

Über heterogene Systeme mit kleinen Abmessungen

II. Die Keimbildung in Wassertropfen¹

Von ROLF LACMANN

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem
(Z. Naturforsch. 17 a, 812—816 [1962]; eingegangen am 11. April 1962)

Unter Berücksichtigung des Dichteunterschiedes zwischen fester und flüssiger Phase wurden die mittleren Gefriertemperaturen von submikroskopischen Wassertropfen berechnet. Auf diese Weise war es möglich, das spontane Auftreten von Eiskristallen bei der Kondensation von Wasserdampf unterhalb -65°C zu deuten. Auch in diesem Temperaturbereich entstehen primär Wassertropfen, die aber spontan kristallisieren, bevor sie zu sichtbaren Teilchen auswachsen. Die von STRANSKI und KRASTANOW gegebene Deutung der OSTWALDSchen Stufenregel konnte weiter präzisiert werden.

Entsprechend der OSTWALDSchen Stufenregel entstehen bei der Kondensation von Wasserdampf unterhalb 0°C zunächst Wassertöpfchen und keine Eiskriställchen. STRANSKI und TOTOMANOW² konnten zeigen, daß dies auf die größere Keimbildungshäufigkeit (J) für die flüssige Phase zurückzuführen ist. Sie wird in erster Linie durch die Keimbildungsarbeit (A_k) bestimmt, denn es gilt

$$J = \text{const.} \exp(-A_k/kT).$$

Eine direkte Bildung der festen aus der Gasphase kann erst bei sehr niedrigen Temperaturen erfolgen. Darauf soll später noch näher eingegangen werden.

VOLMER und FLOOD³ untersuchten quantitativ die Bildung von Wassertöpfchen aus der homogenen Dampfphase. Sie konnten eine prinzipielle Übereinstimmung mit der Keimbildungstheorie von VOLMER erzielen. Das kritische Übersättigungsverhältnis, (p_{kr}/p_{∞}) , bei der die Keimbildung einsetzt, beträgt bei -13°C etwa 5.

REGENER⁴ untersuchte die Kondensation von Wasserdampf durch adiabatische Expansion. Bei Ausgangstemperaturen bis herab zu -50°C und kleinen Expansionen (kleinen Übersättigungen) erhielt er immer zunächst Wassertropfen, die erst nach 2 bis 3 Minuten erstarrten.

Die kritische Übersättigung für Wasserdampf bestimmten SANDER und DAMKÖHLER⁵ im Temperaturbereich von -75 bis $+35^{\circ}\text{C}$. $\ln(p_{kr}/p_{\infty})$ nimmt linear mit $1/T$ zu. Unterhalb -62°C beobachten

die Autoren das spontane Auftreten von Eiskriställchen; $\ln(p_{kr}/p_{\infty})$ nimmt dabei etwas stärker mit $1/T$ zu als oberhalb -62°C . Bei primärer Eiskristallbildung wäre dagegen ein schwächerer Anstieg unterhalb von -62°C zu erwarten. Trotzdem versuchen die Autoren, ihre Beobachtungen mit einer primären Eiskeimbildung zu deuten. Die Berechnungen führen aber zu einer Oberflächenspannung für das Eis, die kleiner ist als die des Wassers bei der gleichen Temperatur. Diese Deutung ist nicht befriedigend.

POUND, MADONNA und SCIULLI⁶ bestimmten ebenfalls die kritische Übersättigung im Temperaturbereich von -75 bis 0°C . $\ln(p_{kr}/p_{\infty})$ durchläuft dabei zwischen -20 und -60°C ein schwaches Maximum; dies kann durch ein Maximum der Oberflächenspannung von Wasser bedingt sein. Eine entsprechende Beobachtung machte RAU⁷, der eine Abnahme des Benetzungswinkels von Wasser auf Metall unterhalb -55°C feststellte. Ein solches Maximum der Oberflächenspannung ist durchaus möglich und wird durch die komplizierten Assoziationsverhältnisse des Wassers bedingt sein. Auch hier wurden bei Temperaturen unterhalb -65°C Eiskriställchen beobachtet, ohne daß die $\ln(p_{kr}/p_{\infty}) - 1/T$ -Kurve einen entsprechenden Knick aufweist. Auch diese Autoren nehmen an, daß sich unterhalb -65°C direkt die Eisphase aus der Dampfphase bildet.

