

Über heterogene Systeme mit kleinen Abmessungen

I. Die Kristallkeimbildung in kleinen Tropfen¹

Von ROLF LACMANN

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem
(Z. Naturforschg. 17 a, 808—811 [1962]; eingegangen am 11. April 1962)

Aus den Überlegungen von HANSZEN über den Schmelzpunkt kleiner Kugelchen wird eine Beziehung zwischen den Oberflächenspannungen der festen und der flüssigen Phase und der Grenzflächenspannung fest-flüssig abgeleitet. Die Gleichgewichtstemperatur und die Keimbildungsarbeit im System „Dampf—flüssiges Tröpfchen—Kristallkeim im Tröpfchen“ werden abgeleitet. Die einfache GIBBS—THOMSONSCHE Gleichung für den Schmelzpunkt kleiner Kristallchen und die GIBBS—VOLMERSCHE Beziehung für die Keimbildungsarbeit gelten für kleine Tröpfchen nicht, wenn die flüssige und feste Phase verschiedene Dichten haben.

Die bisherigen Untersuchungen über die stabilen und labilen Phasengleichgewichte in Einkomponentensystemen beschränken sich darauf, daß höchstens eine Phase eine endliche (sehr kleine) Ausdehnung hat. Systeme mit einer kleinen Phase sind für die Keimbildung von Interesse; für das Entstehen neuer Phasen ist es nämlich oft erforderlich, eine Keimbildungsarbeit aufzubringen.

Eine statistische Untersuchung von KAISCHEW² beschäftigt sich mit dem Gleichgewicht in heterogenen Systemen, an denen Phasen mit kleinen Abmessungen teilnehmen. Es wird die Umwandlung kleiner Kristallchen in eine andere Modifikation behandelt. Dazu wird die Methode der mittleren Abtrennarbeiten von STRANSKI und KAISCHEW³ etwas modifiziert.

Das Gleichgewicht zwischen zwei kleinen Phasen untersuchte HANSZEN⁴ ausführlich, indem er den Schmelzpunkt eines festen Kugelchens, das sich in einer Dampfphase befindet, ermittelte. Die Untersuchungen beschränken sich auf den vollkommen gefrorenen und den vollkommen geschmolzenen Zustand der kleinen Phase; es werden keine Aussagen über die während des Schmelzens und Gefrierens auftretenden Zustände gemacht. Die Gleichgewichtsform des Kristalls wird außer acht gelassen und statt dessen eine Kugelform für die feste Phase angenommen. Auf diese Arbeit soll später noch eingegangen werden.

Um die Kristallisation in kleinen Tröpfchen untersuchen zu können, muß man in erster Linie das Gleichgewicht im System „Dampf—flüssiger Tropfen—Kristallkeim im flüssigen Tropfen“ und die mit der Bildung des Kristallkeims verbundene Keimbildungsarbeit kennen. Die folgenden Untersuchungen sollen sich mit der Berechnung dieser Größen beschäftigen.

Um das System „Dampf—flüssiger Tropfen—Kristallkeim im Tropfen“ untersuchen und die Ergebnisse deuten zu können, müssen die Beziehungen für einfache Systeme bekannt sein. Die hier behandelten Systeme besitzen keine oder nur eine kleine Phase.

Einfache Systeme

Um das System „Dampf—flüssiger Tropfen—Kristallkeim im Tropfen“ untersuchen und die Ergebnisse deuten zu können, müssen die Beziehungen für einfache Systeme bekannt sein. Die hier behandelten Systeme besitzen keine oder nur eine kleine Phase.

Die Phasengleichgewichte

Das Gleichgewicht zwischen einer kondensierten Phase und seinem Dampf wird im einfachsten Fall durch die Gleichung

$$\ln p_\infty = -Q_{\text{Verd}}/(R T) + C \quad (1)$$

wiedergegeben; p_∞ = Dampfdruck der ∞ großen kondensierten Phase; Q_{Verd} = molare Verdampfungswärme; C = Dampfdruckkonstante.

