_K} \right) \right] - \frac{1}{kT} \left[4\pi \sigma r_K^2 - \frac{e^2}{r_K} \right] x^2} \, dn \\ = O'_K \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot kT}{4\pi \sigma r_K^2 - \frac{e^2}{r_K}}} \cdot e^{-\frac{1}{kT} \left[\frac{4}{3} \pi \sigma (r_K^2 - r_a^2) - \frac{2e^2}{3} \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_K} \right) \right]}$$

$\frac{4}{3} \pi \sigma (r_K^2 - r_a^2) - \frac{2e^2}{3} \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_K} \right) = A_K$ ist die Keimbildungsarbeit, wie sich leicht direkt zeigen läßt.

Die endgültige Keimbildungsformel lautet

$$(49) \quad J \, dt = Z_a W_1 \frac{O'_K}{3 r_a} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot kT}{4\pi \sigma r_K^2 - \frac{e^2}{r_K}}} \cdot e^{-\frac{A_K}{kT}} \, dt.$$

Setzen wir — den experimentellen Bedingungen entsprechend — $T = 265^\circ$, $\sigma = 77$ dyn/cm, $Z_a = 10^3$, $t = 1$ sec und $\alpha = 1$, so ergibt sich:

$$(49) \ln Jt = 16 + \ln Z_a - \left[0,907 \cdot 10^{16} (r_K^2 - r_a^2) - 430 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_K} \right) \right]$$

Die Gleichung ist mit Hilfe der Kurve für $\ln \frac{p_r}{p_\infty} = f(r)$ auszuwerten, aus der die zu einem $\ln \frac{p_r}{p_\infty}$ gehörigen r_a und r_K -Werte abzulesen sind. Für $Z_a = 10^3$ errechnet sich: $\left(\frac{p_r}{p_\infty} \right)_{kr} = 3,2$; $r_a = 4,8 \cdot 10^{-6}$; $r_K = 1,2 \cdot 10^{-5}$ (siehe Fig. 44).

Experimentell ist die Tröpfchenbildung in wasserdampfhaltiger Luft ohne Feld, also bei der geringfügigen natürlichen Ionisierung ($Z_a \approx 10^3$) sehr häufig untersucht worden. Die zum Teil von E. X. ANDERSON und J. A. FROEMKE⁹⁶ neu berechneten Ergebnisse älterer Arbeiten zeigt Tab. 10. Von 10 Autoren finden 5 in guter Übereinstimmung ein $\left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)_{kr} = 4,1$. Nahe dabei liegt eine weitere Angabe mit 4,2. Die übrigen drei Werte fallen aus dem Rahmen. Das Ergebnis von 4,1 wurde ferner von V. BAYERL¹⁰⁴) bestätigt. Demgegenüber finden E. X. ANDERSON und I. A. FROEMKE im Mittel $\left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)_{kr} = 3,0$ einen Wert, der zwar unserer Berechnung nahekommt, aber doch wohl nicht das Zutrauen verdient wie die Angabe 4,1. Die letz-

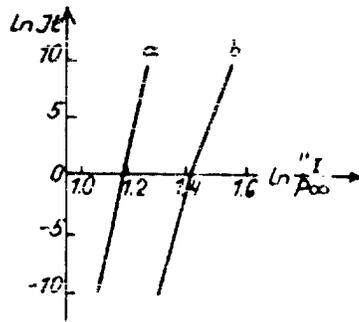


Fig. 44.

Tabelle 10.

Name	Temp. ° K	Exp.-grad $\left(\frac{V_2}{V_1} \right)_{kr}$	$\left(\frac{p_1}{p_\infty} \right)_{kr}$
AITKEN	261	1,333	6,8
WILSON	267,9	1,252	4,1
DONNAN	264,7	1,29	5,0
BARUS	259	1,363	7,3
LABY	267,6	1,256	4,2
BESSON	268,1	1,25	4,1
STRIEDER	267,8	1,253	4,1
ANDRÉN	267,8	1,253	4,1
ANDERSON u. FROEMKE	277,1	1,200	3,0
FLOOD	265	1,252	4,1

genannten Autoren wandten höhere Expansionsgeschwindigkeiten an, um Temperaturfehler, die sie in früheren Arbeiten vermuteten, zu vermeiden. Nach den Erfahrungen von H. FLOOD sind aber diese Bedenken gegenstandslos, und die zu stoßartige Expansion bedingt gerade neue Fehler.

Erkennt man auf Grund dieser Erwägungen den Wert $\left(\frac{p_1}{p_\infty}\right)_{kr} = 4.1$ als richtig an, so steht man vor einer Unstimmigkeit gegenüber der theoretischen Berechnung, und zwar zeigt es sich, daß die Erleichterung durch die Ladung der Teilchen nicht annähernd so groß ist, wie die Berechnung es erwarten läßt. Der Fehler liegt sehr wahrscheinlich in der Annahme, daß die kleinen H_2O -Aggregate leitende Kugeln seien. Der Dissoziationsgrad des Wassers ist $\sim 3 \cdot 10^{-10}$, d. h. erst unter $3 \cdot 10^9$ Molekeln hat man ein dissoziiertes zu erwarten. Tröpfchen mit 10—100 Molekeln müssen offenbar als dielektrische Gebilde mit einer Ladung im Innern betrachtet werden. Ist D die Dielektrizitätskonstante, so tritt in allen Formeln zu e der Faktor $\left(1 - \frac{1}{D}\right)$. Setzt man nun $D_{H_2O} = 80$, so ändert das praktisch nichts am Ergebnis, aber es ist unzulässig, für die Aggregate aus wenigen Molekülen die Dielektrizitätskonstante des Wassers einzuführen. Denn richten sich die Wasserdipole nach dem elektrischen Feld des Ions aus, so liegen sie gegeneinander unvorteilhaft, so daß die Kondensationsenergie nicht voll wirksam werden kann; richten sie sich aber günstig zueinander, so ist die Einstellung zum Feld nicht möglich, so daß die Oberflächenspannungserniedrigung nicht den berechneten Wert besitzt. Durch Probieren findet man, daß man mit $D = 1,85$ Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht.

Der eingesetzte Wert 1,85 für die Dielektrizitätskonstante des Aggregates fällt in den Bereich von 1,1 bis 6, in welchem nach O. GLEMSER¹⁰⁵⁾ die Dielektrizitätskonstanten von an Dipole gebundenem Wasser liegen. Die Beziehung zwischen $\frac{p_r}{p_\infty}$ und r lautet dann

$$kT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \left(\frac{2\sigma}{r} - 0.46 \frac{e^2}{8\pi r^2} \right) \cdot v_{II}.$$

Diese Funktion ist in Fig. 43 als Kurve b eingezeichnet. Die Keimbildungsgleichung ist nunmehr:

$$(50) \quad \ln JI = 16 + \ln Z_s - \left[0.907 \cdot 10^{14} (r_K^2 - r_s^2) - 198 \cdot 10^{-6} \left(\frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_K} \right) \right].$$

Es ergibt sich für natürliche und verschieden starke künstliche Ionisierung (Fig. 44 b):

Tabelle 11.

Z_a	$\left(\frac{p_I}{p_{\infty}}\right)_{kr}$
10^3	4,1
10^4	3,99
10^5	3,9

Die Angaben der Literatur für $\left(\frac{p_r}{p_{\infty}}\right)_{kr}$ bei künstlicher Ionisierung fallen stark auseinander.

Tabelle 12⁶⁶⁾.

Name	Temp. ° K	$\left(\frac{V_1}{V_1}\right)_{kr}$	$\left(\frac{p_I}{p_{\infty}}\right)_{kr}$	Ionisiert durch
WILSON	293,1	1,000	1,0	starkes ultraviolettes Licht
WILSON	288,2	1,249	4,0	Uranoxyd
WILSON	288,3	1,247	4,0	Röntgenstrahlen
PRIBRAM	286,8	1,265	4,4	Ra-Präparat
BARUS	281,8	1,325	5,9	Radium
BARUS	282,2	1,320	5,0	Röntgenstrahlen
Mme. CURIE	293,1	1,000	1,0	Radon
LADY	289,3	1,236	3,8	Röntgenstrahlen
BESSON	269,4	1,235	3,7	Röntgenstrahlen
BESSON	269,4	1,235	3,7	Radium
LEIBFRIED	292,5	1,006	1,03	Röntgenstrahlen
CONRAD	293,1	1,000	1,0	Röntgenstrahlen
STRIEDER	293,1	1,000	1,0	Röntgenstrahlen
ANDRÉN	270,4	1,223	3,6	Ra-Präparat
POWELL	268,6	1,244	4,0	Gammastrahlen

Sieht man aber von den Versuchen ab, die gar keine Übersättigung ergeben haben -- also offenbar durch irgendwelche nachträglich nicht feststellbaren Umstände gefälscht worden sind -- und von den herausfallenden sicher zu hohen Angaben von PRIBRAM und BARUS, so bleiben 7 verschiedene Angaben, die zwischen 3,6 und 4,0 liegen. Diesen reihen sich auch orientierende Messungen von T. GLOSIOB¹⁰⁹⁾ ein, welcher gleichzeitig angenähert den Ionengehalt bestimmt hat. Man kann zur Zeit nur schließen, daß mit vermehrtem Ionengehalt die metastabile Grenze geringfügig sinkt und daß bei exakter Wiederholung der Messungen eine Übereinstimmung mit der gegebenen Gleichung nicht unwahrscheinlich ist.

Wegen der Bedeutung der WILSONKammer zur Beobachtung von Strahlenbahnen ist noch der Wert von $\frac{p_1}{p_\infty}$ von Interesse, bei welchem jedes Ion mit der Wahrscheinlichkeit 1 ein Tröpfchen liefert. Dieser ergibt aus der Kurve entnommen $\frac{p_1}{p_\infty} = 4,4$ und liegt damit noch unter 4,9, dem auf gleiche Ausgangstemperatur bezogenen Wert von $\left(\frac{p_1}{p_\infty}\right)_{kr}$ im ionenfreien Dampf. Dies ist für die Verwendung der WILSONKammer von ausschlaggebender Bedeutung.

C. Mischtröpfchen.

Die vollständige Kinetik der Mischtröpfchenbildung steht noch aus. Eine Berechnung nach der thermodynamischen Methode (Kap. 3) und ihre experimentelle Prüfung ist von H. FLOOD¹⁰⁶⁾ am Beispiel von Alkoholwassergemischen durchgeführt worden.

Die Ermittlung der Keimbildungsarbeit gestaltet sich folgendermaßen. In einem übersättigten Alkohol (1)-Wasser (2)-Dampf-gemisch (I) seien die th. P. der Komponenten μ_{11} und μ_{12} . Dann ist nach unserer Definition der Keim ein Tröpfchen mit dem gleichen th. P.: $\mu_{11K} = \mu_{11}; \mu_{12K} = \mu_{12}$. Diese Bedingung legt die Größe und die Zusammensetzung eindeutig fest:

Es ist $(\mu_K = \mu_\infty)_{111} = \frac{2\sigma}{r_K} + \mu_{11}$ und $(\mu_K = \mu_\infty)_{112} = \frac{2\sigma}{r_K} + \mu_{12}$, wenn $\mu_{11\infty}$ und $\mu_{12\infty}$ die th. P. des flüssigen Alkohol-Wassergemisches von der Keimzusammensetzung, aber beim Koexistenzdruck mit einer Dampfphase bei ebener Oberfläche bedeuten und r_{111} und r_{112} die partiellen Molekularkolumina in der Flüssigkeit bei dieser Zusammensetzung sind. Durch Eliminierung von r_K erhält man

$$(51) \quad \begin{bmatrix} (\mu_K = \mu_\infty)_{111} \\ (\mu_K = \mu_\infty)_{112} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{111} \\ r_{112} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mu_{11} \\ \mu_{12} \end{bmatrix} \quad \ln \frac{p_1}{p_{\infty 1}} \quad \ln \frac{p_2}{p_{\infty 2}}$$

Unter Zuhilfenahme der Messungen der Partialmolekularkolumina und der Partialdampfdrücke $(p_1, p_2)_\infty$ von Alkohol-Wassergemischen läßt sich nach dieser Formel zu jedem übersättigten Dampfgemisch mit den Partialdrücken p_{11} und p_{12} die Keimzusammensetzung er-

mitteln, und zwar indem man $\left(\frac{p_1}{p_{\infty 1}}\right)^{\frac{1}{r_{111}}}$ und $\left(\frac{p_2}{p_{\infty 2}}\right)^{\frac{1}{r_{112}}}$ als Funktionen von

x aufzeichnet und den Schnittpunkt der Kurven abliest. x_K und $(1-x)_K$ seien die so gefundenen Molenbrüche der 1. und 2. Komponente; dann gilt ferner

$$x_K(\mu_{11} - \mu_{11\infty}) + (1-x_K)(\mu_{12} - \mu_{12\infty}) = \frac{2\sigma}{r_K} \cdot v_{11}$$

wobei v_{11} das mittlere Molekülvolumen des betreffenden Gemisches bedeutet. Berechnet man hieraus r_K und setzt den Ausdruck in die Gleichung für die Keimbildungsarbeit ein, so erhält man:

$$A_K = \frac{4}{3}\pi r_K^3 \sigma - \frac{16\pi}{3} \sigma^3 v_{11}^2 \left[x(\mu_{11} - \mu_{11\infty}) + (1-x_K)(\mu_{12} - \mu_{12\infty}) \right]^2 \\ = \frac{16\pi}{3} \sigma^3 v_{11}^2 (kT)^2 \left[x_K \ln \frac{p_{11}}{p_{1\infty}} + (1-x_K) \ln \frac{p_{12}}{p_{2\infty}} \right]^2$$

Die zur Auswertung erforderlichen experimentellen Daten von $\mu_{1,2}(x)$, $p_{2\infty}(x)$, $v_{11}(x)$, $v_{111}(x)$, $v_{112}(x)$ sind bei Alkohol-Wassergemischen

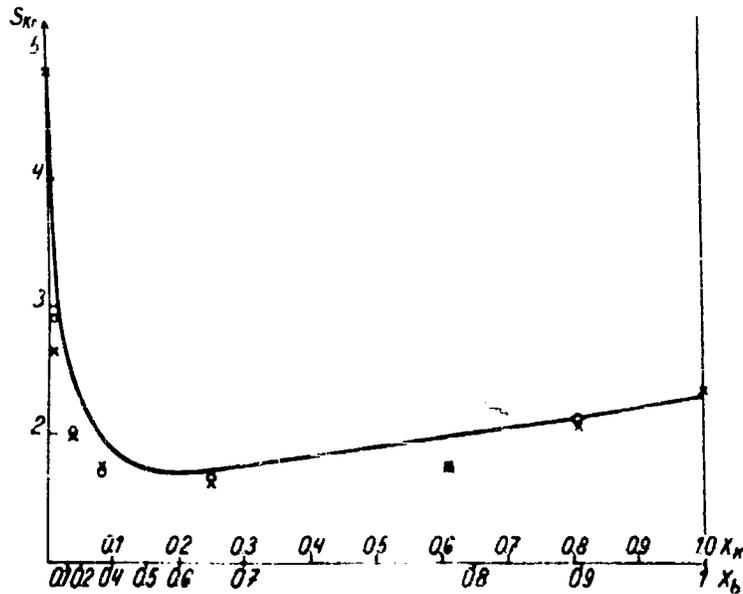


Fig. 45.

hinreichend genau gemessen bzw. durch Interpolation zu ermitteln. An Stelle von $\left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)_{1,2}$ berechnet man bei Mischtröpfchen $S_{1,2} = \left(\frac{p_1}{p_{\infty}}\right)_1^{x_K} \left(\frac{p_2}{p_{\infty}}\right)_2^{1-x_K}$. Hierzu setzt H. FLOOD in der Keim-

bildungs-gleichung $Jt = C \cdot e^{-\frac{A_K}{RT}}$ den wenig veränderlichen Faktor C konstant gleich demjenigen, der für reine Wassertröpfchen gültig ist; der dabei begangene Fehler ist unbedeutend.

Die Experimente werden naturgemäß so angestellt, daß man die beschriebene WILSON-Apparatur mit Alkohol-Wassergemischen wechselnder Zusammensetzung beschickt und durch adiabatische Expansion des darüber befindlichen Dampfes die kritischen Expansionsgrade bestimmt. Diese ergeben aber nicht ohne weiteres die S_{kr} Werte. Zu deren Ermittlung ist die Kenntnis der Partialdampfdrucke jeder Mischung bei der Ausgangstemperatur und der Endtemperatur nach der Expansion erforderlich. Ihre Berechnung wird bei dem vorliegenden Beispiel durch den Umstand erleichtert, daß das Verhältnis der Molenbrüche im Dampf und in der Flüssigkeit wenig abhängig von der Temperatur ist. Man erhält also p_{11} , p_{12} und T (Drucke und Temperatur nach der kritischen Expansion). Durch die graphische Auswertung der Beziehung (51) erhält man x_K und damit aus den Tabellen die Werte $[p_{\infty 1}, p_{\infty 2}, \sigma, \bar{v}_{11}]_{x_K}$. Experimentell gefundene S_{kr} Werte sind als Funktion der Keimzusammensetzung x_K und der Zusammensetzung der Bodenflüssigkeit in der Wilsonkammer x_0 in Fig. 45 als Kreuze eingezeichnet. Die ausgezogene Kurve ist die theoretisch berechnete. Die zugrunde liegenden Daten finden sich in Tabelle 13. Die Übereinstimmung ist qualitativ vorhanden, aber es zeigt sich eine einseitige Abweichung, die besonders groß bei kleinen Alkoholgehalten ist und die Meßgenauigkeit überschreitet.

Tabelle 13.

$100x_0$	T	$100x_K$	S_{kr} exp.	S_{kr} theor.
0,0	269,7	0,0	4,85	(4,85)
3,86	272,8	0,8	3,64	3,3
11,5	275,6	3,7	1,97	2,45
35,3	280,4	8,5	1,75	1,92
67,1	277,0	25,0	1,62	1,70
77,9	274,9	61,0	1,77	1,97
90,3	273,8	82,0	2,07	2,16
100,0	272,2	100,0	2,24	2,30

Von W. DÖRING und K. NEUMANN ist die Theorie der Mischtröpfchen (noch unveröffentlicht) erneut in Angriff genommen

worden. Sie gehen von der zweiten Keimdefinition (S. 120) aus und prüfen die Aufbauarbeiten von Tröpfchen beliebiger Zusammensetzung und Größe. Dabei finden sie zunächst, daß die Tröpfchen der Keimzusammensetzung ausgezeichnete Werte der Aufbauarbeiten besitzen, die ein Maximum bei der Keimgröße durchlaufen. Soweit ist Übereinstimmung mit der FLOODSchen Behandlung vorhanden. Es zeigt sich aber, daß in gewissen Gebieten der Zusammensetzung und bei kleinen Radien weitere ausgezeichnete Werte der Aufbauarbeiten festzustellen sind, und zwar können diese Arbeiten niedriger sein als die Aufbauarbeiten von gleich großen Tröpfchen der Keimzusammensetzung. Diese Arbeiten durchlaufen mit steigendem Radius ebenfalls ein Maximum, welches tiefer liegt als die Keimbildungsarbeit. Daraus ist zu entnehmen, daß solche Mischtröpfchen auf einem Nebenweg entstehen können, der nicht über die normalen Keime führt. Wir wollen diese Art der kritischen Tröpfchen — Nebenkeime nennen. Es zeigt sich, daß sie an Stelle der für normale Keime gültigen Bedingung

$$\frac{\partial A_{(n_1, n_2)}}{\partial n_1} = \frac{\partial A_{(n_1, n_2)}}{\partial n_2} = 0;$$

(n_1 und n_2 die Molekülzahlen der Tröpfchen)

die Forderung

$$\left(\frac{\partial n_1}{\partial r}\right)_s \cdot \frac{\partial A_{(n_1, n_2)}}{\partial n_1} + \left(\frac{\partial n_2}{\partial r}\right)_s \cdot \frac{\partial A_{(n_1, n_2)}}{\partial n_2} = 0$$

erfüllen. Hier ist zu beachten, daß n_1 und n_2 nicht direkt mit den Molenbrüchen x und $1 - x$ im Tröpfcheninnern zusammenhängen, sondern die Gesamtmolekülzahlen der Tröpfchen — unter Berücksichtigung der Kapillarschicht — bedeuten.

Die durch die Theorie von W. DÖRING und K. NEUMANN berechneten Werte sind in Fig. 45 als Kreise eingezeichnet. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist bedeutend besser und liegt innerhalb der durch die experimentellen Daten bedingten Fehler.

Die neue theoretische Analyse verdient daher für die Zukunft besondere Aufmerksamkeit, da die festgestellten Nebenkeime stets in Mischphasen zu erwarten sind, falls Komponenten mit deutlicher Kapillaraktivität vorkommen und die kritischen Radien hinreichend klein sind. Im Gebiet geringer Übersättigung (metastabilen Gebiet) liefert auch die neue Theorie nur die normalen Keime.

An die Tröpfchenbildung in Dämpfen schließt sich unmittelbar die Tröpfchenabscheidung aus Flüssigkeitsgemischen (Lösungen) an. Die theoretische Ableitung bleibt in allen Stücken die gleiche, wenn man die auf den Phasenübergang bezüglichen Größen substituiert. Eine absolute Berechnung von J scheitert vollständig an der Unkenntnis von W_1 , der Molekülübergangszahl zwischen den beiden flüssigen Phasen. Experimentell ist man bisher nicht imstande gewesen, sich von der auslösenden Wirkung von Fremdpartikeln freizumachen. Solche Schwebekörper sind ja bereits stets in allen Gasen anwesend und müssen bei Keimbildungsexperimenten durch einige voraufgehende Expansionen, bei welchen die entstandenen Tröpfchen sie mit niederreißen, beseitigt werden. Eine derartige Reinigungsmöglichkeit gibt es bei Flüssigkeitsgemischen nicht. Macht schon die Herstellung einigermaßen optisch klarer Flüssigkeiten große Schwierigkeiten, so gibt es ein sicheres Mittel zur Beseitigung der für die Keimbildung noch wirksamen Amukronen nicht. Die Übersättigung, die H. S. DAVIS⁶⁾ bei wäßrigen Lösungen von Nitrobenzol und Schwefelkohlenstoff feststellen konnte, liegen weit unter der theoretischen metastabilen Grenze bei homogener Keimbildung. Hohe Überschreitungen sind nur bei der Bildung von Quecksilbertröpfchen erreicht worden, da dieses Metall die Schwebekörper nicht benetzt, wenn diese nicht gerade aus leichtamalgambaren Metallen bestehen.

D. Bläschen in Flüssigkeiten und die Zerreißfestigkeit von Flüssigkeiten.

Wesentlich komplizierter als die Theorie der Tröpfchenbildung gestaltet sich die Theorie der Dampfkeimbildung im Innern von flüssigen Stoffen infolge des weniger einfachen Zusammenhanges zwischen dem Radius r und der Molekülzahl n in einem Bläschen, der insbesondere bei Flüssigkeiten unter negativem Druck eine spezielle Aufmerksamkeit erfordert. Sie ist für den Einstofffall von W. DÖRING¹⁰⁷⁾ durchgeführt worden. Die Festlegung der Beziehung zwischen r und n macht, wenn man die Kompressibilität nicht vernachlässigen darf, wie bei kondensierbaren Phasen die Kenntnis der Zustandsgleichung notwendig. Wir verfahren mit W. DÖRING in der Weise, daß wir die ideale Gasgleichung für die Berechnung zugrunde legen und nachträglich abschätzen, wie groß der begangene Fehler werden kann.

Bezeichnet p_n den Druck im Innern eines Bläschens von n Molekeln und dem Radius r , so ist nach der Gasgleichung:

$$p_n \frac{4\pi r^3}{3} = nkT.$$

Der Druck p_n setzt sich zusammen aus dem auf der Flüssigkeit (I) lastenden Druck und dem Kapillardruck, also:

$$p_n = p_I + \frac{2\sigma}{r}$$

und

$$\left(p_I + \frac{2\sigma}{r}\right) \frac{4\pi}{3} r^3 = nkT.$$

Bei positiven Drucken p_I wächst n mit r einsinnig. Bei negativen Drucken p_I aber durchläuft n ein Maximum; daher ist dieser Fall später besonders ins Auge zu fassen. Der Dampfkeim ist ein Bläschen von solcher Größe, daß das th. P. im Innern desselben $\mu_{IIK} = \mu_I$, d. h. gleich dem th. P. in der flüssigen Phase (I) ist. Es ist von Interesse, ungefähr zu wissen, um welche Drucke es sich dabei handelt. μ_I , das th. P. in der Flüssigkeit, ist in der Hauptsache allein durch die Temperatur bestimmt und vom Druck p_I wenig abhängig. Ist die Flüssigkeit überhitzt, so heißt dies, daß $p_I < p_\infty$ ist, wenn p_∞ den Koexistenzdruck bei der gleichen Temperatur bedeutet. Fig. 46 veranschaulicht die Verhältnisse. p_I ist irgendein Druck zunächst zwischen p_∞ und 0; dann ist p_K so zu legen, daß die Flächen p_∞, p_I, I und p_∞, p_K, II einander gleich werden. Solange der Unterschied in den Molvolumina der beiden Phasen groß ist, d. h. solange man in einiger Entfernung von der kritischen Temperatur bleibt, und wenn man von stark negativen Drucken in der Flüssigkeit absieht, so ist $\frac{p_\infty}{p_K} \sim 1$, d. h. im Dampfkeim herrscht angenähert der normale Sättigungsdruck des Dampfes bei der gleichen Temperatur. Die Keimbildungsarbeit ergibt sich nach (32) zu:

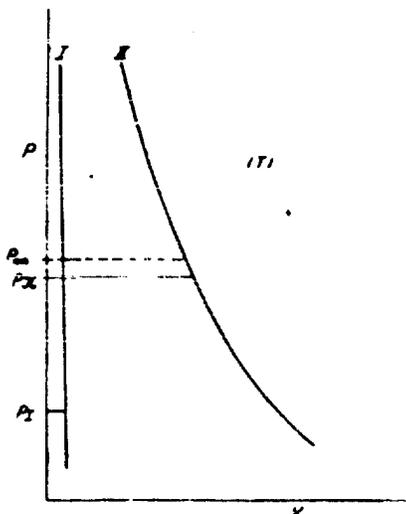


Fig. 46.

$$\begin{aligned} A_K &= \sum_1^{n_K} (\mu_i - \mu_I) = \sigma O_K - (p_K - p_I) V_K = \sigma O_K - \frac{2\sigma}{3} O_K \\ &= \frac{1}{3} \sigma O_K = \frac{1}{2} (p_K - p_I) V_K. \end{aligned}$$

Führt man $b \cdot p_K = p_K - p_I$ und $p_K \cdot V_K = \kappa_K \cdot kT$ (Gasgleichung) ein, so wird $A_K = \frac{1}{2} b \kappa_K \cdot kT$.