Der Radius der Wasserkeime beträgt 7 bis 8 Å, so daß 50 bis 70 Wassermolekeln in einem Keim enthalten sind. Es erscheint wenig plausibel, daß bei

¹ Teil I: Die Kristallkeimbildung in kleinen Tropfen, Z. Naturforsch. 17 a, 808 [1962], voranstehend.

² I. N. STRANSKI u. D. TOTOMANOW, Naturwiss. 20, 905 [1932]; Z. phys. Chem. A 163, 399 [1933].

³ M. VOLMER u. H. FLOOD, Z. phys. Chem. A 170, 273 [1934].

⁴ E. REGENER, Schriften der deutschen Akad. d. Luftfahrtforschung, Heft 37, 17 [1941].

⁵ A. SANDER u. G. DAMKÖHLER, Naturwiss. 31, 460 [1943].

⁶ G. M. POUND, L. A. MADONNA u. C. M. SCIULLI, Proc. Conf. on Interfacial Phenomena and Nucleation, Geophys. Res. Pap. No. 37, 1955, Air Force Cambridge Research Center, 85—132.

⁷ W. RAU, Schriften der deutschen Akad. der Luftfahrtforschung 8, 65 [1944].



der direkten Eisbildung die kritische Übersättigung mit steigendem $1/T$ abnehmen soll, während dies beim Wasser unter der obigen Annahme des Maximums der Oberflächenspannung möglich ist.

Über die Unterkühlbarkeit von Wassertropfen ist von MASON⁸ zusammenfassend berichtet worden. Es wurden bisher Tropfen mit einem Radius von mindestens $0,5 \mu$ untersucht. Diese weisen einen Gefrierpunkt von etwa -41°C auf. MASON konnte die mittlere Gefriertemperatur von reinen Wassertropfen in Abhängigkeit von der Tropfengröße mit einer Beziehung aus der Theorie der homogenen Keimbildung wiedergeben.

Mit Hilfe des in der ersten Mitteilung¹ gewonnenen Ausdrucks für die Keimbildungsarbeit in kleinen Tropfen soll die mittlere Gefriertemperatur von kleinen Wassertropfchen, wie sie bei der Kondensation von Wasserdampf als Keime auftreten, abgeschätzt werden. Außerdem wollen wir das Auftreten von Eiskriställchen unterhalb -65°C versuchen zu deuten und einige Betrachtungen zur OSTWALDSchen Stufenregel anstellen. Alle Überlegungen beschränken sich auf die vollkommen homogene Keimbildung. Der Einfluß von Kondensations- und Kristallisationskeimen sowie von Ionen findet hier keine Berücksichtigung.

Keimbildungshäufigkeit und mittlere Gefriertemperatur

Nach TURNBULL und FISHER⁹ ist die Keimbildungshäufigkeit in kondensierten Systemen

$$J = \frac{n k T}{h} \exp[-(U + A_k)/kT] \left[\frac{\text{Keime}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}} \right]; \quad (1)$$

n = Zahl der Moleküle je cm^3 ; h = PLANCKSche Konstante; U = Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion.

Für die homogene Eiskeimbildung erhielt hiermit MASON¹⁰

$$\log J = 32,84 + \log T - \frac{U}{2,303 k T} - \frac{760 \sigma_{\text{E/W}}^3}{(T_0 - T)^2 T} \left[\frac{\text{Keime}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}} \right]; \quad (2)$$

$\sigma_{\text{E/W}}$ = Grenzflächenspannung Eis/Wasser; $T_0 = 273^\circ\text{K}$.

Da die Keimbildungshäufigkeit in einem Tropfen (J') proportional seinem Volumen $\frac{4}{3} \pi r^3$ ist, ist

$$\log J' = 33,46 + \log T - \frac{U}{2,303 k T} - \frac{760 \sigma_{\text{E/W}}^3}{(T_0 - T)^2 T} + 3 \log r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}} [\text{Keime/Tropfen} \cdot \text{sec}]. \quad (3)$$

Setzt man für J' einen bestimmten Wert (z. B. 1 Keim/Tropfen · sec) ein, so kann man mit (3) die mittlere Gefriertemperatur von Wassertropfchen in Abhängigkeit von ihren Radien berechnen. MASON erfaßte auf diese Weise die maximal erreichten Unterkühlungen bei Wassertropfchen mit einem Radius von $0,5 \mu$ bis $0,5 \text{ cm}$. Für U setzte MASON $3,3 \cdot 10^{-13}$ erg ein; eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen konnte mit $\sigma_{\text{E/W}} = 22 \text{ erg/cm}^2$ erzielt werden.

