

108 Kaban

ACTA
PHYSICOCHEMICA
U.R.S.S.

EDITED BY RÉDIGÉ PAR HERAUSGEGEBEN VON

A. BACH, A. BRODSKY, J. FRENKEL, A. FRUMKIN,
I. GREBENŠČIKOV, N. KURNAKOW, A. RABINOWITSCH,
A. RAKOVSKY, E. SCHPOLSKY, N. SEMENOFF,
D. TALMUD, B. WYROPAJEFF

Vol. III

1935

No 6

MOSCOW

MOSCOU

MOSKAU

THE STATE SCIENTIFIC AND TECHNICAL PRESS—ONTI

ACTA
PHYSICOCHEMICA

U.R.S.S.

Board of Editors

A. BACH, A. BRODSKY, J. FRENKEL, A. FRUMKIN, I. GREBENŠČIKOV,
N. KURNAKOW, A. RABINOWITSCH (RABINOVITCH), A. RAKOVSKY,
N. SEMENOFF, D. TALMUD, B. WYROPAGEFF

E. SCHPOLSKY, Editor

Permanent contributors

A. Balandin — Moscow, W. Chlopin — Leningrad, M. Dubinin — Moscow,
A. Dumanski — Woronesh, W. Finkelstein — Dniepropetrowsk, J. Frenkel —
Leningrad, A. Frost — Leningrad, A. Grünberg — Leningrad, A. Joffé — Le-
ningrad, N. Isgarischew — Moscow, Iv. Kablukoff — Moscow, A. Kapustinsky —
Moscow, I. Kasarnowsky — Moscow, Wl. Kistiakowsky — Leningrad, N. Ko-
bosew — Moscow, V. Kondratjew — Leningrad, G. Kurdjumow — Dniepro-
petrowsk, P. Lukirsky — Leningrad, A. Monossohn — Moscow, B. Nikolsky —
Leningrad, N. Peskow — Moscow, L. Pissarschewski — Dniepropetrowsk, W. Plot-
nikow — Kiew, A. Predwoditelew — Moscow, M. Rabinowitsch — Leningrad,
P. Rehbindler — Moscow, S. Roginsky — Leningrad, G. Rumer — Moscow,
J. Shukoff — Leningrad, A. Schükarew (Sčukarev) — Charkow, S. Shchukarew —
Leningrad, W. Ssementschenko — Moscow, N. Stepanoff — Leningrad, J. Syr-
kin — Moscow, A. Terenin — Leningrad, M. Ussanowitsch — Taschkent,
S. Wosnessensky — Moscow.

Subscriptions accepted for 1936 (vols IV and V).

One volume comprises 6 parts.

Subscription price:

1 vol. — 6 parts 4.00 \$
1 part 1.00 \$

Orders to be placed with:

Mezhdunarodnaya Kniga.

Kuznetski Most, 18, Moscow, USSR (Current Account № 263.

State Bank of the USSR. Moscow, Neglinnaya, 12).

Orders will be entered on receipt of the subscription fee.

All Manuscripts and proofs to be forwarded to Prof. E. Schpolsky, Editor's
Office „Acta Physicochimica U.R.S.S.“, Malaja Pirogovskaja, 1, Moscow 21.

1935

ACTA PHYSICOCHEMICA U. R. S. S. VOL. III. No 6

Über den Dampfdruck kleiner Tröpfchen und Kristalle

Von A. Frumkin und N. Fuchs

Die Berechnung des Dampfdruckes kleiner Teilchen mit Hilfe der Kelvinschen Gleichung ist nur bei solchen Teilchendimensionen möglich, die den Wirkungsradius der Molekularkräfte merklich übertreffen, da im anderen Falle der Wert der in dieser Gleichung enthaltenen freien Oberflächenenergie des Teilchens unbekannt wird. Ausserdem kann auch die Dichte sehr kleiner Teilchen von ihrem normalen Wert stark abweichen¹.

