Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 15 (1942)
Heft: VII

Artikel: Versuch über die Keimbildung in übersättigten Lösungen
Autor: Amsler, J.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111325

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 05.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Versuche über die Keimbildung in übersättigten Lösungen

von **J. Amsler.**

(4. IX. 1942.)

Zusammenfassung. Die Vorgänge bei der Bildung einer neuen Phase aus der übersättigten alten Phase sind heute theoretisch weitgehend abgeklärt. Ein Überblick über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand des Problems ist von M. Volmer[1]) gegeben worden. Zahlreiche Untersuchungen über die Bildung von Tröpfchen in unterkühlten Dämpfen, die besonders im Zusammenhang mit der Wilson'schen Nebelkammermethode gemacht wurden, ergaben eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie. Im Falle der *Keimbildung aus übersättigten Lösungen* wurden jedoch Resultate erhalten, die mit den theoretischen Aussagen nicht in Einklang zu bringen waren. Es erhob sich daher die Frage, ob hier vielleicht noch andere Gesetzmässigkeiten eine Rolle spielen. Die vorliegende Arbeit wurde zu dem Zwecke unternommen, diese Verhältnisse zu klären.

Untersucht wurden die wässerigen Lösungen von KCl, KBr und KJ. Ferner eine Lösung von KCl in einem Gemisch von Alkohol und Wasser: Wir wählten diese Substanzen, weil sie infolge ihres einfachen Gitterbaues der Berechnung zugänglich sind. Die bei 30° C genau gesättigten Lösungen wurden durch schnelles Abkühlen auf einen bestimmten bekannten Übersättigungsgrad gebracht. Darauf bestimmten wir die Zeit, die bis zum Eintritt der Kristallisation verstrich. *Dieses Ereignis kündet sich durch eine plötzlich einsetzende Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit an,* so dass der entsprechende Zeitpunkt mittels Brückenschaltung und Verstärker sehr genau festgelegt werden kann.

Die in Vorversuchen erhaltenen Resultate zeigten, dass sich infolge der relativ geringen Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen in der Lösung um die wachsenden Kriställchen ein Hof geringerer Konzentration ausbildet. Die Keime wachsen daher gar nicht in der makroskopisch gegebenen Konzentration, wodurch sich die Abweichungen vom erwarteten Verhalten erklären lassen. Der Gedanke liegt nahe, die Ausbildung dieses Hofes durch intensivstes Rühren zu verhindern. In der Tat zeigen die so behandelten Lösungen genau das von der Theorie geforderte Verhalten. Bei kleinen Übersättigungen konnte auch nach tagelangem Rühren keine Kristallisation mehr erhalten werden. Mit steigender Übersättigung kommt man jedoch zu einer scharf bestimmbaren Grenze, oberhalb welcher die Kristallisation schon innerhalb weniger Minuten eintritt. Mit zunehmender Oberflächenspannung der ausfallenden Kristalle bezüglich der Lösung verschiebt sich diese Grenze im Sinne steigender Übersättigung. Der Wert der Übersättigung an der Grenze lässt sich theoretisch angenähert berechnen. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ist sehr befriedigend. Die Theorie ist somit imstande, die Gesetzmässigkeiten bei der Keimbildung in übersättigten Lösungen wiederzugeben.

A. Einleitung.

Die Übersättigung und alle damit verbundenen Erscheinungen waren schon sehr frühzeitig Gegenstand der Forschung. Um die Jahrhundertwende gab W. OSTWALD durch Zusammenfassen der hauptsächlich an übersättigten Lösungen gewonnenen Beobachtungsergebnisse eine Übersicht über dieses verwickelte Gebiet. Die in der Folge unternommenen experimentellen Arbeiten wurden hauptsächlich an Dämpfen (C. T. R. WILSON[2])) und an Schmelzen (G. TAMMANN[3])) ausgeführt. M. VOLMER[4]) gelang es, im Anschluss an die lange nicht beachteten thermodynamischen Arbeiten von GIBBS[5]), im einfachsten Falle der Tröpfchenbildung aus dem übersättigten Dampfe zu einer quantitativen Theorie zu kommen. Eine strengere kinetische Begründung dieser Theorie wurde von L. FARKAS[6]) gegeben. Hinsichtlich der Kristallkeimbildung aus Dämpfen brachten die Arbeiten von VOLMER und ESTERMANN[7]), VOLMER[8]), KOSSEL[9]) und I. N. STRANSKI[10]) eine weitere Klärung. Es gelang darauf R. KAISCHEW und I. N. STRANSKI[11]), die kinetische Theorie der Kristallkeimbildung aus Dämpfen zu entwickeln. Schliesslich führten die theoretischen Arbeiten von R. BECKER und W. DÖRING[12]) zu einer vollständigen Beherrschung der ungeheuren Mannigfaltigkeit der molekularen Einzelvorgänge beim Aufbau eines Kristalls.

M. VOLMER[1]) verdanken wir eine bis in alle Einzelheiten gehende Darstellung der bisherigen Entwicklung dieses Wissensgebietes. Die experimentelle Prüfung bietet jedoch besonders bei Lösungen noch grosse Schwierigkeiten. Vor einiger Zeit ist eine Arbeit von U. DEHLINGER und E. WERTZ[13]) über die Keimbildung in übersättigten Alaunlösungen erschienen. Die Autoren glauben, auf Grund ihrer Resultate die Gibbs-Volmer'sche Keimbildungstheorie in ihrer Anwendung auf Lösungen ablehnen zu müssen. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit, die zu dem Zwecke unternommen wurde, die Keimbildung in übersättigten Lösungen einer weiteren Klärung zuzuführen, werden wir noch einmal Gelegenheit haben, auf die eben besprochene Arbeit näher einzugehen.

B. Theoretischer Teil.

Im vorliegenden Abschnitt wird die Theorie der Keimbildung in übersättigten Dämpfen kurz dargestellt. Es kann sich im Rahmen dieser Arbeit nicht darum handeln, ein in jeder Einzelheit gut fundiertes Bild zu entwerfen, vielmehr sind nur die prinzipiellen Gesichtspunkte, die zum Verständnis der nachfolgenden experimentellen Untersuchungen notwendig sind, behandelt worden. Bezüg-

lich der Einzelheiten muss auf die einschlägige Literatur verwiesen werden. (Vgl. etwa M. VOLMER[1]).) Es wurde im weiteren untersucht, in welcher Weise sich die Gesetze, die die Keimbildung in Dämpfen bestimmen, auch auf Lösungen anwenden lassen. Am Schlusse dieses Abschnittes wurden schliesslich die wesentlichen theoretischen Aussagen zusammengestellt, die einer experimentellen Prüfung zugänglich sind.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse für die Bildung von Flüssigkeitströpfchen aus dem zugehörigen übersättigten Dampf. Die Grundgedanken der Keimbildung seien deshalb an diesem Beispiel entwickelt. Sie lassen sich sinngemäss auf den komplizierteren Fall der Kristallkeimbildung aus übersättigten Lösungen erweitern.

Wir betrachten ein abgeschlossenes System, das aus einer flüssigen und einer gasförmigen Phase gebildet wird, also etwa Wasser mit dem darüber befindlichen Wasserdampf. Ein solches System strebt einem Gleichgewichtszustand zu. Das Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn in der Zeiteinheit ebensoviele Moleküle pro cm^2 der Flüssigkeitsoberfläche verdampfen, wie aus dem Dampf-Moleküle dahin zurückkehren. Sei $n\nearrow$ die Zahl der sekundlich pro Flächeneinheit verdampfenden Moleküle und $n\swarrow$ die Zahl der zurückkehrenden, dann ist die Bedingung für das Gleichgewicht gegeben durch die Gleichung $n\nearrow = n\swarrow$. Die Zahl $n\nearrow$ ist bestimmt einerseits durch die Abreissarbeit der Moleküle von der Flüssigkeitsoberfläche, die wir mit φ bezeichnen; andrerseits durch die Zahl der günstig gelegenen Moleküle, die, infolge der Schwankungserscheinungen der thermischen Energie, einen genügend grossen Bewegungsimpuls besitzen, um die Abreissarbeit leisten zu können. Die Maxwell-Verteilung der kinetischen Energie der Moleküle und ihre Abhängigkeit von der absoluten Temperatur bringt es mit sich, dass je Zeiteinheit um so mehr Moleküle die Oberflächeneinheit verlassen können, je höher die absolute Temperatur ist. $n\nearrow$ ist somit eine Funktion von T und φ allein, so dass wir schreiben können: $n\nearrow = f(T, \varphi)$.

Die Zahl der sekundlich pro Flächeneinheit kondensierenden Moleküle $n\swarrow$ berechnet sich, homogene Verteilung der Dampfmoleküle vorausgesetzt, sehr einfach. Die Rechnung, die hier nicht ausgeführt werden soll, ergibt, dass $n\swarrow$ proportional ist zur Zahl der pro cm^3 vorhandenen Moleküle, die wir mit n bezeichnen wollen, so dass wir setzen können: $n\swarrow = p(T) \cdot n$. In dieser Gleichung bedeutet p lediglich einen von der Temperatur abhängigen Faktor.

Setzen wir die Ausdrücke für $n\nearrow$ und $n\swarrow$ in die Gleichgewichtsbedingung ein, dann erhalten wir die Gleichung:

$$p(T) \cdot n = f(T, \varphi). \tag{1}$$

Bei gegebener Temperatur T ist demnach die Gleichgewichtsdampfdichte n nur durch die Abreissarbeit φ bestimmt. Die Abreissarbeit ist nun aber für ein und dieselbe Flüssigkeit keine konstante Grösse, vielmehr hängt sie von der äusseren Form des betreffenden Flüssigkeitsvolumen ab. Da ein Flüssigkeitstropfen bei Abwesenheit äusserer Kräfte immer Kugelform annimmt, können wir uns auf diesen Fall beschränken. Die Flüssigkeitskugel bildet sich unter dem Einfluss der Oberflächenspannung. Bei der Verkleinerung des Kugelvolumens leistet dieses Spannung Arbeit. Gerade das geschieht aber, wenn ein Molekül von der Kugeloberfläche verdampft. Dadurch verkleinert sich das Volumen der Kugel ein wenig und die dabei geleistete Arbeit kommt dem verdampfenden Molekül zugute, dessen Abreissarbeit um diesen Betrag geringer wird. Wir schreiben deshalb folgerichtig für die Abreissarbeit φ_r, wobei der Index $_r$ andeutet, dass φ vom Kugelradius abhängig ist.

Die Folgerung, die aus dieser Abhängigkeit zu ziehen ist, liegt auf der Hand. Dadurch wird bei konstanter Temperatur T die Gleichgewichtsdampfdichte abhängig von der Tröpfchengrösse. Unter der Voraussetzung, dass sich der Dampf wie ein ideales Gas verhält, wird der Zusammenhang zwischen Dampfdichte und Tröpfchenradius durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$R\,T \ln (n_r/n_\infty) = (2\,\sigma \cdot M/r \cdot \varrho)\,. \tag{2}$$

Diese Gleichung wurde von W. Thomson erstmals abgeleitet. (Vgl. M. Volmer[1]).) Es bedeuten darin:

R = Gaskonstante des idealen Gases.
T = Absolute Temperatur.
n_r = Zahl der Moleküle pro cm³ des Dampfes, der mit dem kugelförmigen Tröpfchen vom Radius r im Gleichgewicht steht.
n_∞ = Zahl der Moleküle pro cm³ des gesättigten Dampfes, der mit der ebenen Flüssigkeitsoberfläche ($r = \infty$) im Gleichgewicht steht.
σ = Oberflächenspannung der flüssigen Phase.
M = Molekulargewicht.
ϱ = Dichte (gr/cm³).

In der Fig. 1 ist n_r in Funktion von r dargestellt. Es ist daraus ersichtlich, dass die Gleichgewichtsdampfdichte erst mit sehr kleinen Radien merklich zunimmt. Bei der Keimbildung in übersättigten Dämpfen haben wir es aber gerade mit Tröpfchen von dieser Grössenordnung zu tun.

Die Zunahme der Oberflächenkrümmung ist nicht die einzige Ursache für das Anwachsen der Gleichgewichtsdampfdichte. Wir

haben noch zu berücksichtigen, dass wir mit abnehmendem r schliesslich die Wirkungssphäre der atomaren Anziehungskräfte unterschreiten, so dass wir nicht mehr mit der makroskopisch definierten Oberflächenspannung rechnen dürfen. Qualitativ tritt dadurch keine Änderung im Mechanismus der Keimbildung ein. Für quantitative Berechnungen ist dieser Einfluss jedoch zu berücksichtigen.