Am Schmelzpunkt (T_0) sind der Dampfdruck der festen (f) und der flüssigen (fl) Phase gleich ($p_{\text{fl}}^{\text{fl}} = p_f^f$). Aus (1) erhält man

$$Q_{\text{Schm}}/(R T_0) = C_f - C_{\text{fl}}; \quad (2)$$

Q_{Schm} = molare Schmelzwärme.

Stehen die flüssige und die feste Phase unter dem

¹ Teil II: Die Keimbildung in Wassertropfen, Z. Naturforschg. 17 a, 812 [1962], nachstehend.

² R. KAISCHEW, Jahrb. Univ. Sofia, Phys.-Math. Fakultät 40, B. 2 — Chemie, 177 [1943/44].

³ I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, Phys. Z. 36, 393 [1935]; Ann. Phys., Lpz. (5) 23, 330 [1935].

⁴ K.-J. HANSZEN, Z. Phys. 157, 523 [1960].



Druck π , so wird der Schmelzpunkt auf die Temperatur T_π verschoben.

$$\frac{\Delta T_\pi}{T_0} = -\frac{\Delta V_{f/fl} \pi}{Q_{Schm}} = \frac{M \Delta \varrho \pi}{Q_{Schm} \varrho_f \varrho_{fl}}. \quad (3)$$

$\Delta T_\pi = T_\pi - T_0$; M = Molgewicht; V = Molvolumen; $\Delta V_{f/fl} = V_f - V_{fl}$; ϱ = Dichte = M/V ; $\Delta \varrho = \varrho_f - \varrho_{fl}$.

ΔT_π ist im allgemeinen positiv, da $\varrho_f > \varrho_{fl}$ ist; die bekannteste Ausnahme bildet das Wasser.

Das Gleichgewicht zwischen einer Dampf- und einer kleinen kondensierten Phase ist durch die Beziehung von THOMSON-GIBBS gegeben.

$$R T \ln(p_r/p_\infty) = 2 M \sigma / (\varrho r); \quad (4)$$

p_r = Dampfdruck der kondensierten Phase mit dem Radius r , σ = Oberflächenspannung der kondensierten Phase.

Ist die kleine Phase ein Kriställchen, das sich mit seiner Schmelze, die eine große Ausdehnung hat, im Gleichgewicht befindet, so ist der Schmelzpunkt des Kriställchenkeims um ΔT_k erniedrigt:

$$\Delta T_k/T_0 = -2 M \sigma_{f/fl} / (Q_{Schm} \varrho_f h_k); \quad (5)$$

$\sigma_{f/fl}$ = Grenzflächenspannung zwischen der festen und der flüssigen Phase; h_k = Zentraldistanz der Flächen des Kriställchens.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Gl. (3) die Schmelzpunktverschiebung angibt, wenn sowohl die flüssige als auch die feste Phase unter einem Druck stehen. Gl. (5) gilt dagegen, wenn nur die feste Phase unter einem erhöhten Druck ($2\sigma/r$) steht; ΔT_k ist immer negativ. Für die Schmelzpunktverschiebung in einem unter dem Druck π stehenden System „kleiner Kristall – große Schmelzphase“ muß man $\Delta T_\pi + \Delta T_k$ aus (3) und (5) ansetzen. Ein solches System soll später noch diskutiert werden.

Die Keimbildungsarbeiten

Zur Bildung einer neuen Phase ist vielfach die Überwindung einer Energieschwelle erforderlich. Für ein Aggregat der neuen Phase, das sich mit der Ausgangsphase im Gleichgewicht befindet (Keim), beträgt nach GIBBS⁵ die Keimbildungsarbeit

$$A_k = \frac{1}{3} F \sigma; \quad (6)$$

F = Oberfläche des Keims.