Offenbar ist die Lösung dieses Problems nur durch molekular-kinetische Überlegungen möglich. Die letzteren können zwar beim heutigen Stand unserer Kenntnisse über die Molekularkräfte und die Struktur der Oberflächenschicht in festen und besonders flüssigen Körpern nur von grober Annäherung sein, aber infolge der grossen Wichtigkeit dieser Frage für die Theorie der Kondensationsvorgänge lohnt sich selbst eine solche erste Annäherung. Ausserdem ist die molekular-kinetische Behandlung des Problems wie überhaupt bei allen physikalisch-chemischen Fragen für die Aufklärung des Mechanismus des erhöhten Dampfdruckes kleiner Teilchen unentbehrlich.

Da die Zahl der auf ein Oberflächenelement des Teilchens in der Zeiteinheit aufprallenden Dampfmolekeln von der Form und Grösse des Teilchens unabhängig ist, so bleiben nur zwei mögliche Ursachen der erhöhten Dampfspannung kleiner Teilchen übrig: eine erhöhte Verdampfungsgeschwindigkeit von der Oberflächeneinheit des Teilchens (im Vergleich zur normalen, einer makroskopischen Oberfläche entsprechenden Grösse dieser Geschwindigkeit) oder eine verminderte Effektivität der Zusammenstösse zwischen den Dampfmolekeln und der Oberfläche. Es ist zur Zeit unmöglich, über das

¹ Diese Frage wird in einer Arbeit von Kritschewski (Koll.-Z. 68, 15 (1934)) diskutiert. Die darin vorgeschlagene Korrektur für die Dichte kleiner Tröpfchen ist aber offenbar zu gross, da sie zu einem Nullwert der Dichte schon bei einem Tröpfchendurchmesser von 18 Å führt.

Vorhandensein der letztgenannten Erscheinung zu entscheiden. Jedenfalls spielt sie kaum bei solchen Flüssigkeiten eine Rolle, bei denen die Effektivität der Zusammenstöße für eine makroskopische Oberfläche gleich eins ist (Hg , $^2\text{CCl}_4$ ³).

Dagegen muss die Verdampfungsgeschwindigkeit von der Oberfläche kleiner Teilchen sicher einen erhöhten Wert besitzen infolge der Verminderung der Abtrennungsarbeit der Oberflächenmolekeln im Vergleich zu einer makroskopischen Oberfläche. Berechnet man die Grösse dieser Verminderung, so kommt man zu einer molekular-kinetischen Ableitung der Kelvinschen Gleichung.

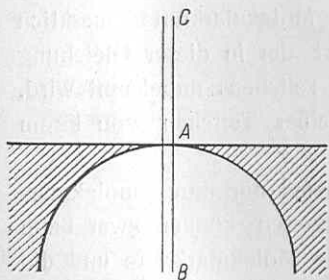


Fig. 1.

Im Falle eines apolaren Kristalls wird die Abtrennungsarbeit für die in der Nähe der Kanten und Ecken liegenden Molekeln sehr stark, für die übrigen — nur unbedeutend vermindert.

Je nach dem als Ausgangspunkt angenommenen Molekularmodell der Oberflächenschicht, nimmt die molekular-kinetische Ableitung der Kelvinschen Gleichung verschiedene Form an. Wir wollen hier für den Fall eines flüssigen Tröpfchens eine auf der klassischen Laplaceschen Kapillaritätstheorie beruhende Ableitung geben.

Es sei mit E die Abtrennungsarbeit einer Oberflächenmolekel bezeichnet. Setzen wir das Volumen der Molekel als unendlich klein voraus, so dürfen wir schreiben:

$$E = \int_0^\infty F(x) dx,$$

Der Charakter der Erscheinung ist im Falle der flüssigen Tröpfchen und Kristalle etwas verschieden: im ersten Falle findet eine gleichmässige Verminderung der Abtrennungsenergie für alle Oberflächenmolekel statt, und zwar um die Grösse des Potentials der Attraktionskräfte zwischen einer auf der Tröpfchenoberfläche liegenden Molekel und dem auf Fig. 1 schraffierten Flüssigkeitsvolumen.

wo $F(x)$ die Anziehungskraft der Molekel auf das Tröpfchen in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Molekel und Tröpfchenoberfläche bedeutet. Mit E_0 und F_0 wollen wir die Werte von E und F im Falle einer ebenen Oberfläche bezeichnen. Offenbar ist:

$$\bar{E} = E_0 - E = \int_0^\infty [F_0(x) - F(x)] dx = \int_0^\infty \bar{F}(x) dx,$$

wo $\bar{F}(x)$ die Anziehungskraft zwischen der Molekel und dem auf Fig. 1 schraffierten Flüssigkeitsvolumen bedeutet. Je grösser die Oberflächenkrümmung, desto grösser ist auch das schraffierte Volumen und somit $\bar{E}$ und desto kleiner ist daher die Abtrennungsarbeit.