Die kinetische Ableitung der Keimbildungshäufigkeit $J dt$ gestaltet sich ebenso wie bei Tröpfchen. Man erhält aus dem Elementaransatz:

$$J dt = (Z_n W_I \mathcal{O}_n - Z_{(n+1)} W_{II(n+1)} \mathcal{O}_{n+1}) dt$$

wieder die Grundgleichung:

$$(52) \frac{J}{W_I \mathcal{O}_0} \left(\frac{1}{\beta_1 \mathcal{O}_1} + \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \mathcal{O}_2} + \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \mathcal{O}_3} + \dots + \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \dots \beta_{s-1} \cdot \mathcal{O}_{s-1}} \right) = Z_0,$$

wobei Z_0 die Zahl der in der Flüssigkeit vorhandenen Bläschen mit 0 Molekülen, deren Sinn noch zu erläutern ist, bezeichnet. Ein beliebiges der auftretenden Produkte

$$\prod_1^n \beta_i = e^{-\frac{\sum_1^n (\mu_i - \mu_1)}{kT}}$$

berechnen wir jetzt wie folgt:

Es ist:

$$\frac{\mu_{II} - \mu_i}{kT} = -\ln \frac{p_I + \frac{2\sigma}{r}}{p_K}$$

Dabei ist r der Radius eines Bläschens mit i Molekülen, p_I der Druck in der flüssigen Phase (I), also $p_I + \frac{2\sigma}{r}$ der Druck im Bläschen vom Radius r ; ferner p_K der im Keimbläschen vom Radius r_K herrschende — also von μ_{II} bestimmte — Druck. Führt man:

$$b = \frac{p_K - p_I}{p_K} = \frac{2\sigma}{r_K p_K}$$

und $x = \frac{r}{r_K}$ ein, so erhält man:

$$\frac{\mu_{II} - \mu_i}{kT} = -\ln \left(1 - b + \frac{b}{x} \right).$$

Die Summe $\sum_1^n \frac{\mu_{II} - \mu_i}{kT}$ wird ersetzt durch das Integral:

$$\int_1^n -\ln \left(1 - b + \frac{b}{x} \right) \cdot dn.$$

Um n durch die Variable x auszudrücken, legen wir die Gasgleichung zugrunde und erhalten:

$$\frac{n}{n_K} = \frac{r^3 \cdot p_n}{r_K^3 \cdot p_K} = x^3 \frac{p_I + \frac{2\sigma}{r}}{p_K} = x^3 \left(1 - b + \frac{b}{x} \right).$$

Dann wird:

$$dn = n_K [3(1-b)x^2 + 2bx] dx$$

und

$$\begin{aligned} \sum_1^n \frac{\mu_1 - \mu_i}{kT} &= \int_0^{x(n)} -\ln\left(1-b+\frac{b}{x}\right) n_K [3(1-b)x^2 + 2bx] dx \\ &= -n_K \left[\left(1-b+\frac{b}{x}\right) \ln\left(1-b+\frac{b}{x}\right) x^3 + \frac{b}{2} x^2 \right]. \end{aligned}$$

Schließlich erhält man:

$$\prod_1^n \beta_i = e^{-n_K \left[\left(1-b+\frac{b}{x}\right) \ln\left(1-b+\frac{b}{x}\right) x^3 + \frac{b}{2} x^2 \right]}.$$

Der Absolutwert des Exponenten hat im Bereich positiver Drucke p_1 ein Maximum bei $x=1$ und der Ausdruck $\frac{1}{\prod_1^n \beta_i}$ daher ein sehr

scharfes Maximum an dieser Stelle.

In der Summe $\sum \beta_1 \cdot \beta_2 \cdots \beta_i \cdot O'_i$ (52) spielen daher allein die Glieder in nächster Nähe von $x=1$ eine Rolle. Man führt $1+y=x$ ein und erhält:

$$\sum_1^n (\mu_1 - \mu_i) = -\frac{n_K b}{2} + \frac{n_K b}{2} (3-b) y^2 + \dots$$

Ferner wird:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{n-(i-1)} \frac{1}{O'_n \prod_1^n \beta_i} &= \int_0^{n-1} \frac{1}{O'_n \prod_1^n \beta_i} dn \\ &= \frac{n_K (3-b)}{O'_K} \cdot e^{\frac{n_K b}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{n_K b(3-b)y^2}{2}} dy \\ &= \frac{n_K (3-b)}{O'_K} \sqrt{\frac{2\pi}{n_K b(3-b)}} \cdot e^{\frac{n_K b}{2}}. \end{aligned}$$

Berücksichtigt man, daß $\frac{b n_K}{2} = \frac{A_K}{kT}$ ist, so erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} (53) \quad J dt &= Z_0 W_1 \frac{O'_K}{n_K} \sqrt{\frac{A_K}{(3-b)\pi kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}} dt \\ &= Z_0 W_1 O'_K \sqrt{\frac{b}{2\pi(3-b)n_K}} \cdot e^{-\frac{A_K}{kT}} dt. \end{aligned}$$

eine Formel, die der Tröpfchenbildungsgleichung äußerst ähnlich ist. Nur ist die Bedeutung von Z_0 zu beachten. Hier ist Z_0 die „Zahl der Elementarbläschen“, d. h. die Zahl der durch thermische Schwankungen entstehenden Hohlräume, in welchen kein Molekül vorhanden ist. Zum Herausreißen eines Moleküls aus dem Innern der Flüssigkeit und Einbringen in den Dampfraum ist etwa die doppelte molekulare Verdampfungswärme erforderlich. Kondensiert man die Molekel ohne Oberflächenvergrößerung, so gewinnt man die einfache Verdampfungswärme zurück, und es bleibt der molekulare Hohlraum zurück, dessen Erzeugung also die einfache molekulare Verdampfungswärme erfordert.

Durch diese Überlegung wird man dazu geführt, die Zahl

$$Z_0 = Z_1 e^{-\frac{\lambda}{kT}}$$

zu setzen ($Z_1 =$ Zahl der Flüssigkeitsmoleküle je ccm, λ molekulare Verdampfungswärme bei der Temperatur T).

Es ist bemerkenswert, daß nach dem Ersatz von $\frac{n_K b}{2}$ durch $\frac{A_K}{kT}$ und unter Berücksichtigung, daß allgemein $A_K = \frac{1}{3} \sigma O_K$, die Formel für $J dt$ mit der für die Tröpfchenbildung gültigen übereinstimmt, wenn man von praktisch nicht ins Gewicht fallenden Unterschieden absieht und keine wesentliche Größe mehr enthält, die an die Gültigkeit der idealen Gasgleichung geknüpft ist. Sie kann daher bis in die Nähe der kritischen Temperatur benutzt werden. Für den Vergleich mit dem Experiment ist es bequem, mittels $\frac{2\sigma}{r_K} = p_K - p_1$ den Faktor O_K zu eliminieren. Es ist $O_K = 4\pi r_K^2 = \frac{16\pi\sigma^3}{(p_K - p_1)^3}$ und $A_K = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p_K - p_1)^3}$. In den Faktoren vor der e -Potenz kann unbedenklich $p_K = p_\infty$ oder $\mu_1 = \mu_{1/II}$ gesetzt werden und daher ($\alpha \sim 1$):

$$W_1 \approx \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_{1/II}}{kT}} = \sqrt{\frac{p_\infty}{2\pi m kT}}$$

Ferner ist

$$\frac{O_K}{n_K} \approx \frac{3kT(p_\infty - p_1)}{p_\infty 2\sigma}$$

Somit erhält man:

$$(54) \quad J dt \approx Z_1 e^{-\frac{\lambda}{kT}} \sqrt{\frac{6\sigma}{(3-b)\pi m}} \cdot e^{-\frac{16\pi\sigma^3}{3kT(p_K - p_1)^3}} dt$$

gültig für $b < 3$.

a) Flüssigkeiten unter Zug: ZerreiBfestigkeit.

Die vorstehende Formel für J bleibt zunächst auch beim Übergang von positiven zu negativen Drucken in der Flüssigkeit gültig. An der Grenze $b = 3$ kann aber die Gleichung nicht mehr physikalisch sinnvoll sein, da der Wurzelfaktor unendlich wird. Für das Gebiet der negativen Drucke ist also eine neue Überlegung erforderlich. In einem Bläschen, welches innerhalb einer Flüssigkeit vom Druck $p_1 = \zeta_1$ sich befindet, ist:

$$(55) \quad \left(\frac{2\sigma}{r} - \zeta_1\right)^3 = \frac{4\pi r^3}{3} n \cdot kT.$$

Hierdurch ist ein Zusammenhang zwischen dem Radius r und der Molekülzahl im Bläschen (n) gegeben, wie ihn die Fig. 47 veranschaulicht. Wenn ein Gasbläschen durch sukzessive Vermehrung seiner Molekülzahl den Wert n_{max} und damit den Radius r_{max} erreicht, so wird es instabil, d. h. es vergrößert sich spontan auch ohne daß eine weitere Verdampfung stattzufinden braucht: Die Flüssigkeit zerreiBt, wobei der Zustand des Zuges aufgehoben wird. Das ZerreiBen stellt sich also als kein rein mechanischer Effekt, sondern als ein durch die thermischen Schwankungsvorgänge lokaleingeleiteter ProzeB dar. Nur ist diese Art von Keimen nicht durch Gleichheit der th. P. in der Flüssigkeit und in den Bläschen vom Radius r_K bedingt, sondern durch das Erreichen der Grenze r_{max} . Solange $r_{max} > r_K$ (d. i. bei schwachem Zug) ist, bleibt die frühere Gleichung gültig. Wird der Zug größer, so kommt es nicht zur Bildung von Keimbläschen der alten Art, sondern das spontane ZerreiBen erfolgt beim Erreichen der Größe r_{max} . Aus (55) erhält man:

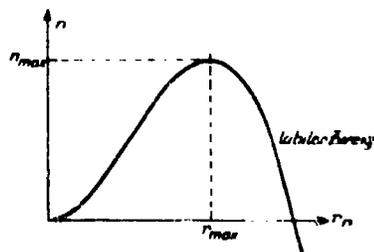


Fig. 47.

$$r_{max} = \frac{4\sigma}{3\zeta_1} \quad \text{und} \quad n_{max} = \frac{4\sigma}{32r_K} = \frac{2b p_K}{3\zeta_1} = \frac{3b}{3(b-1)} n_{max} = \frac{128\pi\sigma^3}{81kT\zeta_1^3}$$

Um die Häufigkeit des ZerreiBens zu ermitteln, hat man sich vorzustellen, daß solche Bläschen vom Radius r_{max} sofort aus der Flüssigkeit herausgezogen werden, um deren sekundliche Zahl J festzustellen. In dem Ausdruck (52):

$$\frac{J}{W_I} \left(\frac{1}{O_0} + \frac{1}{\beta_1 \cdot O'_1} + \dots + \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_{s-1} \cdot O'_{s-1}} \right) = Z_0$$

bleiben die Glieder unterhalb r_{max} unverändert erhalten, aber die Summe ist jetzt abzubrechen mit dem Glied:

$$\beta_1 \beta_2 \cdot \beta_3 \cdots \beta_{n(max)} \cdot O'_{max}$$

Die Summe wird wieder durch ein Integral ersetzt:

$$\begin{aligned} \sum_1^{n_{max}} \frac{1}{O'_n \prod_1^n \beta_i} &= \int_1^{n_{max}} \frac{1}{O'_n \prod_1^n \beta_i} dn \\ &= \frac{n_K}{O'_{max}} \int_0^{n_{max}} \left(\frac{x_{max}}{x}\right)^2 \cdot e^{n_K \left[(1-b+\frac{b}{x}) \ln(1-b+\frac{b}{x}) x^2 + \frac{b}{2} x^2 \right]} \cdot [3(1-b)x^2 + 2bx] dx. \end{aligned}$$

Das Maximum des Integrals liegt jetzt an der Grenze n_{max} . Man entwickelt daher nach Potenzen von $y = x_{max} - x$ und erhält:

$$\begin{aligned} \sum_1^{n_{max}} \frac{1}{O'_n \prod_1^n \beta_i} &= \frac{2b n_K}{O'_{max}} \cdot e^{\frac{4n_K \cdot b}{27(b-1)^2} \cdot \ln(\frac{b-1}{2} + \frac{b}{2})} \cdot e^{-n_K b \ln \frac{b-1}{2} + \frac{b}{2}} y dy \\ &= \frac{1}{O'_{max} \cdot \ln \frac{b-1}{2}} \cdot e^{\frac{4n_K \cdot b}{27(b-1)^2} \cdot \ln(\frac{b-1}{2} + \frac{b}{2})}. \end{aligned}$$

Berücksichtigt man, daß $\frac{n_K \cdot b}{2} = \frac{\sigma O_K}{3 k T}$ und $\left(\frac{2}{3} \frac{b}{b-1}\right)^2 = \left(\frac{r_{max}}{r_K}\right)^2$ ist, so nimmt der Exponent die Gestalt: $\frac{\sigma O_K}{3 k T} \left(1 + \frac{2}{3} \ln \frac{b-1}{2}\right)$ an, und man erhält schließlich:

$$(56) \quad J dt = Z_0 W_1 O'_{max} \ln \frac{b-1}{2} e^{\frac{\sigma O_{max}}{3 k T} \left(1 + \frac{2}{3} \cdot \ln \frac{b-1}{2}\right)} dt.$$

Gültig für $b > 3$. Der Exponent geht beim Übergang von $b > 3$ zu $b < 3$ stetig in den vorangehenden Ausdruck über, aber der Faktor vor der e -Potenz geht dabei durch 0 zu komplexen Werten. Dies hat ebensowenig physikalische Bedeutung wie das Unendlichwerden des früheren Ausdrucks. Beide Ergebnisse sind Folgen der Näherungsrechnungen, die im Übergangsbereich unsulfisig werden.

Ein Bild von dem Verlauf der durch die Integration erhaltenen Faktoren $B_1 = \sqrt{\frac{b}{2\pi(3-b)n_K}}$ und $B_2 = \ln \frac{b-1}{2}$ gibt Fig. 48. In

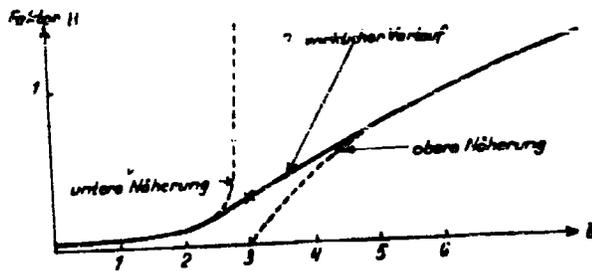


Fig. 48.

dem durch die Rechnungen nicht erfaßten Gebiet um $b \sim 3$ nimmt der Faktor angenähert den eingezeichneten Verlauf der durch eine spezielle Berechnung für $b = 3$ bestätigt ist.

b) Vergleich mit dem Experiment.

Die Zerreißfestigkeit von Flüssigkeiten ist bisher nicht mit hinreichender Sorgfalt gemessen worden, um einen qualitativen Vergleich mit der Theorie anstellen zu können. Die älteren Arbeiten von DONNV, BERTHELOT, MOSER, H. v. HELMHOLTZ und DIXON sind noch nicht unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln angestellt worden. Die Untersuchungen von WORTHINGTON und REYNOLDS sowie von J. MEYER¹⁰⁾ betreffen in der Hauptsache die Zustandsgleichung im negativen Druckgebiet, und die Zerreißfestigkeit ist nur nebenbei behandelt worden. Die berhitzungsgrenze bei positivem Druck hingegen ist in jüngerer Zeit von WISMER¹¹⁰⁾ und von KENRICK, GILBERT und WISMER¹¹¹⁾ untersucht worden. WISMER bediente sich einer U-förmigen Kapillaren als Aufnahmegefr die Flüssigkeit, welches mit einem Schraubekompressor verbunden war. Zur Druckmessung diente ein Metallmanometer für die oberen Drucke und ein einseitig geschlossenes Quecksilber Luftmanometer für die niederen Drucke. Das U-förmige Rohr tauchte in einen Thermostaten. Die Versuche verliefen in der Art, da die Flüssigkeit zunächst bei hohem Druck bei der betreffenden Temperatur erhalten und dann mittels der Kompressionschraube der Druck plötzlich auf einen niedrigen Wert gesenkt wurde. Beobachtet wurde dann die spontane Blasenbildung. Der Ausfall der

Versuche war durchweg sehr schwankend. Da alle möglichen Störungen immer nur zur Verkleinerung der Überhitzungsgrenze Veranlassung geben können, sind lediglich die erreichten oberen Grenzen, d. h. die Minimaldrucke, die bei der jeweiligen Temperatur sich erreichen ließen, ohne daß schon während der Drucksenkung die Auslösung eintrat, von Interesse. Diese Resultate gibt WISMER in graphischer Darstellung für Äther an. Der auf 143° C und 1 Atmosphäre bezügliche Wert ist in der zweiten zitierten Arbeit bestätigt worden. Die hier angewandte Methode war sehr einfach: Frisch ausgezogene kapillare U-Röhren wurden durch Ansaugen mit frisch ausgekochter Flüssigkeit gefüllt und dann mit dem unteren Ende etwa 4 cm tief in das Temperaturbad getaucht. Die Zeit bis zur Explosion wurde notiert. Bezüglich der zahlreichen Beobachtungen, die bei einer erneuten Aufnahme derartiger Experimente von besonderer Wichtigkeit sind, muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. Mit W. DÖRING soll die Berechnung auf das Beispiel des Äthyläthers beschränkt werden. Setzt man in die Gleichung (54) noch Zeit und Volumen (V) der Kapillaren ein, so wird:

$$J V t = V t Z_1 e^{-\frac{16 \pi \sigma^3}{3 k T (p_K - p_1)^3}} \sqrt{\frac{6 \sigma}{(3-b) \pi m} \cdot e^{-\frac{16 \pi \sigma^3}{3 k T (p_K - p_1)^3}}$$

Aus den Dichtemessungen von WISMER am überhitzten Äther ergibt sich für die Zahl der Moleküle je Kubikzentimeter $Z_1 \approx 4 \cdot 10^{21}$. Die Zeit bis zur Auslösung war der Größenordnung nach 1 Sek.; das Volumen der Kapillare setzen wir mit 0,1 cem ein und erhalten für den innerhalb der Versuchsreihe wenig veränderlichen Faktor vor der e -Potenz $25 \cdot 10^{23}$. Die Überhitzungsgrenze ist demnach bei positiven Drucken:

$$J V t = 1 = 25 \cdot 10^{23} e^{-\frac{16 \pi \sigma^3}{3 k T (p_K - p_1)^3}}$$

Im Exponenten ist dem Unterschied von p_K und p_∞ Rechnung zu tragen und p_K zu ermitteln aus:

$$\ln \frac{p_\infty}{p_K} = \frac{M (p_K - p_1)}{d R T}$$

(M = Molegewicht; d = Dichte des Äthers). Für negative Drucke ist der Exponent von (53) entsprechend auszuwerten. Die so erhaltene Kurve, welche die kritische Überhitzungsgrenze in Abhängigkeit von p_1 und T zeigt, ist in Fig. 49 wiedergegeben. Die eingezeichneten Kreuze sind die von K. L. WISMER experimentell festgestellten Werte. Die Übereinstimmung ist überraschend gut. Wesentlich ist

für die Zukunft eine möglichst exakte Ermittlung der σ -Werte, da 5% Fehler bereits eine Änderung der Keimbildungszahl um 5 Zehnerpotenzen bedingen. Als Kreis ist ein von J. MEYER bei $p_1 = 0$ beobachteter Wert eingesetzt, der abseits der theoretischen und experimentellen

Kurve liegt, daher durch eine sekundäre Ursache zustande gekommen ist. Schließlich ist in Fig. 49 noch die Kurve der tiefsten Druckminima eingetragen, die sich aus der VAN DER WAALSSchen Gleichung ergeben, wobei die Messungsergebnisse von RAMSAY und YOUNG zur Extrapolation benutzt worden sind.

Man sieht, daß die Minima tatsächlich — im Gegensatz zu der von J. MEYER geäußerten Meinung — nie erreicht werden. Die Keimbildung, d. h. die durch lokale Schwankungen bedingte Bläschenbildung setzt stets vorher ein und läßt den überspannten Zustand zusammenbrechen.

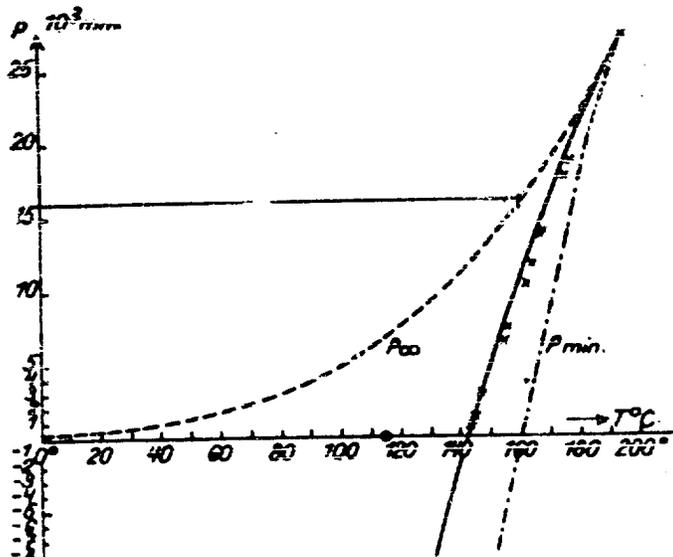


Fig. 49.

E. Kristallkeimbildung.

a) Kristalle in Dämpfen.

Die vollständige kinetische Behandlung der Bildung kristalliner Keime weist interessante neue Züge auf gegenüber der isotroper Phasen. Der Unterschied liegt in der größenordnungsweise verschiedenen Verschieblichkeit der Moleküle innerhalb der Phase. Bei gasförmigen und flüssigen Keimen ist diese so groß, daß sich stets die Kugelform einstellt. Wir haben daher — unter Vernachlässigung der Abweichungen, die durch die thermischen Kapillarschwingungen bedingt sind — ausschließlich mit dieser Gestalt der Molekülaggregate von Keim- und Unterkeimgröße gerechnet. Daher genügte zur

Bestimmung ihres Zustandes bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck die alleinige Angabe des Radius r oder der Molekülzahl n .

Bei Kristallen kann so einfach nicht verfahren werden, sondern es ist zur vollständigen Beschreibung auch die Anordnung der Moleküle festzulegen, so daß Gebilde gleicher Molekülzahl noch eine außerordentlich große Formenmannigfaltigkeit aufweisen. Diese Mannigfaltigkeit wird glücklicherweise dadurch beschränkt, daß die größte Zahl der möglichen Formen praktisch ausscheidet und nur diejenigen übrig bleiben, welche der Anordnung minimaler freier Energie dicht benachbart sind. Diese Auswahl kommt sowohl durch das Molekülaustauschspiel zwischen Mutterphase und Keimaggregat als auch durch den Platzwechsel der Oberflächenmoleküle des letzteren zustande. Der Platzwechsel erfolgt nach S. 51 sehr viel häufiger als der Austausch mit der anderen Phase, so daß tatsächlich durch ihn die Einregulierung der wahllos einfallenden Bausteine in die Minimumform oder deren nächste Umgebung geschieht. Wenn nun derart auch die Oberflächenwanderung bei Kristallen einen gewissen Ersatz für die innere Verschiebung der Moleküle bei gasförmigen und flüssigen Phasen zum Ziel der Minimizeinstellung bietet, so bleibt ein durchgreifender Unterschied bestehen. Die ideale geometrische Minimumform ist nur bei ganz bestimmten diskreten Molekülzahlen möglich, bei denen der Abschluß der äußeren Netzebene gerade vollendet ist. Dazwischen liegen Zustände unfertiger Netzebenen, die nun ganz allgemein betrachtet wieder eine beträchtliche Mannigfaltigkeit bilden können. Innerhalb dieser ist aber auch praktisch eine Beschränkung auf die Anordnungen minimaler freier Energie möglich, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die neuen Bausteine auf den fertigen Netzebenen ihrerseits zweidimensionale geschlossene Formen mit minimaler Randenergie bevorzugt bilden. Solche angefangenen Netzebenen können bezüglich der Unterlage in wechselnden, energetisch wenig unterschiedenen Lagen angeordnet sein. Die geometrisch ideale Minimumform der zweidimensionalen Gebilde ist aber auch nur bei diskreten Molekülzahlen möglich, bei welchen die Ränder gerade vollendet sind. Die Anlagerung neuer Moleküle an den Rand der zweidimensionalen Gebilde kann noch recht verschiedenartig erfolgen; praktisch geschieht sie durch Ausbildung von geschlossenen Molekülketten, da diese wiederum energetisch ärmer sind als einzeln angelagerte Bausteine. Nach dieser Überlegung gliedert sich die kinetische Behandlung der Kristallkeimbildung in drei Stufen: 1. Bildung linearer Ketten, 2. Bildung zweidimensionaler Netzebenen, 3. dreidimensionale Keimbildung.

R. KAISCHEW und I. N. STRANSKI²⁷⁾ haben eine erste teilweise kinetische Ableitung der Kristallkeimbildung gegeben unter Beschränkung auf die Zustände idealer Minimumform, wobei die Anlage vollständiger Netzebenen als nicht näher zerlegte Elementarakte angesehen werden, für deren Häufigkeit der früher auf allgemein statistische Betrachtung erhaltene zweidimensionale Keimbildungsansatz benutzt wird.

