

# Die Dampfspannung und die Korngröße

Von

D. BALAREW

Bearbeitet mit N. KOLAROW

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. 5. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 10. 6. 1937)

Zu den Grundlagen meiner Theorie des Verwachsungskonglomeratenbaus der Realkristallssysteme<sup>1</sup> gehören zwei Annahmen, nämlich, daß das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung im allgemeinen bei dem dispersen Bau des Kristalls vorliegt und daß bestimmte Oberflächenstörungen sich weit auf der Oberfläche bzw. tief in das Innere des Realkristallsystems übertragen können<sup>2</sup>. Diese meine Annahmen sind tatsächlich durch zahlreiche Eigenschaften der natürlichen und der im Laboratorium dargestellten Kristallssysteme bestätigt, aber es fehlen bis jetzt solche *direkte* experimentelle Beweise für die erste dieser Annahmen, auf die keine Erwiderung gemacht werden könnte, sowie auch ein *unzweifelloser* Beweis, daß genügend weit von der Schmelztemperatur eines Kristallsystems eine Oberflächenstörung bis zu makroskopischen Dimensionen übertragen werden kann. Solche Beweise für meine in Frage kommenden Grundannahmen gebe ich nämlich in dieser meiner Arbeit.

Falls das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung bei der dispersen Struktur des Kristalls vorliegen würde, so müßten bei jeder Temperatur streng bestimmte Dimensionen des freien idealgebauten Kristalls existieren, bei den das System sich im Gleichgewicht befindet. Die Dampfspannung eines solchen sich im Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindlichen Kristalls muß dabei am kleinsten sein im Vergleich mit der Dampfspannung der kleineren und der größeren Kristalle bei derselben Temperatur. Falls die Übertragung weit von der Schmelztemperatur makroskopische Dimensionen erreichen könnte, so

<sup>1</sup> D. BALAREW, Z. Kristallogr. (A) **89** (1934) 268; **93** (1936) 166, 173, 183, 191, 218, 219.

<sup>2</sup> D. BALAREW, Kolloid.-Z. **52** (1930) 222; **61** (1932) 344; **66** (1934) 317; **72** (1935) 25; Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 152.

müßte nicht nur ein einzelner Makrokristall, sondern auch ein Makrostück eines Realkristallsystems — Verwachsungskonglomerat — sich als ein Ganzes für sich allein verhalten und also auch eine entsprechend seiner Größe und Bau größere Dampfspannung besitzen als die einzelnen Kriställchen, die sich im Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befinden.

Die Dampfspannung der sich weit von ihren Schmelztemperaturen befindlichen Kristallsysteme ist in der Regel aber sehr klein. So besitzt z. B. NaCl bei 820° (20° über der Schmelztemperatur) eine Dampfspannung von 0'04 *mm* Hg<sup>3</sup>. Die Dampfspannung dieser Kristalle 200—300° unter der Schmelztemperatur muß von der Größenordnung 0'001 vielleicht 0'0001 *mm* sein. Falls ein Unterschied in der Dampfspannung wegen der verschiedenen Dimensionen z. B. der Teilchen eines Kristallpulvers existieren würde, so müßte die Ordnung dieses Unterschieds um 0'000001 Hg/*mm* herum sein, also ein durch keine direkten Messungen erfaßbarer Wert.

Deshalb haben wir mit folgender Methode die uns interessierende Frage der Abhängigkeit der Dampfspannung von der Korngröße zu lösen versucht.

Die zehnmal umkristallisierten NaCl- und die sechsmal umkristallisierten KBr-Präparate wurden zuerst bis auf 350° bzw. 250° 24 Stunden lang erhitzt, damit das in ihnen innerlich eingeschlossene Wasser praktisch abgeht<sup>4</sup>. Bestimmte Mengen (1 *g*) des so getrockneten Salzes wurden verschieden lang in einem Achatmörser zerrieben und ein und dasselbe Gewicht (0'1 *g*) des so erhaltenen Pulvers in einer Platinschale bei bestimmter Temperatur eine bestimmte Zeit lang in einem elektrischen Ofen erhitzt.

Alle Pulver wurden auf den Boden der Platinschale möglichst gleichmäßig und in möglichst dünnen Schichten verteilt.

Der Leitgedanke dieser unserer Versuche war folgender:

Die Luft in dem elektrischen Ofen besitzt mehr als zweimal kleinere Dichte als die der äußeren Luft. Es muß also eine Effusion der Gase nach innen und nach außen hin stattfinden. Mit der heißen Luft werden sich auch die NaCl- bzw. KBr-Dämpfe entfernen. Falls der in Frage stehende Unterschied in der Dampfspannung der verschieden großen Kriställchen wirklich existiert, so würde er sich dabei summieren und seine Effekte bei längerem Erhitzen eventuell nachweisbar erscheinen.

<sup>3</sup> O. RUFF und S. MUGDLAN, Z. anorg. allg. Chem. **117** (1921) 162.