Wir wollen jetzt die Anziehungskraft Φ zwischen dem schraffierten Volumen und einer unendlich langen Flüssigkeitssäule AC (oder, was auf dasselbe hinauskommt, einer Säule, deren Länge gleich dem Wirkungsradius der Molekularkräfte ist) mit dem Querschnitt dS berechnen,

$$\Phi = ndS \int_0^\infty \bar{F}(x) dx = n\bar{E} dS,$$

wo n — die Molekelzahl in einem ccm der Flüssigkeit bedeutet.

Nach einem bekannten Satz der klassischen Kapillaritätstheorie ⁴ besitzt denselben Wert auch die Anziehungskraft zwischen dem schraffierten Volumen und der innerhalb des Tröpfchens liegenden Flüssigkeitssäule AB . Andererseits ist diese Kraft nach dem Laplaceschen Satz gleich $\frac{2\sigma dS}{a}$, wo mit a der Tröpfchenradius, mit σ — die Oberflächenspannung bezeichnet wird. Somit haben wir:

$$n\bar{E}dS = \frac{2\sigma dS}{a},$$

oder

$$\bar{E} = \frac{2\sigma}{an}.$$

² Volmer u. Estermann, Z. physik. Chem. **99**, 383 (1921).

³ Altya. Nicoll, Canadian J. of Research, **4**, 547 (1931).

⁴ S. z. B. Bakker, Kapillarität (Hdb. d. Experimentalphysik. B. VI. S. 35).

Weiter ist das Verhältnis des Dampfdrucks des Tröpfchens p zum normalen Dampfdruck p_0 nach der Boltzmannschen Gleichung gleich:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\bar{E}}{kT},$$

oder, wenn mit V das Molarvolumen der Flüssigkeit bezeichnet wird:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma}{ankT} = \frac{2\sigma V}{aRT},$$

und das ist die Kelvinsche Gleichung.

Es sei bemerkt, dass diese Ableitung, die offenbar auch im Falle einer konkaven Oberfläche anwendbar bleibt, den grossen Vorzug hat, dass sie die Erscheinungen der Adsorption und Kapillarkondensation von Dämpfen von einem einheitlichen Standpunkt aus zu behandeln erlaubt⁵.

Unsere Ableitung setzt offenbar voraus, dass: 1) der Tröpfchendurchmesser gross im Vergleich zu den Molekeldimensionen ist, 2) der Wirkungsradius der Molekularkräfte kleiner als der Tröpfchenradius und 3) die Dichte der Flüssigkeit an der Oberfläche und im Inneren des Tröpfchens gleich gross ist. Im Falle sehr kleiner Tröpfchen ($a < 10^{-7}$ cm) sind zumindestens die zwei ersteren Bedingungen sicher nicht erfüllt, und die Berechnung des Dampfdruckes solcher Tröpfchen ist heute kaum möglich.

Etwas besser steht es mit dem Dampfdruck kleiner Kristalle. Die molekular-kinetische Ableitung der Kelvinschen Gleichung für Kristalle wurde von Kaischew und Stranski⁶ angegeben. Die Ableitung beruht darauf, dass der Dampfdruck eines kleinen Kristalls durch die mittlere, auf ein Atom⁷ (Molekel) entfallende Abtrennungsarbeit bei der Abtrennung (Verdampfung) einer ganzen Atomsschicht von einer Kristallfläche bestimmt wird. Die genannten Autoren bedienten sich zwar bei der Ableitung eines stark verein-

⁵ Frumkin, Diskussionsbemerkung auf der neunten physikalisch-chemischen Tagung in Moskau. Sow. Phys. 4, 154 (1933); Schuchowitzki, Koll. Z. 65, 141 (1934).

⁶ Kaischew u. Stranski, Z. physik. Chem., 26 A, 114 (1934).