Die obige Beziehung soll nun auch auf kleine Tröpfchen, wie sie bei der Kondensation von Dämpfen in der Form von Keimen entstehen, angewandt werden. Wie in Teil I¹ gezeigt worden ist, muß man dabei die Abhängigkeit der A_k vom Tröpfchenradius berücksichtigen. Mit den gleichen Größen wie in (3) erhält man für die Keimbildungshäufigkeit in kleinen Wassertropfchen (J'') mit dem Radius $r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}$

$$\log J'' = 33,46 + \log T - \frac{U}{2,303 k T} + 3 \log r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}} - \frac{2,45 \cdot 10^{20}}{T} \left[\frac{r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}}}{6,29 - 5,51 \cdot 10^6 \cdot r_{\text{fl}}^{\text{Tropfen}} (T_0 - T)} \right]^2 \left[\frac{\text{Keime}}{\text{Tropfen} \cdot \text{sec}} \right]. \quad (4)$$

Für σ_{W} wurden 80 und für $\sigma_{\text{E/W}}$ wiederum 22 erg/cm^2 eingesetzt; bei q_{f} und q_{fl} wurden die Werte für 0°C ($0,92$ bzw. $1,0 \text{ g/cm}^3$) eingesetzt.

Abb. 1 zeigt die Keimbildungshäufigkeit in Tropfen mit dem Radius 10^{-7} und 10^{-6} cm nach (3) (---) und (4) (—) in Abhängigkeit von der Temperatur. Man sieht, daß J'' bei $r = 10^{-6} \text{ cm}$

merklich und bei $r = 10^{-7} \text{ cm}$ um Zehnerpotenzen kleiner ist als J' . Analog wurde in Abb. 2 die mittlere Gefriertemperatur in Abhängigkeit vom Tröpfchenradius nach der GIBBS-VOLMERSchen (---)

⁸ B. J. MASON, Adv. Physics **7**, 221 [1958]; The Physics of Clouds, Clarendon Press, Oxford 1957.

⁹ D. TURNBULL u. J. C. FISCHER, J. Chem. Phys. **17**, 71 [1949].

¹⁰ B. J. MASON, Quart. J. Roy. Met. Soc. **78**, 22 [1952].

und der neuen Form (—) für die Keimbildungsarbeit aufgetragen. J' und J'' wurden dabei gleich 1 gesetzt.

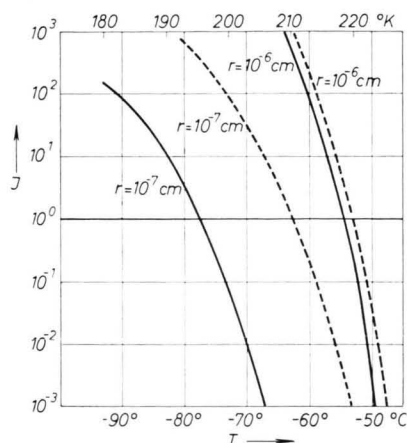


Abb. 1. Keimbildungshäufigkeit in Wassertropfen in Abhängigkeit von der Temperatur. — — — GIBBS-VOLMERSche, — — — neue Form für die Keimbildungsarbeit.

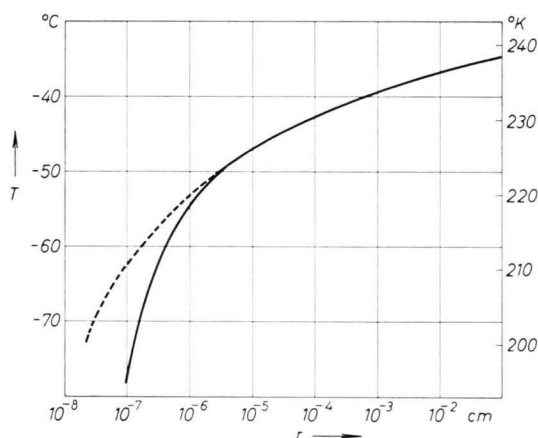


Abb. 2. Mittlere Gefriertemperatur von Wassertropfen in Abhängigkeit vom Tropfenradius. — — — GIBBS-VOLMERSche, — — — neue Form für die Keimbildungsarbeit.

