

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

## Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kügelchen Ein Beitrag zur Thermodynamik der Grenzflächen\*

Von

KARL-JOSEPH HANSZEN\*\*

Mit 5 Figuren im Text

(Eingegangen am 18. September 1959)

Auf der Grundlage der Gibbsschen Thermodynamik der Phasengrenzflächen werden Gleichungen für die Schmelzpunktverschiebung kleiner isolierter Kügelchen in Metallaufdampfschichten abgeleitet, die hinab bis zu Teilchenradien von mindestens 100 Å Gültigkeit haben und den Einfluß von Adsorptionsfilmen auf den Teilchenoberflächen mitzuberücksichtigen vermögen. Zur Gewinnung dieser Gleichungen werden Gleichgewichts-, Stabilitäts- und Koexistenzfragen eingehend diskutiert. Das Problem des sog. Oberflächenschmelzens wird angeschnitten. Seine ausführliche Behandlung ist in einer nachfolgenden Veröffentlichung vorgesehen.

### Problemstellung

Es ist bekannt, daß dünne Metallaufdampfschichten beim Tempern im Vakuum in vielen Fällen schon weit unterhalb der Schmelztemperatur aufreißen. Dabei bilden sich auf der Trägerfolie isoliert liegende Teilchen mit nahezu kugelförmig abgerundeten Oberflächen<sup>1</sup>, aber gut ausgebildetem Kristallgitter<sup>2</sup>. Als einfachstes thermodynamisches Modell einer solchen aggregierten Schicht kann man daher, solange man mögliche Einflüsse der Trägerfolie außer Betracht läßt, ein System aus gleich großen, getrennt liegenden Metallkügelchen in einem umgebenden Gasraum ansehen. Die vorliegenden Untersuchungen machen es sich zur Aufgabe, thermodynamische Aussagen über das Schmelzen dieses Modellsystems zu finden, da über diese Frage in der Literatur weitgehende Unsicherheit herrscht. So wurde des öfteren für das genannte System eine Verschiebung der Schmelztemperatur im Sinne der Thomsonschen Gleichung<sup>3</sup>

$$\Delta T_S = - \frac{2\sigma^{\text{fest/flüssig}} M T_S}{L^{\text{fest/flüssig}} \rho_{\text{fest}} r} \quad (1)$$

( $T_S$  = Schmelzpunkt des kompakten Materials,  $\sigma$  = Grenzflächen-  
spannung,  $r$  = Teilchenradius,  $\rho$  = Dichte,  $L/M$  = spezifische Schmelz-

\* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Nordwestdeutschen Physikalischen Gesellschaft am 17. 4. 1958 in Bad Neuenahr.

\*\* Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

<sup>1</sup> Vgl. z. B. HANSZEN, K.-J.: Z. Physik **150**, 527 (1958), Fig. 3 u. 4.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. HANSZEN, K.-J.: l. c. <sup>1</sup> insbes. S. 532, ferner Phys. Verh. Mosbach **8**, 193 (1957).

<sup>3</sup> THOMSON, W.: Phil. Mag. (4) **42**, 448 (1871).

wärme) angenommen<sup>4</sup>. TAKAGI<sup>5</sup> wies aber bereits darauf hin, daß diese Gleichung auf das Zweiphasengleichgewicht: „feste Teilchen in einer ausgedehnten Flüssigkeit“ anzuwenden ist [vgl. Gl. (29c) dieser Arbeit], nicht aber auf *das den Schmelzpunkt des betrachteten Systems kennzeichnende Dreiphasengleichgewicht: feste und flüssige Teilchen in einem gemeinsamen Dampfraum*. Die Verfasserin glaubte allerdings, daß die Thomsonsche Gleichung für den Schmelzpunkt der Kügelchen im Dampfraum Gültigkeit erhält, sobald ein dünner Oberflächenfilm geschmolzen ist und sieht demzufolge in der Anwendung dieser Gleichung auf die Verschiebung der Schmelztemperatur dünner Schichten keine Problematik. Wir können uns jedoch diesen Folgerungen nicht anschließen und halten eine Bearbeitung dieser Fragestellung auf streng thermodynamischer Grundlage für notwendig.

Um bisweilen anzutreffende Irrtümer auszuschließen, sei darauf hingewiesen, daß durch unsere Beschränkung auf die phänomenologische Methode nur die Ermittlung der *thermodynamischen Schmelztemperatur* möglich ist (im vorliegenden Falle also der Temperatur des stabilen Gleichgewichts im System: „feste und flüssige Kügelchen gleicher Masse in einem gemeinsamen Gasraum“), die bei vorgegebener Stoffverteilung eine eindeutige Funktion von Druck und Teilchenmasse ist. Keine Aussagen können dagegen über die Temperaturen gemacht werden, bei denen das Schmelzen und Erstarren in konkreten Fällen wirklich einsetzt, da diese Temperaturen nicht notwendig Gleichgewichtstemperaturen darzustellen brauchen.

Es wird zwar im allgemeinen angenommen, daß das *Schmelzen* der festen Kügelchen praktisch bei der oben definierten Schmelztemperatur einsetzt. Beim *Erstarren* der geschmolzenen Kügelchen können dagegen erhebliche Unterkühlungen auftreten. Diese finden nach den Untersuchungen von TURNBULL<sup>6</sup> und TAKAGI<sup>5</sup> ihre hinreichende Erklärung in dem Umstand, daß in Teilchen genügender Kleinheit keine Fremdkeime mehr vorhanden sind, so daß die Erstarrung der Tröpfchen einzig und allein durch Keime der von der Thomsonschen Gleichung geforderten kritischen Größe aus Schwankungserscheinungen<sup>7</sup> in Gang gesetzt werden muß. — Solche Unterkühlungen sollen in der vorliegenden Arbeit also nicht berechnet werden.

### Gleichgewichtsbetrachtungen

Eine dünne Schicht stellt zusammen mit dem umgebenden Gasraum ein Mehrphasensystem dar. Sie selbst muß in den meisten Fällen

<sup>4</sup> Vgl. z. B. MAYER, H.: Physik dünner Schichten, Teil II, S. 24 ff. Stuttgart 1955. Nach einer Bemerkung von H. KÖNIG dürften die in der Tabelle 5 dieses Buches angegebenen numerischen Werte um den Faktor des Molekulargewichts zu groß sein.

<sup>5</sup> TAKAGI, M.: J. Phys. Soc. Japan 9, 361 (1954).

<sup>6</sup> TURNBULL, D.: J. Appl. Phys. 21, 1022 (1950).

<sup>7</sup> VOLMER, M., u. A. WEBER: Z. phys. Chem. 119, 277 (1926). — BECKER, R., u. W. DÖRING: Ann Phys. (5) 24, 719 (1935). Neuere zusammenfassende Darstellung der Keimbildungstheorie: HOLLOMON, J.H., u. D. TURNBULL: Progr. Met. Phys. 4, 333 (1953).

auch als ein Mehrkomponentensystem angesehen werden, da nach den früheren Darlegungen<sup>1</sup> auf den Oberflächen adsorbierte Fremdschichten das physikalische Erscheinungsbild wesentlich mitbestimmen. Da sich insbesondere die vorliegenden Untersuchungen mit Oberflächeneffekten zu beschäftigen haben, ist es also erforderlich, das eingangs gewählte Modell als mehrkomponentiges Mehrphasensystem aufzufassen. Für ein solches System sollen zunächst die Gleichgewichtsbedingungen in allgemeiner Form auf der Grundlage der Gibbsschen Methode angegeben werden. Um die Überlegungen nicht zu sehr zu komplizieren, sei ausgeschlossen, daß sich zwei der stets als kugelförmig angenommenen Phasengrenzflächen direkt berühren.

*Das Phasengleichgewicht unter Berücksichtigung des Einflusses  
der Phasengrenzflächen*

Wir betrachten ein System, in dem  $N$  Komponenten auf  $\psi$  Phasen verteilt sind.  $\psi - 1$  dieser Phasen sollen kugelförmige Gestalt besitzen und in die gemeinsame Außenphase  $\alpha$  eingelagert sein. Es liegen also  $\psi - 1$  gegenseitige Phasengrenzflächen vor.

Nach GIBBS<sup>8</sup> stellen wir uns vor, daß sich die Komponenten bis zu den als geometrische Unstetigkeitsflächen betrachteten Phasengrenzflächen („Teilungsflächen“) homogen ausdehnen und setzen die Energie- und Entropiewerte in beiden Phasen als reine Quantitätsgrößen wie in unendlich ausgedehnten Medien an. Der tatsächliche Zustand unterscheidet sich dadurch von dem gedachten, daß in der Umgebung der Teilungsflächen (positive oder negative) Überschüsse der Energie- und Entropiedichten, und wegen der Adsorptionsfilme auch solche in den Massendichten bestehen. Diese Überschüsse, auf die Flächeneinheit bezogen, seien nach GIBBS als Energie-, Entropie- und Massendichte der Oberflächen definiert.