Zu jeder Dampfdichte, die grösser ist als die Sättigungsdampfdichte über der ebenen Oberfläche existiert also eine ganz bestimmte Tröpfchengrösse, die mit dieser Dampfdichte im Gleichgewicht steht. Dieses Gleichgewicht ist aber keineswegs stabil, wie man sich leicht überlegen kann. Denn eine kleine zufällige Verkleinerung

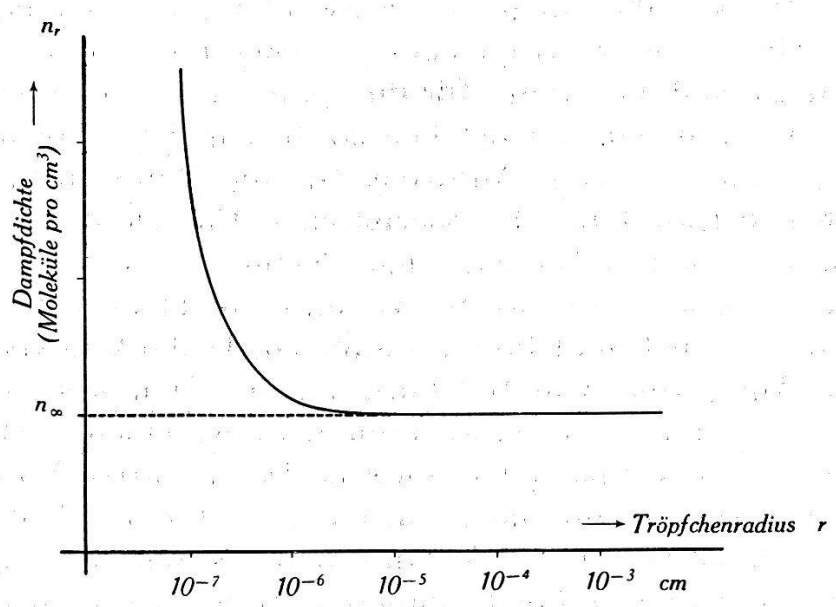

Fig. 1.
Dampfdichte in Funktion des Tröpfchenradius.

des Tröpfchens hat, wie ein Blick auf die Fig. 1 lehrt, sofort eine Erhöhung seines Dampfdruckes zur Folge. Das Tröpfchen hat deshalb die Tendenz, noch kleiner zu werden. Ebenso ist es im umgekehrten Fall. Hat sich das Gleichgewichtströpfchen zufällig einmal ein wenig vergrössert, dann sinkt sein Dampfdruck und damit steigt, konstante Dampfdichte der Umgebung vorausgesetzt, die Tendenz zur weiteren Vergrösserung.

Die Gleichgewichtströpfchengrösse stellt somit eine Art Schwelle dar, gleich einem Potentialberg, der von einer Flüssigkeitspartikel überschritten werden muss, damit sie sich zu makroskopischen Dimensionen auswachsen kann. Verfolgen wir das Wachstum einer solchen Partikel im übersättigtem Dampf von der Dichte n_{r0}. In dem zunächst völlig molekular-dispers gedachten Dampfe treten zufällig einige Moleküle zu einem Komplex zusam-

men mit dem Radius $r < r_0$. Dieser Komplex ist, über längere Zeit betrachtet, nicht beständig, da seine Gleichgewichtsdampfdichte ja grösser ist als die Dampfdichte der Umgebung. Die Schwankungen der kinetischen Energien der Moleküle, oder, was gleichbedeutend ist, die Schwankungen der Temperatur innerhalb kleiner Bezirke geben unserem Komplex jedoch die Möglichkeit, kurze Zeit zu bestehen oder sogar noch weiter zu wachsen. Ist die Übersättigung genügend gross und damit nach Gleichung (2) der Radius r_0 genügend klein, so wird es vorkommen, dass der Molekülkomplex die Grösse des Gleichgewichtströpfchens r_0 erreicht oder überschreitet. Damit wird er stabil und wächst bei konstant gehaltener Übersättigung über alle Grenzen weiter. Wir bezeichnen alle diejenigen Partikel, die infolge der Schwankungserscheinungen die Grösse des Gleichgewichtströpfchens erreichen konnten, als *Keime*, da sie befähigt sind, als Keime für die später makroskopisch sichtbar werdenden Flüssigkeitströpfchen zu dienen. Es bleibt uns nun noch übrig, einen exakten Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit einer solchen Schwankung der thermischen Energie der Moleküle zu finden, wie sie zur Bildung eines Keimes notwendig ist. Zu diesem Zweck kehren wir wieder zu unserem kleinen Tröpfchen vom Radius r zurück und führen damit ein Gedankenexperiment aus. Durch Anlagerung von Molekülen aus der Dampfphase lassen wir es auf den Radius $r + dr$ anwachsen, wozu wir einen bestimmten Arbeitsbetrag $-dA$ aufwenden müssen. Das negative Vorzeichen bedeutet, dass es sich um einen von uns geleisteten Arbeitsbetrag handelt. Die damit verbundene Volumzuname beträgt $dV = 4\pi r \cdot dr$. Nun verbinden wir das Tröpfcheninnere mittels eines kleinen Röhrchens mit dem Innern des Gleichgewichtströpfchens und lassen das Flüssigkeitsvolumen dV hinüberfliessen. Dann gewinnen wir einerseits wegen der Verkleinerung der Kugeloberfläche um $dF = 8\pi r \cdot dr$ die positiv zu nehmende Arbeit $+\sigma \cdot 8\pi r \cdot dr$. Anderseits müssen wir aber wegen der Vergrösserung der Oberfläche des Gleichgewichtströpfchens, die der Volumenzunahme dV entspricht, die negativ zu nehmende Arbeit $-\sigma \cdot (4\pi r^2/r_0) \cdot dr$ leisten. Schliesslich lassen wir die dem Volumen dV entsprechende Zahl von Molekülen von der Oberfläche des Gleichgewichtströpfchens wieder verdampfen, wozu keine Arbeitsleistung notwendig ist, da sich das Tröpfchen mit seiner Umgebung ja im Gleichgewicht befindet. Damit haben wir einen isothermen Kreisprozess ausgeführt, für den die algebraische Summe der einzelnen Beiträge verschwinden muss. Diese Bedingung führt zu der Beziehung

$$dA = \sigma \left(8\pi r - \frac{4\pi r^2}{r_0}\right) \cdot dr,$$

worin dA den zur Vergrösserung des Tröpfchenradius von r auf $r + dr$ notwendigen Arbeitsbeitrag darstellt. Die gesamte Arbeit A_r, die für die Bildung eines Tröpfchens vom Radius r aus der Dampfphase aufgewendet werden muss, ergibt sich durch Integration über dA in den Grenzen von 0 bis r:

$$A_r = \int_0^r dA = \sigma \int_0^r \left(8\pi r - \frac{4\pi r^2}{r_0}\right) \cdot dr =$$

$$= \sigma \left(4\pi r^2 - \frac{4\pi r^3}{3 \cdot r_0}\right). \tag{3}$$

Die Gleichung (2) gibt uns die Möglichkeit, an Stelle des experimentell nicht messbaren Gleichgewichtsradius r_0 die zugehörige Übersättigung einzuführen, für die der Ausdruck

$$\delta = \ln (n_r/n_\infty) \tag{4}$$

ein bequemes Mass darstellt. Damit erhalten wir für die Bildungsarbeit eines Tröpfchens vom Radius r aus der Dampfphase mit der Übersättigung δ:

$$A_r = \sigma \cdot 4\pi r^2 - \frac{2\pi r^3}{3} \cdot \frac{R \cdot T}{M} \cdot \varrho \cdot \delta . \tag{5}$$

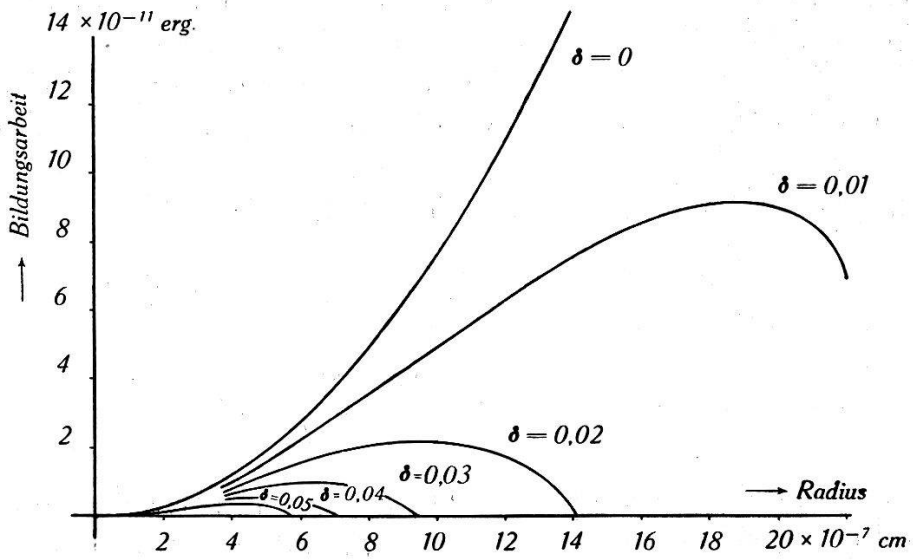

Fig. 2.

Bildungsarbeit für ein Tröpfchen in Funktion des Radius für verschiedene Übersättigungsgrade $\delta = \ln (n_r/n_\infty)$. $\sigma = 10$ dyn/cm; $M/\varrho = 36$ cm³; $T = 300^0$ K.

In Fig. 2 ist die Bildungsarbeit A_r in Funktion von r für verschiedene Tröpfchengrössen aufgetragen worden. Man ersieht daraus, wie für eine bestimmte Übersättigung die Bildungsarbeit mit wachsendem Radius zunächst zunimmt, dann ein Maximum durch-

läuft und schliesslich wieder abfällt. Die Höhe des Maximums nimmt ab mit steigender Übersättigung und damit wird die Schwelle niedriger, die eine wachsende Partikel zu überwinden hat, wenn sie als Keim für ein zu makroskopischen Dimensionen auswachsende Tröpfchen dienen soll. Der Radius am Orte des Maximums fällt zusammen mit dem Radius des Tröpfchens, das mit der betreffenden Dampfdichte im Gleichgewicht steht. Die Bedingung für diesen Radius ist ja $(dA_r/dr) = 0$, woraus gerade die Gleichung (2) folgt. Den Maximalwert der Arbeit, den wir *Keimbildungsarbeit* nennen wollen, erhalten wir durch Einsetzen des aus dieser Bedingung erhaltenen Radius in Gleichung (5). Sie ergibt sich zu

$$A_k = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{M^2}{\varrho^2 R^2 \cdot T^2} \cdot \frac{\sigma^3}{\delta^2} . \tag{6}$$

Diese Gleichung bietet uns nun die Möglichkeit, den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung aufzustellen. Wir benutzen dazu den Boltzmann'schen Ansatz $w \sim e^{-(u/kT)}$. Allerdings handelt es sich bei der Keimbildung um einen einseitig verlaufenden Vorgang, da die Tröpfchen, die die Keimgrösse erreicht haben, weiterwachsen, wodurch die Voraussetzung konstanter Übersättigung, die zur Ableitung der Keimarbeit benutzt wurde, hinfällig wird. Brechen wir jedoch das Experiment in dem Moment ab, in welchem die ersten makroskopisch sichtbaren Tröpfchen erscheinen, dann bleibt die Voraussetzung konstanter Übersättigung nahezu erfüllt. Wir dürfen dann mit genügender Annäherung den Boltzmann'schen Ansatz benutzen und gelangen so zu dem folgenden Ausdruck für die Keimbildungswahrscheinlichkeit:

$$w_K \sim e^{-\frac{16\pi}{3} \cdot \frac{M^2 \cdot N}{\varrho^2 \cdot R^3 \cdot T^3} \cdot \frac{\sigma^3}{\delta^2}} = e^{-\frac{C}{\delta^2}} \tag{7}$$

$$\text{mit } C = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{M^2 \cdot N}{\varrho^2 \cdot R^3 \cdot T^3} \cdot \sigma^3 . \tag{8}$$

In C sind ausser Temperatur, Gaskonstanten, Lohschmid'schen Zahl und einem Zahlenfaktor die physikalischen Konstanten ϱ, M, σ der betrachteten Flüssigkeit zusammengezogen worden.

In Fig. 3 ist die Funktion $e^{-\frac{C}{\delta^2}}$ in Abhängigkeit von der Übersättigung δ für verschiedene Werte von C dargestellt worden. Wir ersehen daraus, dass für kleine Werte von δ, also für kleine Übersättigungen die Keimbildungswahrscheinlichkeit äusserst gering ist. Erst von einer bestimmten Übersättigung ab nimmt die Wahr-

scheinlichkeit rapid zu, um für grosse Übersättigungen asymptotisch den Wert 1 zu erreichen. Der Ort, in welchem die Kurve nach oben abbiegt, hängt ausschliesslich von C ab, also nach Gleichung (8) von der Temperatur und von den physikalischen Konstanten der betrachteten Flüssigkeit. Der scharfe Anstieg der Keimbildungswahrscheinlichkeit oberhalb einer bestimmten Übersättigung macht es erklärlich, dass experimentell die Unterteilung des Übersättigungsgebietes in ein metastabiles und ein labiles Gebiet vorgenommen wurde. Der metastabilen Grenze zwischen den beiden Gebieten entspricht dabei der scharfe Anstieg der Keimbildungswahrscheinlichkeit.