Hat der Keim kugelförmige Gestalt, so ist

$$A_k = 16 \pi \sigma^3 V'^2 / [3(\mu' - \mu'')^2]; \quad (7)$$

μ' , μ'' = Thermodynamisches Potential der Ausgangs- (') bzw. neuen (") Phase.

Für den Fall, daß aus der Dampfphase ein flüssiger oder kristalliner Keim entsteht, ist nach VOLMER⁶

$$A_k = \frac{4 \omega M^2 \sigma^3}{3 R^2 T^2 \varrho_{kond}^2 (\ln p/p_\infty)^2}. \quad (8)$$

ω ist ein Formfaktor, der für die Kugel = 4π und für Kristalle $> 4\pi$ ist. Für einfache Kristallformen gilt $\omega h^2 = F$.

Für die Bildung eines kristallinen Keimes aus der ∞ großen flüssigen Phase kann man (8) mit Hilfe von (1) und (2) umwandeln in

$$A_k = \frac{4 \omega M^2 \sigma_{f/fl}^3 T_0^2}{3 Q_{Schm}^2 \varrho_f^2 (T_0 - T)^2}. \quad (9)$$

Systeme mit mehreren kleinen Phasen

Das Gleichgewicht im System „Dampf – flüssiges Tröpfchen – festes Kügelchen“

HANSZEN⁴ untersuchte dieses System, um den thermodynamischen Schmelzpunkt fester Kügelchen, die nicht von ihrer Schmelze umgeben sind, zu berechnen. Er macht dabei folgende Voraussetzungen: Die flüssige und die feste Phase haben kugelförmige Gestalt. Dies trifft natürlich für Kristalle in der Gleichgewichtsform nicht zu; die Ableitungen können daher nur für amorphe feste Stoffe gelten. Am thermodynamischen Schmelzpunkt sollen flüssige und feste Phasen den gleichen Dampfdruck haben. Da der Dampfdruck bei endlich großen Phasen von ihrer Größe abhängig ist, muß auch diese festgelegt werden. HANSZEN setzt die Masse der flüssigen und der festen Phase gleich. Daraus ergibt sich folgende Beziehung zwischen dem Radius der flüssigen und dem der festen Phase:

$$r_{fl}^{Tropfen} = r_f^{Kugel} (\varrho_f / \varrho_{fl})^{1/3}.$$

Es wird also das Gleichgewicht zwischen der vollkommen festen und der vollkommen flüssigen Phase, die beide von ihrer Dampfphase umgeben sind, betrachtet. Beide Phasen befinden sich natürlich im allgemeinen nur labilen Gleichgewicht gegenüber ihren Dampfphasen.

Unter diesen Annahmen erhält HANSZEN folgende Beziehung für die Schmelzpunktsverschiebung

⁵ J. W. GIBBS, Collected Works, Yale University Press, New Haven 1948, Bd. I.

⁶ M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung, Verlag Th. Stein-kopff, Dresden und Leipzig 1939.

$(\Delta T_{\text{Kugel}})$ für kleine feste Kugelchen:

$$\frac{\Delta T_{\text{Kugel}}}{T_0} = - \frac{2M}{Q_{\text{Schm}} \varrho_f r_f^{\text{Tropfen}}} \left[\sigma_f - \sigma_{\text{fl}} \left(\frac{\varrho_f}{\varrho_{\text{fl}}} \right)^{2/3} \right]. \quad (10)$$

Man sieht, daß die Schmelzpunktverschiebung fester Kugelchen, die von der Dampfphase umgeben sind, nicht durch die GIBBS–THOMSONSche Gleichung in der Form (5) wiedergegeben wird.

Außerdem wird angenommen, daß am thermodynamischen Schmelzpunkt im flüssigen Tropfen mit dem Radius r_{fl} ein festes Aggregat mit dem Radius r_k^{Tropfen} , der nur wenig kleiner ist als r_{fl} ($r_k^{\text{Tropfen}} = r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}} - \varepsilon$), gerade nicht mehr wachstumsfähig ist.