Die Fundamentalgleichungen für die Phasen unseres Systems lauten dann

$$dE^v = T^v dS^v - p^v dV^v + \sum_{i=1}^N \mu_i^v dm_i^v; \quad (v = \alpha, \beta, \dots, \psi); \quad (2a)$$

und die Fundamentalgleichungen für die Phasengrenzflächen<sup>9</sup>

$$dE^{v/\alpha} = T^{v/\alpha} dS^{v/\alpha} + \sigma^{v/\alpha} dO^{v/\alpha} + \sum_{i=1}^N \mu_i^{v/\alpha} dm_i^{v/\alpha}; \quad (v/\alpha = \beta/\alpha, \gamma/\alpha, \dots, \psi/\alpha); \quad (2b)$$

<sup>8</sup> GIBBS, J.W.: The collected Works, S. 219/221, 365/366. New York 1928.

<sup>9</sup> Das Fehlen von krümmungsabhängigen Gliedern in (2b) setzt eine ganz bestimmte Lage der Teilungsflächen voraus, vgl. J.W. GIBBS l. c. <sup>8</sup>, S. 227. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei ebenen Oberflächen (GIBBS S. 234) ist es also bei gekrümmten Oberflächen selbst im Einkomponentensystem nicht mehr möglich, Massenüberschüsse in der Oberflächenschicht durch geeignete Wahl der Lage der Teilungsfläche zum Verschwinden zu bringen. Über die Anwendung von krümmungsabhängigen Gliedern in der Fundamentalgleichung vgl. BUFF, F.P.: J. Chem. Phys. **19**, 1591 (1951).

wo die näher indizierten Größen  $T$ ,  $p$ ,  $V$  und  $m_i$  die Temperaturen, Drucke, Volumina und Massen,  $E$ ,  $S$  und  $\mu_i$  die Energien, Entropien und chemischen Potentiale in den Phasen bzw. den Phasengrenzflächen,  $O$  die Grenzflächen und  $\sigma$  die Grenzflächenspannungen (also  $\sigma dO$  die reversiblen Oberflächenarbeiten) bedeuten.

Betrachtet man dieses System als abgeschlossen, d.h.:

$$\left. \begin{aligned} dE^\alpha + dE^\beta + \dots dE^\psi + dE^{\beta/\alpha} + dE^{\gamma/\alpha} + \dots dE^{\psi/\alpha} &= 0; \\ dm_i^\alpha + dm_i^\beta + \dots dm_i^\psi + dm_i^{\beta/\alpha} + dm_i^{\gamma/\alpha} + \dots dm_i^{\psi/\alpha} &= 0; \\ &(i = 1, 2 \dots N); \\ dV^\alpha + dV^\beta + \dots dV^\psi &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

und beachtet man ferner den Zusammenhang zwischen Oberfläche und Volumen der Phasen:

$$O^{\nu/\alpha} = 4\pi (r^{\nu/\alpha})^2 = \frac{3V^\nu}{r^{\nu/\alpha}}; \quad (4a)$$

$$dO^{\nu/\alpha} = \frac{2}{r^{\nu/\alpha}} dV^\nu; \quad (4b)$$

( $r$  = Radius der Phasengrenzfläche), so gewinnt man aus dem Gleichgewichtskriterium für das Gesamtsystem\* ( $\delta^1 S)_{E, V, m_i} = 0$  nach dem Lagrangeschen Verfahren die Gleichgewichtsbedingungen

$$T^\alpha = T^\beta = \dots T^\psi = T^{\beta/\alpha} = T^{\gamma/\alpha} = \dots T^{\psi/\alpha}, \quad (5)$$

$$p^\nu = p^\alpha + \frac{2\sigma^{\nu/\alpha}}{r^{\nu/\alpha}}; \quad (\nu = \beta, \gamma \dots \psi), \quad (6)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots \mu_i^\psi = \mu_i^{\beta/\alpha} = \mu_i^{\gamma/\alpha} = \dots \mu_i^{\psi/\alpha}; \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (7)$$

Liegen die Phasen  $\alpha, \beta \dots \psi$  ineinandergeschichtet vor, und ist  $\psi$  die innerste,  $\alpha$  die äußerste Phase, so gilt für den Gleichgewichtsdruck der Phase  $\psi$  an Stelle von (6)

$$p^\psi = p^\alpha + 2 \left( \frac{\sigma^{\psi/\alpha}}{r^{\psi/\alpha}} + \frac{\sigma^{\alpha/\psi}}{r^{\alpha/\psi}} + \dots \frac{\sigma^{\beta/\alpha}}{r^{\beta/\alpha}} \right). \quad (6a)$$

Die chemischen Potentiale der verschiedenen Komponenten in den einzelnen Phasen

$$\left. \begin{aligned} \mu_i^\nu &= e_i^\nu - T s_i^\nu + p^\nu v_i^\nu; \\ e_i &=_{df} E_i / m_i \\ s_i &=_{df} S_i / m_i \\ v_i &=_{df} V_i / m_i \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

sind als Funktionen von  $T$ ,  $p^\nu$  und den  $(N-1)$  Massenbrüchen  $y_i^\nu$  aufzufassen, so daß gilt

$$d\mu_i^\nu = -s_i^\nu dT + v_i^\nu dp^\nu + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial \mu_i^\nu}{\partial y_j^\nu} dy_j^\nu; \quad (8a)$$

\* Vgl. Gl. (32b).

und die chemischen Potentiale der Komponenten in den Phasengrenzflächen

$$\mu_i^{v/\alpha} = \mu_i^{v/\alpha} - T s_i^{v/\alpha} - \sigma^{v/\alpha} o_i^{v/\alpha}; \quad o_i = a_f O_i / m_i \quad (9)$$

als Funktionen von  $T$ ,  $\sigma^{v/\alpha}$  und den  $(N-1)$  Massebrüchen  $y_j^{v/\alpha}$ , so daß gilt

$$d\mu_i^{v/\alpha} = -s_i^{v/\alpha} dT - o_i^{v/\alpha} d\sigma^{v/\alpha} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial \mu_i^{v/\alpha}}{\partial y_j^{v/\alpha}} dy_j^{v/\alpha}. \quad (9a)$$

Diese Gleichungen sollen in Folgendem auf einige Spezialfälle angewandt werden.

*Abhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks und der Gleichgewichtstemperatur vom Teilchenradius im Mehrkomponentensystem*

Zur Beantwortung der gestellten Frage sind an erster Stelle Aussagen über das Druck- und Temperaturgleichgewicht des mehrkomponentigen Zweiphasensystems: kugelförmige Innenphase  $v$  und ausgehende Außenphase  $\alpha$  erforderlich. Für den Fall, daß die Außenphase Gasphase ist, lassen sich die Rechnungen bei Anwendbarkeit der idealen Gasgleichung:

$$v_i^\alpha p^\alpha = \frac{V_i^\alpha}{m_i^\alpha} p^\alpha = \frac{RT}{M_i} = \frac{V^\alpha}{m_i^\alpha} p_i^\alpha; \quad (10)$$

mit

$$p_i^\alpha = a_f p^\alpha x_i \quad \text{und} \quad \sum_{i=1}^N p_i^\alpha = p^\alpha \quad (11)$$

( $R$  = Gaskonstante,  $M_i$  = Molekulargewicht,  $p_i$  = Partialdruck,  $x_i$  = Molbruch) auf die in dieser Phase enthaltenen Komponenten weitgehend in geschlossener Form durchführen.