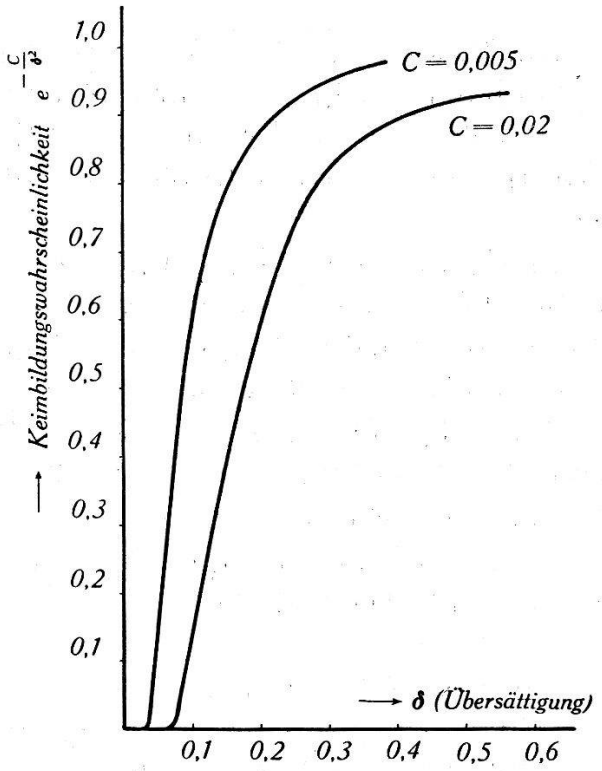

Fig. 3.
Keimbildungswahrscheinlichkeit in Funktion der Übersättigung δ.

Wir haben nun noch zu untersuchen, in welcher Weise sich die in den vorstehenden Ausführungen gefundenen Gesetzmässigkeiten im Falle der Kristallkeimbildung aus übersättigten Lösungen modifizieren. Hier treten vor allem zwei Fragen auf:

1. In welcher Weise ändert sich der Ausdruck für die Keimbildungswahrscheinlichkeit bei Kristallkeimen, die ja nicht kugelförmig wie die Flüssigkeitströpfchen, sondern polyedrisch sind?

2. Wie äussert sich der Einfluss des Lösungsmittels auf die Kristallkeimbildung in Lösungen?

Die erste Frage lässt sich leicht beantworten. Wir haben einfach überall da, wo Flächen-, beziehungsweise Volumberechnungen vorkommen, auf die polyedrische Gestalt der Keime Rücksicht zu nehmen. Es lässt sich dabei immer eine lineare Grösse a bestimmen, die die Rolle des Radius im Falle der Kugel übernimmt. Für den Fall würfelförmiger Kristallkeime, wie z. B. für Ionenkristalle vom Steinsalztyp, drängt sich die Länge a der Würfelkante als charakteristische Grösse auf. Die Rechnung, die hier nicht im einzelnen durchgeführt sei, ergibt für diesen Fall als Ausdruck für die Keimbildungswahrscheinlichkeit

$$w_K \sim e^{-32 \cdot \frac{M^2 \cdot N}{\varrho^2 \cdot R^3 \cdot T^3} \cdot \frac{\sigma^3}{\delta^2}} . \tag{9}$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von dem entsprechenden bei Flüssigkeitströpfchen (7) nur um einen Zahlenfaktor im Exponenten, wie zu erwarten war. Der Einfluss der Keimform ist demnach nur quantitativ. Qualitativ wird dadurch an der Erscheinung nichts geändert.

Bei der Beantwortung der zweiten Frage haben wir die Kräfte zu berücksichtigen, die zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes wirksam sind. Ausserdem ist zu erwarten, dass durch die Gegenwart des Lösungsmittels die Beweglichkeit der gelösten Moleküle herabgesetzt wird, so dass sich Konzentrationsunterschiede nicht so schnell ausgleichen können, wie dies in der Dampfphase der Fall ist. Ein grosser Teil der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen hatte die Klärung dieses Einflusses zum Gegenstand. Dem Ergebnis dieser Versuche soll hier nicht vorgegriffen werden.

Der Einfluss der Kräfte zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz lässt sich folgendermassen berechnen: Wir stellen uns ein im Wachstum begriffenes würfelförmiges Kriställchen mit der Kantenlänge a innerhalb der Mutterphase vor. Bei der Zunahme von a auf $a + da$ vergrössert sich die Oberfläche des Kriställchens um $df = 12\, a \cdot da$. Um ebensoviel hat aber auch die Oberfläche des Lösungsmittels zugenommen, die dem wachsenden Kriställchen ja Platz machen muss. Sei σ_{I} die Oberflächenspannung des Kristalls und σ_{II} diejenige der gesättigten Lösung, dann ist $df(\sigma_{\mathrm{I}} + \sigma_{\mathrm{II}})$ die Arbeit, die bei der Vergrösserung der Oberflächen um df geleistet werden muss. Bei diesem Wachstumsvorgang nimmt aber die Berührungsfläche zwischen Kristall und Lösung ebenfalls um df zu, was mit dem Energie*gewinn* $d\varepsilon_{\mathrm{I\,II}}$ verbunden sein möge. Die Bilanz ergibt für den ganzen aufzuwendenden Arbeitsbetrag:

$$dA = df(\sigma_{\mathrm{I}} + \sigma_{\mathrm{II}}) - d\varepsilon_{\mathrm{I\,II}} . \tag{10}$$

Die Grösse des Energiegewinnes $d\varepsilon_{\mathrm{I\,II}}$ ergibt sich aus folgender Betrachtung:

Wir tauchen die frische Spaltfläche eines makroskopischen Kristalls aus dem betrachteten Stoff in seine gesättigte Lösung (Fig. 4a). Infolge der Wechselwirkung zwischen Kristall und Lösung stellt sich in jedem Fall der ganz bestimmte Benetzungswinkel φ ein, unabhängig von dem Winkel ψ zwischen Spaltebene und Lösungsmitteloberfläche. Zur Klärung der energetischen Verhält-

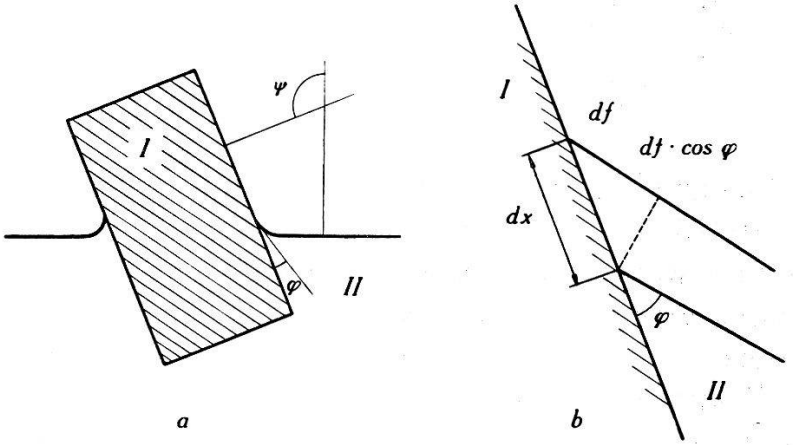

Fig. 4 a u. b.
Bestimmung der wirksamen Oberflächenspannung eines Kriställchens in der Lösung.

nisse betrachten wir die Figur 4b, die einen stark vergrösserten senkrechten Schnitt durch das Grenzgebiet zwischen Kristall und Lösung darstellt. Durch Heben der Grenzkurve um dx vergrössern wir die Berührungsfläche um $df = dx \cdot l$, wenn l die Länge der Grenzkurve bedeutet. Dabei gewinnen wir die Energie $d\varepsilon_{\mathrm{I\,II}}$. Die Vergrösserung der Oberfläche der Lösung ist $df + df \cdot \cos\varphi$, wie sich aus der Figur 5b direkt ablesen lässt. Hierzu muss der Arbeitsbetrag $\sigma_{\mathrm{II}} \cdot df \cdot (1 + \cos\varphi)$ geleistet werden. Falls Gleichgewicht vorhanden ist, muss die Summe der infinitesimalen Arbeitsbeiträge bei diesen virtuellen Oberflächenvergrösserungen verschwinden. Diese Bedingung führt zur Gleichung

$$d\varepsilon_{\mathrm{I\,II}} = \sigma_{\mathrm{II}} \cdot df \cdot (1 + \cos\varphi).$$

Die experimentelle Bestimmung des Winkels φ gibt uns Aufschluss über die Grösse des Energiegewinnes $d\varepsilon_{\mathrm{I\,II}}$. Für einen NaCl-Kristall in Verbindung mit seiner gesättigten Lösung ergab sich $\varphi \cong 0^0$. Es ist mit Bestimmtheit anzunehmen, dass diese Beziehung für alle Ionenkristalle vom Steinsalztypus zutrifft, so dass für diesen Fall gilt:

$$d\varepsilon_{\mathrm{I\,II}} = \sigma_{\mathrm{II}} \cdot df \cdot (1 + \cos 0^0) = 2 \cdot \sigma_{\mathrm{II}} \cdot df.$$

*

Wir setzen diesen Ausdruck in die Gleichung (10) ein und erhalten

$$dA = df \cdot (\sigma_{\mathrm{I}} + \sigma_{\mathrm{II}} - 2\,\sigma_{\mathrm{II}}) = df \cdot (\sigma_{\mathrm{I}} - \sigma_{\mathrm{II}}). \tag{11}$$

$(\sigma_{\mathrm{I}} - \sigma_{\mathrm{II}})$ können wir auffassen als die Oberflächenspannung, die in der Grenzfläche zwischen unserem Kriställchen und der Lösung wirksam ist. Diese ist in dem betrachteten Fall also gleich der Differenz der Oberflächenspannungen von Lösungsmittel und ausfallendem Kristall. Für die Berechnung der Keimbildungswahrscheinlichkeit haben wir nun zu setzen:

$$w_K \sim e^{-32 \cdot \frac{M^2 \cdot N}{\varrho^2 \cdot R^3 \cdot T^3} \cdot \frac{(\sigma_{\mathrm{I}} - \sigma_{\mathrm{II}})^3}{\delta^2}} = e^{-\frac{C}{\delta^2}} \tag{12}$$

$$\text{mit } C = 32 \cdot \frac{M^2 \cdot N}{\varrho^2 \cdot R^3 \cdot T^3} (\sigma_{\mathrm{I}} - \sigma_{\mathrm{II}})^3 \tag{13}$$

σ_{I} = Oberflächenspannung der ausfallenden Kristalle.

σ_{II} = Oberflächenspannung der gesättigten Lösung.

Diese Gleichung entspricht der Gleichung (7) für den Fall der Tröpfchenbildung in übersättigten Dämpfen. Sie unterscheidet sich von jener Formel ausser dem Zahlenfaktor im Exponenten durch das Hineinspielen der Oberflächenspannung des Lösungsmittels. Wir werden daher qualitativ bei der Keimbildung in übersättigten Lösungen dieselben Erscheinungen erwarten, nämlich die Existenz eines metastabilen und eines labilen Übersättigungsgebietes, die durch eine scharfe Grenze voneinander getrennt sind (vgl. Fig. 3). Es liegt nahe, die Lage dieser Grenze mit dem Ort des steilsten Anstieges der Wahrscheinlichkeitsfunktion in Beziehungen zu bringen. Die Bedingung hierfür ist $d^2\left(e^{-\frac{C}{\delta^2}}\right)/d\delta^2 = 0$. Daraus folgt

$$\delta_{\text{Grenze}} = \sqrt[2]{6\,C/4} = \text{Konstante} \cdot \frac{M}{\varrho} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_{\mathrm{I}} - \sigma_{\mathrm{II}})^3}{T^3}} \tag{14}$$

Bei konstanter Temperatur hängt demnach die Grenze nur vom Wert des Ausdrucks $\frac{M}{\varrho} \cdot \sqrt[2]{(\sigma_{\mathrm{I}} - \sigma_{\mathrm{II}})^3}$ ab. Die Wahl von Substanzen beziehungsweise Lösungsmitteln mit verschiedenen Oberflächenspannungen ergibt also eine weitere Möglichkeit, die Richtigkeit der Gleichung (12) zu prüfen.

Zum Schlusse dieser Ausführungen seien noch einmal die wesentlichen Aussagen, die eine experimentelle Prüfung der Theorie zulassen, zusammengestellt.