<sup>4</sup> D. BALAREW, Z. analyt. Ch. **101** (1935) 168.

Damit die Bedingungen einer jeden Serie von Versuchen möglichst gleich seien, wurde die Platinschale immer auf dieselbe Stelle des elektrischen Ofens (siehe Fig. 1) gestellt, der Deckel des Ofens wurde immer auf ein und dieselbe Weise geschlossen — damit die Öffnungen zwischen dem Deckel und dem Ofen immer dieselben sind —, die Temperatur des Ofens (mit Regulator) war möglichst konstant und wurde dreimal täglich kontrolliert. Durch einige Versuche haben wir uns wirklich überzeugt, daß ein und dasselbe Kristallpulver bei dieser Art und Weise des Arbeitens gleiche Gewichtsverluste ergibt, z. B. 1'3% am ersten Tag und 1'1% bei jedem der folgenden 14 Tagen bei einem der Versuche mit NaCl.

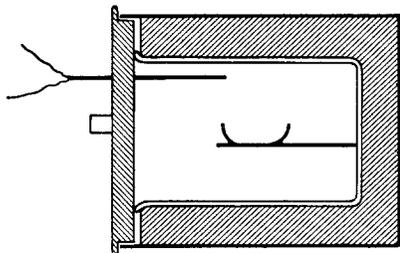


Fig. 1.

Falls man ein und denselben Versuch unter anderen gleichen Bedingungen wiederholt, nur bei verschiedener Pulvermenge, z. B. 0'3 und 0'1g, so hängen die Mengen (nicht Prozente) des

verdampften Salzes fast nicht von den Oberflächen der gebrauchten Pulver ab, ein Beweis, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit bei den von uns ausgewählten Bedingungen eine so große ist, daß in jedem Moment, trotzdem die Dämpfe ununterbrochen abgehen, das System Kristall·Dämpfe sich praktisch im Gleichgewichtszustande befindet.

Sind die Kristalle von NaCl weniger als 1 Minute und die von KBr weniger als 5 Minuten zerrieben worden, so hängt das Gewicht des verdampften Salzes von der Menge der erhitzten Pulver ab. Das ist aber zu erwarten, da wegen der außerordentlich kleinen allgemeinen Oberfläche der Kristallpulver in diesem Falle das System Kristall·Dämpfe bei der kleineren Pulvermenge in jedem Moment der Versuche ungesättigt, aber verschieden bei den verschiedenen Pulvermengen bleibt.

Falls man einen der weiter unten beschriebenen Versuche unter sonst gleichen Bedingungen wiederholt, jedoch einmal bei möglichst gleichmäßiger Verteilung des Pulvers auf dem ganzen Boden der Platinschale, ein andermal bei Verteilung des Kristallpulvers nur auf ein drittel des Bodens, so bleibt die verdampfte Menge des Salzes wieder eine und dieselbe, ein Beweis, daß das geringfügige Zusammensammeln des Pulvers auf einige Stellen

des Bodens keine meßbare Beeinflußung auf den Gewichtsverlust beim Erhitzen ausübt. Vielleicht wird bei einem erheblicheren Zusammensammeln der Pulver eine solche Beeinflußung eintreten.

Beim Zerreiben entstehen Teilchen von verschiedenen Dimensionen. Die Pulver wurden mikroskopisch untersucht, die Anzahl der verschieden großen Teilchen bestimmt und diese Anzahl bei der Berechnung der mittleren Größe der Teilchen berücksichtigt.

Es wurden 15 solche Versuche mit NaCl- und 3 mit KBr-Pulvern unter verhältnismäßig verschiedenen Bedingungen — Dauer der Zerreibung, Temperatur und Dauer der Erhitzung der Pulver — ausgeführt. Die Ergebnisse aller dieser Versuche in Bezug des allgemeinen Ganges der Kurve Dampfspannung · Korngröße stehen in Übereinstimmung miteinander. Als Beispiele sind die Ergebnisse von 4 dieser Versuche mit NaCl-Kristallpulvern in Fig. 2 (Abszisse — mittlere Größe der Teilchen in  $\mu$ , Ordinate — die verdampfte Menge des Salzes in Prozenten) und von einem Versuch mit KBr in Fig. 3 (Abszisse — die Zeit der Zerreibung in Stunden, Ordinate — die verdampfte Menge des Salzes in Prozenten) gegeben. Ausführlicher sind die Bedingungen der mit NaCl als Beispiel gegebenen 4 Versuche in Tabelle 1 gezeigt.

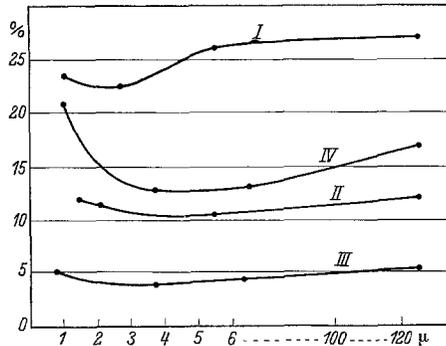


Fig. 2.