Da bei dem zur Diskussion stehenden heterogenen Gleichgewicht zwar alle Komponenten in der Gasphase, nicht aber in den kondensierten Phasen aufzutreten brauchen, sind in Anlehnung an die tatsächlichen Verhältnisse in dünnen Schichten folgende Vereinfachungen an unserem Modell möglich:

Die Innenphase  $v$  kann als eine einkomponentige Metallphase angesehen werden. Wir setzen das Metall als so edel voraus, daß bei den im Hochvakuum vorliegenden Drucken, denen die Probe beim Tempern ausgesetzt ist, in der weiteren Nachbarschaft des Schmelzpunkts keine chemischen Verbindungen des Metalls, insbesondere keine Oxyde in fester Form mehr existent sind, d.h. daß die zu den betreffenden Temperaturen gehörigen Zersetzungsdrucke unterschritten sind\*. Chemische Verbindungen mit dem Metall können also nur in der Gasphase vorkommen und dort als Partialdrucke eine Rolle spielen oder

\* Zur Orientierung einige Zahlenangaben:  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{PbO}_2$  sind im Hochvakuum von  $10^{-5}$  Torr schon bei Zimmertemperatur, die Kupferoxyde<sup>1</sup> oberhalb  $400^\circ\text{C}$  nicht mehr beständig,  $\text{WO}_2$  ist dagegen bei  $1500^\circ\text{C}$  und  $10^{-5}$  Torr Sauerstoffdruck noch beständig.

in Adsorptionsfilmen auf der Metalloberfläche auftreten. Außerdem müssen die im Vakuum noch vorhandenen Restgase im Ansatz für die Gasphase und die Phasengrenzfläche berücksichtigt werden. Zur Vereinfachung der Schreibweise fassen wir alle Fremdstoffe als eine einzige Komponente mit dem Index 2 zusammen. Die Komponente 1 stelle das Metall selbst dar. Es muß wegen seines endlichen Dampfdruckes auch in der Gasphase, und wegen der nicht verschwindenden Massenüberschüsse in der Grenzfläche<sup>9</sup> auch dort mitgezählt werden.

*Gleichgewichts-Metaldampfdruck  $p_1^\alpha$  in Abhängigkeit vom Phasenradius  $r^{v/\alpha}$  und vom Fremdgasdruck  $p_2^\alpha$  bei konstanter Temperatur.* Durch Variation des Partialdruckes  $p_2^\alpha$  führen wir das angegebene zweikomponentige Zweiphasensystem bei festgehaltener Temperatur aus einem Gleichgewichtszustand in einen neuen. Für die Druckänderung in der Gasphase gilt dann nach (11)

$$dp^\alpha = dp_1^\alpha + dp_2^\alpha; \quad (12)$$

und für die Druckänderung im Kügelchen nach der Gleichgewichtsbedingung (6), wenn der Einfachheit halber die Indizes  $v/\alpha$  bei  $r$  und  $\sigma$  weggelassen werden:

$$dp^v = dp_1^\alpha + dp_2^\alpha - \frac{2\sigma}{r^2} dr + \frac{2}{r} d\sigma. \quad (13)$$

Hiermit lauten die Änderungen der chemischen Potentiale (8a) und (9a) unter Beachtung von (10) und (11)

$$d\mu_1^v = v^v dp^v = v^v \left( dp_1^\alpha + dp_2^\alpha - \frac{2\sigma}{r^2} dr + \frac{2}{r} d\sigma \right); \quad (14a)$$

$$\left. \begin{aligned} d\mu_1^\alpha &= v_1^\alpha dp^\alpha + \frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial y^\alpha} dy^\alpha = \frac{RT}{M_1 p^\alpha} dp^\alpha + \frac{RT}{M_1 x^\alpha} dx^\alpha \\ &= \frac{RT}{M_1 p_1^\alpha} dp_1^\alpha = \frac{V^\alpha}{m_1^\alpha} d p_1^\alpha; \end{aligned} \right\} \quad (14b)$$

$$d\mu_2^\alpha = v_2^\alpha dp^\alpha + \frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial (1-y^\alpha)} d(1-y^\alpha) = \frac{RT}{M_2 p_2^\alpha} dp_2^\alpha. \quad (14c)$$

Aus der Gibbs-Duhemschen Beziehung für die Grenzflächenphasen

$$S^{v/\alpha} dT + O^{v/\alpha} d\sigma^{v/\alpha} + \sum_{i=1}^N m_i^{v/\alpha} d\mu_i^{v/\alpha} = 0; \quad v = \beta, \gamma \dots \psi \quad (15)$$

gewinnt man für das Differential der Grenzflächenspannung

$$d\sigma^{v/\alpha} = - \frac{m_1^{v/\alpha}}{O^{v/\alpha}} d\mu_1^{v/\alpha} - \frac{m_2^{v/\alpha}}{O^{v/\alpha}} d\mu_2^{v/\alpha} =_{df} - \kappa_1 d\mu_1^{v/\alpha} - \kappa_2 d\mu_2^{v/\alpha}. \quad (16)$$

Berücksichtigen wir nun die aus (7) folgenden Gleichgewichtsbedingungen

$$\left. \begin{aligned} d\mu_1^\alpha &= d\mu_1^v = d\mu_1^{v/\alpha} =_{af} d\mu_1; \\ d\mu_2^v &= d\mu_2^{v/\alpha} =_{af} d\mu_2; \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

so erhalten wir bei der Einsetzung von (16) in (14a) unter Beachtung von (4a)

$$\left. \begin{aligned} \left(1 + \frac{2v^\nu \kappa_1}{r}\right) d\mu_1 &= \left(1 + \frac{2}{3} \frac{m_1^{\nu\alpha}}{m_1^\nu}\right) d\mu_1 \\ &= v^\nu \left(d p_1^\alpha + d p_2^\alpha - \frac{2\sigma}{r^2} dr - \frac{2\kappa_2}{r} d\mu_2\right). \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Entsprechend können wir hier (14b) und (14c) einsetzen und erhalten

$$\left[\left(1 + \frac{2}{3} \frac{m_1^{\nu\alpha}}{m_1^\nu}\right) \frac{V^\alpha}{m_1^\alpha} - v^\nu\right] d p_1^\alpha = v^\nu \left(d p_2^\alpha - \frac{2\sigma}{r^2} dr - \frac{2\kappa_2 RT}{r M_2 p_2^\alpha} d p_2^\alpha\right). \quad (19)$$

Die Anwendung von (19) auf ein reales System ist nur dann sinnvoll, wenn die Teilungsfläche mit der physikalischen Unstetigkeitsfläche zwischen beiden Phasen zusammenfällt. Das ist nach GIBBS<sup>10</sup> erfüllt, solange der Krümmungsradius groß gegenüber der Dicke der inhomogenen Grenzflächenschicht ist. In diesen Fällen gilt aber

$$m_1^{\nu\alpha} \ll m_1^\alpha; \quad \text{oder} \quad \kappa_1 \ll r|v^\nu. \quad (20)$$

Außerdem gilt für die spezifischen Volumina  $v^\nu$  und  $V^\alpha/m_1^\alpha$  des Metalls im Tröpfchen und im Dampfraum bei allen zur Diskussion stehenden Drucken

$$v^\nu \ll \frac{V^\alpha}{m_1^\alpha}. \quad (21)$$

Mit diesen Vernachlässigungen erhält (19) unter Einführung der Dichte

$$\varrho_i^\nu = \frac{m_i^\nu}{V^\nu}; \quad \varrho^\nu = \sum_{i=1}^N \varrho_i^\nu = \frac{m^\nu}{V^\nu} = \frac{1}{v^\nu} \quad (22)$$

folgende Gestalt

$$\varrho^\nu \frac{V^\alpha}{m_1^\alpha} d p_1^\alpha = \frac{\varrho^\nu RT}{M_1 p_1^\alpha} d p_1^\alpha = d p_2^\alpha - \frac{2\sigma}{r^2} dr - \frac{2\kappa_2 RT}{r M_2 p_2^\alpha} d p_2^\alpha. \quad (23)$$

Die Integration dieser Gleichung über  $p_2^\alpha|_0^\alpha$  und  $r|_\infty^\alpha$  unter der Annahme, daß  $\varrho^\nu$  praktisch unabhängig von  $p_2^\alpha$ , sowie  $\sigma$  und  $\kappa_2$  praktisch unabhängig von  $r$  sind, führt zu

$$\frac{RT \varrho^\nu}{M_1} \ln \frac{p_1^\alpha(r, p_2^\alpha)}{p_1^\alpha(\infty, 0)} = p_2^\alpha + \frac{2\sigma \left(\frac{v^\nu}{p_2^\alpha=0}\right) - \frac{2RT}{M_2} \int_0^{p_2^\alpha} \kappa_2^{\nu\alpha} d(\ln p_2^\alpha)}{r^{\nu\alpha}}. \quad (24)$$

Für kleine Druckdifferenzen wird hieraus

$$\left. \begin{aligned} \frac{p_1^\alpha(r, p_2^\alpha) - p_1^\alpha(\infty, 0)}{p_1^\alpha(\infty, 0)} &= df \frac{\Delta p_{\nu/\alpha}}{p_{\nu/\alpha}} \\ &= \frac{M_1}{RT \varrho^\nu} \left[ p_2^\alpha + \frac{2 \left( \sigma \left( \frac{v^\nu}{p_2^\alpha=0} \right) - \frac{RT}{M_2} \int_0^{p_2^\alpha} \kappa_2^{\nu\alpha} d(\ln p_2^\alpha) \right)}{r^{\nu\alpha}} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (24a)$$

<sup>10</sup> GIBBS, J. W.: l. c. <sup>8</sup>, S. 227.