1. Lösungen von festen Körpern in Flüssigkeiten lassen sich bis zu einer bestimmten Grenze übersättigen, ohne dass Keimbil-

dung eintritt (metastabiles Gebiet). Oberhalb dieser Grenzübersättigung ist die Lösung labil. Wir erwarten hier spontane Keimbildung. Die Grenze hat keine absolute Bedeutung. Die Gebiete oberhalb und unterhalb der Grenze unterscheiden sich nur in der Grösse der Keimbildungswahrscheinlichkeit. Diese Wahrscheinlichkeit steigt jedoch innerhalb eines kleinen Gebietes sprunghaft an, so dass man praktisch von einer scharfen Grenze sprechen kann.

2. Der Wert der Übersättigung an der Grenze ist für Kristalle vom NaCl-Typus angenähert gegeben durch den Ausdruck:

$$\delta_{\text{Grenze}} = \frac{M}{\varrho} \sqrt{\frac{(\sigma_{\text{I}} - \sigma_{\text{II}})^3}{T^3}} \cdot \sqrt{32 \cdot \frac{N}{R^3}} \cdot$$

Wir erwarten daher, dass mit steigender Oberflächenspannung der ausfallenden Kristalle beziehungsweise mit sinkender Oberflächenspannung der gesättigten Lösung die Grenze sich im Sinne steigender Übersättigung verschiebt. Es ist jedoch darauf zu achten, dass infolge der kleinen Dimensionen der Keime (Grössenordnung 10^{-7} cm) ihre Oberflächenspannung nicht mit der makroskopischen übereinstimmt. (Vergleiche die Ausführungen auf Seite 703.)

C. Experimenteller Teil.

1. Allgemeines zu den Messungen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden an Kaliumjodid-, Kaliumbromid- und Kaliumchlorid in Wasser und an Kaliumchlorid in einem Gemisch von Wasser und Athylalkohol (32 Gew.% Alkohol) vorgenommen. Die Gründe, die zur Wahl dieser Substanzen führte, waren folgende:

a) Die genannten Stoffe bilden alle Ionenkristalle vom Steinsalztypus. Sie unterscheiden sich nur in den Oberflächenspannungen, den Molekulargewichten und Dichten. Dies sind aber gerade die Grössen, die in die Gleichung (12) für die Keimbildungswahrscheinlichkeit eingehen. Die erhaltenen Resultate können also unmittelbar miteinander verglichen werden.

b) Der Bodenkörper der drei Salze zeigt in dem interessanten Temperaturgebiet von 0 bis 100° C keine Modifikationen.

c) Die Löslichkeit der drei Salze in Wasser ist stark temperaturabhängig (siehe Tab. 1). Dies ist wichtig, da diese Abhängigkeit dazu benutzt wird, eine homogene Übersättigung zu erreichen. Aus diesem Grunde eignet sich z. B. NaCl für derartige Versuche nicht, weil dort die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Tem-

peratur sehr gering ist. Der Verlauf der Temperatur-Löslichkeitskurve liegt auch insofern günstig, als für alle drei Salze die gleiche Temperaturabsenkung nahezu dieselbe Übersättigung hervorruft.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur.

Solvat	Solvens	10°	20°	30°	40°	50°
KJ	Wasser	136	144	152	160	168
KBr	Wasser	59,5	65,2	70,6	75,5	80,2
KCl	Wasser	31,0	34,0	37,0	40,0	42,6
KCl*	Wasser + 32 Gew.% Aethylalk.	11,9*	14,05*	16,25*	18,4*	20,6*

Die Zahlen bedeuten g Solvat pro 100 g Lösungsmittel.

Diese Werte sind teilweise dem *Handbook of Chemistry and Physics*, 22nd Edition entnommen worden. Die mit * bezeichneten Werte entstammen eigenen Messungen.

d) Der einfache Gitterbau der drei Substanzen erlaubt es, die Oberflächenspannungen für den absoluten Nullpunkt zu berechnen. Die erhaltenen Werte können zwar nicht unmittelbar zur Berechnung der metastabilen Grenze (Gl. (14)) benutzt werden. Denn erstens sind sie unter der Voraussetzung gewonnen worden, dass sich die Atome auch an der Oberfläche der Kristalle streng in den idealen Gitterpunkten befinden. Dies trifft sicher nicht zu, vielmehr wird die Oberfläche infolge der unsymmetrischen Lage etwas deformiert, was mit einer Verminderung der Oberflächenspannung einher geht. Zweitens ist bei den in Frage kommenden kleinen Kriställchen von der Grössenordnung 10^{-7} bis 10^{-6} cm die Oberflächenspannung kleiner als bei makroskopischen Kristallen (vgl. hierzu die Ausführungen auf Seite 703). Immerhin kann man der Berech-

Tabelle 2.

Zusammenstellung der physikalischen Daten der untersuchten Stoffe.

Stoff	Oberflächenspannung Kristall* berechnet dyn/cm	Oberflächenspannung Schmelze gemessen dyn/cm	Oberfl. spannung d. Lösung dyn/cm	M g	Dichte g/cm³
KCl	107,5	95,8 (800° C)	78,8	74,56	1,98
KBr	91,6	85,7 (775° C)	—	119,02	2,75
KJ	74,0	75,2 (737° C)	—	166,02	3,5

* Diese Berechnungen sind von MADELUNG[14]) ausgeführt worden. Die übrigen Zahlen stammen aus dem Handbook of Chemistry and Physics, 22nd Edit.

nung entnehmen, dass die Oberflächenspannung von KJ über KBr nach KCl zunimmt. Dies geht ja auch aus der Verschiedenheit der Löslichkeit der drei Salze in ein und demselben Lösungsmittel (Tab. 1) hervor. Als Folge dieser Zunahme der Oberflächenspannung werden wir erwarten, dass sich die metastabile Grenze in der gleichen Reihenfolge nach grösseren Übersättigungen verschiebt. In Tab. 2 sind die physikalischen Daten der drei Salze sowie ihrer Lösungen eingetragen worden, soweit sie bekannt sind.

2. *Beschreibung der Messanordnung.*

Fig. 5 zeigt eine schematische Darstellung der Messanordnung. Diese bestand im wesentlichen aus zwei Teilen, nämlich aus Thermostat und Messbrücke, die nachstehend beschrieben werden.

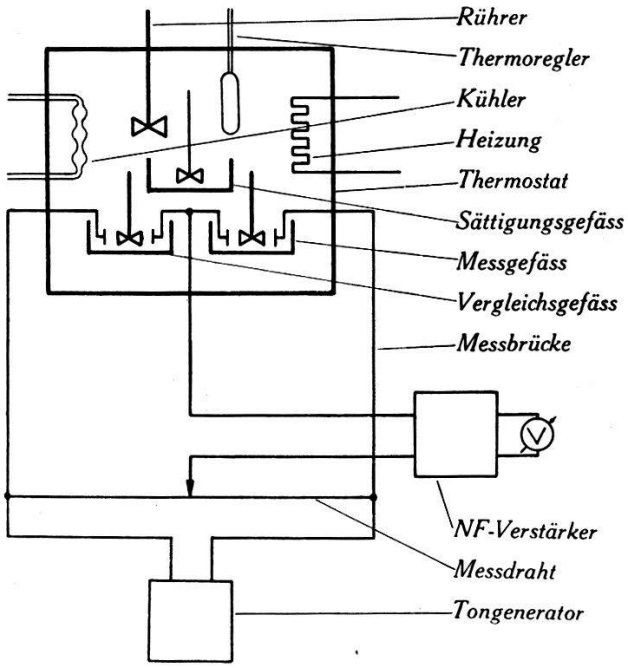

Fig. 5.
Schema der Versuchsanordnung.

a) *Thermostat.* An den Thermostaten wurden hauptsächlich zwei Forderungen gestellt. Erstens musste die Temperatur über einen Bereich von 15° bis 60° C innerhalb einiger Minuten variiert werden können und zweitens musste die einmal eingestellte Temperatur für längere Zeit, oft mehrere Tage, auf weniger als $^1/_{10}$° C konstant gehalten werden können.

Die erste Forderung wurde durch Wahl eines kleinen Thermostatengefässes von 25 cm Länge, 20 cm Breite und 18 cm Tiefe erfüllt. Dieses bestand aus Glas, weil es dadurch möglich wurde, die Vorgänge im Thermostaten dauernd unter Kontrolle zu behalten.

Als Badflüssigkeit wurde reines Paraffinöl gewählt. Dieses verbindet den Vorteil der Durchsichtigkeit mit dem einer kleinen spezifischen Wärme (ca. 0,5 cal/g Grad), was für schnelle Temperaturänderungen von Bedeutung ist. Ausserdem besitzt es einen sehr kleinen Dampfdruck, so dass es praktisch nicht verdunstet.

Ein Messingzylinder von 6 cm Durchmesser und 15 cm Länge tauchte senkrecht bis über den oberen Rand in die Badflüssigkeit ein. Im Inneren dieses Zylinders waren Heizwicklung und Kühlschlange angebracht. In der Achse des Rohres lief die Rührwelle nach unten. Am untern Ende war ein Flügelrad vom gleichen Durchmesser wie das Rohr befestigt. Bei etwa 2000 T/Min. wirkte dieses Flügelrad als kräftige Zentrifugalpumpe, die innerhalb ca. 10 Sekunden die ganze Ölmenge einmal durch das Rohr saugte. Dadurch wurde eine absolut gleichmässige Temperatur im ganzen Gefäss erzielt. Durch intensives Heizen oder Kühlen konnte, dank der kräftigen Bespülung des Heizdrahtes bzw. der Kühlschlange die Temperatur innerhalb 2 Minuten von 20^0 auf 50^0 C und innerhalb 10 Minuten wieder auf 20^0 gebracht werden. Die Anordnung des Rühreres am unteren Ende des Rohres hat ausserdem noch den Vorteil, dass trotz kräftiger Rührung die Badoberfläche ruhig bleibt.

b) *Messbrücke.* Es handelte sich bei den Versuchen darum, den genauen Zeitpunkt festzulegen, in welchem die Kristallisation eintrat. Die visuelle Beobachtung ist sehr mühsam und ungenau. Es wurde deshalb die nachstehend beschriebene Methode benutzt.

Das Gefäss, in welchem sich die zu untersuchende Lösung befand, war als elektrolytische Zelle ausgebildet. Diese wurde in den einen Zweig einer sehr empfindlichen Messbrücke eingeschaltet. Im anderen Zweig befand sich ebenfalls ein genau gleich gebautes Gefäss mit einer Vergleichslösung, die nahzu denselben Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit besass. Dadurch konnte der Temperatureffekt eliminiert werden. Mit temperaturunabhängigem Vergleichswiderstand betrug die Verschiebung des Minimums auf dem Messdraht 30 mm pro $^1/_{10}{}^0$ Temperaturänderung im Messgefäss. Mit der Vergleichslösung sank die Verschiebung des Minimums für die gleiche Temperaturänderung auf weniger als 1 mm. Ferner konnte mit dieser Anordnung auch der störende Polarisationseffekt eliminiert werden. Der Ort des Minimums zeigte sich im Intervall von 200—15000 Hz unabhängig von der Frequenz des Messtromes.

Beim Einsetzen der Kristallisation sinkt die elektrische Leitfähigkeit der Lösung plötzlich ab. Dies äussert sich durch einen bequem zu beobachtenden sprunghaften Anstieg des Brücken-

stromes. Die Beobachtung kann dadurch erleichtert werden, dass man den Anstieg des Brückenstromes registriert. Auf diese Weise können die zeitraubenden Messungen z. B. auch nachts weitergeführt werden.