Die vollständige, d. h. auf molekulare Einzelschritte zurückgehende kinetische Ableitung stammt von R. BECKER und W. DÖRING²⁸⁾. Sie setzt von vornherein keine Beschränkung der Anlagerungsmöglichkeiten der Bausteine



Fig. 50.

und keine sekundäre Umordnung in günstigste Formen durch Oberflächenwanderung voraus, sondern umfaßt alle denkbaren bizarren Formen und alle Übergänge zwischen solchen. Die gesetzmäßige Klärung dieser zunächst hoffnungslos komplizierten Mannigfaltigkeit gelingt ihnen durch Zurückführung des Problems auf einen geläufigeren Mechanismus, nämlich auf die elektrische Stromleitung durch ein Drahtnetz. Der Gedankengang dieser interessanten Untersuchung soll im Anschluß an BECKER und DÖRING an dem schon mehrfach herangezogenen einfach kubischen Modell mit ausschließlicher Bindung der Bausteine durch die nächsten Nachbarn erläutert werden. Es treten bei diesem Modell nur drei Energiewerte ϵ_0 , ϵ_1 , ϵ_2 gemäß der Zahl der Bindungen auf. Entsprechend treten drei μ -Werte auf, und zwar nehmen wir an, daß: $\mu_1 - \mu_0 = \mu_2 - \mu_1 = \epsilon_1 - \epsilon_0 = \epsilon_2 - \epsilon_1 = \epsilon_2 - \epsilon_0$; wenn ϵ_0 die Energie des freien Bausteins bezeichnet. Die drei zugeordneten β -Werte sind:

$$\beta_0 = e^{-\frac{\mu_0 - \mu_0}{kT}}; \quad \beta_1 = e^{-\frac{\mu_1 - \mu_0}{kT}}; \quad \beta_2 = e^{-\frac{\mu_2 - \mu_0}{kT}};$$

$\beta_1/\beta_0 = \beta_2/\beta_0$. Fig. 50 stellt einen solchen Kristall in einem speziellen Wachstumsstadium dar. Auf einer vollendeten Netzebene ist eine neu begonnene vorhanden und an dieser eine Kette im Aufbau begriffen. Die neu angelegte Schicht habe die in Atomzahlen gemessenen Kantenlängen l und m , während die begonnene Kette die Länge j besitzt. Durch ihr Anwachsen entsteht die $(l+1)$ -te Kette von der Länge m . Diesen Vorgang wollen wir zuerst behandeln und betrachten also j allein als Veränderliche. Bezeichnen wir ihre

Bausteine in der Reihenfolge ihrer Anlagerung mit $1, 2, 3 \dots i$, so sind die einzelnen th. P. μ bei ihrer Anlagerung $\mu_1 = \mu_0, \mu_2 = \mu_2 = \dots \mu_i = \mu_0$. Der Kristall befinde sich in einem übersättigten Dampf vom th. P. μ_1 . Dann sind die entsprechenden sekundlichen

Übergangszahlen: $w_1 = f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_1}{kT}}$, wobei wir — nicht ganz zutreffend — keinen Unterschied zwischen f_1 und f_i machen.

$$w_1 = f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_0}{kT}}; w_2 = w_3 = f \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{\frac{\mu_0}{kT}};$$

$$\beta_1 = e^{\frac{\mu_1 - \mu_0}{kT}} = \beta_0; \beta_2 = \beta_3 = \beta_1 = c^{\frac{\mu_1 - \mu_0}{kT}} = \beta_0 = e^{\frac{\mu_1 - \mu_{11\infty}}{kT}}$$

Wir betrachten eine große Zahl von Kristallen, die sich in dem skizzierten Wachstumstadium ($\mathcal{L}, \mathcal{M}, h, j, l, m$) befinden und nur dadurch unterschieden sind, daß die neue Kette alle möglichen Lagen und Längen aufweist. Die Anzahl der Kristalle, bei denen die neue Kette gerade die Länge j besitzt und sich in einer speziellen Lage an der Kante befindet, sei Z_j ; $Z_{(j+1)}$ sei entsprechend die Zahl der Kristalle, die durch Anlagerung eines Atoms an ein bestimmtes Ende der Kette aus den vorigen entstanden sind. Die Zahl der Übergänge in dieser Richtung ist: $w_1 \cdot Z_j$; die Zahl der rückläufigen Prozesse $w_{(j+1)} \cdot Z_{(j+1)}$ daher der resultierende stationäre Strom (57): $J_j = w_1 \cdot Z_j - w_{(j+1)} \cdot Z_{(j+1)}$;

$$(57) \quad \frac{J_j \beta_{j+1}}{w_1} = Z_j \beta_{j+1} - Z_{(j+1)}.$$

Jede Kette besitzt zwei freie Enden, also zwei mögliche Anlagerungsplätze mit Ausnahme der Ketten, deren eines Ende mit der Platte abschneidet. Für eine Kette von der Länge j an einer Plattenstufe von der Länge m sind $(m - j + 1)$ verschiedene Lagen möglich. Daher gibt es im ganzen $2(m - j + 1) - 2 = 2(m - j)$ Anlagerungsmöglichkeiten für das $(j + 1)$ -te Atom der Kette. Nur für $j = 0$, also für die Anlagerung des ersten Atoms bieten sich m freie Plätze. Wie im Fall der Tröpfchenbildung denken wir uns einen stationären Zustand dadurch aufrecht erhalten, daß wir die Kristalle mit einer Kette von der Länge s entfernen und im gleichen Tempo Kristalle ohne neue Kette der besonderen Art (m, l) hinzufügen. Der Gesamtstrom der von der Kettenlänge j zu $(j + 1)$ führt, unbeachtet der Lage der Kette, ist $J = 2(m - j)J_j$, wenn man annimmt, daß alle Teilströme J_j gleich sind oder, was dasselbe

sagt, wenn alle Lagen der neuen Kette gleich häufig sind. Die Gleichungen für den stationären Stromfluß, der (wie bei den Tröpfchen) an allen Stellen j der gleiche ist, lauten:

$$\frac{j}{2 w_1 m} \beta_1 = Z_0 \beta_1 - Z_1;$$

$$\frac{j}{2 w_1 m} \beta_2 = Z_1 \beta_2 - Z_2;$$

$$\frac{j}{2 w_1 m} \beta_{i+1} = Z_i \beta_{i+1} - Z_{i+1};$$

$$\frac{j}{2 w_1 m} \beta_m = Z_{m-1} \beta_m - Z_m.$$

Diese Gleichungen werden wie folgt behandelt:

Die erste dividieren wir durch β_1 , die zweite durch $\beta_1 \cdot \beta_2$, die i -te durch $\beta_1 \cdot \beta_2 \cdots \beta_i$. Dadurch erhalten sie die allgemeine Form

$$j \mathfrak{R}_i = \mathfrak{B}_i - \mathfrak{B}_{i+1},$$

welche die des Ohmschen Gesetzes für die Stromstärke j ist, wenn $\mathfrak{B}_i - \mathfrak{B}_{i+1}$ die Spannung an den Enden eines Widerstandes \mathfrak{R} ist. Dabei ist

$$\mathfrak{R}_i = \frac{1}{2 w_1 (m-i) \beta_1 \cdots \beta_i}; \quad \mathfrak{B}_i = \frac{Z_i}{\beta_1 \cdots \beta_i}.$$

Um den Strom j zu erhalten, geht man so vor, daß man den Gesamtwiderstand ausrechnet zwischen zwei Punkten \mathfrak{B}_0 und \mathfrak{B}_s , deren Spannungsdifferenz bekannt ist. Dazu setzen wir $\mathfrak{B}_0 = Z_0$, d. h. die Zahl der Kristalle mit völlig fehlender neuer Kette als gegeben an und erhalten durch Wegnahme der Kristalle, bei welcher die Kette eine Länge $s \ll m$ erreicht hat, $Z_s = 0$; $\mathfrak{B}_s = 0$. Durch die Addition der einzelnen Gleichungen erhält man

$$(58) \quad j \mathfrak{R} = j (\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2 \cdots \mathfrak{R}_s) = \mathfrak{B}_0 - \mathfrak{B}_s.$$

Der Gesamtwiderstand \mathfrak{R} ist also gleich der Summe der hintereinandergeschalteten Widerstände $\mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, \dots, \mathfrak{R}_s$; jedes dieser Glieder besteht aus mehreren parallel geschalteten Einzelwiderständen

$$\mathfrak{R}_i = \frac{1}{2 w_1} \left(\frac{2}{m} + \frac{1}{(m-1) \beta_1} + \cdots + \frac{1}{(m-s+1) \beta_1 \cdots \beta_{s-1}} \right).$$

Da in unserem Modell $\beta_1 = \beta_0$ und $\beta_2 = \beta_3 = \dots = \beta_s$ ist und $s \ll m$, so wird:

$$\begin{aligned} \dot{R} &= 2 w_1 m \left[2 + \beta_0 \cdot \beta_0^{s-2} \cdot (\beta_0^{s-2} + \beta_0^{s-3} + \dots + 1) \right] \\ &= 2 w_1 m \left(2 + \frac{\beta_0^{s-1} - 1}{(\beta_0 - 1) \beta_0 \cdot \beta_0^{s-2}} \right) \\ \dot{R} &\approx \frac{1}{2} w_1 m \cdot \frac{\beta_0}{(\beta_0 - 1) \beta_0} \approx \\ j &= 2 w_1 m Z_0 (\beta_0 - 1) \frac{\beta_0}{\beta_0} \end{aligned}$$

j ist die Zahl der Kettenbildungen der besonderen Art je Sekunde.

Setzen wir $\frac{j}{Z_0} = w_{1(m)}$, so können wir $w_{1(m)} dt$ als die Wahrscheinlichkeit dafür bezeichnen, daß an einer Plattenkante von der Länge m in der Zeit dt sich eine neue Kette aus dem Dampf abscheidet.

$$w_{1(m)} = 2 w_1 m (\beta_0 - 1) \frac{\beta_0}{\beta_0}$$

Bildung neuer Netzebenen.

Nehmen wir die Kristalle bei der Kettenlänge s nicht heraus, so wachsen sie bis m aus, aber sie schwinden auch wieder teilweise. Dann wird das Entstehen und Vergehen der Ketten ein umkehrbarer Prozeß, wie das Kondensieren und Verdampfen der einzelnen Molekeln. Die Gleichung für diese Reaktion mit Gegenreaktion erhalten wir aus Gleichung (58), wenn wir nicht $\beta_s = 0$ setzen, sondern den Strom bis β_m verfolgen. Wir erhalten

$$(59) \quad j' \dot{R} = Z_0 \frac{Z_m}{\beta_1 \cdot \beta_2 \dots \beta_m}$$

Diese Gleichung gibt den Teilstrom für eine stationäre Plattenbildung an, den wir erhalten, wenn wir die Kristalle, deren Platten eine gewisse Größe s , s' erreicht haben, entfernen, so wie wir es vorher bezüglich der Ketten gemacht haben. Und zwar ist es der Teilstrom, der den Übergang der Platten m , i in einer bestimmten Lage zu Platten $m(1+1)$ durch Anlagerung der neuen Kette an eine bestimmte Plattenkante betrifft. Wir

bringen diese Tatsache durch folgende Schreibweise der Gleichung (59) zum Ausdruck:

$$\frac{j_{m,i}}{\omega_{1(m,i)}} = Z_{m,i} - \frac{Z_{m,(i+1)}}{\beta_{m,(i+1)}}$$

oder

$$\frac{j_{m,i}}{\omega_{1(m,i)}} \cdot \beta_{m,(i+1)} = Z_{m,i} \cdot \beta_{m,(i+1)} - Z_{m,(i+1)}$$

Statt $\omega_{1(m)}$ schreiben wir $\omega_{1(m,i)}$, weil — zwar nicht in unserem besonderen Modell, aber sonst im allgemeinen — die Anlagerungswahrscheinlichkeit einer neuen Kette von m und i abhängig ist. Damit haben wir die Teilgleichung für die Kettenanlage in die gleiche Form gebracht wie die für die Molekelanlage (57).

Den Gesamtstrom, der von einer Platte m, i zu $m, i + 1$ führt, ohne Rücksicht auf die Lage der Platte und den Ort der Kettenanlagerung, erhält man wieder durch Multiplikation mit einem Faktor, der die Zahl der Möglichkeiten angibt, falls man, wie vorher, annimmt, daß alle Möglichkeiten gleichberechtigt sind. Wenn die Unterlage die Größe $\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{Q}$ besitzt, so bestehen im ganzen $2(\mathfrak{R} - m)(\mathfrak{Q} - i + 1)$ Möglichkeiten, also

$$j_{m,i}^* = 2(\mathfrak{R} - m)(\mathfrak{Q} - i + 1) j_{m,i}$$

und

$$\frac{j_{m,i}^*}{2(\mathfrak{R} - m)(\mathfrak{Q} - i + 1)\omega_{1(m,i)}} \beta_{m,(i+1)} = Z_{m,i} \beta_{m,(i+1)} - Z_{m,(i+1)}$$

entsprechend:

$$\frac{j_{m+1,i}^*}{2(\mathfrak{R} - m + 1)(\mathfrak{Q} - i)\omega_{1(m+1,i)}} \beta_{(m+1),i} = Z_{m,i} \beta_{(m+1),i} - Z_{(m+1),i}$$

Für den Anfang der Platte $m = 1, i = 1$, d. h. für die Anlagerung der ersten Molekel auf der Unterlage, gilt:

$$\frac{j_{1,1}^*}{\mathfrak{R} \cdot \mathfrak{Q}} \beta_{\ominus} = Z_{0,0} \beta_{\ominus} - Z_{1,1}$$

Diese Gleichungen können wieder in die Form des Ohmschen Gesetzes $j_{m,i} \cdot R_{m,i} = \mathfrak{E}_{m,i} - \mathfrak{E}_{m+1,i}$ gebracht werden, und zwar durch Division durch das Produkt sämtlicher beim Aufbau einer Platte auftretenden β -Werte. Dies Produkt ist aber nach der Definition

von β gleich dem Produkt aller dabei vorkommenden molekularen β -Werte. Es ist also:

$$\mathfrak{R}_{m,1} = \beta_{\alpha} \cdot \beta_{\beta}^{(m-2)} \beta_{\gamma}^{(m-1)(1-1)}; \mathfrak{R}_{0,0} = Z_{0,0} = \mathfrak{R} \cdot \mathfrak{L}$$

$$\mathfrak{R}_{m,1} = \frac{1}{2(\mathfrak{R} - m)(\mathfrak{L} - 1 + 1)} w_{1(m)} \beta_{\alpha} \beta_{\beta}^{(m-1-2)} \beta_{\gamma}^{(m-1)(1-1)}$$

Nach Einführung von (58)

$$w_{1(m,1)} = 2 w_1 m (\beta_{\gamma} - 1) \frac{\beta_{\gamma}}{\beta_{\alpha}}$$

wird:

$$\mathfrak{R}_{m,1} = 4 w_1 (\mathfrak{R} - m) (\mathfrak{L} - 1 + 1) m (\beta_{\gamma} - 1) \beta_{\alpha} \beta_{\beta}^{m-1-1} \beta_{\gamma}^{m-1-m-1}$$

Den wenig mit m bzw. l veränderlichen ersten Faktor bezeichnen wir abkürzend mit:

$$q = 4 w_1 (\mathfrak{R} - m) (\mathfrak{L} - 1 + 1) m (\beta_{\gamma} - 1)$$

Die Lösung der Aufgabe, den gesamten Strom J zu ermitteln, vordichtet sich zur Berechnung des Widerstandes zwischen zwei

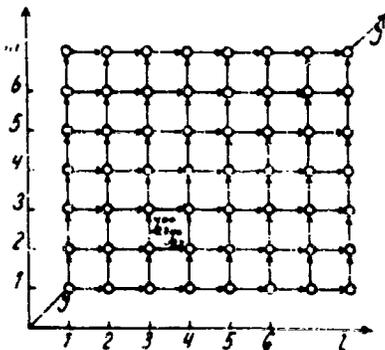


Fig. 51.

Punkten mit bekannter Spannungsdifferenz, also $\mathfrak{R}_{0,0} = Z_{0,0}$ und $\mathfrak{R}_{l,l} = 0$. Das Widerstandsbild ist aber jetzt keine lineare Folge von Teilwiderständen, sondern ein Widerstandsnetz (Fig. 51). Die Teilströme $J_{m,1}^*$ und $J_{m,1}^{**}$ gehen vom gleichen Punkt $m, 1$ aus und führen zu zwei verschiedenen Zuständen $m+1, 1$ und $m, 1+1$. Von diesen Punkten tritt wieder die gleiche Verzweigung ein. Der Vorgang ist also der Verzweigung eines galvanischen Stromes in

einem Drahtnetz mit ungleichen Teilwiderständen völlig gleichartig. Zur Beurteilung des Stromverlaufs führen wir in den zweiten Faktor von $\mathfrak{R}_{m,1}$, der den Ausschlag für den Verlauf gibt, nämlich:

$$q = \beta_{\alpha} \cdot \beta_{\beta}^{m-1-1} \cdot \beta_{\gamma}^{m-1-m-1}$$

diejenige Kantenlänge $m = l = \kappa$ ein, für welche $\bar{\rho}_{m,l} = 1$ wird. Dies ist also diejenige quadratische Platte, für welche Wachstums- und Verdampfungswahrscheinlichkeit der letzten Kette gleich sind

und die wir früher als zweidimensionalen Keim bezeichnet haben. Die Bedingung $\bar{\rho}_{m,l} = 1$ ist gleichbedeutend mit $\beta_{\oplus} \cdot \beta_{\oplus}^{(m-1)} = 1$ oder $\frac{\beta_{\oplus}}{\beta_{\ominus}} = \beta_{\oplus} = \beta^{\kappa}$. Damit wird

$$\frac{\mathfrak{R}_{m,l}}{q} = \beta_{\oplus}^{\kappa} \cdot \beta_{\oplus}^{\kappa(m+l)-m,l} = \beta_{\oplus}^{\kappa+\kappa-(m-l)(\kappa-\kappa)}$$

Wir setzen $m = \delta + \zeta$; $l = \delta - \zeta$, d. h. wir beziehen uns auf Koordinaten, welche in Richtung der Diagonalen (δ) und senkrecht dazu (ζ) liegen.

$$\frac{\mathfrak{R}_{m,l}}{q} = \beta_{\oplus}^{\kappa+\kappa} \beta_{\oplus}^{-(\delta-\zeta)^2} \beta_{\oplus}^{\zeta^2}$$

Der Faktor $\beta_{\oplus}^{\zeta^2}$ bedeutet, daß die Widerstände $\mathfrak{R}_{m,l}$ ein Minimum auf der Diagonalen selbst ($\zeta = 0$) besitzen. Mit Entfernung von dieser um $\zeta = 1, 2, 3$ wachsen die Widerstände um die Faktoren $\beta_{\oplus}, \beta_{\oplus}^4, \beta_{\oplus}^9 \dots$. Der Strom fließt also praktisch durch die Diagonale, d. h. es ist $m \sim l$; die Platten sind nahezu immer quadratisch. In Richtung der Diagonalen ($\beta_{\oplus}^{-(\delta-\kappa)^2}$) hat der Widerstand ein ebenso scharfes Maximum bei $\delta = \kappa$, von wo aus er mit $\beta_{\oplus}^{-1}; \beta_{\oplus}^{-4}; \beta_{\oplus}^{-9}$ abfällt, wenn man sich um $\delta = 1, 2, 3$ von κ entfernt. Der Strom fließt also in einer engen Schlucht längs der Diagonalen und übersteigt bei $\delta = \kappa$ einen hohen Sattel. Der ganze Widerstand \mathfrak{R} ist daher praktisch gleich dem Teilwiderstand an dieser Stelle:

$$\mathfrak{R} = \frac{1}{4 \cdot w_I (\mathfrak{M} - \kappa) (\mathfrak{L} - \kappa + 1) \kappa (\beta_{\oplus} - 1)} \beta_{\oplus}^{\kappa+\kappa},$$

wobei natürlich vorausgesetzt ist, daß \mathfrak{L} und \mathfrak{M} groß gegen κ sind. Der Keimbildungsstrom wird damit:

$$(60) \quad \ddot{J} = 4 \cdot Z_{0,0} w_I (\mathfrak{M} - \kappa) (\mathfrak{L} - \kappa + 1) \kappa (\beta_{\oplus} - 1) \beta_{\oplus}^{\kappa+\kappa}$$

Werden an der Stelle $m = l = \kappa$ die Kristalle nicht entfernt, so ist der Vorgang umkehrbar: die Keime wachsen über die ganze Platte $\mathfrak{L}, \mathfrak{M}$ aus und ebenso bauen sich die Platten wieder ab. Es gilt:

$$(61) \quad \ddot{J} \cdot \mathfrak{R} = Z_{0,0} \frac{Z_{\mathfrak{M}, \mathfrak{L}}}{\beta_{\oplus} \cdot \beta_{\oplus}^{\mathfrak{M} + \mathfrak{L} - 2} \cdot \beta_{\oplus}^{(\mathfrak{M}-1)(\mathfrak{L}-1)}} = Z_{0,0} \frac{Z_{\mathfrak{M}, \mathfrak{L}}}{\beta_{\oplus}^{(\mathfrak{M}-\kappa)(\mathfrak{L}-\kappa)-\kappa^2}}$$

Sind aber $\mathfrak{M} \sim \mathfrak{L} \gg \kappa$, so wird der Subtrahent verschwindend klein und wir erhalten wieder Gleichung (60), die wir in vereinfachte

Form schreiben und gleichzeitig durch $Z_{0,0}$ dividieren, um die Bildungsarbeit des 2-dimensionalen Keimes für einen einzelnen Kristall zu erhalten:

$$\frac{J}{Z_{0,0}} = \omega_1 \mathcal{R} \cdot \Omega = 4 \omega_1 \mathcal{R} \cdot \Omega \times (\beta_0 - 1) \beta_0^{-n-n^2}$$

Setzen wir für mäßige Übersättigung $\beta_0 - 1 = \ln \beta_0$ und führen wir ein: $\ln \beta_0 = \frac{\mu_1 - \mu_{II,0}}{kT}$, so wird:

$$(60a) \quad \frac{J}{Z_{0,0}} = 4 \omega_1 \mathcal{R} \cdot \Omega \times \frac{\mu_1 - \mu_{II,0}}{kT} e^{-\frac{\kappa(\mu_0 - \mu_0)}{kT}} e^{-\frac{\mu_0 - \mu_0}{kT}}$$

Dies ist die Gleichung für das Wachstum einer Fläche am makroskopischen Kristall ausgedrückt in Gitterebenen je Sekunde. In dieser Form gilt die Gleichung nur für das spezielle Kristallmodell. Zur Verallgemeinerung beachten wir, daß $\frac{1}{2}(\mu_0 - \mu_0)$ die freie Randenergie je Atom ist, daher ist $\kappa(\mu_0 - \mu_0)$ die halbe freie Randenergie des Keimes, also die Keimbildungsarbeit des Flächenkeims A_K . Der Exponent in der zweiten e-Potenz ist die freie Energie A an den Enden einer Kette. $\omega_1 \cdot \mathcal{R} \cdot \Omega = W_1 \cdot F$ ist die sekundlich auf die Fläche F einfallende Zahl der Dampfmolekeln. Wir können also der Wachstumsgleichung eine allgemeinere Form geben, wenn wir noch mit $g = \frac{J}{Z_{0,0}} \cdot \delta$ die Wachstumsgeschwindigkeit in Zentimetern je Sekunde bezeichnen ($\delta =$ Höhe einer Netzebene):

$$(60b) \quad g = W_1 \delta F \times \frac{\mu_1 - \mu_{II,0}}{kT} e^{-\frac{A}{kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}}$$

Diese Gleichung ist im wesentlichen vom Modell unabhängig, solange es sich um homöopolare Kristalle handelt. Bei heteropolaren Gittern gilt sie nur bei sehr großen Kristallen. Sonst ist hierbei zu beachten, daß die drei Möglichkeiten des Feinschlusses an den Ecken, den Seiten und den Flächenmitten in Betracht kommen. Welcher von diesen Fällen maßgebend ist, hängt von der Größe des Kristalls ab, da die Ansatzmöglichkeiten in den Ecken unabhängig von der Größe sind, während die beiden anderen linear bzw. quadratisch mit der Kantenlänge anwachsen. Bei kleinen heteropolaren Kristallen findet infolge der niedrigsten Keimbildungsarbeit die Anlage nur an den Ecken statt.

Die Kristallkeimbildung.

Der Übergang zum dreidimensionalen Fall vollzieht sich in Analogie zum Übergang von der Kette zur Platte. Gleichung (60) drückt den Teilstrom für eine stationäre Kristallbildung aus, und zwar den Teilstrom, der den Übergang der Kristalle $m = \mathbb{R}$, $l = \mathbb{Q}$, h zu Kristallen $m = \mathbb{R}$, $l = \mathbb{Q}$, $(h + 1)$ durch Anlage einer $(h + 1)$ -ten Platte auf einer Seite betrifft. Da wir nun die drei Koordinaten als variabel ansehen, so schreiben wir die Gleichung (60) jetzt:

$$\frac{j_{m,l,h}^*}{\omega_{1(m,l,h)}} = Z_{m,l,h} - \frac{Z_{m,l,(h+1)}}{B_{m,l,(h+1)}}.$$

Wir können nämlich analog dem früheren Vorgehen die Anlage einer ganzen Platte als umkehrbaren Elementarakt ansehen und

$$j_{2,0}^* = \omega_{1(m,l,h)} = 4 \omega_1 (m - \kappa) (l - \kappa) \kappa (\beta_{\odot} - 1) \beta_{\odot}^{-m-l-\kappa}$$

als die dem Einfall einer Molekel ω_1 entsprechende Größe hierfür ansprechen, während

$$B_{m,l,(h+1)} = \beta_{\odot} \beta_{\odot}^{m+l-2} \beta_{\odot}^{(m-1)(l-1)} = \beta_{\odot}^{(m-\kappa)(l-\kappa)-\kappa^2}$$

der Größe β_{i+1} für den molekularen Vorgang korrespondiert. Da die Anlage auf zwei gegenüberliegenden Seiten zu demselben Ziel führt, ist $j_{m,l,h}^* = 2 \cdot j_{m,l,h}^*$ und wir erhalten:

$$\frac{j_{m,l,h}^*}{2 \omega_{1(m,l,h)}} \cdot B_{m,l,(h+1)} = Z_{m,l,h} B_{m,l,(h+1)} - Z_{m,l,(h+1)}.$$

Diese Teilgleichung wird durch Division mit $\prod_{1,1,1}^{m,l,(h+1)} B_{\alpha,\beta,\gamma} = \prod_1^{m+l(h+1)} \beta_i$ in die Form:

$$j_{m,l,h}^* \cdot \mathfrak{R}_{m,l,h} = \mathfrak{S}_{m,l,h} - \mathfrak{S}_{m,l,h+1}$$

gebracht. Bei dieser Division hebt sich auf der linken Seite der

Faktor: $B_{m,l,(h+1)}$, so daß nur $\prod_{1,1,1}^{m,l,h} B_{\alpha,\beta,\gamma} = \prod_1^{m+l} \beta_i$ zu bilden ist.