Gleichgewichtstemperatur  $T$  in Abhängigkeit von Phasenradius  $r^{v/\alpha}$  und vom Fremdgasdruck  $p_2^\alpha$  bei konstantem Metaldampfdruck  $p_1^\alpha$ . In entsprechender Weise können wir das Temperaturgleichgewicht aus den Änderungen der chemischen Potentiale

$$d\mu_1^v = -s_1^v dT + v^v \left( dp_2^\alpha - \frac{2\sigma}{r} dr + \frac{2}{r} d\sigma \right); \quad (25a)$$

$$d\mu_1^\alpha = -s_1^\alpha dT; \quad (25b)$$

$$d\mu_2^\alpha = -s_2^\alpha dT + \frac{RT}{M_2 p_2^\alpha} dp_2^\alpha \quad (25c)$$

und der Gibbs-Duhemschen Beziehung

$$\left. \begin{aligned} d\sigma^{v/\alpha} &= -\frac{S^{v/\alpha}}{O^{v/\alpha}} dT - \frac{m_1^{v/\alpha}}{O^{v/\alpha}} d\mu_1^{v/\alpha} - \frac{m_2^{v/\alpha}}{O^{v/\alpha}} d\mu_2^{v/\alpha} \\ &=_{df} -\zeta dT - \kappa_1 d\mu_1^{v/\alpha} - \kappa_2 d\mu_2^{v/\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

berechnen. Wir erhalten so

$$\left. \begin{aligned} -\varrho^v \left[ \left( 1 + \frac{2}{3} \frac{m_1^{v/\alpha}}{m_1^\alpha} \right) s_1^\alpha - s_1^v \right] dT \\ = dp_2^\alpha - \frac{2\sigma}{r^2} dr - \frac{2\kappa_2 RT}{r M_2 p_2^\alpha} dp_2^\alpha - \frac{2(\zeta - \kappa_2 s_2^\alpha)}{r} dT. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Unter Berücksichtigung von (20) gewinnen wir unter Einführung von

$$s_1^\alpha - s_1^v =_{df} \frac{L^{v/\alpha}}{M_1 T} \quad (28)$$

[ $L$  = molare Übergangswärme,  $L/M$  = spezifische Übergangswärme (Schmelz-, Verdampfungswärme usw.)] aus (27), wenn neben den früheren Vernachlässigungen noch  $L$  als unabhängig von  $T$  angesehen wird<sup>11</sup>, die Beziehung

$$\left. \begin{aligned} \frac{L^{v/\alpha} \varrho^v}{M_1} \ln \frac{T(r, p_2^\alpha)}{T(\infty, 0)} \\ = -p_2^\alpha - \frac{2\sigma_{(p_2^\alpha=0)}^{v/\alpha} - 2 \int_0^{p_2^\alpha} \int_{T(\infty, 0)}^{T(r, p_2^\alpha)} \frac{RT}{M_2} \kappa_2^{v/\alpha} d(\ln p_2^\alpha) + (\zeta - \kappa_2 s_2^\alpha) dT}{r^{v/\alpha}}; \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

<sup>11</sup>  $L(T) = L(T(r))!$  Die  $r$ -Abhängigkeit von  $L$  ist im allgemeinen sehr klein, vgl. DEFAY, R., u. J. PRIGOGINE, Tension superficielle et adsorption, Lüttich 1951, S. 184 ff. In die obigen Gleichungen können also die makroskopischen Werte für  $L$  eingesetzt werden.

und für kleine Temperaturdifferenzen

$$\left. \begin{aligned} \frac{T(r, p_2^\alpha) - T(\infty, 0)}{T(\infty, 0)} &= df \frac{\Delta T_{v/\alpha}}{T_{v/\alpha}} \\ &= - \frac{M_1}{L_1^{v/\alpha} \varrho^v} \left[ p_2^\alpha + \frac{2 \left( \sigma_{(p_2^\alpha=0)}^{v/\alpha} - \frac{RT}{M_2} \int_0^{p_2^\alpha} \chi_2^{v/\alpha} d(\ln p_2^\alpha) \right)}{r^{v/\alpha}} \right] \end{aligned} \right\} \quad (29a)$$

*Diskussion der Ergebnisse.* Die Endgleichungen (24a) und (29a) sind Anwendungsbeispiele der bekannten Tatsache, daß sich der Gleichgewichtsdampfdruck einer kondensierten Phase unter Pressung erhöht und die Gleichgewichtstemperatur erniedrigt. Im vorliegenden Fall geschieht die Pressung einmal durch den Fremdgasdruck  $p_2^\alpha$ , zum anderen nach (6) durch den Kapillardruck  $2\sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha}/r^{v/\alpha}$ , der von der durch Adsorptionsfilme modifizierten Grenzflächenspannung<sup>12\*</sup>

$$\sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha} = df \sigma_{(p_2^\alpha=0)}^{v/\alpha} - \frac{RT}{M_2} \int_0^{p_2^\alpha} \chi_2^{v/\alpha} d(\ln p_2^\alpha) \quad (30)$$

hervorgerufen wird.

Der Kapillardruck ist bei den vom Elektronenmikroskop der Beobachtung erschlossenen Teilchengrößen erheblich: Für ein Silberkügelchen von  $r = 100 \text{ \AA}$  ergibt sich bei sauberer Oberfläche mit  $\sigma^{\text{fest/gas}} \approx 1000 \text{ erg/cm}^2$  ein Kapillardruck von  $10^6 \text{ Torr}^{**}$ . Dieser Wert wird nach

\* Auf welchem Wege die Fremdstoffe in das System gelangt sind, ist für die Anwendbarkeit der obigen Gleichungen unerheblich. Von Bedeutung ist nur, daß sie sich im Endeffekt ins Adsorptionsgleichgewicht gesetzt haben. So können (24a) und (29a) auch angewandt werden, wenn die Fremdstoffe bei der Herstellung der Schicht in das Innere der Teilchen eingelagert und erst während des Temperns an die Grenzflächen gedrängt wurden und sich dort mit der Gasphase ins Gleichgewicht gesetzt haben. Keine Aussagen können dagegen aus unseren Gleichungen über Systeme mit Reaktionshemmungen gemacht werden. Solche Zustände können vorliegen, wenn die Fremdschichten fern vom thermodynamischen Gleichgewicht (z. B. durch Einwirkung des Elektronenstrahls auf die Fremd gases) auf den Phasengrenzflächen abgeschieden wurden. Wenn diese Schichten außerdem Dicken erreicht haben, die die Stärke der spontanen Adsorptionsschichten wesentlich überschreiten und die Oberflächen der Teilchen nur teilweise bedecken, so daß mehrere Phasengrenzflächen aneinanderstoßen, so liegen Verhältnisse vor, denen die Voraussetzungen dieser Rechnungen keinesfalls mehr entsprechen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß beim Vorhandensein solcher Bedeckungen neuartige Erscheinungen beobachtet wurden<sup>1</sup>.

\*\* Die Kenntnis des enorm hohen Druckes  $p^v = p^\alpha + 2\sigma/r$  in den kleinen festen Teilchen hat STRANSKI<sup>13</sup> im Gegensatz zu der allgemein vertretenen Auffassung<sup>4,5</sup> zu der Feststellung geführt, daß kleine Kriställchen bei *höherer* Temperatur als eine große Kristallmasse schmelzen müßten, da der Schmelzpunkt mit steigendem Druck im allgemeinen ebenfalls ansteigt. Daß ein solcher Einfluß an der Schmelzpunktverschiebung tatsächlich beteiligt ist, werden die späteren Untersuchungen zeigen.

<sup>12</sup> GIBBS, J. W.: l. c. <sup>8</sup>, S. 235 ff.

<sup>13</sup> STRANSKI, I. N.: Z. Physik **119**, 22 (1942); vgl. insbes. S. 32.