Es müssen also am Schmelzpunkt die Dampfdrucke eines festen Kugelchens (r_f^{Kugel}, p_1), eines flüssigen Tröpfchens ($r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}, p_2$) und eines gerade nicht mehr wachstumsfähigen festen Aggregates ($r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}} - \varepsilon, p_3$), das sich in einem flüssigen Tröpfchen ($r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}$) befindet, gleich sein. Es ist nach (1) und (4) :

$$\ln p_1 = - \frac{Q_f}{R T} + \frac{2M \sigma_f}{R T \varrho_f r_f^{\text{Kugel}}} + C_f, \quad (11 \text{ a})$$

$$\ln p_2 = - \frac{Q_{\text{fl}}}{R T} + \frac{2M \sigma_{\text{fl}}}{R T \varrho_{\text{fl}} r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}} + C_{\text{fl}}, \quad (11 \text{ b})$$

$$\ln p_3 = - \frac{Q_f}{R T} + \frac{2M}{R T \varrho_f} \left[\frac{\sigma_{\text{fl}}}{r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}} + \frac{\sigma_{f/\text{fl}}}{r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}} - \varepsilon} \right] + C_f. \quad (11 \text{ c})$$

Geht man zu großen Tropfen über, bei denen man ε gegen $r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}$ vernachlässigen kann, und setzt für p_3 den Dampfdruck des im Gleichgewicht befindlichen Keimes, bei dem Wachstum und Schmelzen gleich wahrscheinlich sind, ein, so ist

$$\ln p_3 = - \frac{Q_f}{R T} + \frac{2M}{R T \varrho_f} \left[\frac{\sigma_{\text{fl}} + \sigma_{f/\text{fl}}}{r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}} \right] + C_f. \quad (11 \text{ c}')$$

Durch Gleichsetzen von p_1 , p_2 und p_3 und unter Berücksichtigung obiger Beziehung zwischen r_f^{Kugel}

Der Dampfdruck der flüssigen Phase ist nach (1) und (4)

$$\ln p_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}} = - \frac{Q_{\text{fl}}}{R T} + \frac{2M \sigma_{\text{fl}}}{R T \varrho_{\text{fl}} r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}} + C_{\text{fl}}. \quad (13 \text{ a})$$

Die feste Phase steht dagegen unter dem Kapillardruck $2 \sigma_{\text{fl}}/r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}} + 2 \sigma_{f/\text{fl}}/h_k^{\text{Tropfen}}$, so daß ihr Dampfdruck

$$\ln p_k^{\text{Tropfen}} = - \frac{Q_f}{R T} + \frac{2M}{R T \varrho_f} \left[\frac{\sigma_{\text{fl}}}{r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}} + \frac{\sigma_{f/\text{fl}}}{h_k^{\text{Tropfen}}} \right] + C_f \quad (13 \text{ b})$$

ist.

⁷ I. N. STRANSKI, Z. Phys. **119**, 22 [1942].

und $r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}$ erhält man nunmehr

$$\sigma_f (\varrho_f / \varrho_{\text{fl}})^{1/3} = \sigma_{\text{fl}} + \sigma_{f/\text{fl}}. \quad (12)$$

Aus dieser Gleichung kann man folgende Aussage machen: Ist der Schmelzvorgang bei einem amorphen Stoff mit einer Volumenvergrößerung verbunden, wie es meistens der Fall ist, so wird der feste Stoff nicht vollkommen von seiner Schmelze benetzt, da $\sigma_f < \sigma_{\text{fl}} + \sigma_{f/\text{fl}}$ ist. Im umgekehrten Fall muß eine vollkommene Benetzung vorliegen.

STRANSKI^{7, 8} forderte bereits früher eine solche Beziehung für die Gleichgewichtsformflächen von Kristallen. Da bei den Ableitungen eine kugelförmige Gestalt der festen Phase vorausgesetzt worden ist, kann Gl. (12) nur für amorphe Stoffe gelten. Für Kristalle müßten noch die von Fläche zu Fläche verschiedenen geometrischen Besonderheiten berücksichtigt werden.