Da bei der Bildung des Produktes $\prod_1^{m+l} \beta_i$ die Reihenfolge der Faktoren beliebig ist, so wählt man folgenden übersichtlichen Weg zum Aufbau des Kristalls m, l, h :

An ein einzelnes Atom lagert man in Richtung der drei Achsen freie lineare Ketten von $m - 1$, $l - 1$, $h - 1$ Atomen an; für jedes tritt ein Faktor β_{\odot} auf. Dann werden die Flächen ausgefüllt, wobei:

$(m-1)(l-1) + (l-1)(h-1) + (m-1)(h-1)$ mal der Faktor β_{\odot} auftritt. Schließlich wird das Volumen ausgefüllt, was $(m-1)(l-1)(h-1)$ mal den Faktor β_{\odot} liefert. Also ist:

$$\begin{aligned} \prod_{1,1,1}^{m,l,h} B_{s,y,z} &= \prod_1^{m,l,h} \beta_i \\ &= \beta_{\odot}^{m+l+h-3} \cdot \beta_{\odot}^{(m-1)(l-1)+(l-1)(h-1)+(m-1)(h-1)} \cdot \beta_{\odot}^{(m-1)(l-1)(h-1)} \\ &= \beta_{\odot}^{-n(m+l+h+1\frac{1}{2})+m+l+h+3n-1} \end{aligned}$$

Damit wird:

$$\begin{aligned} \mathfrak{R}_{m,l,h} &= \frac{1}{2 \omega_{1(m,l)} \prod_{1,1,1}^{m,l,h} B_{s,y,z}} \\ &= \frac{1}{2 \omega_{1(m,l)} (l-n)^n (\beta_{\odot}-1)^n \beta_{\odot}^{-n-m} \cdot \beta_{\odot}^{-n(m+l+h+1\frac{1}{2})+m+l+h+3n-1}} \end{aligned}$$

Den wenig variablen ersten Faktor schreiben wir abkürzend Q :

$$\mathfrak{R}_{m,l,h} = Q \cdot \beta_{\odot}^{n(m+l+h+1\frac{1}{2})-m(l-3n+1)}$$

Der Widerstand $\mathfrak{R}_{m,l,h}$ kann jetzt durch ein dreidimensionales Drahtgeflecht veranschaulicht werden, und es ist die Aufgabe, den Stromfluß zwischen zwei Punkten bekannten Potentials festzustellen. Als solche wählen wir die untere Ecke des Geflechtes $\mathfrak{R}_{1,1,1} = Z_{1,1,1}$, d. i. die Zahl der Gasmolekeln je Kubikzentimeter. Der zweite Punkt ist wieder durch die Vorschrift gegeben, daß wir alle wachsenden Kristalle bei einer gewissen Größe $m, l, h \approx a, a', a''$ herausnehmen und damit $\mathfrak{R}_{a,a',a''} = 0$ setzen. Zur Diskussion des Widerstandes zwischen diesen Stellen des Geflechtes führen wir folgende Koordinatentransformation aus. Auf die Raumdiagonale wird vom Punkte $P(m, l, h)$ das Lot ρ gefällt. Der Fußpunkt dieses Lotes hat die Koordinaten δ, δ, δ . Wir nehmen nun den Fußpunkt des Lotes als Anfangspunkt eines zum ursprünglichen parallelen Koordinatensystems. In bezug auf dieses hat der Punkt P die Koordinaten e_1, e_2, e_3 . Dann ist:

$$\begin{aligned} m &= \delta + e_1 \\ l &= \delta + e_2 \\ h &= \delta + e_3 \\ e_1 + e_2 + e_3 &= 0 \end{aligned}$$

und ferner ist:

$$e_1 e_2 + e_2 e_3 + e_3 e_1 = -\frac{1}{2} (e_1^2 + e_2^2 + e_3^2) = -\frac{1}{2} e^2.$$

Hieraus ergibt sich für

$$m l + m h + l h = 3 \delta^2 \frac{1}{2} \rho^2.$$

ferner:

$$m \cdot l \cdot h = \delta^3 \cdot \frac{1}{2} \delta \rho^2 + \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot \rho_3.$$

Damit erhält man für die maßgebenden Glieder des Exponenten:

$$\kappa (m l + m h + l h) = m l h = 3 \delta^2 \cdot \kappa = \delta^3 + \frac{1}{2} (\delta - \kappa) \rho^2 = \rho_1 \rho_2 \rho_3.$$

Das Glied $\frac{1}{2} (\delta - \kappa) \rho^2$ im Exponenten bewirkt in dem ausschlaggebenden Gebiet $\delta > \kappa$ einen noch schnelleren Anstieg des Widerstandes mit der Entfernung von der Diagonale n als im zweidimensionalen Geflecht, so daß der Strom praktisch nur längs der Diagonalen fließt. Das Glied $3 \delta^2 \cdot \kappa = \delta^3$ bedingt ein ungeheuer steiles Maximum bei $\delta = 2 \kappa$, so daß der gesamte Widerstand:

$$R_{2n, 2n, 2n} = \frac{1}{8 w_1 \kappa^3 (\beta_{\oplus} - 1)} \beta_{\oplus}^{4n^3 + n^2 - 2n + 1}$$

ist. Somit ist die gesuchte Keimbildungsgeschwindigkeit:

$$\ddot{J} = 8 w_1 \cdot Z_{1,1,1} \cdot \kappa^3 (\beta_{\oplus} - 1) \cdot \beta_{\oplus}^{-4n^3 - n^2 + 2n - 1}$$

Da praktisch die Keimbildung nur vorkommt, wenn β_{\oplus} ein Mehrfaches von 1 ist, so kann man annähernd $\beta_{\oplus} - 1 \sim \beta_{\oplus}$ setzen und erhält:

$$\ddot{J} = 8 w_1 Z_{1,1,1} \kappa^3 \beta_{\oplus}^{-4n^3 - n^2 + 2n} = 8 w_1 Z_{1,1,1} \kappa^3 \beta_{\oplus}^{2n} \beta_{\oplus}^{-4n^3 - n^2 - n}.$$

Ersetzt man

$$\beta_{\oplus}^n = e^{\frac{\mu_{\oplus} - \mu_{\ominus}}{kT}} = e^{\frac{\varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus}}{kT}} \text{ und } 3(\varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus}) = \varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus},$$

so erhält man:

$$(61) \quad \ddot{J} = 8 w_1 Z_{1,1,1} \kappa^3 e^{\frac{\varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus}}{kT}} \cdot e^{\frac{-4n^3(\varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus})}{kT}} \cdot e^{\frac{-n(\varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus})}{kT}} \cdot e^{\frac{-(\varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus})n}{kT}}$$

Der zweite Exponent ist gleichbedeutend mit:

$$\frac{A_K}{kT} = \frac{\sigma O_K}{3kT},$$

denn $\frac{1}{2}(\varepsilon_{\oplus} - \varepsilon_{\ominus})$ ist die Oberflächenenergie je Atom und bei der regelmäßig vorausgesetzten Konstanz der mittleren Schwingungszahl ν ,
 Volmer, Kinetik. 12

volumina auch die entsprechende freie Energie. 2κ ist die Kantenlänge des Keimwürfels in Atomzahlen, die bei unserem Modell doppelt so groß ist wie die Kantenlänge κ des zweidimensionalen Keimes. Also ist

$$\frac{\sigma O_K}{3} = \frac{1}{3} 6 (2\kappa)^2 \frac{1}{2} (\varepsilon_{\text{D}} - \varepsilon_{\text{D}}) = 4 \kappa^2 (\varepsilon_{\text{D}} - \varepsilon_{\text{D}})$$

die Keimbildungsarbeit. Der erste Exponent $\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{D}}}{kT} \sim \frac{\lambda}{kT}$ rührt daher, daß wir bei der kinetischen Betrachtung den ersten Baustein als gegeben ansahen. In der Keimbildungsarbeit

$$\frac{\sigma O_K}{3} = \sum_1^{n_K} (\mu_1 - \mu_1)$$

ist aber auch das Energiedefizit das vom ersten Baustein herrührt, enthalten. Dieses macht gerade $\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{D}}$ aus. Im dritten Exponenten steht wieder die Keimbildungsarbeit des Flächenkeims. Der Faktor $8 \kappa^2 = (2\kappa)^2$ ist n_K die Molekelzahl im Kristallkeim. Also können wir schreiben, wenn wir wieder statt \bar{J} und $Z_{1,1,1}$ einfach J und Z_1 schreiben:

$$J dt = w_1 Z_1 n_K e^{\frac{\lambda}{kT} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{D}} - \varepsilon_{\text{D}}}{kT}}} e^{-\frac{A_K}{kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}} dt$$

oder da

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_{\text{D}} \sim \frac{1}{3} \lambda$$

ist:

$$(62) \quad J dt = w_1 Z_1 n_K e^{\frac{1}{3} \frac{\lambda}{kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}} dt.$$

Bei der Ableitung haben wir noch nicht alle Aggregationsmöglichkeiten berücksichtigt, sondern nur die geschlossenen Formen in Betracht gezogen. Zur Ergänzung wollen wir zusehen, ob dadurch unsere Formel beeinflusst wird. Um solche allgemeine Formen zu beschreiben, stellen wir uns ein gedachtes Gitter gegeben vor, in welches wir beliebig die Atome numeriert nach ihrer Folge einbauen. Ein solches Gebilde von n -Atomen möge übergehen in ein bestimmtes von $n+1$ Atomen. Für den Teilzustand, der diesem Vorgang entspricht, ist das Produkt sämtlicher beim Aufbau vorkommender β -Werte maßgebend, also:

$$\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_n = \varepsilon \frac{\prod_1^n \beta_1 - \beta_1}{kT}$$

Der Teilwiderstand ist also um so größer, je größer die zu leistende Aufbauarbeit ist. Diese ist aber bei gleicher Atomzahl einfach durch die freie Oberflächenenergie bestimmt, die um so größer ist, je zerklüfteter und unregelmäßiger die Form ist. Die vernachlässigten Formen bedingen also in unserem Widerstandsbild zusätzliche Leiterteile von sehr hohem Widerstand, die eben aus diesem Grunde für den Leitungsvorgang durch das Gitter ohne Bedeutung sind.

Diese Überlegung zeigt uns auch, daß die gewonnene Formel im Prinzip vom gewählten Modell unabhängig ist. Das Modell ist nur maßgebend für die spezielle Natur des Widerstandsgewebes. Der Weg des kleinsten Widerstandes schreitet aber immer eng längs der Kristallformen minimaler freier Oberflächenenergie fort. Auf diesem Weg erreicht der Widerstand bei der Keimgröße ein scharfes Maximum derart, daß in allen Fällen der Gesamtwiderstand praktisch auf diesen Teilwiderstand R_{Keim} , der außer der Molekül

einfallzahl den ausschlaggebenden Faktor $e^{-\frac{A_K}{kT}}$ aufweist.

Findet die Kristallbildung nicht aus dem Dampf, sondern aus irgend einer anderen Phase statt, so bleibt die gesamte Überlegung die gleiche, wenn man die entsprechenden auf den Übertritt bezüglichen Größen w_1 , β usw. einsetzt.

Quantitative Messungen über die Kristallkeimbildung aus dem Dampf liegen nicht vor — ein Vergleich mit der Theorie wäre im übrigen mangels Kenntnis der freien Oberflächenenergie zur Zeit unmöglich.

b) Kristalle in Schmelzen.

Dagegen läßt sich ein qualitativer Vergleich der Folgerungen aus unserer Formel mit den Erfahrungen über Keimbildung in unterkühlten Schmelzen anstellen. Wir geben dazu der Gleichung (62) eine

einfachere Form, indem wir die Faktoren bis auf w_1 und $e^{-\frac{A_K}{kT}}$ als Konstanten ansehen. Dies ist aus folgenden Gründen erlaubt: Im

Faktor $e^{\frac{2A}{kT}}$ tritt an die Stelle der Verdampfungswärme die Schmelzwärme, wodurch dieser Faktor auf die Größenordnung 1 absinkt; im Bereich der merklichen dreidimensionalen Keimbildung beträgt die Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keims etwa den 12. bis 15. Teil

der dreidimensionalen, der Faktor $e^{-\frac{A_K}{kT}}$ ist dann von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-3} und in geringem Maße temperaturabhängig;

die Molekelzahl des Keimes sowie die Zahl Z_1 der Moleküle, der Schmelze je Volumeneinheit sind erst recht der Größenordnung nach konstant. Für w_1 führen wir den abgekürzten Ausdruck

$w_1 = \text{konst. } e^{-\frac{u_1}{kT}}$ ein, wobei u_1 die Aktivierungsenergie beim Phasenübergang I \rightarrow II bezeichnet und erhalten:

$$(63) \quad J dt = K e^{-\frac{u_1}{kT}} e^{-\frac{A_K}{kT}} dt.$$

Die Oberfläche des Keimes O_K läßt sich stets durch eine lineare Größe ausdrücken – etwa eine Höhe h_1 der Teilpyramiden (S. 90) oder bei einfachen Formen durch $h_1 = r_K$ den Radius der eingeschriebenen Kugel. Derart ist $O_K = \omega \cdot r_K^2$, wobei ω einen geometrischen Faktor bezeichnet. Führt man nach Gleichung (34) die th. P. ein, so wird:

$$A_K = \frac{\omega \cdot r_K^2 \cdot \sigma}{3} = \frac{4\omega}{3} \cdot \frac{\sigma^3 \cdot T_0^3}{(\mu_1 - \mu_{11\infty})^3}.$$

Beim Übergang flüssig–fest schreibt man vorteilhaft (11)

$$N \cdot (\mu_1 - \mu_{11\infty}) = Q_s \frac{(T_0 - T)}{T_0}$$

(Q_s = molare Schmelzwärme, T_0 = Schmelzpunkt).

So erhält man:

$$A_K = \frac{4\omega}{3} \left(\frac{M}{d}\right)^2 \frac{\sigma^3 T_0^3}{Q_s^3 (T_0 - T)^3}$$

und:

$$(64) \quad J dt = K e^{-\frac{u_1}{kT}} e^{-\frac{4\omega}{3k} \left(\frac{M}{d}\right)^2 \frac{\sigma^3 T_0^3}{Q_s^3 (T_0 - T)^3 \cdot T}} dt.$$

Die ausschlaggebende Variable in diesem Ausdruck ist T . Mit geeigneten mittleren Werten von Q_s , σ und d wird:

$$J dt = K e^{-\left(\frac{u_1}{kT} + \frac{B}{(T_0 - T)^3 \cdot T}\right)} dt,$$

$$\left(B = \frac{4\omega}{3k} \left(\frac{M}{d}\right)^2 \frac{\sigma^3 T_0^3}{Q_s^3}\right).$$

Es ist nun zwar u_1 sowohl wie B in jedem Fall unbekannt, aber es sind der Abschätzung doch Grenzen gezogen. So ist u_1 sicher kleiner als die Verdampfungswärme und angenähert aus dem Temperaturverlauf der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit zu entnehmen. Im Faktor B ist als Unbekannte die Grenzflächenenergie Kristall/

Schmelze enthalten. In Ermangelung besserer Unterlagen mag man versuchen, diese Größe wie folgt abzuschätzen. Die spezifische freie Oberflächenenergie der auftretenden Kristallflächen gegen den Dampf ist ganz roh etwa gleich der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Diese multipliziert mit dem Quotienten aus Schmelzwärme/Verdampfungswärme dürfte einen plausiblen Schätzwert für die gesuchte freie Grenzflächenenergie abgeben.

Stellt man mit solcherart abgeschätzten Größen J als Funktion von T dar (Fig. 52), so erhält man einen Kurvenverlauf, wie er von G. TAMMANN^{11a)} und seinen Schülern in zahlreichen Experimenten für die Keimbildung in unterkühlten Schmelzen gefunden worden ist (vgl. Fig. 1).

Das Maximum der Wachstumsgeschwindigkeit gebildeter Kerne liegt bei höheren Temperaturen als das Maximum der Keimbildung. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist wiederholt Gegenstand von Untersuchungen, insbesondere auch von G. TAMMANN¹⁰⁾ und seiner Schule gewesen. Die übliche Meßmethode besteht in der Verfolgung des Fortschrittes der Kristallisation einer Schmelze, die sich in einer Glasröhre befindet. Gemessen

wird die Verschiebung der makroskopisch sichtbaren Grenze (bei TAMMANN in mm. je Minute), während das Rohr in einem Bad konstanter Temperatur sich befindet. Die Geschwindigkeits/Temperaturkurven wurden für zahlreiche organische Substanzen bestimmt. Es sind zwei Typen zu unterscheiden. Ist die Kristallisationsgeschwindigkeit (g) größer als 3 mm je Minute — und das ist im Maximum bei der Mehrzahl der Stoffe der Fall —, so wird dieses Maximum durch ein längeres Temperaturgebiet konstanter Geschwindigkeit gebildet (Fig. 12a). Bei sehr langsam kristallisierenden Stoffen hingegen erhält man die Kurvenform Fig. 12b.

Der erste Fall ist der kompliziertere, weil die entwickelte Schmelzwärme nicht so rasch abgeleitet wird, daß an der Phasengrenze die Badtemperatur erhalten bleibt. Von G. TAMMANN¹⁰⁾ wurde die Meinung vertreten, daß die Temperatur im Gebiet der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit an der Grenze bis zum Schmelzpunkt ansteigt und daß in dem breiten Maximum stets die Schmelztemperatur

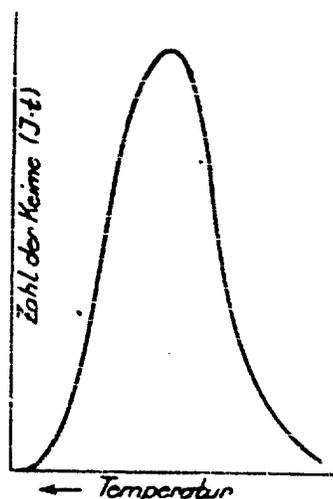


Fig. 52.

erhalten bliebe. Dies ist aber nicht wohl möglich; einmal sollte bei der Schmelztemperatur die Kristallisationsgeschwindigkeit Null sein; zum anderen ist, wenn die Geschwindigkeit konstant ist, auch die sekundliche Wärmeentwicklung konstant; da die Badtemperatur aber verschieden ist, so ist die Ableitung verschieden, daher muß die Temperatur an der Grenze mit sinkender Badtemperatur notwendig auch sinken. Versuche von R. NACKEN¹¹³⁾ widerlegen gleichfalls die TAMMANNsche Auffassung.

Die Bestimmung der wahren Grenztemperatur ist schwierig, immerhin ist sie von H. POLLATSCHER¹¹³⁾ mit solcher Annäherung richtig gemessen worden, daß auch experimentell die zitierte Meinung als nicht haltbar erwiesen ist. Die Frage, woher die auffallende Konstanz der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit in einem ausgedehnten Temperaturintervall rührt, ist zur Zeit noch nicht endgültig geklärt. TH. FÖRSTER¹¹⁴⁾ macht mit Recht darauf aufmerksam, daß die Form der Grenzfläche keine Ebene ist und die Temperatur in ihr örtlich verschieden sein muß. Es gelingt ihm, durch eine entsprechende Behandlung der Wärmeableitung eine einleuchtende Deutung des experimentellen Befundes zu geben. Danach sollte im Prinzip die gleiche Geschwindigkeits-Temperaturkurve zu erwarten sein wie bei den langsam kristallisierenden Stoffen, falls es im Experiment gelänge, die Komplikation, unter der der hergebrachte Versuch leidet, auszuschalten.

Bei dieser noch ungeklärten Sachlage ist es vorteilhaft, die Fälle vom Typus 12 b vorerst in Angriff zu nehmen, bei denen der Ausgleich der Temperatur schnell gegenüber der Entwicklung der Wärme erfolgt. Mit Glycerin als Versuchssubstanz konnte H. MARDER¹¹⁵⁾ nachweisen, daß die Temperatur der beiden Phasen bis zur Grenze mit der Temperatur des Bades praktisch (0,12 ° maximale Abweichung) übereinstimmte.

Die theoretische Deutung¹¹⁶⁾ ist trotzdem nicht befriedigend möglich. Beachtet man zunächst nicht die Notwendigkeit der zweidimensionalen Keimbildung beim Wachsen der festen Phase, so sollte g proportional $(W_I - W_{II})$ sein. Nach (13) ist:

$$g = (W_I - W_{II}) v_{II} = K \cdot e^{-\frac{u_I}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{Q_s(T_s - T)}{RT_s \cdot T}} \right)$$

Es zeigt sich, daß diese Gleichung nicht den gefundenen Verlauf wiedergeben kann. Insbesondere fehlt der Wendepunkt in der Nähe der Schmelztemperatur. Gerade dieser wird aber durch die zweidimensionale Keimbildung bedingt. Faßt man — in unzutreffen-

der Weise — die Kristallisation im ganzen Temperaturverlauf als „Einkristallwachstum nahe am Gleichgewicht“ auf, so gelangt man zur

Gleichung (60b), die in vereinfachter Form — mit $W_1 = \text{konst. } e^{-\frac{u_1}{kT}}$ geschrieben werden kann:

$$g = K \cdot e^{-\frac{u_1}{kT}} \cdot e^{-\frac{A_K}{kT}}$$

Für A_K erhält man bei einfachen Formen $A_K = \frac{\omega r_K \varrho}{2}$ (ωr_K Umfang des zweidimensionalen Keimes, ϱ freie Randenergie) oder nach Einführung der th. P. und der Schmelzwärme analog wie im dreidimensionalen Fall:

$$A_K = \frac{\omega M \varrho^3 T_s}{2 d \delta Q_s (T_s - T)}$$

(δ = Dicke der Netzebene).

Schließlich ist mit der Abkürzung $B = \frac{\omega M \varrho^3 T_s}{2 d \delta Q_s k}$

$$g = K \cdot e^{-\left(\frac{u_1}{kT} + \frac{B}{(T_s - T) \cdot T}\right)}$$

Diese Gleichung gibt mit geeignet gewählten Größen ein etwas besseres Bild, ist aber auch noch weit entfernt von einem wirklichen Anschluß. Das ist nicht verwunderlich, denn der Vorgang ist eben nicht der berechnete Wachstumsprozeß des Einkristalls, vielmehr ist die entstehende feste Phase mit sinkender Temperatur immer feinkristalliner. Dem Versuch mangelt die physikalische Einfachheit, die die Voraussetzung für eine einfache gesetzmäßige Beschreibung ist. Somit bleibt auch immer noch die Aktivierungsenergie u_1 innerhalb eines gewissen Bereiches unbestimmt.

Erwähnt sei noch, daß die Umwandlung zweier fester Modifikationen eine analoge Temperaturabhängigkeit aufweist.

c) Kristalle im Innern von Mischkristallen.