(30) durch die in allen praktisch vorkommenden Fällen anzutreffende *positive* Adsorption des Fremdgases\* (also  $\kappa_2^{v/\alpha} > 0$ ) erniedrigt. Genaue Werte für die adsorptionsbedingte Grenzflächenspannungserniedrigung sind nicht bekannt. Nach KNACKE und STRANSKI<sup>14</sup> ist je nach Bedeckungsgrad und Temperatur eine Erniedrigung von einigen bis einigen hundert erg/cm<sup>2</sup> anzusetzen. Dieser Effekt fällt also ins Gewicht, wenn der Schmelzpunkt im Temperaturbereich merklicher Belegungsdichte liegt. In jedem Fall gilt aber

$$2\sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha} / \rho^{v/\alpha} \gg p_2^\alpha, \quad (31)$$

da der rechts in der Ungleichung aufgeführte Partialdruck allenfalls im Bereich einiger 10<sup>-4</sup> Torr liegt. Mit (30) und (31) können wir den Bedingungen für das Druck- und Temperaturgleichgewicht (24a) und (29a) unter Berücksichtigung von (10) und (22) folgende einfache Gestalt geben

$$\frac{\Delta p_{v/\alpha}}{p_{v/\alpha}} = \frac{2M_1 \sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha}}{RT \rho^{v/\alpha}}; \quad \Delta p_{v/\alpha} = \frac{2\varrho_1^\alpha \sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha}}{\rho^{v/\alpha}}; \quad (24b)$$

$$\frac{\Delta T}{T} = - \frac{2M_1 \sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha}}{L^{v/\alpha} \rho^{v/\alpha}}. \quad (29b)$$

Diese Gleichungen sind, abgesehen von dem adsorptionsabhängigen Zusatzglied<sup>15</sup> in  $\sigma_{p_2^\alpha}^{v/\alpha}$ , mit den entsprechenden Gleichungen für das Einkomponentensystem identisch.

Die Dampfdruckerhöhung ist nach (24b) um den Faktor  $\varrho_1^\alpha / \rho^{v/\alpha}$  kleiner als der Kapillardruck. Dieses Verhältnis der Dichten liegt z.B. für Silber bei 700 °C in der Größenordnung von 10<sup>-13</sup>. Für ein Kügelchen von  $r \approx 100 \text{ \AA}$  z.B. ergibt sich damit bei dieser Temperatur eine relative Dampfdruckerhöhung von 30%.

\* Im Experiment handelt es sich in den meisten Fällen um die Adsorption von Kohlenwasserstoffen, aus denen sich das Restgas einer Hochvakuumapparatur hauptsächlich zusammensetzt.

<sup>14</sup> KNACKE, O., u. I. N. STRANSKI: Z. Elektrochem. **60**, 816 (1956). Nach der Feststellung dieser Autoren kann die Herabsetzung der Oberflächenenergie einzelner Kristallflächen so weit gehen, daß eine neue Gleichgewichtsform, also eine neue Tracht entsteht. Auch die eingangs der vorliegenden Arbeit erwähnte Abrundung der Kristalle zu kugelnähnlichen Gebilden ist im wesentlichen auf diesen Einfluß zurückzuführen.

<sup>15</sup> Die Fremdstoffe wirken auf die *Gleichgewichtsverschiebungen* also nur durch ihren Einfluß auf den Innendruck der Teilchen, den sie über  $p_2^\alpha$  oder  $\sigma$  ausüben. Anders ist es mit dem Einfluß von geringsten Fremdstoffen auf die Aufhebung einer *Unterkühlung*, also auf einen irreversiblen Vorgang. Hierbei können sie als Kondensationskeime wirken und das Umschlagen in den stabilen Gleichgewichtszustand bei höheren Temperaturen als die statistischen Schwankungen einleiten, vgl. TURNBULL, D., u. R. E. CECHE: J. Appl. Phys. **21**, 804 (1950) insbes. S. 809.

Die wesentliche Begrenzung des Anwendungsbereiches der Gln. (24b) und (29b) ist durch die Vereinfachung festgelegt, daß  $\sigma$  als unabhängig vom Teilchenradius angesehen werden soll. Diese Annahme gilt nur, solange das Teilchen groß gegenüber der Wirkungssphäre der molekularen Kräfte in der Grenzschicht ist, also hinab bis zu Teilchenradien von mindestens 100 Å. Da bis zu diesem Wert auch (20) als erfüllt angesehen werden darf<sup>16</sup>, steht also der Anwendung der Endgleichungen auf alle Teilchen über 100 Å Radius unter Einsetzung der für ausgedehnte Materialien bekannten  $\sigma$ -Werte nichts im Wege.

*Gleichgewichtsdruck und Gleichgewichtstemperatur zwischen zwei kondensierten Phasen in Abhängigkeit vom Radius der Innenphase*

Zum Schluß sollen noch einige Aussagen über das Gleichgewicht in kondensierten Phasen gemacht werden. Da diese nach unserer Voraussetzung als einkomponentig angesehen werden sollen, können wir die Ergebnisse sofort aus (19) und (27) durch entsprechende Spezialisierung gewinnen. Betrachten wir sowohl die Innenphase  $\mu$  wie auch die Außenphase  $\nu$  als inkompressibel, so erhalten wir die Gleichungen

$$\Delta p_{\mu/\nu} = \frac{2 Q^\nu \sigma^{\mu/\nu}}{(Q^\mu - Q^\nu) r^{\mu/\nu}}; \quad (24c)$$

$$\Delta T_{\mu/\nu} = - \frac{2 \sigma^{\mu/\nu} M_1 T_{\mu/\nu}}{L_{\mu/\nu} Q^\mu r^{\mu/\nu}}; \quad (29c)$$

von denen die letzte mit der zur Diskussion gestellten Gl. (1) der Form nach übereinstimmt. Diese Gleichungen gelten auch dann, wenn die Phase  $\nu$  als kugelförmige Phase in den Außenraum  $\alpha$  eingelagert ist, solange die Grenzfläche  $\mu/\nu$  mehr als molekularen Abstand von der Grenzfläche  $\nu/\alpha$  hat, wenn also das feste Kügelchen  $\mu$  in ein druckhomogenes Gebiet des Flüssigkeitströpfchens  $\nu$  eingelagert ist.

### Stabilitätsfragen

Für die weitere Anwendung der gewonnenen Gleichungen ist entscheidend, ob sie sich auf *stabile* Gleichgewichtszustände beziehen lassen. Dieser Punkt muß jetzt näher untersucht werden.

Ein stabiler Gleichgewichtszustand eines durch  $E, V, m_i = \text{const}$  abgeschlossenen Systems ist durch ein Maximum der Entropie  $S_{E, V, m_i}$

<sup>16</sup> Vgl. GIBBS, J. W.: l. c. <sup>8</sup>, S. 232 in Verbindung mit S. 227. Zur Abhängigkeit der Grenzflächenspannung vom Krümmungsradius vgl. ferner TOLMAN, R. C.: J. Chem. Phys. **17**, 333 (1949), wo allerdings im Gegensatz zu den Feststellungen von GIBBS  $\kappa_1 = 0$  gesetzt wird; u. KIRKWOOD, J. G., u. F. P. BUFF: J. Chem. Phys. **17**, 338 (1949).

ausgezeichnet. Für eine virtuelle Verrückung aus dem stabilen Gleichgewichtszustand ist also zu fordern<sup>17</sup>

$$\delta S = \sum_{k=1}^w \frac{\partial S}{\partial z_k} \delta z_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^w \frac{\partial^2 S}{\partial z_k \partial z_l} \delta z_k \delta z_l =_{df} \delta^1 S + \delta^2 S < 0; \quad (32a)$$

mit

$$\delta^1 S = 0 \quad (32b)$$

und

$$\delta^2 S < 0, \quad (32c)$$

wenn  $z_k, z_l$  die unabhängigen Variablen darstellen. Bei anderer Abgrenzung des Systems sind entsprechende Forderungen an die anderen thermodynamischen Potentiale zu stellen: Für ein System unter den Bedingungen  $T, V, m_i = \text{const}$  muß z.B. für die freie Energie  $F$  gefordert werden:

$$\delta F = \sum_{m=1}^w \frac{\partial F}{\partial z_m} \delta z_m + \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^w \frac{\partial^2 F}{\partial z_m \partial z_n} \delta z_m \delta z_n =_{df} \delta^1 F + \delta^2 F > 0; \quad (33a)$$

mit

$$\delta^1 F = 0 \quad (33b)$$

und

$$\delta^2 F > 0. \quad (33c)$$

Unseren früheren Untersuchungen war lediglich die *Gleichgewichtsbedingung* (32b), die ein Extremum der Entropie gewährleistet, zugrunde gelegt worden. Es muß also noch festgestellt werden, unter welchen Umständen dieses Extremum im Sinne der *Stabilitätsbedingung* (32c) ein Maximum oder ein anderer stationärer Wert ist und damit einen stabilen oder instabilen Gleichgewichtszustand beschreibt. Daß sich die Gleichungen für die Radiusabhängigkeit des Druck- und Temperaturgleichgewichts nicht notwendig auf stabile Zustände zu beziehen brauchen, zeigt ihre erfolgreiche Anwendung in der Keimbildungstheorie<sup>7</sup> auf wachstumfähige Keime, also auf instabile Teilchen. Um den Anschluß an diese Untersuchungen zu gewinnen, sollen die folgenden Betrachtungen unter Anwendung kinetischer Überlegungen durchgeführt werden.