⁷ Weiter unten werden wir unter „Atomen“ allgemein die Gitterbausteine, in welche das Gitter beim Verdampfen zerfällt, verstehen.

fachten Kristallmodells, aber sie lässt sich selbstverständlich auch an jedem anderen Modell durchführen.

Wir wollen die Methode von Kaischew und Stranski benutzen, um den Dampfdruck sehr kleiner homöopolarer Kristalle zu berechnen. Dabei wollen wir zunächst annehmen, dass die Gitterkonstante von der Kristallgrösse unabhängig ist. Weiter nehmen wir an, dass die zwischen einem Atom und den benachbarten Atomen wirkenden Anziehungskräfte voneinander unabhängig sind und, wie aus der Londonschen Theorie für die Dispersionskräfte folgt, mit der siebenten Potenz der Entfernung abnehmen. Die Abstossungskräfte seien zunächst vernachlässigt. Wir beschränken uns ausserdem auf den Fall eines Würfelkristalls und eines einfachen kubischen Gitters.

Bezeichnen wir mit φ das Potential der zwischen zwei benachbarten, parallel einer Würfelkante liegenden Atome wirkenden Kräfte, mit Δ — den Abstand zwischen diesen Atomen (d. h. die Gitterkonstante), so finden wir für das Potential der zwischen zwei beliebigen Atomen wirkenden Kräfte Ausdrücke von der Form:

$$\frac{\varphi}{(m^2 + n^2 + p^2)^3},$$

wo m, n, p — ganze positive Zahlen sind. Durch Summierung einer unendlichen Reihe solcher Glieder erhalten wir für die pro Atom berechnete Gitterenergie (normale Abtrennungsarbeit) die Grösse $\epsilon_0 = 4,198 \varphi$.

Weiter finden wir für die spezifische Oberflächenenergie der Würfelfläche, die gleich der Hälfte der für die Zerspaltung des Kristalls senkrecht zu einer Würfelkante notwendigen Arbeit ist (ausgerechnet pro cm^2):

$$\sigma = 1,026 \varphi / \Delta^2.$$

Endlich erhalten wir für die mittlere Abtrennungsenergie von einer Würfelfläche bei einem aus v^3 Atomen gebauten Kristall⁸ durch Summierung einer endlichen Reihe:

$v =$	2	3	4	5	6
$\epsilon_v / \varphi =$	2,349	2,876	3,241	3,416	3,540

⁸ Es sei bemerkt, dass bei einem Tetraeder aus 24 Atomen $\epsilon_v / \varphi = 1,43$ bei einem Oktaeder aus 25 Atomen $\epsilon_v / \varphi = 2,11$ ist, und das heisst, dass Kristalle von dieser Form instabil sind.

Jetzt können wir den Dampfdruck einerseits nach der Gleichung

$$kT \ln p/p_0 = \bar{E} = \varepsilon_0 - \varepsilon_v \quad (1)$$

berechnen, und andererseits nach der Kelvinschen Gleichung:

$$kT \ln p/p_0 = \frac{2\sigma}{an}$$

Da hier a die Hälfte des Würfeldurchmessers, d. h. $\frac{\sqrt{\Delta}}{2}$ und $\frac{1}{n}$ das auf ein Atom im Gitter entfallende Volumen, d. h. Δ^3 bedeutet, so können wir auch schreiben:

$$kT \ln p/p_0 = \frac{4\sigma\Delta^2}{v} \quad (2)$$

Wir wollen nun die Ergebnisse der molekular-kinetischen (1) und der Kelvinschen (2) Gleichungen miteinander vergleichen. Als Mass für die Übereinstimmung dieser Ergebnisse wählen wir die Grösse

$$Q = \frac{\ln(p_M/p_K)}{\ln(p_K/p_0)},$$

wo p_K/p_0 — die nach der Kelvinschen Gleichung (2) berechnete Dampfdruckerhöhung, p_M/p_K — die nach Gl. (1) und (2) berechnete Korrektur zur Kelvinschen Gleichung bedeutet.