Die Theorie der homogenen Keimbildung im Innern von Kristallen ist im allgemeinen ein schwieriges Problem. Wenn das Molvolumen des neuen Kristalls von dem des alten merklich verschieden ist, so treten bei einer Keimbildung Spannungen auf, die die th. P. entscheidender bestimmen mögen als die Oberflächenenergien. Infolgedessen muß das Problem noch eine spezielle Durchsuchtung erfahren. Unter diesen Umständen ist ein erster Versuch von

R. BECKER¹¹⁷⁾ an einem besonders einfachen Beispiel zu begrüßen, der trotz aller — im einzelnen angreifbaren Vereinfachungen — doch möglicherweise einen zukünftigen Weg anbahnt. Es handelt sich dabei um einen Mischkristall, welcher in zwei kristalline Mischphasen zerfällt. Das Zustandsschaubild zeigt Fig. 53. Die Abszisse x_1 stellt den Molenbruch der Komponente 1 dar, Ordinate ist die Temperatur. Oberhalb der Kurve ist der Mischkristall I stabil, unterhalb ist er instabil. In dieses instabile Gebiet gelangt der Misch-

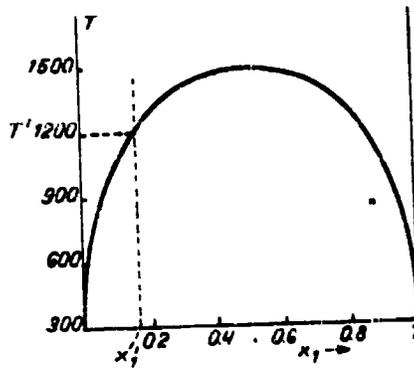


Fig. 53.

kristall — etwa von der Zusammensetzung x_1' — durch Abkühlung beim Durchschreiten der Temperatur T' . Falls keine Überschreitung stattfindet, sollte hier die Ausscheidung der am Bestandteil reichen Phase II erfolgen, und zwar sollte bei weiterer Abkühlung die Zusammensetzung der beiden Phasen im Gleichgewicht den jeweiligen Schnittpunkten der Temperaturkoordinate mit den beiden Ästen der Kurve entsprechen. Tatsächlich findet aber Überschreitung

statt, und erst bei erheblicher Unterkühlung erfolgt die Ausscheidung mit einiger Geschwindigkeit. Diese hat bei einer gewissen Temperatur ein Maximum und wird beim Abschrecken auf sehr tiefe Temperaturen unmerklich. Die Erscheinung zeigt generell qualitativ das gleiche Bild wie die Kristallbildung in unterkühlten Schmelzen und wird beherrscht durch eine (63) entsprechende Gleichung der Keimbildungsgeschwindigkeit:

$$J dt = K \cdot e^{-\frac{u_1}{kT}} \cdot e^{-\frac{A_K}{kT}} dt.$$

Die Aufgabe besteht in der Ermittlung der Energiegrößen u und A_K , letztere als Funktion der Temperatur. Dies ist nur in besonders einfach gearteten Fällen angenähert möglich. Ein solcher wird von R. BECKER speziell ins Auge gefaßt, und zwar sollen die beiden Phasen I und II das gleiche Gitter und sehr nahezu die gleiche Gitterkonstante besitzen. Die Aktivierungsenergie des Molekülübertritts von Phase I zu II u_1 kann dann etwa gleich der Aktivierungsenergie für einen Platzwechsel im Gitter u angenommen werden, welche aus der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten herzuleiten

ist. Schwieriger gestaltet sich die Ermittlung der Keimbildungsarbeit bzw. der hierzu erforderlichen spezifischen freien Grenzflächenenergie. R. BECKER nimmt an, daß diese gleich der Energie ist, die zur Herstellung einer Grenzfläche von 1 cm zwischen den beiden Phasen erforderlich ist. Zu ihrer Berechnung wird im Anschluß an BRAGG und WILLIAMS¹¹⁸⁾ vorausgesetzt, daß die Atome nur durch ihre nächsten Nachbarn gebunden werden. Beim einfach kubischen Gitter, welches der weiteren Rechnung zugrunde gelegt wird, ist $b = 6$. Die Bindungsenergie eines Atoms soll sich additiv aus den Bindungen an die 6 Nachbarn zusammensetzen. Die Energie eines Mischkristalls aus den beiden Atomarten 1 und 2 läßt sich dann als eine Summe darstellen, in welcher drei verschiedene Energiegrößen $\Phi_{1,1}$, $\Phi_{2,2}$, $\Phi_{1,2}$ auftreten, die den Bindungen 1—1, 2—2 und 1—2 eigentümlich sind. Ist $n = n_1 + n_2$ die gesamte Anzahl der Bausteine des Mischkristalls und sind $\frac{n_1}{n} = x_1$ und $\frac{n_2}{n} = x_2 = 1 - x_1$ die Molenbrüche der Komponenten, so ist bei statistischer Verteilung die Zahl der 1—2 Bindungen gleich $n \cdot b \cdot x_1 \cdot x_2$. Bauen wir diesen Mischkristall ab und fügen die n_1 Atome einem Reinkristall 1 und die n_2 Atome einem Reinkristall 2 zu, so werden die gesamten 1—2 Bindungen durch 1—1 und 2—2 Bindungen zu gleichen Teilen ersetzt. Die Energie des Mischkristalls E_m , bezogen auf die beiden Reinkristalle von n_1 und n_2 Atomen, beträgt also:

$$E_m = n \cdot b \cdot x_1 \cdot x_2 \left[\Phi_{1,2} - \frac{1}{2} (\Phi_{1,1} + \Phi_{2,2}) \right] = n \cdot b \cdot x_1 \cdot x_2 \Phi = n \epsilon,$$

wenn zur Abkürzung: $\Phi = \Phi_{1,2} - \frac{1}{2} (\Phi_{1,1} + \Phi_{2,2})$ und $\frac{E_m}{n} = \epsilon$ geschrieben wird. Wir zerlegen:

$$E_m = n_1 \cdot E_1 + n_2 \cdot E_2$$

oder

$$\epsilon = x_1 \cdot \epsilon_1 + (1 - x_1) \epsilon_2 ;$$

$$\frac{d\epsilon}{dx_1} = \epsilon_1 - \epsilon_2 ;$$

$$\epsilon_1 = \epsilon + (1 - x_1) \cdot \frac{d\epsilon}{dx_1} = b \Phi \cdot (1 - x_1)^2 ;$$

$$\epsilon_2 = \epsilon - x_1 \cdot \frac{d\epsilon}{dx_1} = b \Phi x_1^2 .$$

Die ch. P. der beiden Komponenten im Mischkristall, bezogen auf die Reinkristalle, seien μ_1 und μ_2 ; dann ist unter Vernachlässigung

der Unterschiede der mittleren Schwingungsvolumina im Mischkristall und in den beiden Reinkristallen:

$$(64) \quad \begin{aligned} \mu_1 &= \varepsilon_1 + kT \ln x_1 - b \Phi (1 - x_1)^2 + kT \ln x_1 \\ \mu_2 &= \varepsilon_2 + kT \ln (1 - x_1) = b \Phi x_1^2 + kT \ln (1 - x_1). \end{aligned}$$

Der Verlauf der th. P. ist also unter den vorausgesetzten Umständen völlig symmetrisch. Aus der Symmetrie folgt für die koexistierenden Phasen

$$b \Phi (1 - x_1)^2 + kT \ln x_1 = b \Phi x_1^2 + kT \ln (1 - x_1)$$

oder:

$$(64a) \quad \ln \frac{1 - 2x_1}{x_1} = \frac{kT}{b \cdot \Phi}.$$

$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = 0$ liefert ausgezeichnete Werte bei:

$$x_1 = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{kT}{2b\Phi}}.$$

Die Temperatur, bei welcher die Quadratwurzel 0 wird, ist die kritische Temperatur T_{kr} , unterhalb welcher das Zweiphasengebiet beginnt. Ist diese Temperatur experimentell festgestellt, so ergibt sich die Energiegröße Φ zu:

$$(65) \quad \Phi = \frac{2kT_{kr}}{b}.$$

Diese Energie steht in naher Beziehung zur gesuchten Grenzflächenenergie zwischen zwei sich berührenden Phasen I und II mit den Molenbrüchen der 1. Komponente x_{11} und x_{111} .

Je ein Kristallwürfel der Phase I und II vom Querschnitt $0,5 \text{ cm}^2$ werde nach der Würfelfläche in zwei Teile gespalten und die Teile wechselseitig zusammengesetzt. Dabei entstehen zwei Grenzflächen I/II von je $0,5 \text{ cm}^2$, welche je $0,5 n$ Atome enthalten mögen. Die aufgewandte Energie ist also die gesuchte spezifische Grenzflächenenergie. Bei dem zugrunde gelegten einfach kubischen Modell mit gleicher Gitterkonstanten nimmt jedes Atom der Spaltfläche mit einer Bindung an dem Vorgang teil. Die Bindungen der drei Arten $1-1$, $2-2$ und $1-2$ sind im Endzustand z. B. mit den Bruchteilen $x_{11} x_{111}$; $(1 - x_{11})(1 - x_{111})$ und $x_{11}(1 - x_{111}) + x_{111}(1 - x_{11})$ vertreten. Die algebraische Summe aller entsprechend abgezählten Bindungen, jede multipliziert mit den zugehörigen Energiewerten $\Phi_{1,1}$, $\Phi_{2,2}$, $\Phi_{1,2}$, ergibt die gesuchte spezifische Grenzflächenenergie

$\sigma = \nu \Phi (x_{I1} - x_{II1})^2$. ν ist gleich dem Quadrat der reziproken Gitterkonstanten und Φ ist gegeben, wenn die kritische Temperatur der festen Lösung bekannt ist. In der Tat ist das so ermittelte σ aber nicht die für das weitere erforderliche spezifische Freie Energie der Grenzfläche. Diese ist kleiner infolge der bei unendlich langsam geleitetem Prozeß erfolgenden Konzentrationsverschiebung an den Grenzen. Diesem Umstand wird bei künftiger exakter Behandlung der Aufgabe besondere Aufmerksamkeit zu schenken sein. Sieht man die freie Grenzflächenenergie als richtig ermittelt an, so ergibt sich die Größe des Radius der in den Keim eingeschriebenen Kugel zu $r_K = \frac{2\sigma v_1}{(\mu_1 - \mu_{II1})_1}$, oder die Länge der Würfelkante in Molekülzahlen ausgedrückt $a_K = \frac{4\Phi (x_1 - x_{II1})_1^2}{(\mu_1 - \mu_{II1})_1}$. Dabei ist Voraussetzung, daß der Keim die Zusammensetzung, der ausgedehnten neuen Gleichgewichtsphase besitzt. x_1 ist experimentell gegeben, x_{II1} ergibt sich für jede Temperatur aus (64a), sodann sind die th. P. aus (64) zu berechnen. Die Keimbildungsarbeit ist schließlich

$$A_K = \frac{1}{2} \sigma O_K.$$

Als spezielles Beispiel zur Ausführung der Rechnung wird eine kritische Temperatur von 1500 zugrunde gelegt und vorausgesetzt, daß aus Diffusionsmessung die Aktivierungsenergie des Platzwechsels mit $u = \frac{39000}{N}$ cal gegeben ist. Mit $b = 6$ ergibt sich aus (65): $\Phi = \frac{1000}{N}$ cal.

Tabelle 14.

T	x_{I1}	x_{II1}	a_K	$A_K \cdot N$	$e^{-\frac{u_I + A_K}{kT}}$
1211	0,15	0,85	∞	∞	0
1092	0,10	0,90	7,0	55200	$1,352 \cdot 10^{-10}$
1032	0,08	0,92	4,7	26100	$1,59 \cdot 10^{-10}$
959	0,06	0,94	3,4	14100	$7,76 \cdot 10^{-10}$
917	0,05	0,95	2,9	10600	$1,452 \cdot 10^{-10}$
869	0,04	0,96	2,5	8100	$1,394 \cdot 10^{-10}$
811	0,03	0,97	2,1	6100	$6,855 \cdot 10^{-10}$
740	0,02	0,98	1,8	4500	$1,422 \cdot 10^{-10}$
640	0,01	0,99	1,5	3100	$4,083 \cdot 10^{-10}$

In der Tab. 14 sind die damit berechneten Molenbrüche der koexistierenden Phasen für einige Temperaturen angeführt. Die weiteren Spalten der Tabelle beziehen sich auf einen Mischkristall mit $x_1 = 0,15$. Bei der Abkühlung findet bei $T = 1211^\circ$ Überschreitung statt. Die für die Keimbildungshäufigkeit maßgebenden (Größen a_K (in Einheiten der Gitterkonstanten!) und A_K sind in den nächsten Spalten notiert, und schließlich findet sich der Ausdruck

$J_{rel.} = e^{-\frac{u_1 \cdot A_K}{kT}}$, welcher die relative Keimbildungsgeschwindigkeit angibt. Diese ist in Fig. 54 graphisch dargestellt.

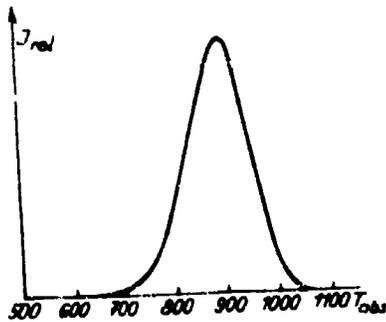


Fig. 54.

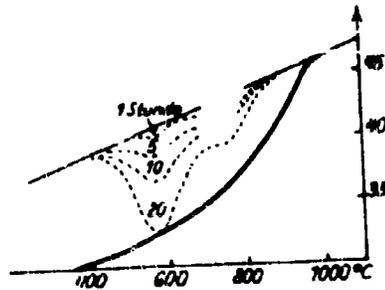


Fig. 55.

Das Rechnungsergebnis kann in Beziehung gesetzt werden zu Versuchen von C. H. JOHANSSON und G. HAGSTEN¹¹⁾, bei welchen die Änderung des elektrischen Widerstandes von Au-Pt-Legierungen beim Tempern verfolgt wurde. In Fig. 55 sind die Resultats, die mit einer Legierung von 30 Atomprozent Platin erhalten wurden, dargestellt. Oberhalb 954°C ist der homogene Mischkristall beständig und der Widerstand steigt geradlinig mit der Temperatur. Die Verlängerung dieser geraden Linie nach tieferen Temperaturen gibt den Widerstandsverlauf des unterkühlten Mischkristalls an. In diesem Gebiet bleibt der Widerstand aber zeitlich nicht konstant, sondern sinkt ab infolge des allmählichen Zerfalls des Mischkristalls in die beiden neuen Phasen. Wird die Gleichgewichtseinstellung bei jeder Temperatur erreicht, so erhält die Widerstandstemperaturkurve die Gestalt der unteren ausgezogenen Linie. Schreckt man aber den Mischkristall ab, erhält ihn jeweils auf einer bestimmten Temperatur und mißt nach 1, 5, 10 und 20 Stunden, so findet man einen Widerstandsverlauf, wie er durch die gestrichelten Kurven angegeben wird. Diese Kurven geben also ein Bild von der Temperaturabhängigkeit

der Zerfallsgeschwindigkeit des Mischkristalls. Man sieht, diese ist dicht unterhalb 954° unmerklich klein, durchläuft ein flaches Maximum bei 740° und ein zweites schärferes bei 575° , um nach tieferen Temperaturen hin wieder bis zur Unmerklichkeit abzusinken.

Die benutzte Legierung hat etwa die Eigenschaften des unserer Rechnung zugrunde gelegten Modells. Die Aktivierungswärme von 39000 cal/Mol für den Platzwechsel ist für diesen Fall von W. JOST¹²⁰⁾ auf Grund von Diffusionsmessungen angegeben worden.

Der Vergleich zeigt eine bessere Übereinstimmung der Lage der Maxima, als man sie in Rücksicht auf die Vernachlässigungen der Rechnung zu erwarten berechtigt wäre.

Das ausgeprägte experimentelle Maximum liegt 350° unterhalb der Gleichgewichtstemperatur, während die Rechnung das Maximum der Keimbildung bei 300° unterhalb der Gleichgewichtstemperatur finden ließ.

Nun ist zu beachten, daß das Maximum der Keimbildungsgeschwindigkeit (Rechnung) im allgemeinen nicht zusammenfällt mit dem Maximum der Ausscheidungsgeschwindigkeit (Experiment), weil die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime, die ihren größten Wert bei einer anderen Temperatur hat, das Ausscheidungsmaximum verschiebt.

Was das zweite experimentell gefundene Maximum betrifft, so dürfte die Erklärung dafür wohl in der Existenz prädestinierter Stellen, an denen die Keimbildung erleichtert erfolgt, zu suchen sein.

F. Keimbildung an Grenzflächen.

a) Aufwachsen von Kristallen.

Ein idealisiertes Beispiel für das Aufwachsen eines Ionenkristalls auf einen anderen ist von I. N. STRANSKI und L. KRASTANOW¹²¹⁾ eingehend untersucht worden. Ein Ionenkristall vom NaCl-Gittertypus mit zweifacher Ionenladung ($Kl'' A\bar{n}$) befindet sich in einem übersättigten Dampf eines Kristalls vom gleichen Typ und gleicher Gitterkonstanten, aber einfacher Ionenladung ($Kl' A\bar{n}$). Von vornherein ist die Möglichkeit einer Keimbildung im homogenen Dampf ebenfalls gegeben. Die Aufgabe ist, zu zeigen, daß an der Oberfläche des $Kl'' A\bar{n}$ -Kristalls die Keimbildung sehr viel leichter erfolgt. Aber hier sind noch mehrere Möglichkeiten gegeben: es ist denkbar, daß die Netzebenen des neuen Kristalls sukzessive aufeinander entstehen

und auswaschen oder daß schon im Keimstadium 2,3 oder mehr Schichten gebildet werden. Zur Entscheidung der Frage, welchen Weg die Natur praktisch einschlägt, ist die Häufigkeit, mit der die Prozesse erfolgen, festzustellen, und hier für sind in erster Linie die Keimbildungsarbeiten ausschlaggebend.

Diese sind also zuerst zu ermitteln. Zu diesem Zweck fassen wir — I. N. STRANSKI¹²³) folgend — die einzelnen Netzebenen oder auch Schichten von mehreren Netzebenen als zweidimensionale Phasen auf. Jeder dieser Phasen kommt ein bestimmtes th. P. zu. Das th. P. ist sofort gegeben durch Energie und Schwingungsvolumen einer Molekel, d. h. eines Ionenpaares an einer Wachstumsstelle, und zwar berechnet für unendlich ausgedehnte Schichten. Das th. P. im zweidimensionalen Keimstadium wird durch die spezifische freie Randenergie bestimmt. Für die Rechnung macht man wieder die Vereinfachung, daß man Unterschiede der Schwingungsvolumina vernachlässigt, also mit bloßen Energiegrößen operiert. Das th. P. des $Ki' A'n$ -Dampfes sei μ_1 , dasjenige der neu zu bildenden ausgedehnten festen Phase des $Ki' A'n$ -Kristalls μ_{II} . Mit $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$ werden die th. P. der ausgedehnten einzelnen Netzebenen der Reihenfolge 1., 2., 3. ... nach über der obersten Netzebene des gegebenen $Ki' A'n$ -Kristalls bezeichnet. μ_{1-3} bedeutet das mittlere th. P. einer drei Netzebenen dicken Schicht, also $\mu_{1-3} = \frac{\mu_1 + \mu_2 + \mu_3}{3}$. Die Bedeutung der Energiegrößen ε_{II} ; $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ ist analog. Zur Vereinfachung der Schreibweise lassen wir den Index ∞ , mit dem alle diese μ und ε zu versehen wären, weg. Bezüglich der Berechnung dieser Energiegrößen mit Hilfe der Gitterpotentiale wird auf die Originalarbeit verwiesen. Die Werte sind in Einheiten von $\frac{e^2}{\delta}$ (e Elementarladung, δ Gitterkonstante) ausgedrückt, folgende:

$$\mu_1 - \mu_{II} = \varepsilon_1 - \varepsilon_{II} = -0,26404; \mu_{2-3} - \mu_{II} = \varepsilon_{2-3} - \varepsilon_{II} = +0,00156$$

$$\mu_2 - \mu_{II} = \varepsilon_2 - \varepsilon_{II} = +0,00309; \mu_{2-5} - \mu_{II} = \varepsilon_{2-5} - \varepsilon_{II} = +0,00078$$

$$\mu_3 - \mu_{II} = \varepsilon_3 - \varepsilon_{II} = -0,00004; \mu_{2-7} - \mu_{II} = \varepsilon_{2-7} - \varepsilon_{II} = +0,00052$$

$$\mu_4 - \mu_{II} = \varepsilon_4 - \varepsilon_{II} \approx 0.$$

Von der 4. Netzebene ab ist also die neue Phase (II) als gebildet anzusehen. Die Energien der mehrfachen Schichten sind von der 2. ab angegeben. Da $\varepsilon_1 < \varepsilon_{II}$ ist und entsprechend $\mu_1 < \mu_{II} < \mu_2$, so ist die erste Gitterebene $Ki' A'n$ schon im ungesättigten Dampf besetzt und erst recht im übersättigten. Die Keimbildungsschwierigkeit liegt in der zweiten Schicht, da $\varepsilon_2 > \varepsilon_{II}$ und $\mu_2 > \mu_{II}$ ist. Statt der Bildung

der zweiten Netzebene kann aber auch gleich eine Mehrschichtanlagerung mit Vorteil erfolgen, da die mittleren th. P. solcher Mehrschichten alle niedriger als μ_2 sind. Bei der Beurteilung hat man aber zu beachten, daß die th. P. dieser Mehrschichten mit abnehmender Größe (d. h. im Keimgebiet) viel stärker ansteigen infolge ihrer höheren freien Randenergie. Die spezifische freie Randenergie einer einzelnen Netzebene längs der Würfelrichtung ist immer die gleiche, unabhängig von der Unterlage, und zwar ist $e_1 = e_2 = e_3 \dots = 0,1604 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$. Aber die Kantenlängen $\kappa_1, \kappa_2 \dots$ der quadratischen Keime sind vom Index abhängig, da die th. P. der ausgedehnten Netzebenen davon abhängen. Die spezifischen freien Randenergien der Mehrschichten sind:

$$e_{2-2} = 0,2160 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}; e_{2-3} = 0,3364 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}; e_{2-7} = e_{2-6} + (e_{2-6} - e_{2-5})$$

Die Kantenlängen κ der Keime sind gegeben durch die Forderung, daß die th. P.

$$\mu_{1,\kappa} = \mu_{2,\kappa} \dots = \mu_{2-3,\kappa} = \mu_1$$

sein sollen. Also ist z. B.:

$$\kappa_1 = \frac{e_1 \cdot \delta^2}{\mu_1 - \mu_1} = \frac{e_1 \cdot \delta^2}{(\mu_1 - \mu_{11}) - (e_1 - e_{11})};$$

$$\kappa_{2-3} = \frac{e_{2-3} \cdot \delta^2}{\mu_1 - \mu_{2-3}} = \frac{e_{2-3} \cdot \delta^2}{(\mu_1 - \mu_{11}) - (e_{2-3} - e_{11})}$$

Schließlich erhält man die Keimbildungsarbeiten gemäß $A_1 = 2 \kappa_1 \cdot e_1$; $A_{2-3} = 2 \kappa_{2-3} \cdot e_{2-3}$; $A_{2-6} = 2 \kappa_{2-6} \cdot e_{2-6} \dots$ usw. Für die Häufigkeit mit der die verschiedenen Keimbildungen stattfinden, gilt die Gleichung (59b), die wir abgekürzt schreiben:

$$J_1 = K \cdot e^{-\frac{A_{K1}}{kT}}; \dots J_{2-3} = K \cdot e^{-\frac{A_{K(2-3)}}{kT}}$$

Den in allen Fällen der Größenordnung nach gleichen Faktor K vor der e -Potenz setzen die Autoren willkürlich mit 10^{20} an. Weiter führen sie zur praktischen Auswertung $\delta = 5,6 \cdot 10^{-6}$ cm und $T = 900$ ein. Die folgende Tabelle enthält die Keimbildungsarbeiten in $\text{erg} \cdot 10^{13}$ für verschiedene Schichten, wobei die erste, die nur im unersättigten Dampf von Interesse ist, nicht aufgeführt worden ist. Die Größe A_K bezieht sich auf die Keime im homogenen Dampf. An Stelle der Differenz $\mu_1 - \mu_{11} = kT \cdot \ln \frac{p_1}{p_{\infty}}$ ist in der Tabelle das Ver-

hältnis $\frac{P_1}{P_\infty}$ des übersättigten Dampfes zum gesättigten Dampf der neuen Phase bei $T = 900$ angeführt.

Tabelle 15.

$\frac{P_1}{P_\infty} =$	1,2	2,0	3,0	4,0	5,1
A_K	4,49	0,31	0,12	0,08	0,056
A_{K2}	0,871	0,116	0,069	0,064	0,045
$A_K (2.-3.)$	0,479	0,097	0,059	0,047	0,039
$A_K (2.-5.)$	0,485	0,113	0,065	0,056	0,047
$A_K (2.-7.)$	0,565	0,138	0,086	0,068	0,058

Die Fig. 56 gibt die Übersicht über die resultierenden J -Werte, die aufzufassen sind als die sekundlichen Keimbildungen je Flächeneinheit des $Kt'' A\%$ Kristalls bzw. je Volumeneinheit des Dampfes.

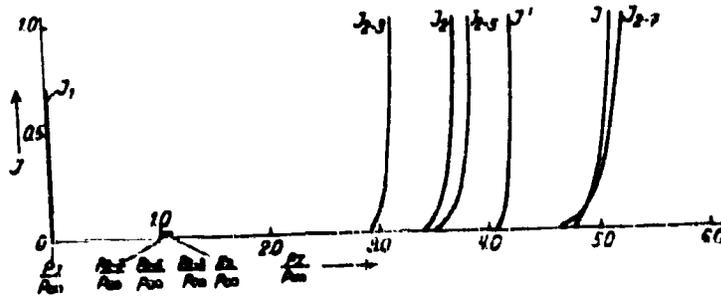


Fig. 56.

Für letzteren Fall wählen die Autoren die Faktoren 10^{20} (J) und Faktor 10^{20} (J'). Man sieht, daß die Keimbildung der Doppelschicht (2. — 3.) weitaus die häufigste ist, d. h. mit ansteigender Übersättigung in Wirklichkeit allein einsetzt. Eine homogene Keimbildung kann nur stattfinden, wenn plötzlich hohe Übersättigungsgrade hergestellt werden, derart, daß die Abscheidung an der Fläche nicht mehr durch Keimbildung, sondern durch Molekelzufuhr bestimmt wird.

Zum Schluß muß hervorgehoben werden, daß die Rechnung sicher nicht dem praktischen Ablauf des Vorgangs entspricht. Im experimentellen Fall wird die Keimbildung kaum auf der Fläche, sondern an den Ecken und Kanten und insbesondere an den unvermeidlichen Netzebenenstufen des realen $Kt'' A\%$ Kristalls und ihren einspringenden Ecken stattfinden. Die Durchrechnung solcher Fälle ist mindestens sehr mühevoll. Man sieht aber leicht ein, daß hier die Anlagerung der

KI An Moleküle besonders leicht erfolgt und hierdurch die Summe der molekularen Aufbauarbeiten, die die Keimarbeit ergibt, erniedrigt wird. Im übrigen ist das Experiment im Dampf nicht leicht auszuführen, aber es ist anzunehmen, daß in Lösung die Abstufung der A_K -Werte eine ähnliche ist und das entworfen Bild auch im allgemeinen für Kristallabscheidung aus Lösungen zutreffen wird. Eine Übersicht über die Aufwachserscheinungen findet sich in einem Bericht von H. SEIFERT¹²³): Die anomalen Mischkristalle.

b) Keimbildung an Elektroden¹⁰²).

Die elektrolytische Abscheidung eines Elementes an einer Elektrode aus einem fremden Material ist mit einer Überspannung verbunden, die durch die Überschreitung des Gleichgewichtszustandes veranlaßt und durch die Keimbildung aufgehoben wird. Zur quantitativen Berechnung ist im allgemeinen Fall die Kenntnis dreier

Grenzflächenenergien notwendig. Wir bezeichnen den Elektrolyten als I. Phase, den abzuscheidenden Stoff als II. Phase, das Elektrodenmaterial erhalte den Index III. Dann treten die spezifischen freien

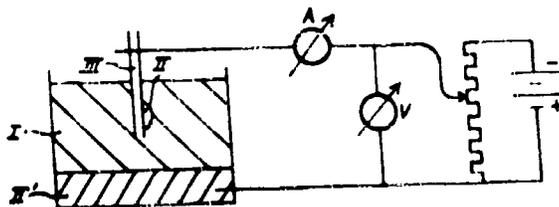


Fig. 57.

Grenzflächenenergien $\sigma_{I/II}$, $\sigma_{II/III}$ und $\sigma_{I/III}$ auf. Nur in dem Fall, daß die neu zu bildende Phase II gasförmig oder flüssig ist, sind zur Zeit die nötigen Daten zugänglich. Wir wählen als Beispiel die Abscheidung von Quecksilber aus einer Merkurionenlösung auf einer durch Quecksilber nicht völlig benetzbaren Elektrode. Fig. 57 stelle die Versuchsanordnung dar. Auf dem Boden der Zersetzungszelle befindet sich als Anode eine Quecksilbermenge II', die mit großer Fläche an den Elektrolyten (Hg_2^{++}) angrenzt. In diesen taucht die Kathode aus dem Material III, an welcher sich die neue Phase II — nämlich Quecksilber — abscheiden soll. Der Strom wird von der skizzierten Potentiometerschaltung geliefert, ein Millivoltmeter zeigt die angelegte elektromotorische Kraft E an. Zwischen II' und I herrscht bei den auftretenden minimalen Strömen dauernd der Gleichgewichtszustand, was sich unter Benutzung der früher definierten „elektrochemischen Potentiale“ ($\eta = \mu + H \cdot e$) ausdrückt: $\eta_I = \eta_{II}$. Wäre die neue

Volmer, Kinetik.