#### *Klassifizierung der Gleichgewichte im Zweiphasensystem*

Wir betrachten das bereits behandelte zweikomponentige Zweiphasensystem unter den Nebenbedingungen konstanten Gesamtvolumens  $V$  und konstanter Temperatur  $T$ . Es unterliegt hiermit der Stabilitätsforderung (33c). Im Gasraum sei ein beliebiger Druck  $p^\alpha =$

<sup>17</sup> GIBBS, J. W.: l. c. <sup>8</sup>, S. 56f.

$p_1^\alpha + p_2^\alpha$ , vorgegeben, wobei der Partialdruck  $p_1^\alpha$  der nicht dem Gleichgewichtsdruck (24b) entspricht. Durch Verdampfung des Kügelchens oder Kondensation am Kügelchen kann sich  $p_1^\alpha$  so lange ändern, bis der zu der vorliegenden Teilchengröße gehörige Gleichgewichtsdruck erreicht ist.

Es soll jetzt berechnet werden, bei welchen Teilchenradien Gleichgewicht herrscht. Unter Anwendung des idealen Gasgesetzes (10) ergibt sich für das Differential  $d p_1^\alpha$  des Drucks im Dampfraum in Abhängigkeit von der durch die Kondensation oder die Verdampfung bedingte Volumenänderung  $d V^\alpha$  und Masseänderung  $d m_1^\alpha$

$$d p_1^\alpha = - \frac{m_1^\alpha R T}{M_1 (V^\alpha)^2} d V^\alpha + \frac{R T}{M V^\alpha} d m_1^\alpha. \quad (34)$$

Unter Beachtung der im betrachteten System geltenden Nebenbedingungen

$$\left. \begin{aligned} d m_1^\alpha &= - (d m_1^v + d m_1^{v(\alpha)}) = - (q_1^v 4 \pi r^2 + \kappa_1^{v(\alpha)} 8 \pi r) d r \\ d V^\alpha &= - d V^v = - 4 \pi r^2 d r \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

wird hieraus mit (21) und (22)

$$d p_1^\alpha = - \frac{R T}{M_1 V^\alpha} (q^v 4 \pi r^2 + \kappa_1^{v(\alpha)} 8 \pi r) d r. \quad (36)$$

Durch Integration über  $r \Big|_{r_a}^{r_b}$  gewinnen wir, sofern die Vernachlässigung (20) sowohl für  $r_a$  wie für  $r_b$  statthaft ist, das Kügelchen als inkompressibel angesehen und die sehr geringe  $r$ -Abhängigkeit von  $V^\alpha$  vernachlässigt werden kann,

$$p_{1(r_b)}^\alpha = p_{1(r_a)}^\alpha - \frac{R T q^v}{M V^\alpha} \frac{4 \pi}{3} (r_b^3 - r_a^3). \quad (37)$$

Gleichgewicht besteht an jenen Punkten des  $p - r$ -Diagramms, an denen die Kurve (37) die Sättigungsdruckkurve (24b) schneidet. Nach Fig. 1 werden bei Übersättigung stets zwei Schnittpunkte auftreten: die Gleichgewichtsbedingung ist also bei *zwei* verschiedenen Teilchenradien  $r_l$  und  $r_{st}$  erfüllt\*. Daß diese beiden Gleichgewichtszustände physikalisch nicht äquivalent sind, geht aus folgenden Überlegungen hervor:

Gaskinetisch ist der Gleichgewichtszustand dadurch gekennzeichnet, daß in der Zeiteinheit ebenso viele aus dem Dampfraum auf die Teilchenoberfläche auffallende Molekeln kondensieren wie von dort abdampfen.

\* Einige numerische Angaben mögen die Sachlage veranschaulichen: Betrachtet man ein Gefäß von 1 Liter Voluminhalt, das bei Raumtemperatur mit einem 10% übersättigten Wasserdampf gefüllt ist, und läßt die Kondensation nur an einem einzigen Tröpfchen zu, dann liegen  $r_l$  und  $r_{st}$  etwa bei 80 Å und 1 mm. Ist das gleiche Gefäß bei 700 °C mit 10% übersättigtem Silberdampf gefüllt, so würde sich  $r_l$  etwa bei 300 Å,  $r_{st}$  bei  $2 \cdot 10^{-3}$  mm befinden.

Liegt der Dampfdruck in der Gasphase zu hoch, so findet eine resultierende Kondensation statt, wobei der Druck in der Gasphase abnimmt. Liegt er zu tief, so resultiert eine Verdampfung des Teilchens unter Erhöhung des Dampfdruckes in der Gasphase. Einen Gleichgewichtszustand wird man dann als *stabil* ansehen, wenn das System nach einer kleinen Verrückung aus dem Gleichgewicht wieder freiwillig in dieses zurückkehrt. Insbesondere liegt im betrachteten System ein *stabiler* Gleichgewichtszustand vor, wenn beim Anwachsen eines Gleichgewichtsteilchens durch Kondensation von Molekeln aus dem Dampfraum der dort herrschende Druck unter den Gleichgewichtsdruck absinkt, bei der Aufzehrung eines Gleichgewichtsteilchens durch Abgabe von Molekeln an den Dampfraum aber über den Gleichgewichtsdruck ansteigt. Ein solcher Zustand ist offenbar der rechte Gleichgewichtszustand im Diagramm nach Fig. 1. Die freie Energie hat hier in Abhängigkeit vom Teilchenradius ein Minimum.

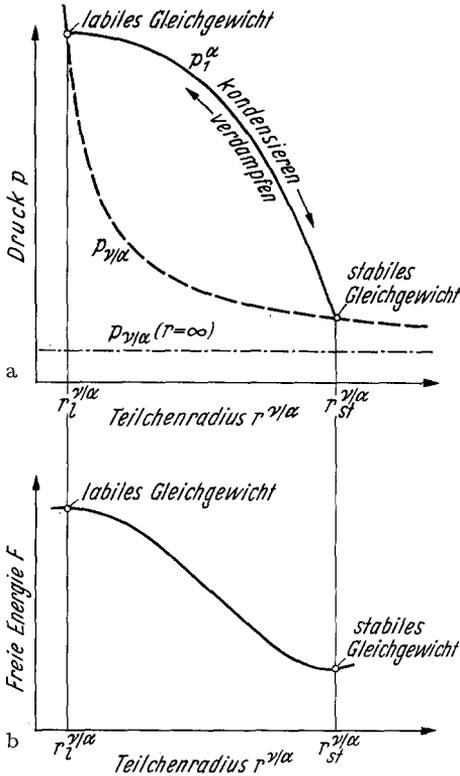


Fig. 1 a u. b. Gleichgewichte bei der Kondensation eines Dampfes in der Gasphase  $\alpha$  an einem kleinen festen oder flüssigen Teilchen  $\gamma$  unter der Bedingung  $V = \text{const.}$  a Abhängigkeit des tatsächlichen Dampfdruckes  $p_1^\alpha$  (ausgezogene Kurve) und des Gleichgewichtsdruckes  $p_{v/\alpha}$  (gestrichelte Kurve) vom Teilchenradius  $r^{\gamma/\alpha}$ , b Abhängigkeit der Freien Energie  $F$  des Systems vom Teilchenradius  $r^{\gamma/\alpha}$  beim Wachsen des Teilchens

statische Schwankungen immer eintreten kann, führt nach links zu einer vollständigen Verdampfung, nach rechts zu einer stetig zunehmenden Kondensation, bis der im Bild rechts dargestellte stabile Gleichgewichtszustand erreicht ist. Der zum linken Gleichgewichtszustand gehörige Teilchenradius  $r_l$  gibt somit den kleinsten Keimradius an, der bei vorgegebener Übersättigung wachstumsfähig ist. Die Tatsache, daß sich das linke Gleichgewicht auf einen spontan wachstumsfähigen, d. h. *labilen* Zustand des Systems bezieht, in dem also in Abhängigkeit von  $r$

das System nach einer kleinen Verrückung aus dem Gleichgewicht wieder freiwillig in dieses zurückkehrt. Insbesondere liegt im betrachteten System ein *stabiler* Gleichgewichtszustand vor, wenn beim Anwachsen eines Gleichgewichtsteilchens durch Kondensation von Molekeln aus dem Dampfraum der dort herrschende Druck unter den Gleichgewichtsdruck absinkt, bei der Aufzehrung eines Gleichgewichtsteilchens durch Abgabe von Molekeln an den Dampfraum aber über den Gleichgewichtsdruck ansteigt. Ein solcher Zustand ist offenbar der rechte Gleichgewichtszustand im Diagramm nach Fig. 1. Die freie Energie hat hier in Abhängigkeit vom Teilchenradius ein Minimum.