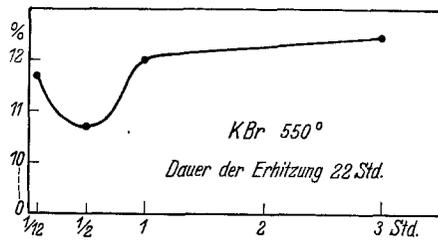


Fig. 3.

Tabelle 1.

Dauer der Zerreibung von 1 Minute bis 5 Stunden.

t. i. <sup>o</sup>	Dauer der einzelnen Erhitzungen in Stunden	Kurven in der Figur 2
637	45	I
637	21	II
570	69	III
650	21	IV

Trotzdem beim Fortschreiten des Zerreibens eine immer größere Anzahl von sehr kleinen Kristallteilchen entsteht, die nach der GIBBS-THOMPSONSchen Gleichung in ihrer klassischen Form — konstante Oberflächenspannung bei verschiedenen großen Kriställchen — eine höhere Dampfspannung als die größeren Kristalle besitzen müssen, trotzdem bei der Vergrößerung der Oberfläche mit fortschreitender Zerreibung der Gleichgewichtszustand Kristall · Dämpfe in dem Raum des Ofens immer schneller und schneller bzw. vollkommener und vollkommener erreicht wird und dadurch im allgemeinen eine Vermehrung des verdampften Salzes zu erwarten ist und endlich, trotzdem die verletzten Makrokristalle bzw. die verletzten Elementarkriställchen derselben als Gebilde mit unregelmäßigen Kristallformen und mit gestörten Kristallgittern<sup>5</sup> — falls diese Gitterstörungen beim hohen und längeren Erhitzen bei unseren Versuchen unkorrigiert bleiben würden — zweifellos auch eine Erhöhung der Dampfspannung bedingen würden, zeigen unsere Ergebnisse, daß beim Zerreiben zuerst eine Erniedrigung der Dampfspannung der Kristallpulver erfolgt und erst bei Erreichung der mittleren Dimensionen der Teilchen von 3–4  $\mu$  eine Erhöhung beginnt.

Falls man die 15 Minuten, 1 Stunde und 5 Stunden lang zerriebenen NaCl- und KBr-Kristallen gleichzeitig in 3 Platintiegeln unter möglichst gleichen übrigen Bedingungen erhitzt, so stellt man wieder bei denselben Dimensionen das Minimum der verdampften Menge bzw. der Dampfspannung fest.

Da mit der Vergrößerung der Anzahl der kleinsten Kriställchen in einem Pulver sich das beobachtete Minimum nach der größeren Dimension hin verschieben muß, wird das wahre Minimum der Dampfspannung bei den Bedingungen unserer Versuche vielleicht um ca. 1  $\mu$  herum liegen.

Übrigens wurde die erste Grundannahme meiner Theorie des Baues der Realkristallsysteme, nämlich, daß das Gleichgewicht zwischen dem Kristall und seiner Umgebung im allgemeinen bei der dispersen Struktur des Kristalls vorliegt, direkt bestätigt, nämlich durch die *Feststellung eines Minimums in der Kurve Dampfspannung · Dimensionen* bei den NaCl- und KBr-Kristallpulvern.

Die beobachtete Erniedrigung der Dampfspannung bei unseren Ausmessungen bereits bei 120  $\mu$  und sicher bei den noch

<sup>5</sup> G. W. BRINDLEY, F. W. SPIERS, F. E. HOARE, Philos. Mag. (7) 20 (1935) 1041.

größeren Dimensionen beginnend, bestätigt auch die andere Grundannahme in meiner Theorie des Verwachsungskonglomeratenbaues der Realkristallsysteme, nämlich, daß *dank der Übertragung sich sogar makroskopische Realkristallteilchen als Ganzes für sich allein verhalten*.

Nach meiner Theorie verdampft ein Makrokristallsystem Blöckchen nach Blöckchen. Bei größeren Verwachsungskonglomeraten — wahrscheinlich von der Ordnung über  $1\mu$  an, halten sich also die oberflächlich liegenden Blöckchen immer schwächer und schwächer fest.

G. J. FINCH und S. FORDHAM<sup>6</sup> haben durch sorgfältige röntgenospektroskopische Messungen bewiesen, daß die Gitterkonstanten eines Ionenkristalls von der Kristallgröße abhängen, zuweilen sogar im beträchtlichen Maße. Dieser Befund stellt eine neue Bestätigung meines Satzes dar, demzufolge Einflüsse von der Oberfläche her sich auf relativ recht dicke Schichten hin in das Kristallinnere bemerkbar machen<sup>2, 7</sup> da die Kanten und die Ecken zweifellos eine Oberflächenstörung des Kristalls darstellen.

---

<sup>6</sup> G. J. FINCH und S. FORDHAM, Proc. physic. Soc. 48 (1936) 85.

<sup>7</sup> D. BALAREW, Z. Kristallogr. (A) 93 (1936) 195.