Der Bau des Messgefässes und des gleich gebauten Vergleichsgefässes sei an Hand der Fig. 6 beschrieben. Die beiden Glasge-

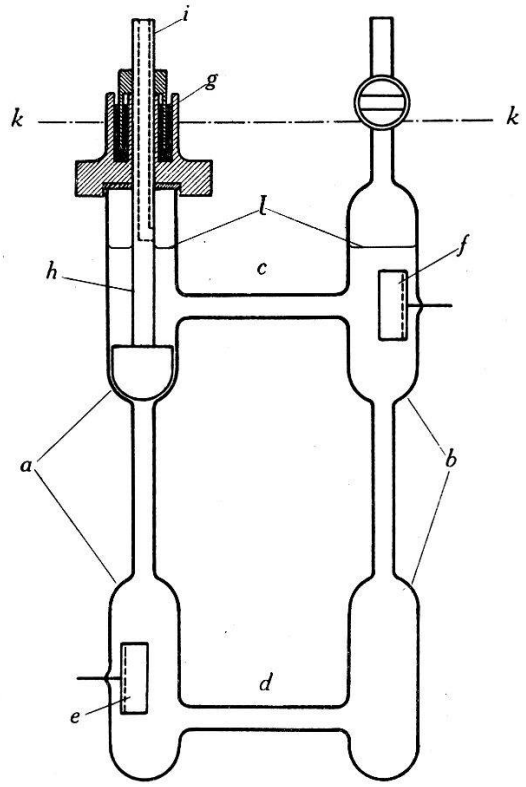

Fig. 6.
Messgefäss.

fässe *a* und *b* tragen zur Erhöhung des elektrischen Widerstandes in ihrem mittleren Teile eine Verengerung. Aus dem gleichen Grunde sind auch die Verbindungsröhrchen *c* und *d* eng gehalten. *e* und *f* sind die beiden mit Platinmohr überzogenen Elektroden aus Platinblech. Sie sind je etwa 4 cm^2 gross. Das Rohr *b* trägt oben einen kurzen verschliessbaren Rohrstutzen, der zum Einfüllen der Lösung dient. Der Verschluss des Rohres *a* wird durch das Rührlager *g* gebildet, das mittels eines Ringes aus Bunagummi dicht aufgesetzt werden kann. Die Welle ist, wie aus der Figur ersichtlich, mit Quecksilber abgedichtet. Der Rührer *h* besteht aus gut vernickeltem Messing. An seinem unteren Ende ist ein Blatt angefräst, das sich der Form der Rohrwandung angepasst. Bei einer Tourenzahl von 600 T/Min. wirkt das Blatt als Zentrifugalpumpe, die die ganze Lösungsmenge von etwa 30 cm^3 in 8 Sekunden einmal umwälzt. Damit beim Einfüllen die Luft aus dem oberen Teil des Rohres *a*

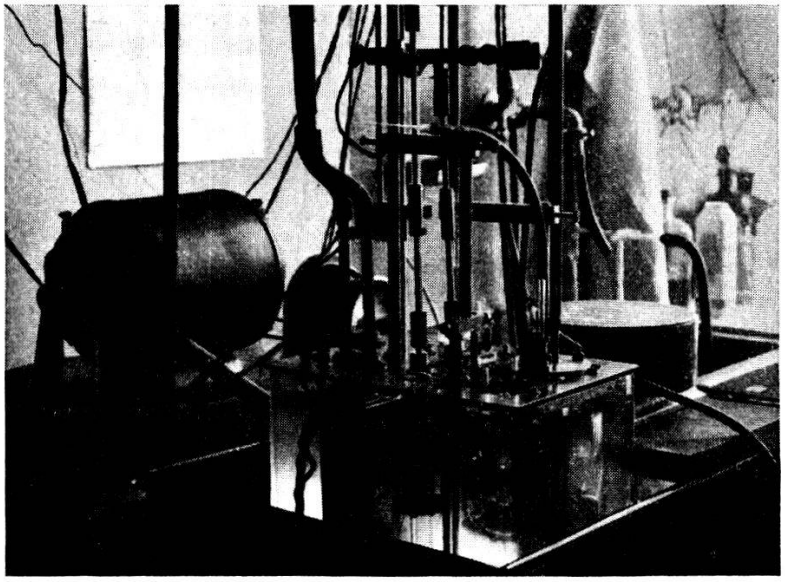

Fig. 7.

Bild des Thermostaten.

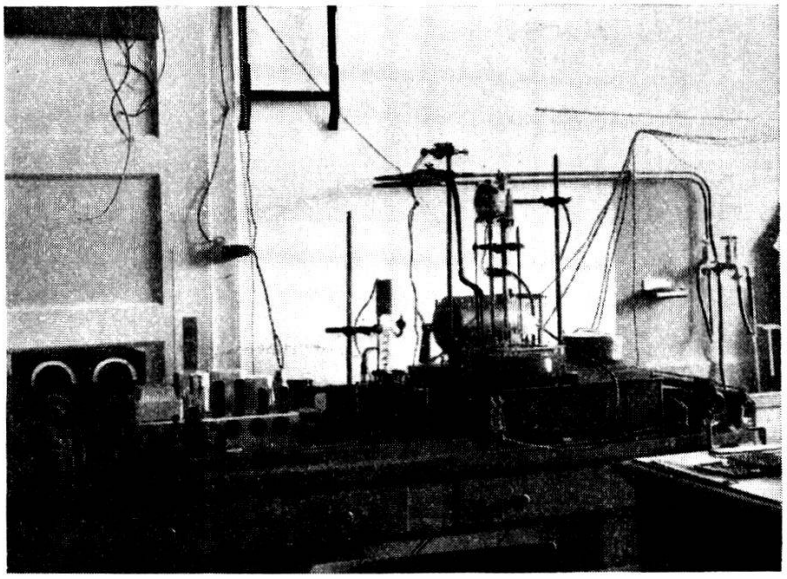

Fig. 8.

Gesamtansicht der Versuchsanlage.

entweichen konnte, musste die Rührwelle *i* hohl gemacht werden. Nach dem Einfüllen wurde sie durch einen Gummistopfen verschlossen. Die Lösung wurde bis zur Höhe *l* eingefüllt. Das ganze Gefäss befand sich bis zur Höhe *k* im Ölbad.

Fig. 7 zeigt ein photographisches Bild des Thermostaten und Fig. 8 eine Gesamtansicht der Versuchsanlage.

3. *Beschreibung der Vorversuche.*

Die zu untersuchende Lösung wurde bei einer bestimmten Temperatur gesättigt und darauf in das Messgefäss eingefüllt, das sich auf derselben Temperatur befand. Anschliessend wurde die Temperatur mit verschiedenen Geschwindigkeiten abgesenkt und so eine bestimmte Übersättigung erzeugt, die sich aus der Temperatur-Löslichkeitskurve berechnen lässt. Nun wurde die Zeitdauer bestimmt, die bis zum Ausfallen des Bodenkörpers verstrich. Diese Zeitdauer soll im folgenden *Wartezeit* genannt werden. Es wird dabei stillschweigend die Annahme gemacht, dass die Wartezeiten sich umgekehrt proportional zu den Keimbildungswahrscheinlich-

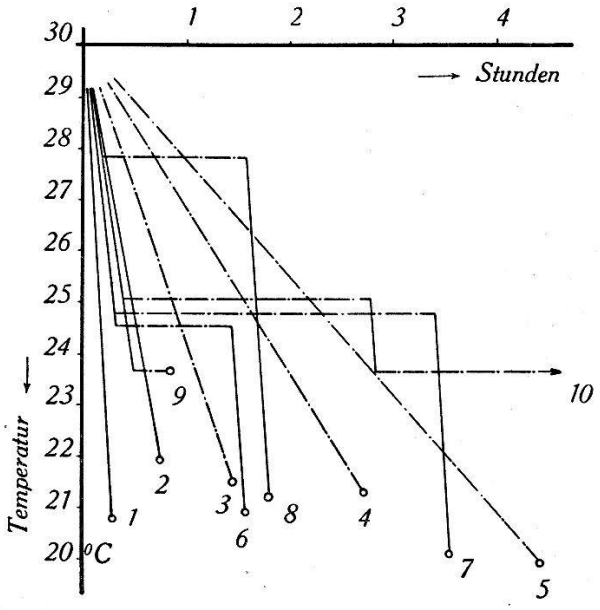

Fig. 9.
Graphische Darstellung der Unterkühlungsversuche an wässerigen KCl-Lösungen.
——— Lösung bleibt in Ruhe; —·—·— Lösung wird gerührt.

keiten bei den betreffenden Übersättigungen verhalten. Die beobachteten Wartezeiten waren völlig regellos und es schien unmöglich, daraus irgendeine Gesetzmässigkeit ablesen zu können. Eine Unzahl von Versuchen gestattete aber schliesslich, bestimmte Abkühlungsbedingungen zu schaffen, bei denen die gemessenen Warte-

zeiten nur wenig streuten. Es hat natürlich keinen Sinn, sämtliche ausgeführten Versuche zu beschreiben. Es sollen vielmehr nur einige charakteristische Resultate mitgeteilt werden, weil diese Aufschluss geben können über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Keimbildung.

In Fig. 9 sind diese charakteristischen Versuche dargestellt worden. Für jeden einzelnen Versuch wurden die Lösungen frisch hergestellt. Die Sättigung wurde immer bei 30° C vorgenommen. Darauf wurden die Lösungen längs der eingezeichneten Kurven abgekühlt, bis schliesslich die Bildung des Bodenkörpers einsetzte. Längs der strichpunktierten Linien waren die Lösungen gerührt worden.

Versuch Nr. 1. Die Lösung wird ohne Rühren rasch abgekühlt. Zwischen 19 und 20° C tritt spontane Kristallisation ein. Es bilden sich wenig Kristalle, die dementsprechend ziemlich gross werden. (Grobe Struktur des Bodenkörpers.)

Versuch Nr. 2. Bei kleinerer Abkühlungsgeschwindigkeit tritt die Kristallisation schon bei kleineren Übersättigungen ein. Die Struktur des Bodenkörpers bleibt dieselbe.

Versuch Nr. 3. Während des Abkühlens wird die Lösung gerührt. Sie lässt sich trotz längerer Abkühlungsdauer stärker übersättigen als in Versuch Nr. 2. Der ausfallende Bodenkörper zeigt feine Struktur.

Versuche Nr. 4 und 5. Mit zunehmender Abkühlungszeit und gleichzeitigem Rühren wird die erreichbare Übersättigung immer grösser. Die Struktur des Bodenkörpers wird feiner.

Versuche Nr. 6 und 7. Es zeigt sich, dass es im wesentlichen auf das Rühren in einem Gebiet geringerer Übersättigung (etwa bei 24°) ankommt. Je länger die Lösung in diesem Gebiet gerührt wird, um so stärker lässt sie sich nachher übersättigen.

Versuche 8 und 9. Wird nach Kurve 8 abgekühlt, so verhält sich die Lösung wie die nach 1 und 2 behandelten. Das Rühren scheint hier keinen Einfluss zu haben. Die nach Kurve 9 abgekühlte Lösung fällt schon während des Rührens mit ziemlich grober Struktur aus.

Versuch Nr. 10. Eine nach Kurve 10 behandelte Lösung kann innerhalb einer Versuchsdauer von mehreren Stunden nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden, obwohl die Übersättigung dieselbe ist wie bei Versuch 9.

Diese Versuche zeigen, dass die Vorgeschichte der Lösung bis zur schliesslich einsetzenden Kristallisation ausschlaggebend ist. Die Neigung zur Keimbildung wie auch die Struktur des ausfallenden Bodenkörpers hängt ab von dem Wege, auf dem die Lösung auf den entsprechenden Übersättigungsgrad gebracht worden ist. Besonders das Rühren während des Unterkühlens hat einen grossen

Einfluss. Im folgenden wird versucht, die Ursache für dieses Verhalten zu finden. Zu diesem Zwecke betrachten wir die Fig. 3. Wir haben hier die Bildungsarbeit für ein Tröpfchen in Funktion des Radius für verschiedene Übersättigungsgrade aufgetragen. Für $\delta = 0$ z. B. wächst diese Bildungsarbeit quadratisch mit dem Radius an. Im Gleichgewichtszustand werden wir Tröpfchen jeder Grösse vorfinden, und zwar so, dass die Zahl der Tröpfchen, deren Radius im Intervall von r bis $r + dr$ liegt, proportional ist zu $e^{-(A_r/kT)} dr$, wo A_r die entsprechende Bildungsarbeit bedeutet. Beim Übergang zu schwach übersättigten Lösungen, z. B. für $\delta = 0{,}01$, ändert sich die Gleichgewichtsverteilung der Tröpfchen etwas, entsprechend dem geändertenVerlauf der Bildungsarbeit. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Schwelle überschritten werden könnte, was zur Bil- eines makroskopischen Kristalles führen würde, ist hier noch verschwindend gering. Erst wenn die Schwelle so niedrig geworden ist, z. B. für $\delta = 0{,}04$, dass sie gelegentlich von einem Tröpfchen überschritten werden kann, ändert sich das Bild grundsätzlich. Denn das nun wachstumsfähige Partikel entzieht dem Dampf soviel Moleküle, dass die Ausgangskonzentration zu sinken beginnt sich schliesslich der Sättigungskonzentration nähert.