Es zeigt sich, daß die aus (4) berechneten mittleren Gefriertemperaturen bei $r = 10^{-7}$ cm um 15° und bei $r = 10^{-6}$ cm um 1 bis 2° tiefer liegen als die aus (3) berechneten.

Betrachtet man den Temperaturbereich um -65°C , in dem bei der Kondensation von Wasserdampf spontan Eiskriställchen beobachtet werden, so sieht man eine starke Zunahme der mittleren Gefriertemperatur mit der Tropfchengröße. In diesem

Bereich gefrieren Tröpfchen mit einem Radius von 10^{-7} bis 10^{-6} cm; sie sind nur wenig größer als die bei der Wasserdampfkondensation entstehenden Keime.

Man kann damit das spontane Auftreten von Eiskriställchen ab -65°C etwa folgendermaßen deuten: Unterhalb dieser Temperatur werden Wassertropfen gefrieren, bevor sie zu sichtbaren Teilchen ausgewachsen sind. Auf diese Weise können sich bei den sichtbaren Kriställchen Flächen mit einer Größe von mindestens $1\ \mu$ ausbilden.

Bei Temperaturen oberhalb -65°C ist dagegen die Geschwindigkeit für die Bildung von Eiskeimen aus flüssigen Tröpfchen nicht groß genug, um vor dem Auswachsen zu gefrieren. Die Tröpfchen gefrieren daher erst, wenn sie zu größeren Aggregaten ausgewachsen sind und bilden kugelförmige Eiskristalle, die sich von flüssigen Tröpfchen kaum durch mikroskopische Beobachtungen unterscheiden lassen. Inzwischen ist aber die Übersättigung so weit abgebaut, daß das weitere Wachstum nicht mehr zur Bildung sichtbarer Flächen ausreicht.

Bei dieser Deutung erscheint es etwas merkwürdig, daß der Übergang zu Eiskriställchen in einem relativ engen Temperaturbereich auftritt. Man muß dabei jedoch berücksichtigen, daß der Kondensationskoeffizient von Eis in der Nähe von 1^{11} liegt, während der von Wasser zwischen 0 und 100°C nur 2 bis 4% beträgt (vergleiche ^{12, 13}). Da außerdem die Aktivierungsenergie für die Verdampfung von Wasser nach MAURET und VORSANGER¹⁴ um $5,5\text{ kcal/Mol}$ größer ist als die Verdampfungswärme, kann man für die Temperatur von -65°C mit einem Kondensationskoeffizienten von wenigen Tausendsteln rechnen. Der Gleichgewichtsdampfdruck von Wasser ist bei dieser Temperatur etwa doppelt so groß wie der von Eis, und das kritische Übersättigungsverhältnis für die Kondensation von Wasserdampf beträgt etwa 5. Da die Wachstumsgeschwindigkeit proportional dem Kondensationskoeffizienten und der Differenz zwischen dem herrschenden Dampfdruck und dem Gleichgewichtsdampfdruck der wachsenden Phase ist, kann man annehmen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit von Eiskriställchen unter den vorliegenden Bedingungen um 2 bis 3 Zehnerpotenzen größer ist als die von Wassertropfen. Das bedeutet, daß ein gefrorenes

¹¹ K. TSCHUDIN, *Helv. Phys. Acta* **19**, 91 [1946].

¹² T. ALTY u. C. A. MACKEY, *Proc. Roy. Soc., Lond. A* **149**, 104 [1935].

¹³ W. PRÜGER, *Z. Phys.* **115**, 202 [1940].

¹⁴ P. MAURET u. J.-J. VORSANGER, *C. R. Acad. Sci., Paris* **248**, 1808 [1959].

Wassertöpfchen wesentlich schneller auswächst und damit als sichtbares Teilchen erscheint als ein nicht gefrorenes, das u. U. wieder verdampfen kann.