Das Gleichgewicht im System „Dampf – flüssiger Tropfen – Kristallkeim im flüssigen Tropfen“

Aus den Untersuchungen über das System „Dampf – flüssiger Tropfen – festes Kugelchen“ kann man keine Schlüsse über den Verlauf des Phasenüberganges flüssig – fest ziehen. Zur Bildung einer festen Phase ist zunächst die Entstehung eines kristallinen Keimes, der mit der flüssigen Phase im labilen Gleichgewicht steht, erforderlich. Wir wollen daher das Gleichgewicht im System „Dampf – flüssiger Tropfen – Kristallkeim im flüssigen Tropfen“ betrachten, um dann die Keimbildungsarbeit in diesem System berechnen zu können. Hierbei ist es ohne Schwierigkeiten möglich, die Kristallform zu berücksichtigen, so daß die Überlegungen nicht auf amorphe Stoffe beschränkt zu werden brauchen.

Das System besteht aus einem flüssigen Tropfen mit dem Radius ($r = r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}$), in dem ein kristalliner Keim enthalten ist, bei dem die Zentraldistanz der Flächen $h = h_k^{\text{Tropfen}}$ beträgt.

⁸ I. N. STRANSKI, Naturwiss. **30**, 425 [1942].

Setzt man $p_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}} = p_k^{\text{Tropfen}}$, so erhält man mit (2) die Größe des festen Keimes als h_k^{Tropfen}

$$h_k^{\text{Tropfen}} = 2 M \sigma_{\text{fl}} T_0 \left[\frac{r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}} \varrho_{\text{fl}}}{2 M \sigma_{\text{fl}} \Delta \varrho T_0 - Q_{\text{Schm}} \varrho_{\text{fl}} \varrho_{\text{fl}} r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}} \Delta T_k^{\text{Tropfen}}} \right]; \quad (14)$$

T_k^{Tropfen} = Gleichgewichts- oder Schmelztemperatur für den Keim im Tropfen.

Man kann (14) nach $\Delta T_k^{\text{Tropfen}}$ auflösen und erhält:

$$\Delta T_k^{\text{Tropfen}} = - \frac{2 M \sigma_{\text{fl}}}{Q_{\text{Schm}} \varrho_{\text{fl}} h_k^{\text{Tropfen}}} + \frac{2 M \sigma_{\text{fl}} \Delta \varrho}{Q_{\text{Schm}} \varrho_{\text{fl}} \varrho_{\text{fl}} r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}}. \quad (15)$$

Die Schmelzpunkterniedrigung setzt sich zusammen aus einer Schmelzpunkterniedrigung nach der THOMSON-GIBBSSCHEN Gleichung (5) und einer meistens positiven Schmelzpunktverschiebung nach Gl. (3). Das Glied aus der Gl. (5) ist darauf zurückzuführen, daß der feste Keim einseitig unter dem Kapillardruck $2 \sigma_{\text{fl}}/h_k^{\text{Tropfen}}$ steht. Da außerdem die feste und flüssige Phase unter dem Kapillardruck $2 \sigma_{\text{fl}}/r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}$ stehen, muß noch die Schmelzpunktverschiebung nach (3) auftreten; $2 \sigma_{\text{fl}}/r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}$ steht hier an Stelle von π . Die Schmelzpunktverschiebung nach (3) tritt nur auf, wenn der Schmelzvorgang mit einer Volumenänderung verbunden ist. Sie macht sich gegenüber dem Glied nach (5) besonders bemerkbar, wenn σ_{fl} groß ist im Vergleich zu σ_{fl} , und $\Delta \varrho$ gegenüber ϱ_{fl} , so wie $1/r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}$ gegenüber $1/h_k^{\text{Tropfen}}$, nicht vernachlässigt werden kann. Diese Verschiebung bedeutet im allgemeinen eine Verkleinerung der Schmelzpunktterniedrigung nach (5); lediglich bei einigen Stoffen, wie z. B. beim Wasser, tritt dadurch eine weitere Schmelzpunkterniedrigung auf. Betrachtet man den Radius des Keims (14), so ist bei konstanter Temperatur der Gleichgewichtskeim im Tröpfchen meistens kleiner als in der großen flüssigen Phase; beim Wasser ist es wiederum umgekehrt.