Lösungen werden prinzipiell dasselbe Verhalten zeigen. Nur müssen wir hier damit rechnen, dass sich die Zeit, die zur Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes notwendig ist, entsprechend dem kleineren Diffusionskoeffzienten der Moleküle in der Lösung um ein Vielfaches verlängert. Es lässt sich leicht angeben, wie gross der Einfluss der Diffusion ist. Betrachten wir z. B. ein Kriställchen in einer Lösung mit der Konzentration $c_0 > c_\infty$ ($c_\infty =$ Sättigungskonzentration). Das Kriställchen charakterisieren wir durch den Radius a der umschriebenen Kugel und rechnen im Folgenden so, wie wenn das Kriställchen kugelförmig wäre. Damit begehen wir einen Fehler, der jedoch für die folgende Betrachtung unwesentlich ist. Dem Radius a entspricht gemäss Gleichung (2) (Seite 702) eine ganz bestimmte Konzentration c_a. Wir setzen dabei $n_r/n_\infty = c_r/c_\infty$, was wegen der Proportionalität von n und c erlaubt ist. Unmittelbar an der Oberfläche des Kriställchens ist die Konzentration im Mittel c_a, während sie in der weiteren Umgebung nach Voraussetzung c_0 ist. Je nachdem $c_0 \lessgtr c_a$ ist, bildet sich ein Diffusionsstrom vom oder zum Kriställchen aus, welches infolge dessen ab- bzw. zunimmt. Um diesen Strom zu berechnen, gehen wir aus von der Diffusionsgleichung für das kugelsymmetrische Problem:

$$\vartheta c / \vartheta t = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \right).$$

Darin bedeutet D den Diffusionskoeffizienten. Der Nullpunkt unseres Bezugssystems fällt mit dem Mittelpunkt des Kriställchens zusammen. An der Kristalloberfläche werden die herantransportierten Moleküle angelagert. Dadurch wird im Laufe der Zeit die Konzentration der Lösung sinken. Wir nehmen jedoch das Lösungsvolumen so gross, dass die Konzentrationsänderung innerhalb der Beobachtungszeit nicht ins Gewicht fällt. Damit können wir den Vorgang angenähert als stationär ansehen und $\partial c/\partial t = 0$ setzen. Wir erhalten dann für c die Lösung:

$$c = A/r + B.$$

Die Randbedingungen des Problems sind nach den vorstehenden Bemerkungen

$$r = a \longrightarrow c = c_a$$
$$r = \infty \longrightarrow c = c_0$$

Daraus erhält man

$$A = a(c_a - c_0)$$
$$B = c_0$$

und schliesslich:

$$c = a(c_a - c_0)/r + c_0 \tag{15}$$

mit c = Konzentration in g/cm³ der gelösten Substanz.
c_a = Gleichgewichtskonzentration des Tröpfchens vom Radius a gemäss Gleichung (2).
c_0 = makroskopisch gemessene Konzentration der Lösung.
a = Radius des Kriställchens.
r = Entfernung des Beobachtungsortes vom Mittelpunkt des Kriställchens.

Diese Gleichung gibt uns den Konzentrationsverlauf in der Umgebung des Kriställchens. Die sekundlich in radialer Richtung durch den Querschnitt 1 cm² fliessende Menge ist

$$q = -D \cdot \partial c/\partial r = D \cdot a \cdot (c_a - c)/r^2$$

und damit die sekundlich an den Kristall gelangende Menge in Gramm

$$Q = \oint q \cdot df = 4\pi r^2 \cdot q = 4\pi a \cdot D \cdot (c_a - c_0)$$

Das Volumen dieser Menge ist Q/ϱ, wenn ϱ die Dichte des Kristalls bedeutet. Somit wird die sekundliche Zunahme des Kristallvolumens

$$dV/dt = -Q/\varrho = -4\pi a \cdot D \cdot (c_a - c_0)/\varrho$$

oder, wenn wir die Zunahme des Radius betrachten:

$$da/dt = (da/dV) \cdot (dV/dt) = -D \cdot (c_a - c_0)/a \cdot \varrho. \tag{16}$$

Die Geschwindigkeit, mit welcher der Radius sich ändert, ist also direkt proportional zum Diffusionskoeffizienten D. Ausserdem ist sie proportional zur Differenz der Konzentrationen und, aus geometrischen Gründen, umgekehrt proportional zum Radius der wachsenden Partikel.

Für Wasserdampf in Luft z. B. ist

$$D = 0{,}239 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Für KCl in Wasser dagegen nur

$$D = 1{,}47 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

(Diese Zahlen stammen aus dem *Handbook of Chemistry and Phys.*)

Die Änderungsgeschwindigkeit des Radius eines kleinen KCl-Kriställchens in seiner wässerigen Lösung ist also unter sonst gleichen Umständen grössenordnungsmässig 10^5 mal geringer als diejenige eines Wasserströpfchens in mit Wasserdampf übersättigter Luft. Entsprechend langsam verläuft auch die Ausbildung des Gleichgewichtszustandes in der Lösung.

Es ist einleuchtend, dass durch diesen Umstand auch die Keimbildung behindert wird. Ein Keim muss ja innerhalb einer statistischen Schwankungsperiode der thermischen Energie entstehen. Die Dauer einer solchen Periode tritt nun mit der Zeit, die der Keim zur Ausbildung braucht, und die von der Wachstumsgeschwindigkeit (Gleichung (16)) abhängt, in Konkurrenz. Ist diese Geschwindigkeit klein, so wird die Schwankung schon wieder abgeklungen sein, bevor sich der Keim gebildet hat. Dadurch wird aber die Keimbildungswahrscheinlichkeit (Gleichung (12)) heruntergedrückt. Eine wesentliche Voraussetzung bei der Ableitung dieser Gleichung war ja die Annahme, dass sich die wachsenden Partikel immer in der makroskopisch gegebenen Übersättigung befinden. Die Ausbildung eines Diffusionshofes nach Gleichung (15) zerstört diese Voraussetzung und damit auch die Gültigkeit des Ausdrucks für die Keimbildungswahrscheinlichkeit.

Es ist hier der Ort, auf die Arbeit von U. Dehlinger und E. Wertz[15]) näher einzugehen. Diese Autoren haben, wie in der Einleitung bereits erwähnt, folgendes Verfahren eingeschlagen. Die bei verschieden hohen Temperaturen gesättigten und keimfrei gemachten Alaunlösungen wurden in verschlossenen Gläsern auf die Beobachtungstemperatur abgekühlt. Darauf wurde die Zeit bestimmt, die bis zum Erscheinen der ersten Kristalle verstrich, die wir im Vorhergehenden die Wartezeit genannt haben. Diese Methode vernachlässigt aber gerade die Voraussetzung homogener Übersättigung bis in die unmittelbare Umgebung der wachsenden

Partikel. Eine Übereinstimmung mit den Aussagen der Gibbs-Volmer'schen Keimbildungstheorie ist daher zum vorneherein nicht zu erwarten. Die hohen Übersättigungsgrade (400%), die für den Eintritt spontaner Kristallisation notwendig waren, lassen sich leicht an Hand der Gleichung (16) erklären. Denn mit wachsendem Übersättigungsgrad c_a und dementsprechender Abnahme des Keimradius a kann die Wachstumsgeschwindigkeit da/dt so weit gesteigert werden, dass die zur Ausbildung eines Keimes notwendige Zeit mit der Dauer einer thermischen Schwankungsperiode erfolgreich in Wettbewerb treten kann. Mit diesen Ausführungen ist nichts gesagt gegen die von den beiden Verfassern vertretenen Ansicht, dass die Keimbildung durch den von einer bestimmten Konzentration an negativ werdenden Diffusionskoeffizienten bedingt sei. Es muss lediglich hervorgehoben werden, dass die Versuche infolge der erwähnten Umstände die Gibbs-Volmer'sche Keimbildungstheorie nicht berühren.

Eine Prüfung der Theorie würde die Berücksichtigung der durch den Diffusionshof verursachten Erscheinungen erfordern. Obwohl dies grundsätzlich möglich wäre, ist in der vorliegenden Arbeit ein anderer Weg eingeschlagen worden. Der Grund hierfür liegt darin, dass diese Methode sehr lange, sich über Jahre hinziehende Beobachtungen mit allen den damit verbundenen z. T. unkontrollierbaren Zufälligkeiten erfordern würde. Es scheint daher viel einfacher, statt der Berücksichtigung des Diffusionshofes diesen möglichst weitgehend auszuschalten und damit ähnliche Verhältnisse zu schaffen. wie sie in Dämpfen schon von Natur aus gegeben sind. Dies wird dadurch erreicht, dass die Lösung während der Beobachtung intensiv gerührt wird. Die Möglichkeit der Zerstörung des Diffusionshofes durch Rühren ergibt sich aus der folgenden Betrachtung.

Wir haben dazu die mittlere Ausdehnung eines solchen Diffusionshofes zu berechnen. Der Verlauf der Konzentration ist durch Gleichung (15) gegeben. Der Radius der Kugel, auf welcher die Konzentration in der Mitte zwischen c_a und c_0 liegt, ergibt sich aus der Bedingung:

$$c = c_0 + \frac{c_a - c_0}{2} = a(c_a - c_0)/r + c_0$$

zu $r = 2\,a$ und nach Gleichung (2) schliesslich zu

$$r = 4 \cdot \sigma \cdot M/R \cdot T \cdot \varrho \cdot \ln (c_a/c_\infty)$$

Mit den für KCl in H_2O geltenden Zahlen

$\sigma = \sim 1$ dyn/cm (vgl. die Ausführungen im Anschluss an die Messresultate).

$M = 74{,}56$ g
$\varrho = 1{,}98$ g/cm³
$R = 8{,}31 \cdot 10^7$ erg/Grad
$T = 300$ Grad K
$c_\infty = 0{,}29$ g/cm³ = Sättigungskonzentration bei 20° C
$c_a = 0{,}305$ g/cm³
$\ln (c_a/c_\infty) = 0{,}05$
wird $r = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm und damit der ungefähre Durchmesser des Diffusionshofes $d = 2{,}4 \cdot 10^{-7}$ cm.

Beim Rühren entsteht zwischen Wand und Rührblatt ein Geschwindigkeitsgefälle (vgl. Fig. 6 und die Beschreibung des Messgefässes auf Seite 715). Der Rührer rotiert mit 600 Touren pro Minute. Die Umfangsgeschwindigkeit ist demnach bei einem Rührerdurchmesser von 2 cm:

$$v_{\text{Umfang}} = r \cdot \omega = 63 \text{ cm/sec.}$$

Die Geschwindigkeit an der Wand ist

$$v_{\text{Wand}} = 0\,.$$

Der Spalt zwischen Rührblatt und Wand ist etwa $\Delta s = 0{,}05$ cm. Daraus ergibt sich für den Gradienten der Geschwindigkeit

$$\text{grad } v = \Delta v/\Delta s = 1{,}26 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}.$$

Bei der oben berechneten mittleren Ausdehnung des Diffusionshofes von $2{,}4 \cdot 10^{-7}$ cm ergibt dies einen Geschwindigkeitsunterschied zweier einander gegenüberliegender Randpunkte des Hofes von $\Delta v = 2{,}4 \cdot 10^{-7} \cdot 1{,}26 \cdot 10^3 = 3 \cdot 10^{-4}$ cm/sec. Der Hof wird also schon in weniger als einer Sekunde völlig zerstört. Auf Grund dieser Betrachtung dürfen wir annehmen, dass die Voraussetzung homogener Übersättigung, die zur Prüfung des Ausdrucks für die Keimbildungswahrscheinlichkeit (Gleichung (12)) wesentlich ist, weitgehend erfüllt ist. Im Licht der vorstehenden Überlegungen betrachtet, erhalten auch die am Anfang dieses Abschnittes beschriebenen Vorversuche ihre Erklärung.

In Versuch 1 wurde die Lösung schnell und ohne Rühren abgekühlt. Infolge der hemmenden Wirkung des Diffusionshofes wird der Ausgangszustand der Lösung weitgehend aufrecht erhalten. Erst bei grosser Konzentration wird es wenigen z. T. vielleicht schon vorgebildeten Teilchen gelingen, die Keimgrösse zu überschreiten. Die Struktur des Bodenkörpers muss demnach sehr grob sein, wie es auch tatsächlich beobachtet wird.

In Versuch 5 bewirkt das Rühren in Verbindung mit der langsamen Abkühlungsgeschwindigkeit in jedem Punkt der Abküh-

lungskurve eine weitgehende Annäherung an den jeweiligen Gleichgewichtszustand. Die zahlreichen Mikrokriställchen von Unterkeimgrösse bewirken eine Verminderung der Konzentration der molekulardispersen Phase, so dass dementsprechend die Keimbildungswahrscheinlichkeit abnimmt. Es kann somit erst bei grossen Übersättigungen Keimbildung eintreten. Die grosse Zahl der miteinander in Wettbewerb tretenden Kriställchen bedingt einen sehr feinkörnigen Bodenkörper, was durch den Versuch bestätigt wird.

Alle anderen Unterkühlungsbedingungen müssen zwischen diesen beiden Grenzfällen liegen. So muss z. B. in Versuch 3 die Auskristallisation bei kleineren Übersättigungen erfolgen als in Versuch 1 und 5, da einerseits die Behinderung durch den Diffusionshof wegfällt, andererseits aber die Ausbildung des Gleichgewichts nicht so weit getrieben wird wie in Versuch 5.