Mit diesen Überlegungen stehen auch die experimentellen Ergebnisse von MAYBANK und MASON¹⁵ in Einklang. Bei der adiabatischen Expansion von Wasserdampf nimmt mit fallender Endtemperatur die Zahl der entstehenden Kondensateilchen zu, wenn die Ausgangstemperatur konstant gehalten wird. Bei einer Endtemperatur von -60 bis -70°C wird ein Wert von $4 \cdot 10^6$ Teilchen/cm³ erreicht, der auch bei tieferen Temperaturen konstant bleibt. Das Ansteigen der Teilchenzahl mit fallender Temperatur ist auf die Zunahme des Übersättigungsverhältnisses zurückzuführen. Das scharfe Umknicken auf einen konstanten Wert (je nach den Ausgangsbedingungen bei -60 bis -70°C) zeigt wiederum, daß hier die entstandenen Wassertropfen spontan kristallisieren und wesentlich schneller zu sichtbaren Teilchen anwachsen als die flüssigen Teilchen. Auf diese Weise wird das Übersättigungsverhältnis durch das Wachstum der Eiskriställchen bei tieferen Temperaturen schneller abgebaut, so daß keine weiteren Teilchen mehr entstehen können. Auch diese Autoren beobachten oberhalb -65°C kugelförmige Teilchen, während bei tiefen Temperaturen deutlich von Kristallflächen begrenzte Gebilde zu erkennen sind.

Es sollen noch einige Betrachtungen über die Unsicherheiten dieser Berechnungen angestellt werden. Nimmt man an, daß die mittlere Gefriertemperatur oberhalb $r = 10^{-5}$ cm durch Gl. (3) richtig wiedergegeben wird, so ist der größte Fehler bei (4) in ΔQ zu suchen. Es wurden für Q_E und Q_W die bei 0°C gemessenen Werte eingesetzt. Während Q_E mit fallender Temperatur zunimmt, weist Q_W bei 4°C ein Maximum auf und nimmt unterhalb dieser Temperatur ab. Gleichzeitig stehen aber die feste und die flüssige Phase unter dem Druck $2\sigma_W/r$. Dadurch wird die Dichte der flüssigen Phase stärker erhöht als die der festen, denn die Kompressibilität vom Wasser ist größer als die vom Eis (vgl. z. B. ¹⁶). Der Kapillardruck liegt bei Tröpfchen mit einem Radius von 10^{-7} bis 10^{-6} cm im Bereich von 10^3 atm. Bei 0° wird die Dichte des Wassers durch diesen Druck um ca. 5% erhöht. Im Gegensatz zu anderen Flüssigkeiten steigt die Kompressibilität infolge der eigenartigen Assoziationsverhältnisse unterhalb 0°C mit fallender Temperatur an. Man kann

annehmen, daß für den untersuchten Parameterbereich ΔQ nicht zu hoch angesetzt worden ist.

$\sigma_{E/W}$ könnte mit fallender Temperatur abnehmen, da sich die Struktur des Wassers bei tiefen Temperaturen immer mehr der des Eises nähert. Der Kapillardruck $2\sigma/r$ verschiebt aber auch hier das Assoziationsgleichgewicht zu Gunsten der nicht Eishähnlichen Form des Wassers, da diese eine höhere Dichte hat. Es lassen sich also keine quantitativen Aussagen über die Abhängigkeit von $\sigma_{E/W}$ von Temperatur und Tröpfchengröße machen. Es erscheint daher zweckmäßig, zunächst mit dem von MASON angegebenen Wert, der in Übereinstimmung mit den mittleren Gefriertemperaturen bei größeren Tropfen steht, zu rechnen. Das gleiche gilt für σ_W , das bei Tröpfchen mit einem Radius von weniger als 100 \AA nicht mehr unabhängig von der Tröpfchengröße ist.