Wir wollen weiter unten sehen, dass in allen von uns behandelten Fällen die Grössenordnung von Q den Wert 0,2 nicht übertrifft, und das heisst, dass die Korrektur zur Kelvinschen Gleichung kleiner als die 5. Wurzel aus der nach Kelvin berechneten Dampfdruckerhöhung ist. Beträgt z. B. die letztere 100, so hat die betreffende Korrektur den Wert 2,5. Wir kommen somit zu dem Schluss, dass bei den von uns gemachten Voraussetzungen die Kelvinsche Gleichung die richtige Grössenordnung der Dampfspannung kleiner Kristalle gibt.

Im oben betrachteten Falle (die mit der 7-ten Potenz der Entfernung abnehmenden Kräfte) erhalten wir:

$v =$	2	3	4	5	6
$(\varepsilon_0 - \varepsilon_v)/\varphi =$	1,850	1,322	0,967	0,782	0,658
$2\sigma/an\varphi =$	2,051	1,368	1,026	0,820	0,683
$Q =$	0,098	0,034	0,058	0,046	0,037

Je steiler die Abnahme der Anziehungskräfte mit der Entfernung, desto kleiner ist Q . Für die mit der 9-ten Potenz der Entfernung sich ändernden Kräfte erhalten wir z. B.:

$v =$	2	3	4	5
$Q =$	0,035	0,032	0,023	0,017

Wir haben bis jetzt die Abstossungskräfte ausser Acht gelassen. Das kann auf folgende Weise geschehen. Wir nehmen für das Potential der zwischen zwei Atomen wirkenden Kräfte den üblichen Ausdruck an:

$$\varphi = -\frac{A}{\varepsilon^m} + \frac{B}{\varepsilon^n},$$

wo das erste Glied den Anziehungs-, das zweite — den Abstossungskräften entspricht. Nach der Auswahl bestimmter Werte für m und n bilden wir den Ausdruck für die Gitterenergie und suchen den Minimalwert derselben. Daraus erhalten wir eine Beziehung zwischen A , B und der Gitterkonstante und führen die Rechnung wie früher weiter. Für $m=6$, $n=8$ erhalten wir auf diese Weise:

$v =$	2	3	4	5	6
$Q =$	0,191	0,041	0,110	0,093	0,071,

d. h. wir erhalten für Q einen etwa zweimal grösseren Wert als bei Vernachlässigung der Abstossungskräfte.

Endlich muss auch die Änderung der Gitterkonstante in sehr kleinen Kristallen berücksichtigt werden. Nach der Methode von Lennard-Jones⁹ finden wir für $m=6$, $n=8$, dass bei $v=2$ die Gitterkonstante den normalen Wert um 6 % übertrifft, bei $v=3$ um 4 %, bei $v=4$ um 3 %, bei $v=5$ um 2,3 %.

Berechnen wir nun Q unter Berücksichtigung der Änderung der Gitterkonstante (in die Kelvinsche Gleichung werden wir dabei den normalen Wert der Konstante einsetzen), so finden wir:

$v =$	2	3	4	5
$Q =$	0,24	0,096	0,125	0,108

Somit wirkt sich die Änderung der Gitterkonstante verhältnismässig wenig auf die Grösse von Q aus.

⁹ Lennard-Jones, Z. Kristall. **75**, 215 (1930).

Nehmen die Abstossungskräfte noch schneller als mit der 9-ten Potenz der Entfernung ab, so ist Q entsprechend kleiner. Zu derselben Grössenordnung von Q müsste man auch beim Übergang zu anderen Gittertypen und Kristallformen kommen.

Zusammenfassung

1. Es wird eine molekular-kinetische, auf der klassischen Kapillaritätstheorie beruhende Ableitung der Kelvinschen Gleichung für flüssige Tröpfchen gegeben.

2. Für den Fall sehr kleiner apolarer Kristalle mit einfachem kubischen Gitter und der mit der 7-ten Potenz der Entfernung abnehmenden Anziehungskräfte zwischen den Gitterbausteinen wird nach der Methode von Kaischew und Stranski die Korrektur zur Kelvinschen Gleichung berechnet. Es zeigt sich, dass in dem betrachteten Falle diese Gleichung die richtige Grössenordnung des Dampfdrucks bis zu Kristallen von minimaler möglicher Grösse gibt.

Karpow-Institut für
physikalische Chemie,
Moskau.

Eingegangen am
26. Juli 1935.