Besonders interessant sind die Versuche 6 und 7. Durch längeres Rühren bei einer Übersättigung, die zur spontanen Keimbildung noch nicht ausreicht, stellt sich das entsprechende Gleichgewicht ein. Bei der nachfolgenden Abkühlung bleibt dieser Zustand weitgehend erhalten, was sich in der höheren Übersättigungsmöglichkeit und in der Struktur des Bodenkörpers äussert. Wird dabei die anfängliche Übersättigung zu klein gewählt wie in Versuch 8, so bilden sich nur wenig Unterkeime aus; die Lösung verhält sich daher bei der nachfolgenden Abkühlung wie in Versuch 1 oder 2. Wird die Übersättigung zu gross gewählt wie in Versuch 9, dann fällt die Lösung schon während des Rührens aus, da in diesem Gebiet die Keimbildungswahrscheinlichkeit schon genügend gross ist.

Eine bei kleinerer Übersättigung vorbehandelte Lösung (Versuch 10) gibt bei gleicher Unterkühlungstemperatur wie in Versuch 9 auch nach stundenlangem Rühren keine spontane Kristallisation mehr. Eine solche Lösung kann, wenn sie stufenweise abgekühlt wird, wobei auf jeder Stufe ca. 1 Stunde gerührt wird, leicht bis auf 12° C unterkühlt werden, was einer Übersättigung von ca. 20% entspricht. Der schliesslich ausfallende Bodenkörper ist dann so fein, dass die Lösung stundenlang getrübt bleibt.

Schliesslich muss noch bemerkt werden, dass der bei hohen Übersättigungen (etwa nach Versuch 10) erreichte Gleichgewichtszustand zähe festgehalten wird. Es gelingt nämlich durch halbstündiges Erhitzen auf 50° C unter ständigem Rühren nicht mehr, die Lösung völlig in den ursprünglichen Zustand zurückzuführen. Dieses „Altern" der Lösung spielt bei den im nächsten Abschnitt beschriebenen Messungen eine Rolle. Es hat zur Folge, dass ein und dieselbe Lösung nicht beliebig oft zur Messung gebraucht werden kann.

Die Anreicherung der Lösung mit Mikrokristallen von Unterkeimgrösse, wie sie etwa in Versuch 10 eintritt. muss sich auch direkt nachweisen lassen, z. B. durch die Veränderung der Tyndall-Streuung oder des Brechungsindex. Ferner lassen sich aus der Struktur des Bodenkörpers weitgehende Schlüsse ziehen. Auch durch Messen der elektrischen Leitfähigkeit muss man die Veränderung nachweisen können. Durch Versuche in dieser Richtung mit der vorliegenden Apparatur konnte ein solcher Effekt auch mit Sicherheit nachgewiesen werden.

4. Die Messungen.

a) Durchführung der Messungen.

Die im letzten Abschnitt angestellten Betrachtungen setzen uns nun in den Stand, die Prüfung der im theoretischen Teil abgeleiteten Aussagen zewckmässig durchzuführen. Dabei muss in erster Linie dem Ausgangszustand der Messlösung Beachtung geschenkt werden. Wir haben hier drei Forderungen zu erfüllen.

1. Die Reproduzierbarkeit der Messungen erfordert peinlich saubere Lösungen.

2. Die Ausgangslösung muss in möglichst weitgehend dissoziiertem Zustand vorliegen.

3. Es ist darauf zu achten, dass die Lösung bei der Ausgangstemperatur genau gesättigt ist.

Diese Forderungen werden auf folgende Weise erfüllt. Ein Glaskolben wird mit der erforderlichen Menge (ca. 100 cm^3) Lösungsmittel gefüllt und auf ca. 80° C erhitzt. Darauf wird soviel Solvat dazugegeben, wie einer Sättigung bei etwa 50° C entspricht. Sobald sich alles gelöst hat, wird der Inhalt des Glaskolbens in das Sättigungsgefäss, das sich in dem auf 45° C gehaltenen Thermostaten befindet, gegossen. Nachdem die Kristallbildung eingesetzt hat, wird die Temperatur unter ständigem Rühren der Lösung langsam (innerhalb 3 Stunden) auf die Anfangstemperatur von 30° C gesenkt. Die ausfallenden Kristalle nehmen sämtliche störenden Verunreinigungen mit sich (Forderung 1). Da bei der langsamen Abkühlung unter Rühren die Lösung ständig in intensiver Berührung mit den makroskopischen Kristallen des Bodenkörpers steht, so können Übersättigungen auch lokaler Natur mit Sicherheit vermieden werden. Der Antrieb zur Bildung von Unterkeimen ist also gering (Forderung 2). Beim Sättigen der Lösung von oben (fallende Temperatur) sind wir sicher, eine bei der betreffenden Temperatur genau gesättigte Lösung zu erhalten (Forderung 3).

Die so vorbereitete Lösung wird nun in das Messgefäss hinübergepumpt (Messlösung). In derselben Weise wird das Vergleichsgefäss mit einer bei 15° C gesättigten Vergleichslösung gefüllt. Durch 30-minutiges Erhitzen auf ca. 40° C werden unter Rühren alle Keime, die sich beim Hinüberpumpen der Lösung etwa gebildet haben, zerstört. Die Rührer werden darauf abgestellt und der Thermostat in ca. 5 Minuten auf die einer bestimmten Übersättigung der Messlösung entsprechende Messtemperatur T_m gesenkt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, beginnt die eigentliche Messung. Unter ständigem Rühren wird die Zeit bestimmt, die bis zum Erscheinen der ersten Kriställchen in der Messlösung vergeht, was mit Hilfe der in Abschnitt 2b beschriebenen Messbrücke festgestellt wird. Wir erhalten so die Wartezeit t_{T_m}, wobei T_m auf die zugehörige Messtemperatur hinweist.

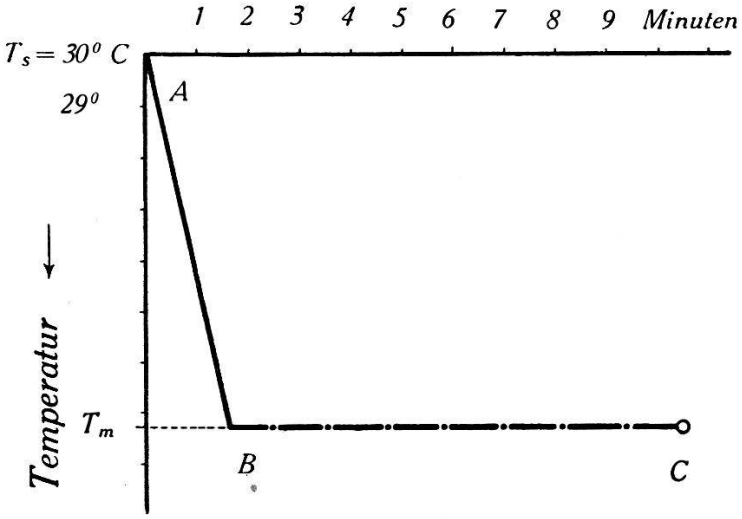

Fig. 10.
Schematische Darstellung des Versuchsganges.

In Fig. 10 ist die Durchführung der Versuche schematisch wiedergegeben. Längs der Strecke AB bleibt der weitgehend dissoziierte Zustand der Lösung erhalten. Nach dem Einsetzen des Rührens im Punkte B wird der hemmende Diffusionshof zerstört. Die Bildung des stationären Gleichgewichts setzt ein. Nach einiger Zeit (Punkt C) gelingt es einigen Kriställchen, die Keimgrösse zu erreichen, womit die Kristallisation eingeleitet ist. Nach den Ausführungen vom letzten Abschnitt bilden sich diese Keime in einer molekular-dispersen Phase annähernd konstanter Konzentration, die der makroskopisch bestimmten gleichgesetzt werden kann. Für diese Keime gilt also die im theoretischen Teil abgeleitete Keimbildungswahrscheinlichkeit (Gleichung (12)).

b) Die Resultate.

Es wurden die wässerigen Lösungen von KJ, KBr und KCl untersucht. Ferner eine Lösung von KCl in Wasser + 32 Gew.% Äthylalkohol. Jede dieser Lösungen wurde etwa sechsmal frisch angesetzt. Jede der frisch angesetzten Lösungen ergab etwa 4 bis 10 Einzelmessungen, wonach sie infolge der Alterungserscheinung (vgl. Abschnitt 3, Seite 724) nicht mehr brauchbar war. Zwischen jeder Einzelmessung wurde die Lösung ca. 30 Minuten auf 50° C gebracht, so dass sich die gebildeten Kriställchen wieder auflösten. Die Messtemperatur wurde variiert. Die Tabellen 3, 4, 5 und 6 zeigen für jede der untersuchten Lösungen die Resultate einiger typischen Messreihen.

Tabelle 3.

Solvens: Wasser dest. Solvat: KJ.

Sättigungs-Temp. T_s °C	Messtemperatur T_m °C	Temperaturdifferenz ΔT	Übers. $\delta = \ln(c_{T_s}/c_{T_m})$	Wartezeit t (Minuten)
29,50	22,10	7,40	0,040	1,7
	23,30	6,20	0,032	46
	21,00	8,50	0,046	0,5
29,50	22,50	7,00	0,037	2
	22,90	6,60	0,035	2,9
	21,50	8,00	0,045	1,1
	19,50	10,00	0,056	0,1
	22,95	6,65	0,035	4,3
	23,10	6,40	0,034	21,9

Tabelle 4.

Solvens: Wasser dest. Solvat: KBr.

T_s °C	T_m °C	ΔT	$\delta = \ln(c_{T_s}/c_{T_m})$	t (Minuten)
29,90	22,50	7,40	0,069	—
	23,50	6,40	0,059	0,5
	24,40	5,50	0,050	0,8
	25,50	4,40	0,040	1,8
	26,00	3,90	0,035	15,4
	25,7	4,20	0,038	1,8
	25,95	4,05	0,037	5,2
	24,80	5,10	0,047	0,8
	25,90	4,00	0,036	4,7
29,90	22,50	7,40	0,069	0,3
	24,60	5,30	0,049	1,1
	25,90	4,00	0,036	2,6
	26,10	3,80	0,034	8,2

Tabelle 5.

Solvens: Wasser dest. Solvat: KCl.

T_s ° C	T_m ° C	ΔT	$\delta = \ln (c_{T_s}/c_{T_m})$	t (Minuten)
29,90	22,40	7,50	0,064	1,4
	23,40	6,50	0,054	1,9
	24,50	5,40	0,045	>25
	24,00	5,90	0,049	>20
	23,80	6,10	0,051	>16
29,90	21,80	8,10	0,069	0,6
	23,00	6,90	0,058	1,5
	23,60	6,30	0,053	1,2
	24,00	5,90	0,049	>24
	23,90	6,00	0,050	>30

Tabelle 6.

Solvens: Wasser + 32 Gew.% Aethylalkohol. Solvat: KCl.

T_s ° C	T_m ° C	ΔT	$\delta = \ln (c_{T_s}/c_{T_m})$	t (Minuten)
29,00	22,80	6,20	0,098	1,2
	23,50	5,50	0,086	2,4
	23,80	5,20	0,081	2,0
	24,50	4,50	0,069	1,9
	25,00	4,00	0,060	2,4
	24,60	4,40	0,067	1,7
	26,50	2,50	0,037	>24
	26,25	2,75	0,040	>24
29,00	22,50	6,50	0,103	1,1
	23,40	5,60	0,088	2,0
	24,25	4,75	0,073	2,2
	24,75	4,25	0,064	3,6
	25,00	4,00	0,060	4,1
	25,20	3,80	0,057	15,6

Fig. 11 und 12. zeigen die graphische Darstellung der gemessenen Wartezeiten in Funktion der Temperaturdifferenz ΔT zwischen Sättigungstemperatur und Messtemperatur. Die für derartige Messungen überraschend geringe Streuung der Messpunkte erlaubt es, mit grosser Genauigkeit eine Kurve einzuzeichnen, die für jede

Unterkühlung die zugehörige Wartezeit ergibt. In dieser Form lassen sich die erhaltenen Kurven allerdings nicht gut miteinander vergleichen. Sie sind deshalb in Fig. 13 in Funktion der Über-

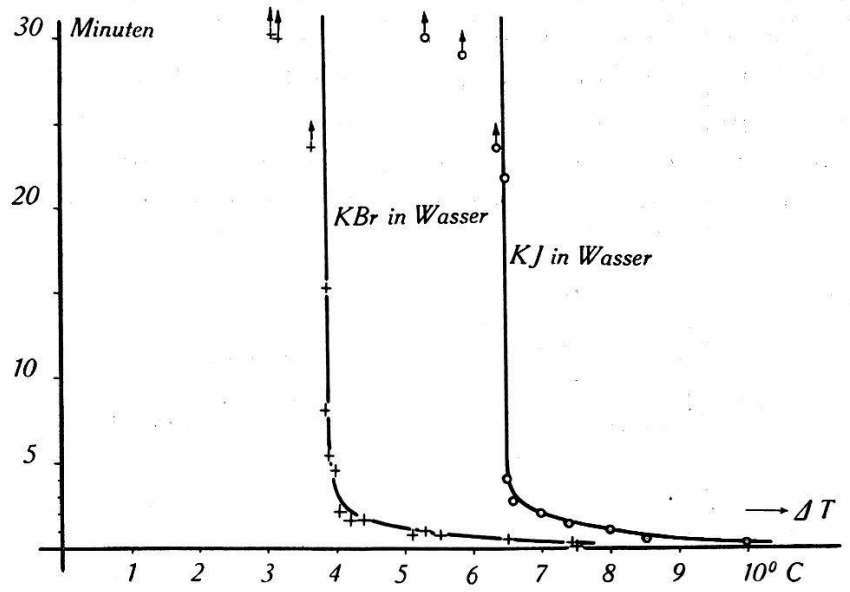

Fig. 11.
Darstellung der gemessenen Wartezeiten t in Funktion der Temperaturdifferenz $T_s - T_m = \Delta T$ für Lösungen von KBr und KJ in Wasser.