STRANSKI⁷ forderte bereits eine derartige positive Schmelzpunktverschiebung für kleine Kristallchen, die mit einer Schmelzschicht umgeben sind, gegenüber dem Schmelzpunkt von großen Kristallmassen. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß auch das Glied entsprechend Gl. (5) berücksichtigt werden muß und dieses das Vorzeichen von $\Delta T_k^{\text{Tropfen}}$ bestimmen wird.

Die Keimbildungsarbeit für das System „Dampf – flüssiger Tropfen – Kristallkeim im flüssigen Tropfen“

Die Arbeit für die Bildung eines kristallinen Keimes in einem Tropfen erhält man aus (6) und (14) oder aus (7) mit (13).

Die Beziehung lautet:

$$A_k^{\text{Tropfen}} = \frac{4 \omega M^2 \sigma_{\text{fl}}^3 T_0^2}{3} \cdot \left[\frac{\varrho_{\text{fl}} r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}}{2 M \sigma_{\text{fl}} \Delta \varrho T_0 - Q_{\text{Schm}} \varrho_{\text{fl}} \varrho_{\text{fl}} r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}} \Delta T} \right]^2. \quad (16)$$

Diese neue Beziehung für die Keimbildungsarbeit ist bei der Keimbildung in Tropfen an Stelle der VOLMERSCHEN Beziehung (9) anzuwenden. Sie geht in diese über, wenn $r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}$ nicht zu klein ist, oder $\Delta \varrho = 0$ wird. Die Veränderung der Keimbildungsarbeit im Vergleich zu (9) ist um so größer, je größer das Glied $2 M \Delta \varrho \sigma_{\text{fl}} T_0$ gegenüber $Q_{\text{Schm}} \varrho_{\text{fl}} r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}} \Delta T$ ist. Dabei ist von besonderem Interesse, daß dieser Effekt von einem großen $\Delta \varrho$ und σ_{fl} positiv beeinflußt wird, während er nicht nur mit der Tropfengröße, sondern auch mit steigender Unterkühlung abnimmt. In Gl. (16) ist nicht berücksichtigt worden, daß sich $r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}$ während der Keimbildung ändert; damit ist nämlich eine Oberflächenarbeit und eine Änderung des Kapillardruckes verbunden. Man kann zeigen, daß sich der Einfluß dieser beiden Faktoren beinahe kompensiert, so daß der Fehler in (16) vernachlässigbar klein ist. Die Keimbildungsarbeit in Tröpfchen ist meist kleiner als die in einer großen Phase; beim Wasser ist sie dagegen größer.

Diese Abhängigkeit der Keimbildungsarbeit von der Tropfengröße macht sich meist bereits bei Tröpfchenradien von etwa 100 Å bemerkbar. Demgegenüber haben Tröpfchen, die als flüssige Keime aus der Dampfphase entstanden sind, einen Radius von etwa 10 Å.

Die Keimbildungsarbeit geht in die Keimbildungshäufigkeit (J) als Exponent ein; es gilt nämlich die Beziehung $J = \text{const. exp}(-A_k/kT)$.

Eine Erniedrigung bzw. Erhöhung der Keimbildungsarbeit gegenüber der VOLMERSCHEN Form, wie sie oben dargelegt worden ist, muß daher bei Untersuchungen über die Bildung fester Phasen in Tröpfchen berücksichtigt werden.

Auf die Anwendung der vorstehenden Überlegungen, insbesondere bei Wassertröpfchen, soll in der folgenden Mitteilung¹ eingegangen werden.