Phase II mit ebener Oberfläche gegen den Elektrolyten und im Kontakt mit der Elektrode III vorhanden, so wäre ihr elektrochemisches Potential $\eta_{II} = \mu_{II} + H_{II} \cdot e$. Da $\mu_{II} = \mu_{III}$ ist, wird:

$$\eta_{II} = \eta_{III} + (H_{II} - H_{III})e = \eta_{III} + Ee = \eta_{II} + E \cdot e,$$

wenn E die angelegte Spannung ist.

Bei ihrer Entstehung durchläuft die neue Phase II das Bereich der kleinen Dimensionen. Das Quecksilber bilde auf der Elektrode eine Linse, deren Benetzungswinkel φ sei bei der angelegten elektromotorischen Kraft E . Ist der Krümmungsradius der Linse r , so lautet die THOMSONSche Gleichung für diesen Fall:

$$(\eta_r - \eta_\infty)_{II} = \frac{2\sigma_{I/II} \cdot v_{II}}{r}.$$

Ist q die Kapazität der Doppelschicht je Quadratcentimeter, so ist:

$$\sigma_{I/II}(E) = \sigma_{I/II}(E_{max}) - \frac{1}{2}(E - E_{max})^2 \cdot q.$$

Wir setzen $q = \frac{1}{4}\pi\delta$, d. h. wir fassen die Doppelschicht als Plattenkondensator auf, wobei δ gleich dem Plattenabstand dividiert durch die Dielektrizitätskonstante ist. Nach den Messungen von GOUY liegt δ zwischen $(0,2 \text{ bis } 0,5) \cdot 10^{-8}$, ist also klein gegen molekulare Dimensionen. $\sigma_{I/II}(E_{max})$ ist die maximale Grenzflächenspannung, die bei der Ladung null des Kondensators und bei der zugehörigen elektromotorischen Kraft E_{max} auftritt. Also ist:

$$\sigma_{I/II}(E) = \sigma_{I/II}(E_{max}) - \frac{(E - E_{max})^2}{8\pi\delta}.$$

Zur Ermittlung der Keimbildungshäufigkeit denken wir uns an der Kathodenoberfläche (III) eine große Zahl von Linsen von Unterkeimgröße, die Ionen aufnehmen und abgeben. Gelingt es einem dieser Gebilde, die Keimschwelle zu überschreiten, so wächst es zur Linse aus, die wir bei der Atomszahl s entfernen — etwa abtropfen lassen. Der Ansatz ist zunächst ganz analog dem bei der Tröpfchenbildung im Dampf angewandten (42). Aus den Formeln für den Elementarprozeß:

$$J = W_1 \cdot Z_n \cdot O'_n - W_{II(n+1)} \cdot Z_{(n+1)} \cdot O'_n$$

erhält man:

$$\frac{J}{W_1} \left(\frac{1}{O_0} + \frac{1}{\beta_1 \cdot O_1} + \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot O_2} + \dots \right. \\ \left. + \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_n \cdot O_n} + \dots + \frac{1}{\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_{s-1} \cdot O_{s-1}} \right) = Z_0.$$

Hier steht Z_0 , die Zahl der Plätze auf 1 cm^2 der Kathodenoberfläche, an Stelle von Z_1 , der Zahl der Dampfmoleküle. Wir berechnen zunächst das Produkt:

$$\beta_1 \cdot \beta_2 \cdots \beta_n = \prod_1^n \beta_i = e^{n \eta_1 - \sum_1^n \eta_i}$$

Die im Exponenten stehende Summe zerlegen wir wie früher:

$$n \cdot \eta_1 - \sum_1^n \eta_i = n (\eta_1 - \eta_{11\infty}) - \left(\sum_1^n \eta_i - n \eta_{11\infty} \right).$$

Wir führen den Keimradius r_K der Linse ein, welcher dadurch bestimmt ist, daß $\eta_{11r_K} = \eta_1$ ist. Damit wird:

$$n (\eta_1 - \eta_{11\infty}) - n \cdot \frac{2 \sigma_{1/11} \cdot v_{11}}{r_K} = \frac{2 \pi r^2 (2 - 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi) \sigma_{1/11}}{3 r_K}$$

da $n \cdot v_{11}$ gleich dem Volumen der Linse mit dem Krümmungsradius r , nämlich

$$n \cdot v_{11} = \frac{1}{3} \pi r^3 (2 - 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi)$$

ist. Das zweite Summenglied ist die Arbeit zur reversiblen Erzeugung der Linse aus einer größeren Quecksilbermenge, die in leitender Verbindung mit der Kathode (III) steht. Dies ist lediglich eine Oberflächenarbeit A_0 , und zwar ist:

$$A_0 = [\sigma_{1/11} \cdot O_{1/11} + (\sigma_{11/111} - \sigma_{1/111}) O_{11/111}] - \sigma_{1/11} \cdot O_{1/11} - \sigma_{1/11} \cdot \cos \varphi \cdot O_{11/111}$$

Bezeichnet ϱ den Radius der Kreisfläche $O_{11/111}$, so wird:

$$O_{11/111} = \pi \varrho^2 = \pi r^2 \cdot \sin^2 \varphi;$$

ferner ist

$$O_{1/11} = 2 \pi r h = 2 \pi r^2 (1 - \cos \varphi);$$

(h = Höhe der Linse), daher wird:

$$A_0 = \sigma_{1/11} \cdot \pi r^2 (2 - 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi).$$

Die ganze Summe ist also:

$$\begin{aligned} n \eta_1 - \sum_1^n \eta_i &= -\sigma_{1/11} \cdot \pi r^2 (2 - 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi) \left[\left(\frac{r}{r_K} \right)^3 - \frac{2}{3} \left(\frac{r}{r_K} \right)^2 \right] \\ &= -A_K \left[3 \left(\frac{r}{r_K} \right)^3 - 2 \left(\frac{r}{r_K} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

wobei

$$A_K = \frac{1}{3} \sigma_{1/II} \cdot \pi \cdot r_K^2 (2 - 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi)$$

die Keimbildungsarbeit bezeichnet. Die weitere Rechnung verläuft analog der S. 124 mitgeteilten und liefert das Resultat:

$$J dt = \frac{W_1 Z_0 O'_K}{n_K} \left| \frac{A_K}{3 \pi k T} \cdot \frac{A_K}{k T} dt \right.$$

Da

$$r_K = \frac{2 \sigma_{1/II(B)} \cdot v_{II}}{\eta_{II} - \eta_{II\infty}} = \frac{2 \left| \sigma_{1/II(max)} - \frac{(E - E_{(max)})^2}{8 \pi \delta} \right| v_{II}}{E \cdot e}$$

ist, so wird

$$A_K = \frac{4 \pi}{3} \left| \sigma_{1/II(max)} - \frac{(E - E_{(max)})^2}{8 \pi \delta} \right|^2 \cdot \pi \cdot r_K^2 (2 - 2 \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi)$$

Ferner ist

$$\frac{Z_0 \cdot O'_K}{n_K} \cdot \sqrt{\frac{A_K}{3 \pi k T}} \approx Z_0 \cdot O_1$$

(vgl. S. 125, 129). $Z_0 \cdot W_1 \cdot O_1$ ist etwa die Einfallszahl der Ionen in die Oberfläche von 1 cm^2 .

Der Vergleich mit dem Experiment ist möglich unter Benutzung der Messungen von GOUY¹²⁴ über die Elektrokapillarität des Quecksilbers. Es zeigt sich zwar, daß im allgemeinen die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung Hg/Elektrolyt vom Potential nicht im ganzen

Verlauf durch eine Formel $\sigma_{1/II(B)} = \sigma_{1/II(max)} - \frac{(E - E_{(max)})^2}{8 \pi \delta}$ wieder-

gegeben werden kann. In dem Intervall, welches für die Keimbildung in Frage kommt, ist aber durch geeignete Wahl der Konstanten $\sigma_{1/II(max)}$ und δ ein völlig hinreichender Anschluß an die Gouy'schen Messungen zu erzielen. Praktisch geht man so vor, daß man $\ln Jt$ für einige Spannungen E ausrechnet, wobei man die zugehörigen $\sigma_{1/II(B)}$ -Werte direkt aus den Gouy'schen Kurven entnimmt. Dabei ist zu beachten, daß unsere E -Werte auf die Elektrode I/II' bezogen sind, während dort die Normalkalomelektrode zurunde liegt. Es ist also die jeweils verwendete Kombination I/II' gegen die Kalomelektrode zu messen.

Beobachtungen über die Keimbildung wurden von T. ERLEY-GRÜZ und H. WICK¹²⁵ angestellt. Als Elektrolyt wurde eine gesättigte Merkuracetatlösung in 1/n Essigsäure gewählt. Sie ist 0,0009 normal. Die Verwendung solcher hochverdünnten Lösung ist zweckmäßig.

weil nach erfolgter Keimbildung die Lösung in der nächsten Umgebung der Quecksilberlinse sofort derartig an Quecksilberionen verarmt, daß die weitere Abscheidung an dieser Stelle nicht stattfindet und der Polarisationszustand der Kathode infolge der lokal einsetzenden Konzentrationspolarisation unverändert erhalten bleibt, so daß man in der Beobachtung fortfahren kann. GOUY hat Oberflächenspannungsmessungen in $1/n$ Essigsäure ausgeführt, die verwendbar sind. Leider gibt er nur relative Potentialwerte an, indem er bei allen Lösungen willkürlich für $\sigma_{I/II(E)} = 384$ dyn/cm auf den fallenden kathodischen Ast der Elektrokapillarkurve $E = 2$ (konventionell) setzt. Wir nehmen auf Grund von Angaben, die für andere Säuren ähnlicher Ionenkonzentration $\sim n/100$ vorliegen, den auf die $1/n$ Kalomelektrode bezüglichen Wert $E_{cal} = -1,18$ Volt an. Dabei machen wir höchstens einen Fehler von 0,01 bis 0,02 Volt, da die kathodischen Äste aller Kurven nahezu auch absolut zusammenfallen. Das Ruhepotential der von ERDEY-GRÜZ und WICK verwendeten Anode (I/II') gegen die $1/n$ Kalomelektrode wurde zu $+0,384$ Volt bestimmt. In dem in Betracht kommenden Bereich läßt sich die Grenzflächenspannung wiedergeben durch die Formel:

$$\sigma_{I/II(E)} = 425 - \frac{(E - E_{max})^2}{8\pi \cdot 0,39 \cdot 10^{-9}} \text{ dyn/cm}$$

— $(E - E_{max})$ in absoluten elektrostatischen Einheiten! —
425 dyn/cm ist nicht der wahre Wert von $\sigma_{I/II max}$, sondern eine Konstante, die in der Formel den richtigen Wert von $\sigma_{I/II(E)}$ in dem maßgebenden Intervall liefert.

Die Ermittlung des Randwinkels ist im allgemeinen schwierig, da eine hohe Genauigkeit gefordert wird. Nur im Fall, daß φ sich 180° nähert, ist eine ungefähre Bestimmung ausreichend. Für die benutzten Kohlelektroden wurde nachträglich festgestellt, daß Quecksilbertropfen unter den im Experiment gegebenen Umständen mit einem Berührungskreis aufsaßen, dessen Durchmesser etwa $1/3$ des Kugeldurchmessers betrug. Daraus berechnet sich $\varphi = 146^\circ 42'$; und $2 - 2 \cdot \cos \varphi - \sin^2 \varphi \cdot \cos \varphi = 2 + 2 \cdot 0,944 + 0,1 = 3,988 \approx 4$ und

$$A_K = \frac{16\pi \cdot \sigma_{I/II(E)}^3 \cdot v_{II}^2}{3(E \cdot e)^3}$$

ebenso groß wie bei einer Vollkugel. Ein Beobachtungsfehler ist also bei derartig stumpfen Benetzungswinkeln ganz unerheblich.

Der Ionenübergang des Quecksilbers geht ohne merkliche Polarisation vor sich, d. h. die Aktivierungsenergie ist nur in der Höhe von $\sim kT$. In diesem Fall ist W_1 hinreichend genau durch die gaskine-

tischen Stoßzahlen der Ionen auf 1 Quadratcentimeter pro Sekunde zu setzen. Da Essigsäure im Überschuß ist, so geschieht der Aufbau der Doppelschicht praktisch allein aus ihren Ionen und eine Erhöhung der Stoßzahl gemäß dem ζ -Potential ist zu vernachlässigen. Damit erhält man für die gegebenen Verhältnisse $W_I \approx \frac{1}{4} n_{H_2} \cdot \zeta_{H_2} \approx 10^{21}$. Die Oberfläche der Kathode betrug $O_{III} = 0,1 \text{ cm}^2$; das Zeitintervall zwischen den Keimbildungen etwa 10 Sekunden. Die Gleichung für $\ln JtO_{III}$ lautet also:

$$\ln JtO_{III} = 48,3 - \frac{16 \pi \cdot \sigma_{(E)}^2 \cdot v_{II}^2}{3 (E \cdot e)^2 \cdot kT} = 48,3 - 0,974 \cdot 10^{-7} \frac{\sigma_{II(E)}^3}{E^2}$$

Fig. 58 a gibt die Abhängigkeit von $\ln JtO_{III}$ und E wieder. Die metastabile Grenze liegt danach bei 0,34 Volt. Die ersten experimentellen Keimbildungen an Kohlelektroden mit fehlerfreien Oberflächen setzten bei $E \sim 0,2$ Volt ein und waren bis 0,27 Volt zu verfolgen. Sie machen sich durch ruckartiges Fallen der Spannung und Ansteigen der Stromstärke bemerkbar. Wie man sieht, wird der theoretische Wert 0,34 Volt nicht erreicht. Die Erklärung liegt auf der Hand. Der mikroskopisch beobachtbare Randwinkel ist nicht an allen Stellen der Kohle-

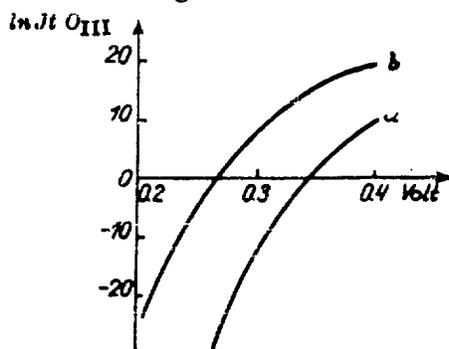


Fig. 58.

oberfläche der maßgebende. Es genügt, daß Bezirke von etwa 10facher linearer Atomgröße eine bessere Benetzbarkeit infolge besonderer Anordnung der Kohleatome aufweisen, um als „aktive Stellen“ die Keimbildung zu erleichtern. Wäre z. B. an solchen Orten $\varphi = 90^\circ$, so würde hier $A'_K = 0,5 A_K$ sein, und wenn die Plätze den 10⁴ten Teil der Oberfläche einnehmen würden, so wäre:

$$\ln JtO'_{III} = 39 - \frac{8 \pi \cdot \sigma_{(E)}^3 \cdot v_{II}^2}{3 (E \cdot e)^2 \cdot kT}$$

Die Kurve 58 b entspricht dieser Gleichung; die metastabile Grenze liegt bei 0,28 Volt. Außerdem sind selbst die sorgfältigst hergestellten Oberflächen nicht völlig glatt, trotz hohen Glanzes. Jede einspringende Vertiefung setzt aber die Keimbildungsarbeit herunter. An matten Oberflächen konnte Keimbildung schon bei 0,15 Volt beobachtet werden. Spuren von Metall erniedrigen die Schwelle noch

stärker, z. B. genügte das Anfassen der Kohlestäbchen mit einer Beinpinzette, die vorher bei Wägungen benutzt worden war, um die Überspannung fast ganz zum Verschwinden zu bringen. Die Auswertung von Versuchen mit Platin- und Tantalkathoden, die nur infolge einer Passivitätsschicht unvollständig von Quecksilber benetzt werden, mag unterbleiben, da hierbei der meßbare Randwinkel sicher nicht der in Betracht kommende ist, sondern die Keimbildung an Störstellen der Passivitätsschicht, mit der die beiden Metalle bei den betreffenden Potentialen bedeckt sind, stattfindet. Die Abscheidung an einer Goldkathode ($\varphi = 0$ und $A_K = 0$) setzt bei unmeßbar kleiner Überschreitung des Gleichgewichtspotentials sofort mit steilem Anstieg der Stromstärke ein. Ähnliche Erscheinungen wie bei der Elektrolyse von Quecksilber beobachtet man auch bei der Abscheidung fester Metalle, doch ist eine Berechnung zur Zeit wegen Unkenntnis der nötigen Grenzflächenenergien ausgeschlossen.

Früher hat man auch die Überspannung des Wasserstoffs gelegentlich als Überschreitungs- und Bläschenbildungsphänomen angesprochen. Dies ist inzwischen als abwegig erkannt worden. Die Stromspannungskurven bei der Abscheidung von Wasserstoff und auch von anderen Gasen gehen stetig mit abnehmender Zersetzungsspannung in das Gebiet der fehlenden Bläschenbildung hinein, in welchem das Gas lediglich in gelöstem Zustand in den Elektrolyten diffundiert. Die nach der Rechnung in den Zentivolt liegenden Keimbildungsprozesse treten nicht in die Erscheinung. Bei den Metallen mit höherer Wasserstoffüberspannung (0,1 bis 1 Volt) wird die Stromstärke lediglich durch W_1 — also durch die Stärke der Aktivierungsenergie des Ionenübertritts — bestimmt, während bei diesen Spannungen bereits $A_K \sim kT$ geworden ist.

5. Art der neuen Phase (Stufenregel).

Werden die Zustandsparameter einer Phase I derartig geändert, daß zwei oder mehrere Koexistenzgrenzen mit anderen Phasen II, III überschritten werden, so erhebt sich die Frage, welche dieser Phasen zuerst freiwillig entsteht.

Fig. 59 stellt die Stabilitätsgebiete der gasförmigen I, zweier kondensierter Phasen II und III eines reinen Stoffes dar, die in den beiden Dampfdruckkurven *aa* und *bb* und der Koexistenzlinie *cc* der kondensierten Phasen aneinandergrenzen. Kühlt man etwa den Dampf längs des Pfeiles isobar ab, so gelangt man beim Schnitt mit der Dampfdruckkurve *aa* in das Stabilitätsgebiet der III. Phase. Bei fortschreitender Abkühlung wird schließlich auch die Dampfdruckkurve *bb* überschritten, so daß der Dampf nun bezüglich der Phase II ebenfalls übersättigt ist, womit die Möglichkeit ihres Entstehens gleichfalls gegeben ist. — Die bildliche Darstellung für den Fall einer Schmelze oder Lösung an Stelle des Dampfes ist im wesentlichen die gleiche. Ferner läßt sich die Figur leicht für Fälle mehrfacher Überschreitungen und beliebiger Überschreitungsrichtungen abändern.

Von vornherein ist man leicht geneigt, zu glauben, daß unterhalb des Tripelpunktes die Phase (III), deren Existenzgebiet zuerst erreicht wird, auch die größte Entstehungswahrscheinlichkeit besitze, um so mehr, als andere in Betracht kommende Phasen (II) nicht eigentlich stabil sind, sondern schließlich doch in jene Phase (III) übergehen müssen. Das gleiche lautet in anderen Worten ausgedrückt: die Umwandlungsaffinität beim Übergang der Phase I in die Phase III ist die größtmögliche, und deshalb wird der Thermodynamiker vermuten, daß diese Umwandlung bevorzugt eintreten werde. In Wirklichkeit findet man aber sehr oft das Gegenteil — nämlich die Entstehung der mittleren Stufe (Phase II), und es ist nicht verwunderlich, daß W. OSTWALD in diesem, zunächst überraschenden Befund eine neue Naturregel zu erkennen glaubte, der er in der Folge einen weiten Anwendungsbereich und eine große Bedeutung zuschrieb.

I. N. STRANSKI und D. TOTOMANOW¹²⁶⁾ führten demgegenüber zutreffend aus, daß hier kein besonderes Naturprinzip vorliegt, sondern daß die Formeln der Keimbildungsgeschwindigkeit die bündige

Antwort auf die gestellte Frage nach der Art der entstehenden Phase geben. Praktisch genügt zur Entscheidung allem die Kenntnis der Keimbildungsarbeiten, die für die Häufigkeit, mit der die Keime gebildet werden, den Ausschlag gibt. Es handelt sich hierbei um einen Spezialfall der allgemeinen Erkenntnis, die alle Anwendungen der vermuteten Regel umfaßt, daß nicht die Größe der Affinität einer Reaktion, sondern die Kleinheit der erforderlichen Aktivierungsenergie die Geschwindigkeit des Vorgangs und damit den bevorzugten Prozeß bestimmt. Bei der Phasenneubildung speziell findet wegen der auslösenden Wirkung der zuerst gebildeten Keime, bei nicht zu hoher Überschreitung, meist die alleinige Entstehung der bezüglich ihrer Bildungsgeschwindigkeit bevorzugten Phase statt.

Etwas abweichend von der Darstellungsart der Autoren I. N. STRANSKI und D. TOTOMANOW sowie R. BECKER und W. DÖRING²³⁾ lassen

sich die Verhältnisse besonders übersichtlich dadurch beschreiben, daß man den wiederholt erwähnten Begriff der metastabilen Grenze in den Vordergrund stellt, d. h. des Überschreitungsgrades, bei welchem im Mittel je Kubikzentimeter der ursprünglichen Phase sekundlich ein Keim entsteht. Wir knüpfen an das vorangehende Beispiel an und wählen nur im Interesse einer bequemen und maßstäblich zutreffenden Darstellung $\ln p$ und $1/T$ als Koordinaten (Fig. 60). Die Kurven aa , bb haben die gleiche Bedeutung wie vorher. Der Dampfdruckkurve bb ist eine Grenskurve der Metastabilität $b'b'$ zugeordnet, deren Lage in der Zeichnung etwa dem Beispiel des flüssigen Wassers entspricht. Sie wird sehr angenähert durch die Bedingung bestimmt, daß der maßgebende Exponent in

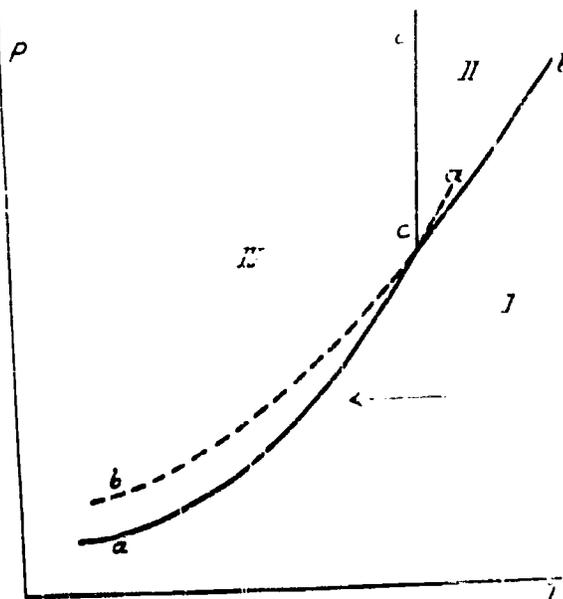


Fig. 59.

der Keimbildungsformel einen bestimmten Wert $\left| \frac{A_K}{kT} \right|$ besitzt. Wir schreiben diesen Exponenten in der Form:

$$\left| \frac{A_K}{kT} \right| = \frac{4 \omega M^2 \sigma^3}{3 R^2 k d_{II}^2 T^2 \ln^2 p_{Ikr} p_{I/II}}$$

wobei p_{Ikr} den Druck des übersättigten Dampfes an der metastabilen Grenze und $p_{I/II}$ den zur gleichen Temperatur gehörigen Koexistenzdruck mit der Phase II bezeichnet; ω ist ein von der Gestalt des

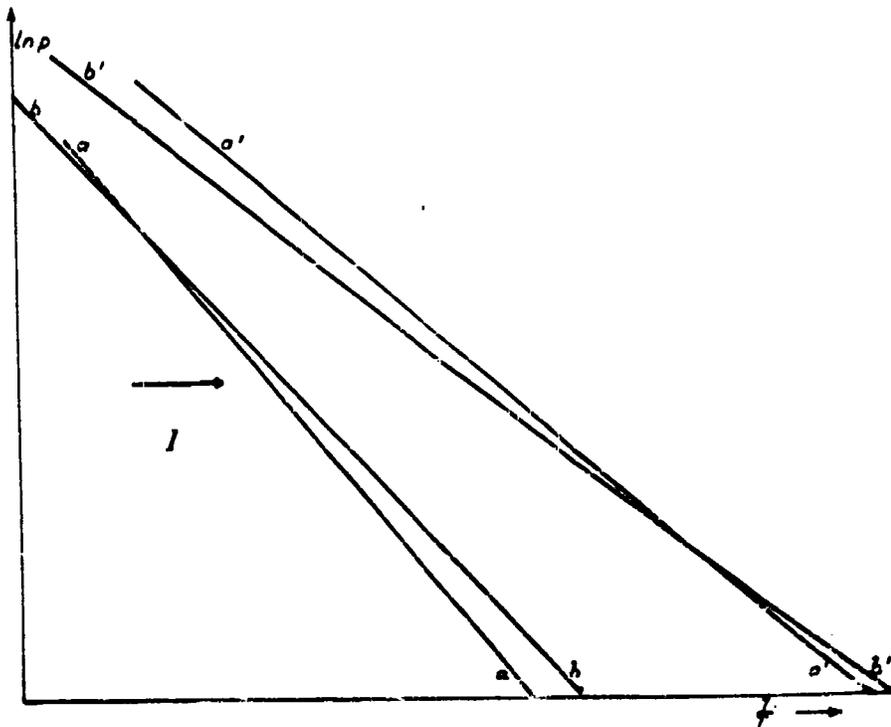


Fig. 60.