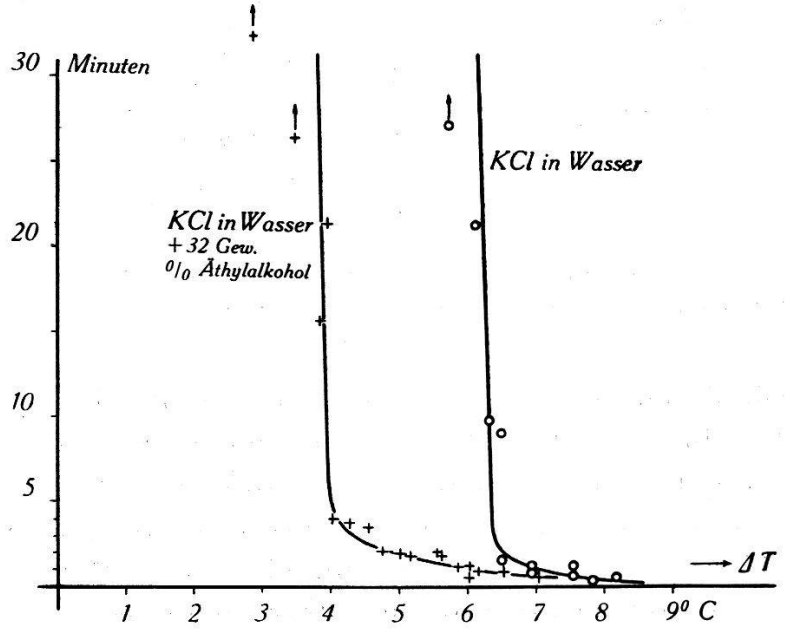

Fig. 12.
Darstellung der gemessenen Wartezeiten t in Funktion der Temperaturdifferenz $T_s - T_m = \Delta T$ für Lösungen von KCl in Wasser und in einem Wasser-Alkohol-Gemisch.

sättigung $\delta = \ln (c_{T_s}/c_{T_m})$ dargestellt worden, wobei die Messpunkte der Übersichtlichkeit halber weggelassen wurden.

c) Diskussion der Resultate.

Das in Fig. 13 graphisch dargestellte Ergebnis der Messungen zeigt Folgendes:

1. Jede der untersuchten Lösungen gibt qualitativ dasselbe Bild. Für hohe Übersättigungen sind die Wartezeiten sehr kurz. Sie liegen in der Grössenordnung einiger Sekunden. Mit abnehmender Übersättigung nehmen sie zunächst langsam, dann sehr rasch zu, so dass sich mit grosser Schärfe eine bestimmte Grenzübersättigung feststellen lässt, unterhalb welcher auch bei tagelangem

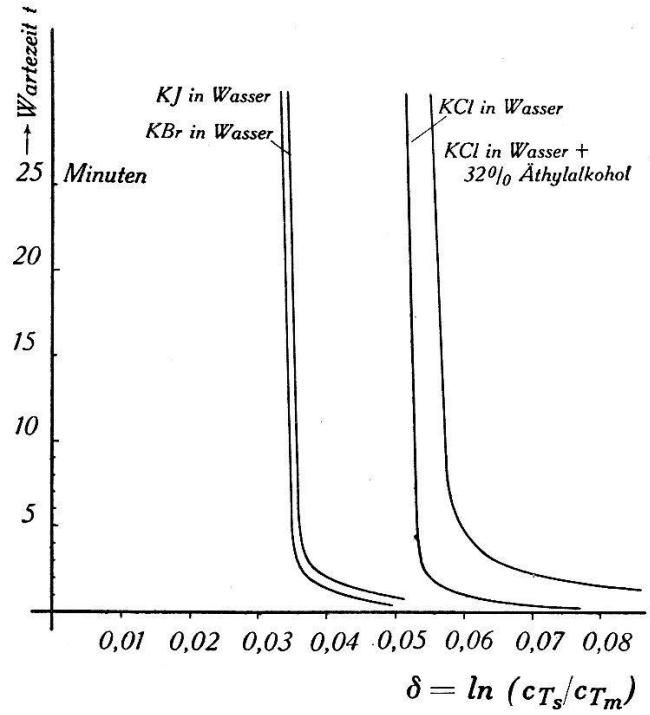

Fig. 13.

Darstellung der gemessenen Wartezeiten von KJ-, KBr und KCl in Wasser sowie KCl in einem Gemisch von Wasser und Äthylalkohol in Funktion der Übersättigung δ.

Warten keine spontane Keimbildung mehr eintritt. Es ergibt sich so zwanglos die von der Theorie geforderte Einteilung des Übersättigungsgebietes in ein metastabiles und ein labiles Gebiet, die praktisch durch eine scharfe Grenze getrennt sind (vgl. die Zusammenstellung auf Seite 23). Der zunächst langsame Anstieg der Wartezeiten deutet darauf hin, dass diese metastabile Grenze keine absolute Bedeutung besitzt wie etwa der Schmelz- oder Umwandlungspunkt einer Substanz, sondern dass es sich um die allerdings sehr rasch erfolgende Änderung der Keimbildungswahrscheinlichkeit handelt.

2. Die Lage der metastabilen Grenze hängt sowohl vom gelösten Stoff als auch vom Lösungsmittel ab. Sie steigt innerhalb

der Reihe der Lösungen von KJ, KBr und KCl in Wasser. Für KCl in einem Gemisch von Wasser und Alkohol verschiebt sie sich nochmals in Richtung höherer Übersättigung. Dieses Verhalten steht im Einglang mit dem von der Theorie geforderten. Denn der massgebende Faktor $(\sigma_{\mathrm{I}} - \sigma_{\mathrm{II}})$ in der Gleichung (14), die die Lage der metastabilen Grenze bestimmt, nimmt in der genannten Reihenfolge zu. σ_{I} bedeutet ja die Oberflächenspannung der ausfallenden Kristalle. Diese wächst von KJ über KBr zu KCl (vgl. die Ausführungen im experimentellen Teil, Abschnitt 1 und Tab. 2), während sich σ_{II}, die Oberflächenspannung der Lösung eher etwas erniedrigt. Bei dem Gemisch von Alkohol und Wasser erniedrigt sich σ_{II}, so dass hier ebenfalls eine Vergrösserung der Differenz $(\sigma_{\mathrm{I}} - \sigma_{\mathrm{II}})$ resultiert. Diese Zunahme der Differenz der Oberflächenspannung spiegelt sich auch in der Löslichkeit wieder, die in derselben Reihenfolge abnimmt (Tab. 1).

3. Aus der Lage der metastabilen Grenze lässt sich die Differenz $(\sigma_{\mathrm{I}} - \sigma_{\mathrm{II}})$ mit Hilfe der Gleichung (14) berechnen. Allerdings dürfen wir nur ein grössenordnungsmässig richtiges Resultat erwarten, denn Gleichung (14) ist unter der Voraussetzung abgeleitet worden, dass die gelösten Moleküle den Gesetzen des idealen Gases gehorchen, was nur näherungsweise der Fall ist. Die Berechnung sei für KCl in Wasser durchgeführt.

Aus Fig. 15 ergibt sich für

$$\delta_{\mathrm{Grenze}} = 0{,}05$$

Ferner ist

$$\begin{aligned} M_{\mathrm{KCl}} &= 74{,}56\ \mathrm{g} \\ \varrho_{\mathrm{KCl}} &= 1{,}98\ \mathrm{g/cm^3} \\ N &= 6{,}06 \cdot 10^{23} \\ R &= 8{,}31 \cdot 10^{7}\ \mathrm{erg/o} \\ T &= 297^{0}\ \mathrm{K} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich

$$(\sigma_{\mathrm{I}} - \sigma_{\mathrm{II}}) = \sqrt[3]{\frac{\sigma^2 \cdot T^3 \cdot R^3}{\Pi^2 \cdot 32 \cdot N}} = 1{,}1\ \mathrm{dyn/cm}$$

mit

$$\sigma_{\mathrm{II}} = 78{,}8\ \mathrm{dyn/cm}\ \text{(siehe Tab. 2)}$$

wird

$$\sigma_{\mathrm{I}} = 80\ \mathrm{dyn/cm}$$

Der für makroskopische Kristalle theoretisch errechnete Wert ist

$$\sigma_{\mathrm{I}} = 107{,}5\ \mathrm{dyn/cm}$$

Für die hier in Betracht kommenden würfelförmigen KCl-Kriställchen mit einer Kantenlänge von 10^{-7} bis 10^{-6} cm wird die Oberflächenspannung jedoch bedeutend kleiner als der oben angegebene theoretische Wert für makroskopische Kristalle. Unter der in erster Näherung gültigen Annahme, dass die von den Ionen ausgeübten Kräfte dem Coulomb'schen Gesetz gehorchen und unter der Voraussetzung, dass die Ionen auch noch in der Würfeloberfläche streng in den Gitterpunkten sitzen, lässt sich die Oberflächenspannung für kleine Ionenkriställchen theoretisch ermitteln. Die umfangreichen Berechnungen seien einer späteren Veröffentlichung vorbehalten. Sie ergeben z. B. für einen aus 1000 Atomen bestehenden KCl-Kristall (Kantenlänge = $3{,}14 \cdot 10^{-7}$ cm) eine Abweichung von 20% vom makroskopischen Wert.

Infolge der noch bestehenden Unsicherheiten bezüglich der genauen Werte der in Betracht kommenden Grössen dürfen wir auf die quantitative Übereinstimmung nicht zu grosses Gewicht legen. Doch lassen die ausgeführten Messungen den zwingenden Schluss zu, dass sich die Kristallkeimbildung in übersättigten Lösungen prinzipiell nach denselben Gesetzen vollzieht, die auch die Tröpfchenbildung in übersättigten Dämpfen beherrschen.

Herrn Prof. Dr. P. Scherrer möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse und seine wertvollen Ratschläge herzlich danken. Dem Jubiläumsfonds der E.T.H. danke ich für die Überlassung von Mitteln zu dieser Untersuchung.

Literaturverzeichnis.

1) M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung. (Steinkopf, 1939.)
2) C. R. T. Wilson, Phil. Trans. (A) **189**, 265 (1897).
3) G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. (Leipzig 1903.)
4) M. Volmer, M. Volmer u. A. Weber: ZS. f. phys. Chem. **119**, 277 (1926).
5) I. W. Gibbs, Thermodynam. Studien. (Leipzig 1829.)
6) L. Farkas, Z. phys. Chem. **125**, 236 (1927).
7) M. Volmer u. I. Estermann, Z. Phys. **7**, 13 (1921).
8) M. Volmer, Phys. ZS. **22**, 646 (1921).
9) W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math. Phys. Kl. **135** (1927).
10) I. N. Stranski, ZS. phys. Chem. **136**, 259 (1928); ZS. phys. Chem. (B) **11**, 342 (1931); ZS. phys. Chem. (B) **17**, 127 (1932); I. N. Stranski u. R. Kaischew, ZS. Krist. **78**, 373 (1931); I. N. Stranski u. L. Krastanow, ZS. **83**, 155 (1932); I. N. Stranski, R. Kaischew u. Krastanow, ZS. Krist. **88**, 325 (1934).
11) I. N. Stranski u. R. Kaischew, ZS. phys. Chem. (B) **26**, 317 (1934).
12) R. Becker u. W. Döring, Ann. Phys. **24**, 719 (1935).
13) U. Dehlinger u. E. Wertz, Ann. Phys. **39**, 226 (1941).
14) E. Madelung, Phys. ZS. **19**, 524 (1918).