Im linken Gleichgewichtspunkt liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: eine geringe Verschiebung aus dem Gleichgewicht, die durch statistische Schwankungen immer eintreten kann, führt nach links zu einer vollständigen Verdampfung, nach rechts zu einer stetig zunehmenden Kondensation, bis der im Bild rechts dargestellte stabile Gleichgewichtszustand erreicht ist.

ein Maximum der freien Energie vorliegen muß<sup>18</sup>, verleiht ihm die bereits erwähnte Rolle in der Keimbildungstheorie.

Die Tatsache, daß die Gln. (24a—c) und (29a—c) außer dem labilen Gleichgewichtszustand einen weiteren stabilen zu beschreiben vermögen, ist weitgehend eine Folge unserer Verfügung über die willkürlichen Zustandsvariablen, insbesondere eine Folge der geforderten Konstanz des Gesamtvolumens. Hierdurch fällt die tatsächliche Druckkurve im Dampfraum mit wachsendem Teilchenradius so stark ab, daß sie die Kurve für den Gleichgewichtsdruck bei höheren  $r$ -Werten im Sinne des stabilen Gleichgewichts wieder schneidet.

Betrachtet man dagegen z. B. in einem Einkomponentensystem den Druck in der Außenphase als willkürliche Variable und hält ihn, wie in Fig. 2 dargestellt, konstant (unter dieser Annahme betrachtet man gewöhnlich das System: kristallines Teilchen in einer Schmelze), dann tritt nur ein einziger Schnittpunkt der beiden Kurven auf, und zwar jener, der das instabile Gleichgewicht bezeichnet<sup>19</sup>. Das stabile Gleichgewicht ist in diesem Falle erst dann erreicht, wenn die äußere Phase vollständig aufgezehrt ist. Es wird durch den nicht auf der Gleichgewichtskurve liegenden Punkt ( $r_{st}$ ;  $p^\alpha$ ) beschrieben. Die auf ein festes Teilchen in einer Schmelze anzuwendenden Gln. (24c) und (29c) = (1) vermögen also bei konstant gehaltenem Außendruck nur eine Aussage darüber zu machen, wie klein das Teilchen bei einem bestimmten Druck, der größer ist als der zur eingestellten Temperatur gehörige Schmelzdruck des ausgedehnten Materials, (bzw. bei einer bestimmten Temperatur, die kleiner ist als die zum eingestellten Druck gehörige Schmelztemperatur des ausgedehnten Materials) sein darf, um bis zur völligen Aufzehrung der Schmelze weiter wachsen zu können. Wir gelangen somit zu dem Ergebnis, daß sich (29c) keinesfalls in der Indizierung (1) auf ein kondensiertes Teilchen

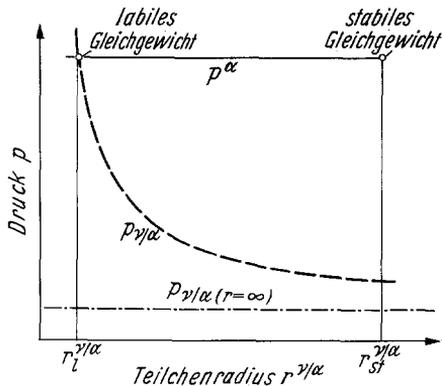


Fig. 2. Gleichgewicht bei der Kondensation eines Dampfes im Gasraum  $\alpha$  an einem kleinen festen oder flüssigen Teilchen  $\nu$  unter der Bedingung  $p^\alpha = \text{const.}$  (Einkomponentensystem)

<sup>18</sup> HOLLIMON, J. H., u. D. TURNBULL sowie BECKER, R., u. W. DÖRING: I. c. <sup>7</sup>; ferner TURNBULL, D., u. J. C. FISHER: J. Chem. Phys. 17, 71 (1949); eine rein thermodynamische Ableitung folgt aus DEFAY, R., u. J. PRIGOGINE: I. c. <sup>11</sup>, S. 245 ff.

<sup>19</sup> Vgl. auch DEFAY, R., u. I. PRIGOGINE: I. c. <sup>11</sup>, S. 176 f.

in einer Gasphase anwenden läßt und demzufolge auch keine Aussagen über die Schmelztemperatur eines solchen Teilchens zuläßt.

Abschließend sei erwähnt, daß die Verhältnisse von Fig. 2 auch für einen festen Keim  $\nu$  gelten, der sich im druckhomogenen Gebiet eines unterkühlten Tröpfchens  $\beta$  befindet, das selbst wiederum in eine Gasphase  $\alpha$  mit dem Druck  $p^\alpha$  eingelagert ist [ineinandergeschachtelte Phasen, vgl. (6a)], sofern in der Figur  $p^\alpha$  durch  $p^\beta = p^\alpha + \frac{2\sigma^{\beta/\alpha}}{r^{\beta/\alpha}}$  ersetzt wird. Erst am Außenrand des Tröpfchens, wo der tatsächliche Druck steil von  $p^\beta$  auf  $p^\alpha$  abfällt, treten neue Verhältnisse auf. Die Frage, ob an dieser Stelle ein weiterer, stabiler Gleichgewichtszustand erwartet werden darf, wird am Schluß dieser Arbeit zur Diskussion gestellt und in einer nachfolgenden Arbeit eingehend untersucht.

### Allgemeine Klassifizierung der Gleichgewichte

Die folgenden Ausführungen sollen zeigen, daß die Entropie bzw. die freie Energie in komplizierteren Systemen nicht wie in Fig. 1 als Kurve über einer einzigen Variablen dargestellt werden kann. In einem System aus  $\psi$  Phasen und  $N$  Komponenten ist sie vielmehr eine Fläche über  $N(\psi - 1)$  Variablen:

Nach (2) ist die Entropie eine Funktion der  $\psi$  Phasenenergien  $E^\nu$  und der  $\psi$  Phasenvolumina  $V^\nu$ , der  $(\psi - 1)$  Oberflächenenergien  $E^{\nu/\alpha}$  und der  $(\psi - 1)$  Oberflächen  $O^{\nu/\alpha}$ , der  $N \cdot \psi$  Massen  $m_i^\nu$  in den Phasen und der  $N(\psi - 1)$  Massen  $m_i^{\nu/\alpha}$  in den Grenzflächen, insgesamt also von  $(N + 2)(2\psi + 1)$  Variablen. Da im Gleichgewicht die gleiche Anzahl von Bedingungsgleichungen (3) bis (7) bestehen, ist das System in diesem Zustand eindeutig festgelegt. In den von uns betrachteten Nichtgleichgewichten sollen zwar die Bedingungen (3) bis (6), nicht mehr jedoch die  $2N(\psi - 1)$  Bedingungen (7) erhalten bleiben. Wir setzen aber voraus, daß auch im Nichtgleichgewicht die Qualität der Phasengrenzflächen eindeutig durch die Qualität der angrenzenden Phasen bestimmt ist, daß also zusätzlich  $N(\psi - 1)$  Bedingungen der Form

$$\mu_i^{\nu/\alpha} = f(\mu_i^\nu; \mu_i^\alpha); \quad (i = 1, 2 \dots N; \quad \nu = \beta, \gamma \dots \psi) \quad (7a)$$

erfüllt sind. Den  $(N + 2)(2\psi + 1)$  Variablen stehen daher in den betrachteten Nichtgleichgewichten nur  $(N + 2)(2\psi - 1) - 2N(\psi - 1)$  Bedingungsgleichungen gegenüber. Es bestehen also, wie zu zeigen war, für die Entropie  $N(\psi - 1)$  Variationsmöglichkeiten.