Selbstverständlich liegen auch noch in anderen Größen Fehlerquellen; diese sind aber für die vorliegenden Abschätzungen von untergeordneter Bedeutung. RAU¹⁷ äußerte kürzlich Zweifel an der Richtigkeit der MASONschen Berechnungen, da $d \ln J/dT$ bei -30 und -40°C zwar in einer vernünftigen Größenordnung liegt, bei höheren Temperaturen aber den experimentellen Ergebnissen widerspricht. Dazu muß gesagt werden, daß ganz allgemein die Zunahme der Keimbildungshäufigkeit mit der Überschreitung bei hohen Überschreitungen kleiner ist als bei geringen (vgl. Abb. 1). Es ist nämlich

$$J = \text{const.} \exp[-K/(\Delta\mu)^2]$$

$$\text{und} \quad d \ln J/d\Delta\mu = 2K/(\Delta\mu)^3;$$

$\Delta\mu$ = Differenz der chemischen Potentiale zwischen Ausgangs- und neu entstehender Phase.

Außerdem gilt die MASONsche Beziehung nur für rein homogene Keimbildung, die oberhalb -30°C praktisch nicht auftritt. Für -20° ist nach (2) z. B. $J = 10^{-49}$ Keime/cm³ sec. Damit $J' = 1$ wird, müßte $r = 10^{16}$ bis 10^{17} cm betragen. Demgegenüber erhält man bei -40°C $J = 10^9$ Keime/cm³ sec, so daß für $J' = 1$ $r = 10^{-3}$ bis 10^{-4} cm ist. Bei Temperaturen oberhalb -30° kann also nur eine heterogene Keimbildung erfolgen, so daß man die experimentellen Ergebnisse mit dem Ansatz von MASON gar nicht vergleichen kann. Zur Verbesserung der MASONschen Beziehung kann man daher lediglich den Temperaturbereich von -41 bis -32°C verwenden. Da in dieser Arbeit aber lediglich der Einfluß

¹⁵ J. MAYBANK u. B. J. MASON, Proc. Phys. Soc., Lond. **74**, 11 [1959].

¹⁶ A. EUCKEN u. M. EIGEN, Z. Elektrochem. **55**, 343 [1951].

¹⁷ W. RAU, Geofis. Pur. a Appl. **28**, 201 [1954].

der Tropfengröße auf die Keimbildung untersucht wird, soll darauf nicht näher eingegangen werden.

Betrachtungen zur Ostwaldschen Stufenregel

Nach der OSTWALDSchen Stufenregel erfolgt der Übergang von einer instabilen zu einer stabilen Phase über Zwischenzustände, indem sich zunächst metastabile Phasen bilden. Die metastabile Phase hat eine kleinere freie Energie als die Ausgangs- und eine größere als die stabile Phase. Erst aus der metastabilen Phase entsteht dann die stabile. Diese Regel wird unterhalb des Umwandlungs- bzw. Schmelzpunktes meist befolgt, in Ausnahmefällen auch oberhalb von Umwandlungspunkten. So bildet sich unterhalb des Schmelzpunktes bei der Kondensation aus der Dampfphase meist primär die flüssige und nicht die feste Phase. Oberhalb der Schmelztemperatur entsteht dagegen sofort die stabile flüssige Phase.

STRANSKI und TOTOMANOW² erklärten dies mit Hilfe der Keimbildungshäufigkeit, die in erster Näherung durch die Keimbildungsarbeit bestimmt wird. Überträgt man dies auf die Bildung der festen und flüssigen Phase, so muß

$$\frac{4\pi\sigma_{fl}^3}{q_{fl}^2[\ln(p/p_{fl\infty})]^2} < \frac{\omega\sigma_f^3}{q_f^2[\ln(p/p_{f\infty})]^2} \quad (5)$$

sein, damit primär die flüssige Phase entsteht. Die primäre Bildung der flüssigen Phase ist also darauf zurückzuführen, daß der Formfaktor (4π bzw. ω) und σ für die flüssige Phase kleiner als für die feste ist. Im allgemeinen ist $q_f > q_{fl}$, und dies bewirkt eine relative Verkleinerung der Keimbildungsarbeit für die feste Phase. Beim Wasser ist aber $q_f < q_{fl}$, so daß auch noch durch den Dichteunterschied zwischen fester und flüssiger Phase die primäre Ausscheidung der festen Phase erschwert wird.