Keines abhängiger Faktor — z. B. bei der Kugel 4π , beim Würfel $4 \cdot 6$. Den Verlauf der Grenskurve erhält man ungefähr, wenn man in erster Näherung $\frac{\sigma^3}{d_{II}^2}$ als temperaturunabhängig ansieht; dann wird:

$$\ln p_{Ikr} - \ln p_{I/II} = K_{I/II} \cdot \frac{1}{T^2 p}$$

Die Grenzkurve, die mit $b'b'$ bezeichnet ist, ist also schwach gekrümmt und begleitet die Dampfdruckkurve bb in einem mit sinkender Temperatur zunehmenden Abstand. Eine entsprechende Grenzkurve $a'a'$ begleitet die Dampfdruckkurve aa . Die Lage der beiden Kurven $a'a'$ und $b'b'$ bestimmt vollständig, welche Phase II oder III aus dem Dampf (I) bei irgendeiner Art der Überschreitung entsteht. Während wir im Fall einer flüssigen Phase (etwa II) die Kurve $b'b'$ anzugeben imstande sind, fehlt uns bezüglich der festen Modifikationen zur Zeit diese Möglichkeit -- wegen Unkenntnis der σ -Werte. Wir müssen uns also auf die Diskussion einiger fiktiver Fälle beschränken. Man wird sich wohl häufig von der Wirklichkeit nicht weit entfernen, wenn man annimmt, daß $\sigma_{I/II} \sim \sigma_{I/III}$ und $d_{II} \sim d_{III}$ ist. Dann entscheidet der geometrische Faktor ω : ist der Keim der Phase II eine Kugel (Flüssigkeit) und der Keim der Phase III ein Polyeder, so ist $K_{I/III} > K_{I/II}$ und der Abstand der Grenzkurve $a'a'$ von der Dampfdruckkurve aa größer als der Abstand $b'b'$ von bb . Unter Annahme der Würfelform für den Keim III ist $K_{I/III} = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} K_{I/II} = 1,38 \cdot K_{I/II}$. Die gezeich-

nete Kurve $a'a'$ entspricht diesen Verhältnissen. Man sieht z. B., wenn man in einem Temperaturgebiet unterhalb des Tripelpunktes, aber oberhalb des Schnittpunktes von $a'a'$ mit $b'b'$ den Dampf isobar abkühlt, so wird zwar die Dampfdruckkurve aa zuerst geschnitten, dagegen die Grenzkurve $b'b'$ früher erreicht als die Kurve $a'a'$; daher entsteht die flüssige Phase, d. h. es gilt in diesem Fall die Stufenregel. Erst bei Abkühlung des Dampfes unterhalb der Schnittpunkttemperatur der Grenzkurven entsteht die feste Phase (Ungültigkeit der Stufenregel). Analog läßt sich das Resultat bei isothermer Kompression und schließlich bei beliebigem Überschreitungsweg aus der Figur ablesen. Natürlich kann die Lage der Grenzkurve auch wesentlich anders sein. Es besteht von vornherein die Möglichkeit, daß gelegentlich $K_{I/III} < K_{I/II}$ ist, dann wäre beispielsweise mit der primären Entstehung der Phase III sogar oberhalb des Tripelpunktes zweier Modifikationen zu rechnen, was n. W. bisher nicht beobachtet worden ist.

Andererseits kann $K_{I/III} > K_{I/II}$ werden, so daß die Grenzkurven $a'a'$ und $b'b'$ nicht zum Schnitt kommen -- ein Fall, der in einem von I. N. STRANSKI und D. TOTOMANOW behandelten theoretischen Beispiel realisiert ist. Es ist dabei angenommen, daß eine Atomart mit homöopolarer Bindung einmal ein einfaches kubisches und zweitens ein flächenzentriertes Gitter bilden könne, wobei der

Abstand zwischen zwei nächsten Nachbaratomen unverändert bleibe. Die Kräfte sollen proportional r^{-7} sein. Ferner wird vereinfachend angenommen, daß die Keime reine Würfel bzw. Oktaeder seien, daß also nur die Flächen mit dem jeweils kleinsten σ auftreten. Die energieärmste, also bei tiefen Temperaturen stabile Form ist die in Oktaedern kristallisierende flächenzentrische (III). Man erhält in der üblichen rein energetischen Rechnungsweise: $\frac{\sigma_{1/III}}{\sigma_{1/II}} = 2,58$, ferner ist

$$\frac{d_{III}}{d_{II}} = \sqrt{2} \quad \text{und} \quad \frac{\omega_{III}}{\omega_{II}} = 0,87. \quad \text{Daher wird} \quad \frac{K_{1/III}}{K_{1/II}} = 7,44. \quad \text{Wenn auch}$$

das Beispiel kaum in der Natur realisiert sein wird, so ist es doch instruktiv; man sieht, wie die verschiedene Packung der Atome am stärksten das Verhältnis der Oberflächenenergien beeinflußt, wodurch der Ausschlag zugunsten der Bildung der Phase II gegeben wird.

In der Natur und im Experiment bringt aber fast immer ein anderer Umstand die Entscheidung. Es ist schon betont worden, daß die homogene Keimbildung bei den natürlichen Vorgängen eine Ausnahme bildet und daß meist vorhandene Grenzflächen die Ansatzstellen sind. Das gilt insbesondere für flüssige Keime, die fast stets an benutzbaren Staub- oder Schwebeteilchen entstehen. Werden diese nicht durch besondere Maßregeln entfernt — was in Lösungen kaum gelingt —, so rückt die Grenzkurve der Metastabilität dicht an die Koexistenzkurve heran. Da solche Schwebeteilchen bezüglich der Bildung kristalliner Keime meist weniger wirksam sind — wenn nicht gerade isomorphe Partikel vorliegen —, so behält die Grenzkurve der festen Phase $a'a'$ etwa ihre Lage. Die primäre Entstehung fester Keime kann dann nur unterhalb eines Schnittpunktes der Koexistenzlinie bb mit der Grenzkurve $a'a'$ stattfinden. Diese Verhältnisse sind mit Lösungen durch einfache Handversuche leicht zu illustrieren. Man stellt z. B. wäßrige Lösungen von Naphthalin mit verschiedener Konzentration bei höheren Temperaturen her und kühlt Proben davon in Reagenzgläsern ziemlich rasch ab. In den Lösungen höherer Konzentration tritt jeweils bei einer bestimmten Temperatur eine milchige Trübung von flüssigen Naphthalintröpfchen auf, die beim Wiedererwärmen bereits bei einer ungefähr $0,2^\circ$ höheren Temperatur verschwindet. Die Tröpfchen erscheinen also unmittelbar beim Überschreiten der Löslichkeitskurve des flüssigen Naphthalins, die derart bis etwa 55° unter den Schmelzpunkt verfolgt werden kann. Unterhalb dieser Temperaturgrenze, d. h. also beim Abkühlen von Lösungen geringerer Konzentration, die bis dahin noch keine Trübung zeigen, bleibt eine solche ganz aus; statt

dessen bemerkt man bei fortschreitender Abkühlung die Bildung von Kriställchen, die vorwiegend an der Glaswand entstanden sind.

Die Wolken- und Nebelbildung in der Atmosphäre verläuft analog. Bis weit unterhalb der Gefriertemperatur entstehen primär Wassertropfen an Staub, insbesondere Kochsalzteilchen. Schnee- und Hagelbildung wird durch sekundäre Keimbildung innerhalb der flüssigen Phase — die wegen der kleinen Grenzflächenenergie fest/flüssig bedeutend leichter stattfindet — eingeleitet. Primäre Eisentstehung ist nur bei sehr tiefen Temperaturen und äußerst kleinen Wasserdampfdrücken zu erwarten.

Die Konkurrenz zweier kristalliner Ausscheidungen kann natürlich auch durch geeignete Grenzflächen beeinflusst werden. Der erwähnten Arbeit von I. N. STRANSKI und D. TOTOMANOW entnehmen wir das Beispiel des NaBr in wässriger Lösung. Unterhalb $50,7^{\circ}\text{C}$ ist das Hydrat $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stabil, oberhalb das reine Salz NaBr. An PbS-Kristallen (gleiche Struktur mit NaBr) läßt sich die Abscheidung von NaBr unterhalb $50,7^{\circ}$ bis herab zu einer nicht genau festgelegten Temperaturgrenze beobachten.

Weitere Beispiele finden sich zum Teil in der eingangs zitierten älteren Literatur.

6. Struktur der neuen Phase.

Keimbildung und Auswachsen der Keime innerhalb einer instabilen Phase (I) führen schließlich zur völligen Umwandlung in die neue Phase (II). Die Struktur der neuen Phase ist durch die Konkurrenz der beiden genannten Vorgänge bedingt, vorausgesetzt, daß die entstandenen Partikel der Phase nicht sekundär zu einer Einheit zusammenfließen, wie es etwa bei Flüssigkeiten, Tropfen oder Dampfblasen unter Mitwirkung der Schwerkraft im allgemeinen der Fall ist; bei festen Phasen treten solche sekundären Veränderungen wenig in die Erscheinung und das Resultat des eigentlichen Entstehungsprozesses ist direkt beobachtbar.

Wir beschränken uns auf die Behandlung von idealen Fällen reiner homogener Keimbildung und fassen zunächst die Bildung einer kristallinen Phase aus einer unterkühlten Schmelze ins Auge. Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit bei der gegebenen Temperatur T sei $g = (W_I - W_{II}) v_{II}$. Wenn wir die Kristalle näherungsweise als Kugeln ansehen, so wird: $dr/dt = g$. Das Volumen eines zur Zeit 0 entstandenen Keimes ist

nach der Zeit t : $V = \frac{4}{3}\pi (gt)^3$, daraus $t = \frac{1}{g} \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}$. Andererseits ist die Zeit τ , in welcher in einem Volumen V der alten Phase (I) im Mittel ein Keim entsteht: $\tau = \frac{1}{\bar{V}J}$. Die Bedingung $\tau = t$ gibt das Volumen \bar{V} , in welchem im Durchschnitt ein Keim auswächst, also:

$$(66) \quad \frac{1}{g} \sqrt[3]{\frac{3\bar{V}}{4\pi}} = \frac{1}{\bar{V}J}; \quad \bar{V} = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} \cdot \left(\frac{g}{J}\right)^{3/4}$$

Führt man für g und J die entsprechenden Ausdrücke ein, so erhält man:

$$\bar{V} = 1,4 \left[\frac{(W_I - W_{II}) v_{II}}{W_I Z_1 Q_1 e^{\frac{Q}{RT}}} \right]^{3/4} \cdot e^{\frac{3}{4} \frac{4\pi}{kT}}$$

$$\approx 1,4 \left[\frac{(1 - \beta_{II/I}) r_1}{Z_1} \right]^{3/4} \cdot e^{-\frac{3}{4} \frac{Q}{RT}} \cdot e^{\frac{3}{4} \frac{4\pi}{kT}},$$

wobei r_1 den Radius einer Molekel, Z_1 die Molekelzahl der I. Phase je Kubikzentimeter und Q die molare Schmelzwärme bezeichnet.

Setzt man die früheren Werte für $\beta_{III/I}$ und A_K ein, so erhält man schließlich:

$$V = 1,4 \left[\frac{r_1 \left(1 - e^{-\frac{Q(T_0 - T)}{RT_0 T}} \right)}{Z_1} \right]^{3/4} \cdot e^{-\frac{3}{4} \frac{Q}{RT}} \cdot e^{\frac{4\pi}{3} \left(\frac{M}{d} \right)^3 \frac{\sigma^2 r_1^2}{\phi^2 (T_0 - T)^2 T}}$$

(M Molargewicht, d Dichte der neuen Phase, T_0 Schmelzpunkt). V , das mittlere Volumen der Kristallite der neuen Phase, ist also zu berechnen, wenn σ die spezifische freie Grenzflächenenergie feststellbar ist. Ist das nicht der Fall, so kann man — unter der Annahme, daß σ in dem in Betracht kommenden Temperaturintervall konstant ist — wenigstens V in Abhängigkeit von der Temperatur, bei der die Schmelze sich überlassen bleibt, angeben. Die Annahme der Kugelgestalt ist, wie man sieht, sehr unwesentlich, da der Gestaltfaktor unter der vierten Wurzel auftritt. Für diese leicht prüfbare und praktisch bedeutungsvolle Gleichung hat R. BECKER eine strengere Ableitung gegeben, die anschließend wiedergegeben werden soll.

Ein zur Zeit θ entstandener Keim hat zur Zeit t das Volumen $\frac{4\pi}{3} [\sigma(t - \theta)]^3$. $Z_{(\theta)} d\theta$ sei die Zahl der in $d\theta$ entstehenden Keime. Dann ist das ganze bis zur Zeit t umgewandelte Volumen der Schmelze:

$$V_{(t)} = \int_{\theta=0}^t \frac{4\pi}{3} [\sigma(t - \theta)]^3 Z_{(\theta)} d\theta = \frac{4\pi}{3} \sigma^3 J \int_{\theta=0}^t (V_0 - V_{(\theta)}) (t - \theta)^2 d\theta.$$

$V_0 - V_{(\theta)}$ ist das zur Zeit θ noch nicht umgewandelte Volumen und J — wie immer — die Keimbildung je Volumeneinheit und Sekunde.

Zur Abkürzung führen wir ein: $\frac{4\pi}{3} \sigma^3 \cdot J = a$ und für das relative Restvolumen $1 - \frac{V_{(t)}}{V_0} = b_{(t)}$. Die Gleichung nimmt dann die Form an

$$1 - b = a \int_0^t b(t - \theta)^2 d\theta.$$

Zur Auflösung wird die Gleichung viermal differenziert:

$$-\frac{db}{dt} = 3a \int_0^t b(t - \theta)^2 d\theta$$

$$-\frac{d^2b}{dt^2} = 6a \int_0^t b(t - \theta) d\theta$$

$$-\frac{d^3b}{dt^3} = 6a \int_0^t b d\theta$$

$$-\frac{d^4b}{dt^4} = 6ab.$$

Die letzte Gleichung wird gelöst durch den Ansatz: $b = e^{rt}$;
 $x^4 = -6a$; $x = \sqrt[4]{6a} \cdot \sqrt{-1}$. $\sqrt{-1}$ hat die 4 Werte:

$$\frac{1+i}{\sqrt{2}}; \frac{1-i}{\sqrt{2}}; \frac{-1+i}{\sqrt{2}}; \frac{-1-i}{\sqrt{2}}$$

Mit der weiteren Bezeichnung

$$r = \frac{\sqrt[4]{6a}}{\sqrt{2}} = \sqrt[4]{2} \pi g^3 J$$

lautet die allgemeine Lösung:

$$b = A \cdot e^{r(1+i)t} + B \cdot e^{r(1-i)t} + C \cdot e^{r(-1+i)t} + D \cdot e^{r(-1-i)t};$$

wobei A, B, C, D die 4 Integrationskonstanten sind. Diese werden dadurch bestimmt, daß für $t = 0$ sein muß:

$$b(0) = 1; \left(\frac{db}{dt}\right)_0 = 0; \left(\frac{d^2b}{dt^2}\right)_0 = 0; \left(\frac{d^3b}{dt^3}\right)_0 = 0.$$

Hieraus folgt $A = B = C = D = \frac{1}{4}$ und damit:

$$b = \frac{1}{4} (e^{rt} + e^{-rt}) (e^{irt} + e^{-irt}) = \cos r t \cdot \cos r t.$$

Die Ausscheidung ist beendet nach einer Zeit t_0 , wenn $b(t_0) = 0$ ist
 und $r t_0 = \frac{\pi}{2}$; daraus $t_0 = \frac{\pi}{2 \sqrt[4]{2} \pi g^3 J}$.

Die Zahl der bis dahin im ganzen entstandenen Keime — und also auch Kristallite — ist:

$$Z_{\text{krst.}} = \int_0^{t_0} J \cdot (V_0 - V(t)) d\vartheta = J \cdot V_0 \int_0^{t_0} b \cdot d\vartheta = J V_0 t_0 \cdot \frac{\cos \frac{\pi}{2}}{\pi}.$$

Daraus erhält man:

$$(67) \quad \bar{V} = \frac{V_0}{Z_{\text{krst.}}} = \frac{\pi}{J t_0 \cos \frac{\pi}{2}} = \frac{2 \sqrt[4]{2} \pi}{\cos \frac{\pi}{2}} \left(\frac{g}{J}\right)^{3/4} = 1,6 \cdot \left(\frac{g}{J}\right)^{3/4};$$

also bis auf eine unbedeutende Verschiedenheit des Zahlenfaktors das gleiche Resultat wie (66). Dieser Faktor bleibt aber immer noch ungenau, weil bei der Ableitung stillschweigend die Voraussetzung gemacht wurde, daß sich die Kristallite beim Wachstum nicht behindern, was natürlich genau genommen nicht zutrifft.

Die Überlegung, die für Schmelzen durchgeführt wurde, gilt ohne Änderung für die Umwandlung fester Modifikationen und auch für

die Rekristallisationen von mechanisch deformierten Einkristallen. In diesem Fall ist allerdings vorausgesetzt, daß die mechanische Beeinflussung gleichmäßig durch die ganze Masse geht. Dies wird im allgemeinen nicht der Fall sein, sondern es werden ungezwängte Partien lokal erhalten bleiben, die später auswachsen, ohne daß neue Keimbildung erforderlich ist; denn sie sind ja bereits die neu zu bildende ungezwängte Phase. Dieser Umstand wird insbesondere vorliegen, wenn man von vornherein nicht von einem Einkristall ausgeht. Die Theorie kann daher auf die Rekristallisation nach mechanischer Bearbeitung nur bei besonders idealen Fällen Anwendung finden.

Von besonderem Interesse ist eine der vorangehenden analoge Fragestellung bei Lösungen; nämlich die Frage nach der Struktur einer Ausscheidung, z. B. einer Fällung. Das Problem liegt wesentlich komplizierter und erfordert angemessene Vereinfachung, um ohne allzu großen mathematischen Apparat behandelt werden zu können^{*)}. Nach der Keimbildung, die noch ohne lokale Verarmung erfolgt, bildet sich infolge des Weiterwachsens um die Partikel ein Diffusionshof aus, während in einiger Entfernung die Konzentration zunächst unverändert bleibt. Wir stellen uns vor, daß dieser Hof kugelsymmetrisch ist und betrachten den bald eingestellten stationären Zustand. ϱ sei der Radius der Partikel der neuen Phase II. Durch jede Kugelfläche $4\pi r^2$ des umgebenden Hofes geht der Diffusionsstrom

$$dn/dt' = D dc/dr \cdot 4\pi r^2,$$

wobei dn die in der Zeit dt' erfolgende Molekülanlagerung an die Partikel II, D den Diffusionskoeffizienten und c die Konzentration an der Stelle r (alles in molekularen Einheiten) bezeichnet. Durch Integration ergibt sich für den stationären Zustand

$dn/dt' = \text{konst.} : \frac{c - c_2}{c_1 - c_2} = 1 - \frac{\varrho}{r}$; wenn c_2 die Sättigungskonzentration an der Stelle ϱ und c_1 die ursprüngliche Konzentration in der Entfernung $r = \infty$ bezeichnet. Durch Differentiation nach r ergibt sich:

$$dc/dr = (c_1 - c_2) \frac{\varrho}{r^2} \text{ und an der Stelle } \varrho: \left(\frac{dc}{dr}\right)_{\varrho} = (c_1 - c_2) \frac{1}{\varrho}.$$

Damit haben wir: $dn = D 4\pi \varrho (c_1 - c_2) dt'$. Wir bezeichnen mit $V_1 = \frac{4}{3}\pi \varrho^3$ das Volumen der ins Auge gefaßten Partikel zur Zeit t' nach der Keimbildung. Es ist $dV_1 = dn \cdot v_{II}$ (v_{II} Molekular-

^{*)} Die folgende Berechnung stammt von K. NEUMANN.
Velmer, Kinetik.

volumen der neuen Phase) und $D \cdot v_{II} \cdot 4 \pi \rho (c_0 - c_s) dt' = 4 \pi \rho^2 \cdot d\rho$
daraus:

$$v = \left[2 D \cdot v_{II} (c_1 - c_s) \right]^{2/3} t',$$

sowie

$$v_1 = \frac{4}{3} \pi \rho^3 = \frac{4 \pi}{3} [2 D \cdot v_{II} (c_1 - c_s)]^{2/3} \cdot t'^{3/2}.$$

Das Volumen der ursprünglichen Lösung sei V_{10} . In diesem Volumen sind zur Zeit θ nach unserer Vorstellung bereits eine Anzahl Partikel gebildet, deren jedes einen Diffusionshof um sich trägt, dessen Größe vom Alter des Teilchens abhängt. In Wirklichkeit sinkt innerhalb eines solchen Hofes die Keimbildungswahrscheinlichkeit nach der Mitte zu stetig. Wir nehmen statt dessen an, daß bei einem bestimmten Radius ein sprunghafter Übergang von dem ursprünglichen Wert auf 0 herab erfolgt. Diese Vereinfachung ist unbedenklich wegen der tatsächlichen Schärfe der metastabilen Grenze. $V_{1(\theta)}$ nennen wir das zur Zeit θ für die Keimbildung noch zur Verfügung stehende Volumen der Lösung, also V_{10} abzüglich der die gebildete Partikel einhüllenden kugeligen Bezirke, in denen keine Keimbildung mehr erfolgt. In Analogie zu dem bei den Schmelzen gemachten Ansatz erhält man für das gesamte zur Zeit t gebildete Volumen der neuen Phase:

$$V_{II(t)} = \int_0^t \frac{4 \pi}{3} [2 D v_{II} (c_1 - c_s)]^{2/3} (t - \theta)^{3/2} Z_{(\theta)} d\theta \\ = \frac{4 \pi}{3} [2 D v_{II} (c_1 - c_s)]^{2/3} \cdot J \int_0^t (t - \theta)^{3/2} \cdot V_{1(\theta)} d\theta.$$

Wir setzen nun zur weiteren Vereinfachung $V_{1(\theta)} = V_{10}$ und machen damit einen Fehler, dessen Größe wir abschätzen können, indem wir die gleiche Vereinfachung im Fall der Schmelze einführen und das Resultat mit dem streng gerechneten vergleichen. Dabei findet man, daß der Fehler nur einige Promille ausmacht. Mit dieser Vereinfachung ergibt sich sofort:

$$V_{II(t)} = \frac{4 \pi}{3} [2 D \cdot v_{II} (c_1 - c_s)]^{2/3} J V_{10} \frac{2}{5} \cdot t^{5/2}.$$

Das Ende der Ausscheidung ist erreicht nach einer Zeit t_0 , wenn die ganze ausscheidungsfähige Substanzmenge $V_{II(t_0)} = V_{10} (c_0 - c_s) v_{II}$ in die neue Phase verwandelt ist. Daraus erhalten wir:

$$t_0 = \left(\frac{15}{8 \pi} \right)^{2/5} \cdot \left(\frac{1}{2 D} \right)^{2/5} \cdot \left[\frac{1}{v_{II} (c_1 - c_s)} \right]^{1/5} \cdot \frac{1}{J^{2/5}}.$$

Die Zahl der gebildeten Kristalle ist mit entsprechender Vereinfachung: $Z_{\text{Krit.}} = J \cdot V_{10} \cdot t_0$ und das mittlere Volumen eines Kristalls:

$$(68) \quad \bar{v} = \frac{V_{10} (c_0 - c_s) v_{II}}{Z_{\text{Krit.}}} \approx [(c_1 - c_s) v_{II}]^{2/5} \cdot \left(\frac{2 D}{J} \right)^{2/5}.$$

Es wird eine Aufgabe für die nächste Zukunft sein, experimentelle Bedingungen zu schaffen, die den Voraussetzungen der theoretischen Entwicklung entsprechen und die Formeln (67) und (68) quantitativ zu realisieren. Qualitativ gehört ihr Inhalt zu den geläufigsten Erfahrungstatsachen, und es mag genügen, einige Beispiele hervorzuheben.

Vorher möge aber noch eine generelle Bemerkung Platz finden. Der entscheidende Faktor in den Formeln, welcher am stärksten den Veränderungen der Zustandsparameter des Systems unterworfen ist, ist die Keimbildungshäufigkeit J . Ihre Berechnung unter den verschiedensten Umständen bildete den Inhalt der vorausgehenden Abschnitte. Wir beschränkten uns bei ihrer Auswertung bisher auf geringe oder mäßige Überschreitungen, bei welchen die Keime eine große Molekelzahl besitzen und als Partikel der neuen Phase mit großer spezifischer Oberfläche betrachtet werden können. Diese Beschränkung ist sinngemäß, solange man sich für die Fälle der seltenen Keimbildung interessiert, also für die Umgebung der metastabilen Grenze.

In der Anwendung der Formeln (67) und (68), also bei der Beantwortung der Frage nach der Struktur der neuen Phase, möchte man von jener Beschränkung frei werden, und es erhebt sich die Frage, ob eine Extrapolation der gefundenen Gesetze in Bereiche hoher Überschreitungen und stürmischer Keimbildung zulässig ist. Hierzu läßt sich folgendes anführen: Nach den allgemeinen Darlegungen von S. 126 ist die Keimbildungsgleichung grundsätzlich bis zu den kleinsten Keimen gültig. Aber die quantitative Ausrechnung der Keimbildungsarbeit bei gegebenem Überschreitungsgrad ($\mu_1 - \mu_{1/11}$) ist vorläufig nur bei relativ großen Keimen möglich, d. h. der Ausdruck

$$(32) \quad A_K = \frac{4}{3} \omega \sigma^3 \left(\frac{M}{d_{11}} \right)^3 \frac{1}{(\mu_1 - \mu_{1/11})^3 N^3}$$

setzt eine Beschränkung auf große Keime voraus. Qualitativ gibt er jedoch auch den weiteren Verlauf von A_K mit ($\mu_1 - \mu_{1/11}$) zutreffend wieder, denn mit wachsender Überschreitung nimmt ω_K und desgleichen A_K stetig weiter ab. Es bestehen daher keine Bedenken, unsere Ausdrücke für die Keimbildungshäufigkeit J in die Formeln (67) und (68) einzuführen und diese ohne Beschränkung anzuwenden, sofern man lediglich qualitativ richtige Auskünfte haben will.