Bei Temperaturen dicht unterhalb des Schmelzpunktes ist $p_{f\infty} \approx p_{fl\infty}$ und (5) ist daher immer erfüllt. Erst wenn $p_{f\infty} \ll p_{fl\infty}$ ist, wird $A_{k(f)} < A_{k(fl)}$, so daß primär die feste Phase entstehen kann. Damit überhaupt eine meßbare Keimbildung erfolgt, muß eine Mindestübersättigung (p_{kt}/p_∞) vorliegen. Diese ist dicht unterhalb des Schmelzpunktes für die flüssige Phase geringer als für die feste. Durch starke Erhöhung des Dampfdruckes kann man natürlich auch hier das direkte Entstehen der festen Phase erzwingen. Da aber die Keimbildungshäufigkeit J_{fl} mit dem Druck stark ansteigt, ist der Anteil der direkt aus der Dampfphase entstandenen festen Phase nur gering, so daß eine bevorzugte Kristallkeimbildung nicht auftritt.

Für die Ungleichung (5) können beim Wasser folgende Werte eingesetzt werden: $\sigma_E = 100 \text{ erg/cm}^2$; $\sigma_W = 80 \text{ erg/cm}^2$; $q_E = 0,92 \text{ g/cm}^3$; $q_W = 1,0 \text{ g/cm}^3$; $\omega = 23$ (vgl. ¹⁰). Es muß dann

$$\frac{4\pi \cdot 5,12 \cdot 10^5 \cdot 0,846}{23 \cdot 10^6 \cdot 1,0} < \frac{[\ln(p/p_{W\infty})]}{[\ln(p/p_{E\infty})]}$$

oder

$$0,486 < \frac{[\ln(p/p_{W\infty})]^2}{[\ln(p/p_{E\infty})]^2} \quad \text{sein.}$$

Mit $\ln(p/p_{E\infty}) = \ln(p/p_{W\infty}) + \ln(p_{W\infty}/p_{E\infty})$ und $\ln(p_{W\infty}/p_{E\infty}) = -Q_{E/W} \Delta T / (R T_0 T)$

erhält man

$$\ln(p/p_{W\infty}) > -2,5 \Delta T / T,$$

wenn man $Q_{E/W} = 1,430 \text{ kcal/Mol}$ setzt. Bei $\Delta T = -63^\circ$, also $T = 210^\circ \text{K}$, muß $\ln(p/p_{W\infty}) > 0,75$ sein, damit sich primär bevorzugt die flüssige Phase ausscheidet. Da die experimentellen Untersuchungen ergaben, daß in diesem Temperaturbereich $\ln(p_{kt}/p_{W\infty})$ bei 1,5 liegt, ist obige Bedingung erfüllt. Auch eine mögliche Änderung der σ -, q - und ω -Werte könnte an dieser Aussage nichts ändern. Nimmt man an, daß auch bei tieferen Temperaturen $\ln(p_{kt}/p_{W\infty})$ bei 1,5 liegt und die anderen Parameter unverändert bleiben, so würde erst unterhalb 170°K die Keimbildungsarbeit der festen Phase bei der kritischen Übersättigung kleiner werden als die der flüssigen.

Nach dem oben Gesagten gibt es für jede Substanz zwei charakteristische Keimbildungstemperaturen, die unterhalb ihres Schmelzpunktes liegen. Die erste ist dadurch ausgezeichnet, daß bei ihr alle aus der Gasphase entstehenden flüssigen Keime, deren Radius mit ca. 10 \AA angenommen werden kann, spontan kristallisieren. Bei der zweiten charakteristischen Temperatur ist die Keimbildungshäufigkeit für die feste und die flüssige Phase bei der kritischen Übersättigung der Dampfphase von der gleichen Größenordnung.

Beim Wasser liegt die erste Temperatur höher als die zweite. Dies dürfte auch für viele andere Substanzen zutreffen. Ist die OSTWALDSche Stufenregel für eine Substanz ausnahmsweise nicht erfüllt, so kann dies daran liegen, daß die flüssigen Keime schon unmittelbar unterhalb des Schmelzpunktes – infolge kleiner $\sigma_{fl/fl}$ -Werte – spontan kristallisieren. Das Abweichen von der OSTWALDSchen Stufenregel ist dann nur scheinbar.

Herrn Prof. Dr. I. N. STRANSKI danke ich für die Anregung zu diesen Arbeiten und ihre Förderung, Herrn Dr. K. BECKER für die kritische Durchsicht der Manuskripte.