Als erstes einfaches Beispiel fassen wir eine Reihe von Fällungen ins Auge, die mit den gleichen Salzlösungen bei gleicher Temperatur und gleicher Konzentration ausgeführt werden mögen. Verändert

werde allein das Lösungsmittel, als welches Wasser mit steigenden Zusätzen von Alkohol, Azeton oder dergleichen Flüssigkeiten zur Anwendung komme. Diese Zusätze setzen lediglich die Löslichkeit des betreffenden Niederschlags herab, während alle anderen auftretenden Größen praktisch konstant bleiben. Dies gilt insbesondere auch annähernd für die spezifische Grenzflächenenergie Lösung Niederschlag.



Fig. 61. Abhängigkeit der Kristallgröße bei Fällungen von der Übersättigung.

da die Lösungsseite der Grenzschicht in allen Fällen aus Wassermolekeln gebildet wird. Daher kann man innerhalb der Reihe:

$$J \approx K_1 \cdot c \cdot (\mu_1 - \mu_{11})^2$$

setzen, und da bei einigermaßen schwerlöslichen Niederschlägen, die aus Lösungen von vergleichsweise hoher Konzentration gefällt werden, $c_1 = c_2 = c_1^{st}$, so erhalten wir (68)

$$r \approx K_1' \cdot c \cdot \left(\frac{\kappa_2}{\ln \frac{c_1}{c_2}} \right)^2$$

Diese Formel besagt, daß die Größe der bei der Fällung entstehenden Primärteilchen allein vom Verhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ abhängt, und zwar dergestalt, daß bei gleicher Ausgangskonzentration der Lösungen (c_1) die Teilchen um so kleiner werden, je geringer ihre Löslichkeit in dem betreffenden Lösungsmittel ist.

Solche Versuchsreihen sind von K. WOLFF¹²⁷⁾ mit Bariumsulfat, welches aus Magnesiumsulfat und Bariumrhodanid in Wasser-Alkohol-Gemischen gefällt wurde, angestellt worden; dabei ist das Bariumsulfat das einzige schwerlösliche Salz, welches auftritt. Während man bei reinem Wasser einen deutlich kristallinen Niederschlag erhält, der sofort sedimentiert, bekommt man bei hoher Alkoholkonzentration eine schwach opaleszierende, völlig durchsichtige kolloide Lösung. Dazwischen findet ein kontinuierlicher Übergang statt. Die Veränderung der Größe ist leicht an der Sedimentationsgeschwindigkeit zu erkennen. Fig. 61 zeigt eine Reihe von Reagenzgläsern, in denen die Fällung ausgeführt wurde, und zwar ist rechts die schnell sedimentierende Fällung in reinem Wasser zu sehen; die beiden folgenden Gläser mit 10 bzw. 20% Propylalkohol lassen noch in abnehmendem Maß die beginnende Sedimentation erkennen. Die übrigen zeigen homogene Trübung, die nach links infolge der abnehmenden Teilchengröße geringer wird, bis schließlich das letzte Glas zur Linken (25% Propylalkohol) die klare kolloidale Lösung aufweist.

An dem behandelten Beispiel läßt sich leicht die Inhaltlosigkeit der in der Einleitung erwähnten Deutung solcher Phänomene durch F. HABER einsehen. Danach kommt die Teilchengröße durch die Konkurrenz von Ordnungs- und Häufungsgeschwindigkeit der Molekel oder Ionen zustande. Nun ist innerhalb einer solchen Versuchsreihe die Häufungsgeschwindigkeit $\sim D(c_1 - c_2) \sim D \cdot c_1$ unverändert. Daher müßte man, um das Ergebnis zu deuten, annehmen, daß die Alkoholzusätze die Ordnungsgeschwindigkeit — übrigens ein physikalisch undeutlicher Begriff — herabsetzen, was eine Annahme ad hoc darstellt.

Weitergehend kann man die Gleichung — allerdings mit Vorsicht — auf die Fällung ähnlicher Salze unter vergleichbaren Umständen anwenden, bei welchen der wesentliche Unterschied ebenfalls durch das Glied $\ln \frac{c_1}{c_2}$ bedingt ist. Fällt man bei gleichen Konzentrationen z. B. AgCl, AgBr und AgI aus, so nimmt die Korngröße in dieser Reihenfolge ab wegen der zunehmenden Unlöslichkeit des Niederschlags.

Die Literatur ist reich an weiteren Beispielen, es ist hinzuweisen insbesondere auf P. P. VON WEIMARN¹²⁸⁾ sowie auf Arbeiten von BANCROFT¹²⁹⁾, BRADFORD¹³⁰⁾ und ODEN¹³¹⁾.

Schlusswort.

Mit dem Inhalt der vorstehenden Kapitel ist die Mannigfaltigkeit der Phasentstehungsprozesse durchaus nicht erschöpft. Alle derartigen Vorgänge, welche mit gleichzeitiger neuer Molekelbildung, also mit neuer Atomgruppierung verknüpft sind, wurden übergangen. Der Grund, aus welchem auf eine Behandlung verzichtet wurde, ist der, daß alle solche Prozesse für das eigentliche Keimbildungsproblem nichts Neues bieten. Die Schwierigkeit, aber auch das Interessante liegt hier in der Bestimmung der molekularen Übergangszahlen. Trotz sehr zahlreicher sorgfältiger Arbeiten¹⁰⁹⁾ ist bisher eine einigermaßen befriedigende Einsicht in diese Elementarschritte nicht erreicht worden. Ein grundsätzlicher Fortschritt ist auch hier wohl nur an der Hand genauer theoretischer Modellüberlegungen zu erwarten. Da überdies eine große Vielgestaltigkeit der Vorgänge vorliegt, schien eine Erörterung — die in das Kapitel 2 des Buches gehört hätte bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnis unzweckmäßig. Sie hätte eine Ablenkung von der wesentlichen Aufgabe der vorliegenden Monographie, nämlich der Darlegung der Keimbildung als bedingt durch eine Vielheit von Elementarschritten, notwendig zur Folge gehabt. Deshalb wurden die Prozesse, bei welchen die Elementarschritte selbst das schwierigere und noch ungelöste Problem bilden, mit Absicht ausgeschaltet.

Die zukünftige Entwicklung des ganzen Gebietes ist überhaupt eng verknüpft mit dem weiteren Fortschritt unserer Kenntnis der molekularen Einzelschritte und der Molekularkräfte. Dem Leser wird nicht entgangen sein, daß im 2. Kapitel des Buches noch viele Fragen offenbleiben mußten, bzw. nur provisorisch beantwortet werden konnten. Bei der Keimbildung selbst ist dem Problem der Energieübertragung bei den ersten Schritten der molekularen Aggregation künftig besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden. Schließlich hängt die praktische Anwendbarkeit der aufgestellten Gesetze über Kristallkeimbildung und Kristallwachstum allein von dem Stand unserer Einsicht in die Gesetze der Molekularkräfte ab.

Literatur.

1. AITKEN: Trans. Soc. Edinb. 80, 337 (1890).
2. KIESSLING: Hamb. Ak. d. Natw. 8 (1884).
3. R. V. HELMHOLTZ: Wied. Ann. 27, 508 (1886).
4. C. R. T. WILSON: Phil. Trans. (A) 189, 265 (1897); 192, 403 (1899); Philosophic. Mag. (4), 7 (1904).
5. V. ROTTMUND: Z. physik. Chem. 18, 443 (1898).
6. CHR. FUCHTBAUER: Z. physik. Chem. 48, 566 (1909).
7. R. E. LIESEGANG: Kolloid-Z. 8, 76 (1916).
8. H. S. DAVIS: J. amer. chem. Soc. 33, 1166 (1911).
9. F. BROKER: Z. physik. Chem. 78, 39 (1912).
10. G. TAMMANN: Kristallisation u. Schmelzen (Leipzig 1903); Die Aggregatzustände (Leipzig 1922).
11. P. OTTMER: Z. anorg. allg. Chem. 91, 209 (1915).
12. K. SCHAUM: Z. physik. Chem. 25, 723 (1898).
13. S. W. YOUNG u. R. G. CROSS: J. amer. chem. Soc. 33, 1375--1388 (1911).
14. G. KORNFIELD: Wien. Monatshefte 87, 609 (1916).
15. M. LE BLANC u. WOLSKI: Ber. d. Sächs. Ak. d. Wiss. (Leipzig 1920).
16. JUL. MEYER: Abh. d. dtsch. Bunsenges., Nr. 6.
17. J. W. GIBBS: Thermodynamische Studien (Leipzig 1893); Amer. J. Sci. and Arts, Vol. XVI, 454/55 (1878).
18. F. HABER: Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 1721 (1922).
19. J. J. THOMSON: Applications of Dynamics (London 1888).
20. K. NOTBOOM: Kolloid-Z. 22, 247 (1923).
21. M. VOLMER u. A. WEBER: Z. physik. Chem. 119, 277 (1926).
22. L. FARKAS: Z. physik. Chem. 125, 236 (1927).
23. R. BECKER u. W. DÖRING: Ann. Physik 24, 719 (1935).
24. M. VOLMER u. I. ESTERMANN: Z. Physik 7, 13 (1921); M. VOLMER: Physik. Z. 22, 646 (1921).
25. W. KOSSSEL: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 125 (1927).
26. I. N. STRANSKI: Z. physik. Chem. 126, 259 (1928); Z. physik. Chem. (B) 11, 342 (1931); Z. physik. Chem. (B) 17, 127 (1932); I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW: Z. Krist. 76, 373 (1931); I. N. STRANSKI u. L. KRASTANOW: Z. Krist. 82, 165 (1932); I. N. STRANSKI, R. KAISCHEW u. L. KRASTANOW: Z. Krist. 86, 325 (1934).
27. I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW: Z. physik. Chem. (B) 26, 317 (1934); Physik. Z. 26, 393 (1935).
28. H. HERTZ: Wied. Ann. 17, 123 (1882).
29. M. R. MARSHALL: C. P. 168 u. 1674 (1914).
30. M. KNUDSEN: Ann. Physik 47, 697 (1915).
31. K. BENNSWITZ: Ann. Physik 59, 193 (1919).
32. M. VOLMER u. I. ESTERMANN: Z. Physik 7, 1 (1921).
33. I. LANGMUIR: Physik. Z. 14, 1273 (1913).
34. I. LANGMUIR, R. A. JONES u. G. M. J. MACKAY: Physic. Rev. 20, 301 (1927).

35. P. HARTCK: Z. physik. Chem. 104, 1 (1928).
36. A. EUCKEN: Metallwirtschaft XV, 27 u. 63 (1936).
37. T. ALTY: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 131, 554 (1931).
38. T. ALTY u. F. H. NICOLI: J. Cano. Res. 4, 547 (1931).
39. T. ALTY u. C. A. MACKAY: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 149, 104 (1935).
40. M. KNUDSEN: Ann. Physik 84, 593 (1911).
41. I. LANGMUIR: Physic. Rev. 8, 149 (1918).
42. O. STERN u. F. KNAUER: Z. Physik 53, 766 (1929).
43. A. EUCKEN: Naturwiss. 14, 200 (1937).
44. H. BAULKE: Ann. Physik 44, 145 (1914).
45. M. POLANY u. E. WIONER: Z. physik. Chem. (A), Haber-Band 439 (1928).
46. MIYAMOTO: Trans. Faraday Soc. 29, 704 (1933).
47. N. FUCHS: C. r. de l'Ac. de Sc. de l'URSS, 935 (1934).
48. I. N. STRANSKI: Z. physik. Chem. (B) 28, 451 (1938).
49. O. STERN: Physik. Z. 14, 629 (1913); Z. Elektrochem. 25, 66 (1919).
50. Briefliche Mitteilung von E. WIONER.
51. v. B. K. HERZFELD: Kinetische Theorie der Wärme in MOLLER-POUILLET'S Lehrbuch d. Physik, 11. Aufl. (Braunschweig 1926).
52. H. TETRODE: Proc. of the Meeting of Saturday XVII. March 27 (1915); ausführlich referiert unter 49 (2).
53. J. W. GIBBS: Statistische Mechanik (Leipzig 1905).
54. Vgl. hierzu auch K. NEUMANN: Z. Elektrochem. 44, 474 (1938).
55. G. A. BECKER: Physic. Rev. 24, 341 (1920).
56. J. B. TAYLOR u. I. LANGMUIR: Physic. Rev. 44, 423 (1933).
57. K. C. W. BOWWORTH: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 154, 112 (1936).
58. Z. GYULAI: Z. Krist. (A) 91, 140 (1935).
59. I. KOWARSKI: C. r. 196, 1091 (1933).
60. M. VOLMER u. G. ADHIKARI: Z. Physik 85, 170 (1925).
61. F. MOLL: Z. physik. Chem. 106, 143 (1928).
62. I. LANGMUIR: J. Franklin Inst. 217, 543 (1934).
63. J. FREMKEL: Z. Physik 85, 652 (1926).
64. v. B. W. NEUNST: Lehrbuch d. theoretischen Chemie (Stuttgart 1926).
65. E. LANGE u. K. NAGEL: Z. Elektrochem. 41, 675 (1936).
66. Vgl. auch A. FRUMKIN: Z. physik. Chem. (A) 164, 121 (1935); R. W. GURNKY: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 184, 137 (1932); T. ERDEY GUNZ u. M. VOLMER: Z. physik. Chem. (A) 150, 203 (1930); weitere Literatur siehe bei K. WIRTZ: Z. Elektrochem. 44, 303 (1938).
67. H. BRANDEN: Z. physik. Chem. 142, 97 (1929); J. HOEKSTRA: Diss. (Amsterdam 1932).
68. G. WULFF: Z. Krist. 84, 449 (1901).
69. I. N. STRANSKI u. R. KAINSCHEW: Ann. Physik 26, 330 (1926).
70. J. W. ORSKIMOFF: Proc. roy. Soc. Lond. (A) 127, 200 (1930).
71. I. N. STRANSKI u. R. KAINSCHEW: Physik. Z. 26, 303 (1935); Z. physik. Chem. (B) 26, 81, 114, 312 (1934).
72. I. N. STRANSKI u. R. KAINSCHEW: Z. physik. Chem. (B) 25, 427 (1937).
73. H. BRANDEN: Z. physik. Chem. 126, 198 (1927); H. BRANDEN u. M. VOLMER: Z. physik. Chem. (A) 155, 466 (1931).
74. M. VOLMER u. O. SCHMIDT: Z. physik. Chem. (B) 25, 467 (1937).

75. Vollständigere Wiedergabe der experimentellen Erfahrungen und zahlreiche weitere Literaturhinweise bei K. SPANGENBERG: Wachstum und Auflösen der Kristalle, Handwörterbuch der Naturwissenschaften X, 362 (Jena 1934). Die Einzelheiten der theor. Rechnungen siehe in den Arbeiten von I, N. STRANSKI, insbesondere Z. physik. Chem. (B) 17, 127 (1932).
76. A. SMEKAL: Handbuch d. Physik von GRIGER und SCHEEL XXIV, 2 (Berlin 1933); Ann. Physik 88, 1202 (1927).
77. I. TRAUBE u. W. v. BEHREN: Z. physik. Chem. 188, 85 (1928).
78. J. FRENKEL: Z. Physik 85, 652 (1926).
79. W. SCHOTTKY u. C. WAGNER: Z. physik. Chem. (B) 11, 163 (1930).
80. A. GRIFFITH: Trans. roy. Soc. Lond. (A) 221, 180 (1920).
81. E. OROWAN: Z. Krist. 89, 327 (1934).
82. F. ZWICKY: Helvet. physik. Acta 8, 269 (1930).
83. E. OROWAN: Z. Physik 79, 573 (1932); Helvet. physik. Acta 7, 285, (1934); Z. Physik 89, 774 (1934).
84. REMMINGER: Z. Krist. 89, 344 (1934).
85. J. PERRIN: Ann. Physique 9^e série 10, 160 (1918).
86. R. MARCELIN: Ann. Physique 9^e série 10, 185, 189 (1918).
87. A. MARCELIN u. S. BOUDIN: C. r. 190, 1498 (1930); 191, 31 (1930).
88. L. KOWARSKI: Thèses, Univ. de Paris (Paris 1935).
89. J. WYART: C. r. 200, 1855, 1862 (1935).
90. A. NEUHAUS: Z. Krist. 68, 15 (1928).
91. M. VOLMER u. W. SCHULTZE: Z. physik. Chem. (A) 156, 1 (1931).
92. M. VOLMER u. H. FLOOD: Z. physik. Chem. (A) 170, 273 (1934).
93. L. ANDRÉAN: Ann. Physik 52, 1 (1917).
94. T. H. LABY: Philos. Trans. roy. Soc. Lond. (A) 208, 445 (1908).
95. H. FLOOD: Diss. (Berlin 1933).
96. E. X. ANDERSON u. J. A. FROEMKE: Z. physik. Chem. 142, 321 (1929).
97. K. PŘIBRAM: Ber. Akad. Wiss. Wien (IIa) 118, 331 (1909).
98. H. FLOOD u. L. TRONSTAD: Z. physik. Chem. (A) 175, 347 (1936).
99. P. M. SELWOOD u. A. A. FROST: J. amer. chem. Soc. 55, 4334 (1933).
100. H. LACHS u. J. MINKOW: Nature (Lond.) 186, 187 (1935).
101. E. BARTHOLOMÉ u. K. CLUSIUS: Z. physik. Chem. (B) 28, 167 (1935).
102. G. TOHMFOR u. M. VOLMER: Ann. Physik 83, 109 (1938).
103. J. J. THOMSON: Elektrizitätsdurchgang in Gasen 148 (Leipzig 1906).
104. V. BAYERL: Diss. (Berlin 1930).
105. O. GLEMSER: Z. Elektrochem. 44, 341 (1938).
106. T. GLOSIOG: Kolloid-Z. 80, 269 (1937).
107. H. FLOOD: Z. physik. Chem. (A) 176, 283 (1934).
108. W. DÖRING: Z. physik. Chem. (B) 86, 371 (1937); (B) 88, 292 (1938).
109. J. MEYER: Abh. Bunsenges. VI, 1911.
110. K. L. WISMER: J. physik. Chem. 26, 301 (1922).
111. F. B. KENRICK, C. S. GILBERT u. K. L. WISMER: J. physik. Chem. 28, 1297 (1924).
112. R. NACKEN: Neues Jb. f. Mineralogie 133 (1915).
113. A. POLLATSCHER: Z. physik. Chem. (A) 142, 289 (1929).
114. TH. FÖRSTER: Z. physik. Chem. (A) 175, 177 (1935).
115. M. VOLMER u. M. MARDER: Z. physik. Chem. (A) 154, 97 (1931).
116. Vgl. 27 und 115.

117. R. BECKER: Ann. Physik **82**, 128 (1939).
118. W. L. BRAGO u. E. J. WILLIAMS: Proc. roy. Soc. Lond. (A) **145**, 899 (1934); (A) **151**, 540 (1935).
119. C. H. JOHANSSON u. G. HAGSTEN: Ann. Physik **28**, 520 (1937).
120. W. JOST: Z. physik. Chem. (B) **21**, 158 (1933).
121. I. N. STRANSKI u. L. KRASTANOW: Ber. Akad. Wiss. Wien **146**, 797 (1938).
122. I. N. STRANSKI: Z. physik. Chem. (A) **142**, 453 (1929); Bodenstein-Festband **230** (1931).
123. H. SEIFERT: Fortschr. Mineral, Kristallogr. Petrogr. **19**, 103 (1935); **20**, 324 (1936); **22**, 185 (1937).
124. M. GOUY: Ann. Chim. **29**, 145 (1903).
125. T. ERDEY-GRÚZ u. H. WICK: Z. physik. Chem. (A) **162**, 62 (1932).
126. I. N. STRANSKI u. D. TOTOMANOW: Z. physik. Chem. (A) **163**, 399 (1933).
127. K. WOLFF: Dipl.-Arbeit T. H. (Berlin).
128. P. P. v. WEIMARN: Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911); Die Allgemeinheit d. Kolloidzustandes (Dresden 1925), 2. Aufl.
129. W. D. BANKROFT: J. physik. Chem. **24**, 100 (1920).
130. S. C. BRADFORD: Biochemic. J. **14**, 474 (1920).
131. S. ODÉN: C. III, 705 (1920).
132. Eine Zusammenstellung siehe z. B. W. JOST: Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. [Die chemische Reaktion II] (Dresden 1937).

Autorenverzeichnis.

- Adhikari, G. 56.
 Aitken 9.
 Alty, T. 24, 25.
 Anderson, E. X. 134, 149.
 Andrén, L. 130, 134.

 Bankroft, W. D. 213.
 Bartholomé, E. 217.
 Bauls, H. 23.
 Bayerl, V. 149.
 Becker, F. 9.
 Becker, G. A. 52.
 Becker, R. 20, 34, 123, 167—179, 184—189, 201, 207.
 v. Behren, W. 217.
 Bennowitz, K. 23.
 Berthelot 4.
 Boltzmann, L. 81, 83.
 Bosworth, K. C. W. 52.
 Boudin, S. 117.
 Bradford, S. C. 213.
 Bragg, W. L. 185.
 Brandes, H. 105, 216.

 Clusius, C. 217.
 de Coppet 4.
 Coulier 9.
 Cross, R. G. 12.

 Davis, H. C. 9, 156.
 Dixon 163.
 Döring, W. 20, 34, 123, 154, 155, 156—165, 167—179, 201.

 Einstein, A. 81.
 Erdey-Grúz, T. 196 bis 199, 216.
 Estermann, I. 23, 31.
 Eucken, A. 24, 216.

 Fahrenheit, G. 1.
 Farkas, L. 29.

 Flood, H. 130, 132 bis 136, 143, 150, 152 bis 155.
 Förster, Th. 182.
 Frenkel, J. 62, 115.
 Froemke, J. A. 134, 149.
 Frost, A. A. 143.
 Frumkein, A. 216.
 Fuchs, N. 216.
 Füchtbauer, Chr. 9.

 Gay-Lussac, 1, 2.
 Gernez, D. 3, 4.
 Gibbs, J. W. 14—16, 41, 42, 101, 102.
 Gilbert, C. S. 163.
 Glemser, O. 150.
 Glosic, T. 151.
 Gouy, M. 196, 197.
 Griffith, A. 115.
 Gurney, R. W. 216.
 Gyulai, Z. 55.

 Haber, F. 16—18, 213.
 Hagsten, G. 188.
 Harteck, P. 24.
 v. Helmholtz, R. 9, 144.
 Herrmann, K. 49.
 Hertz, H. 21.
 Herzfeld, K. 216.
 Hoekstra, J. 216.

 Johansson, C. H. 188.
 Jones, H. A. 24.
 Jost, W. 189, 218.

 Kaischew, R. 20, 92 bis 97, 107, 167.
 Kenrick, F. B. 163.
 Kiessling 9.
 Knauer, F. 216.
 Knudsen, M. 22, 25.
 Kornfeld, G. 12, 13, 16.
 Kossel, W. 20, 32—35.

 Kowaraki, L. 55, 117.
 Krastanow, L. 20, 189 bis 193.

 Laby, T. H. 217.
 Laaha, H. 144.
 Lange, E. 72.
 Langmuir, I. 24, 25, 26, 28, 52—54.
 Le Blanc, M. 13.
 Lecocq de Boisbaudran 3.
 Liesegang, R. E. 9, 10, 19.
 Löwel, H. 2, 3.
 Lowitz, J. T. 1.

 Mackay, C. A. 25.
 Mackay, G. M. J. 24.
 Marcellin, A. 117.
 Marcellin, R. 22, 116.
 Marder, M. 182.
 Meyer, Jul. 14, 163, 165.
 Minkow, J. 144.
 Miyamoto 216.
 Moll, F. 56.

 Nacken, R. 182.
 Nagel, K. 72.
 Nernst, W. 50, 65.
 Neubaus, A. 113.
 Neumann, K. 55, 154, 155, 209—210.
 Nicoll, F. H. 24.
 Notboom, K. 19.
 Noyes 65.

 Obreimoff, J. W. 216.
 Odén, S. 213.
 Orowan, E. 115, 116.
 Ostwald, W. 4—9, 10, 11, 14, 16, 20, 129, 200.
 Othmer, P. 11, 12, 16.

220 VERZEICHNIS DER DEFINITIONEN

Labrecq, H. 87.	Späth, H. 116.
Landolt, A. 116.	Spangenberg, H. 116.
Lorenz, M. 83, 84, 85.	Stamm, H. 116.
Pollock, H. 116.	Stranski, J. 91.
Ernst, K. 116.	bis 35, 41
	111—112
	112, 113
	113, 114
Red: 2.	
Remminger 116.	
Reynolds 163.	
Richards, F. 144.	Zemann, G. 116.
Rotkmund, V. 9.	11, 112
	Taylor, S. B. 116.
Schauer, K. 12.	Tatrod, H. 116.
Schmid, O. 21.	Thomson, W. 116.
Schönbein 4.	112.
Schottky, W. 115.	Thomson, W. 116.
Schröder, H. 116.	89.
Schultze, W. 13, 119.	Tohnfor, H. 116.
Sellard 20.	Tolomina, H. 116.
Seifert, H. 163.	90, 91, 92.
Selwood, P. M. 143.	Traut, H. 116.
Smetal, A. 115.	Tronsted, E. 116.

Verzeichnis der Definitionen

- Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale von der Größe isotroper Phasen 88, 89.
- von Kristallen 90, 91.
- Ausbreitete Molekel und Fehlatomen an Wachstumsflächen von Kristallen 120.
- Elektrochem. Potential 72.
- Energetik der Kristalloberflächen 32—35, 47.
- von Mischkristallen 67, 68.
- Gleichgewichtsform von Kristallen nach Wulff 91.
- nach Stranski und Kaischew 91—97.
- Ionenübergang 72, 73.
- Keim 82, 126, 155.
- Keimbildungsarbeit 15, 98—100, 102, 104, 187, 191, 192.

(Unpublished Card) **AD-A800534** UNCLASSIFIED (Corr. Card 1)

ATI 81 935

(Copies obtainable from ASTIA-DSC)

Technische Hochschule, Berlin

Kinetics of Phase Formation

Kinetik Der Phasenbildung

Volmer, Max March '39 220pp graphs

Die Chemische Reaktion, Leipzig (BD IV)

Air Materiel Command, Intelligence Dept., Dayton, O. (FTS-7068)

Chemistry, Physical
Electrochemistry

~~Sciences, General (33)~~ 5 2
Chemistry (1) 4

UNCLASSIFIED

ASTIA per FTD Lt. R. H. 65

ADD CONTROL NO.

ADD CONTROL NO.