Für die freie Energie gewinnt man aus den zugehörigen Nebenbedingungen die gleiche Zahl. Will man also bei vorgegebenem  $T$  und  $V$  eine vollständige Auskunft über die Gleichgewichte gewinnen, so muß

man die stationären Punkte der  $F$ -Fläche über den  $N(\psi_{\max} - 1)$  Variablen ermitteln ( $\psi_{\max}$  = Maximalzahl der möglichen Phasen im betrachteten System). An Hand der verschiedenen stationären Punkte kann dann, wie in folgender Aufstellung für zwei Variable gezeigt wird, eine Klassifizierung der Gleichgewichte<sup>20</sup> durchgeführt werden:

- |   |   |                                   |
|---|---|-----------------------------------|
| 1. Absolutes Minimum der Freien Energie | ↔ | absolut stabiles Gleichgewicht.   |
| 2. Relatives Minimum der Freien Energie | ↔ | metastabiles Gleichgewicht.       |
| 3. Horizontaler Graben                  | ↔ | neutrales Gleichgewicht.          |
| 4. Horizontaler Grat                    | } | ↔ labile Gleichgewichte.          |
| 5. Sattel                               |   |                                   |
| 6. Relatives Maximum                    |   |                                   |
| 7. Absolutes Maximum                    | ↔ | absolut instabiles Gleichgewicht. |

Für mehr als zwei Variable muß diese Einteilung sinngemäß erweitert werden.

Insbesondere sind die Gleichgewichte 1. und 2. stets durch einen Grat oder einen Sattel voneinander getrennt. Dieser muß beim Übergang vom metastabilen in den absolut stabilen Zustand durch Keimbildung überschritten werden\*. Längs des hierbei verfolgten Weges wird also ein Maximum der Freien Energie durchlaufen, das allerdings auf der  $F$ -Fläche als Ganzes gesehen nur ein stationärer Punkt nach 4. oder 5. zu sein braucht. An diesem Punkt herrscht *Gleichgewicht*, weil  $\delta^1 F = 0$  und *Labilität*, weil in der Fortschrittrichtung  $\delta^2 F > 0$  ist. Aus dieser Tatsache leitet sich die Berechtigung der Bezeichnung „labiles Gleichgewicht“ her.

Forderungen der Form  $\psi = \text{const} < \psi_{\max}$  schränken die Bewegungsfreiheit auf der  $F$ -Fläche ein. Im besprochenen System z.B. führe uns die Forderung  $\psi = 2$  zu der Bewegung längs einer Linie auf der  $F$ -Fläche. Die dabei in Fig. 1 beobachteten Maxima und Minima brauchen daher auf der Gesamtfläche keinesfalls absolute Maxima oder Minima zu sein\*\*.

\* Es ist auch der Fall denkbar, daß die Keimbildung zwischen zwei Minima gleicher Tiefe vermittelt. Wir wollen die Vereinbarung treffen, in solchen Fällen beide Minima als stabile Gleichgewichte zu bezeichnen.

\*\* Bei willkürlichen Schnitten durch die  $F$ -Fläche brauchen die längs des Schnittes entstehenden Extrema noch nicht einmal notwendig Gleichgewichtszustände zu sein, da ein nicht in der Schnittrichtung liegendes  $\partial F / \partial z_k \neq 0$  sein kann.

<sup>20</sup> Diese Klassifizierung deckt sich im wesentlichen mit der von R. HAASE in: *Thermodynamik der Mischphasen*, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, § 37 ff., S. 135 ff. — allerdings ohne Berücksichtigung der Grenzflächen — gegebenen Klassifizierung.

### Koexistenzfragen

Zur Berechnung des Schmelzpunktes kleiner Teilchen sind einige Kenntnisse über den Einfluß der Grenzflächenspannung auf die Koexistenzbedingungen mehrerer Phasen erforderlich. Ihnen widmet sich der folgende Abschnitt.

#### *Der Phasenbegriff*

Zunächst ist eine nähere Festlegung des Begriffes Phase notwendig. Als Phase bezeichnet man homogene Teilgebiete gleicher physikalischer Eigenschaften und gleicher chemischer Zusammensetzung; das auch dann, wenn sie in räumlich getrennte Gebiete zerfallen. Nun bewirkt aber der Kapillardruck nach (6), daß in solchen Teilgebieten mit sonst gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften bei ungleichem  $r$  und  $\sigma$  nicht der gleiche Druck herrscht. Sie können somit bei strenger Behandlung nur dann zur gleichen Phase gerechnet werden, wenn sie gleichen Radius besitzen oder an die gleichen Nachbarphasen grenzen. Zwei Metalltröpfchen im Gasraum stellen in diesem Sinne also schon dann zwei verschiedene Phasen dar, wenn sie ungleiche Größe besitzen; oder zwei feste Metallkugeln gleicher Größe stellen schon dann zwei verschiedene Phasen dar, wenn das eine in eine Flüssigkeit, das andere in einen Gasraum eingebettet ist. In einem Einkomponentensystem sind somit nicht maximal drei verschiedene Phasen, sondern eine mehrfach unendliche Mannigfaltigkeit von Phasen denkbar. Ein Teilchen durchläuft beim bloßen Wachsen im obigen Sinne schon eine kontinuierliche Folge verschiedener Phasen<sup>21</sup>.

#### *Das Phasengesetz*

Man gewinnt eine Aussage über die Zahl der Freiheitsgrade von Systemen im Gleichgewicht — ob letzteres stabil oder labil usw. ist, wird von diesen Betrachtungen nicht berührt — durch Abzählung der inneren Variablen<sup>22</sup> und der Bedingungsgleichungen, in denen nur innere Variable vorkommen. Nach den Angaben von (8a) und (9a) ist die Qualität unseres Systems durch eine Temperatur,  $\psi$  Drucke\*,

\* Man kann nach (6) die  $\psi$  Drucke auch durch einen Druck und  $(\psi - 1)$  Grenzflächenradien ausdrücken. Man ersetzt durch diese Manipulation  $(\psi - 1)$  innere Variable durch gleich viele andere, übt dadurch aber keinen Einfluß auf die Varianz des Systems aus.

<sup>21</sup> Diese Folgerung steht in engem Zusammenhang mit der bereits von BECKER, Theorie und Wärme, Berlin 1955, S. 53 und 58 festgestellten Tatsache, daß durch Einführung der Phasengrenzflächen als unabhängige Variable das übliche System der Qualitäts- und Quantitätsgrößen gestört wird.

<sup>22</sup> Der Begriff „Innere Variable“ wird im Sinne von M. PLANCK, Einführung in die theoretische Physik, Bd. 5, Leipzig, 2. Aufl. 1932, S. 89f. bzw. Vorlesungen über Thermodynamik, 10. Aufl., Berlin 1954, S. 179f. verwendet, ebenso der Begriff „Komponente“.

$(\psi - 1)$  Grenzflächenspannungen und  $\psi(N - 1) + (\psi - 1)(N - 1)$  Massenbrüche, insgesamt also durch  $N(2\psi - 1) + 1$  innere Variable festgelegt. Die Zahl der inneren Bedingungsgleichungen (7) ist aber  $2N(\psi - 1)$ . Man erhält aus diesen Angaben für die Zahl der Freiheitsgrade<sup>23</sup>  $\varphi$

$$\text{also } \left. \begin{aligned} \varphi + 2N(\psi - 1) &= N(2\psi - 1) + 1; \\ \varphi &= N + 1. \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

An dieser Gleichung ist bemerkenswert, daß die Zahl der Freiheitsgrade bei Berücksichtigung der Grenzflächenspannungen nicht mehr durch die Zahl der Phasen, sondern allein durch die Zahl der Komponenten bestimmt ist. Diese Gleichung, die an die Stelle des Gibbsschen Phasengesetzes tritt, ist somit kein Phasengesetz mehr, da sie nichts mehr über die Zahl der Phasen auszusagen vermag. Diese Tatsache darf aber nicht zu der Annahme verführen, die Phasenzahl sei keinerlei Beschränkungen unterworfen. Daß nicht beliebig viele aus der mehrfach unendlichen Mannigfaltigkeit von Phasen im *Gleichgewicht* koexistieren können, kann leicht für das früher behandelte Beispiel gezeigt werden:

Das chemische Potential der Phase  $\nu$  mit dem Radius  $r^{\nu/\alpha}$  kann wie folgt aufgespalten werden:

$$\mu_{(T, p_2^\alpha, r^{\nu/\alpha})}^\nu = \mu_{(T, p_2^\alpha, \infty)}^\nu + \Delta \mu_{(T, p_2^\alpha)}^\nu \Big|_{r=\infty}^{r^{\nu/\alpha}}, \quad (39)$$

wobei sich  $\mu_{(T, p_2^\alpha, \infty)}^\nu$  auf das ausgedehnte Material im entsprechenden Aggregatzustand bezieht. Durch Auflösen von (14) bis (17) nach  $d\mu^\nu$  und  $dr^{\nu/\alpha}$  gewinnt man bei  $T = \text{const}$  und  $p_2^\alpha = \text{const}$

$$d\mu_{(T, p_2^\alpha)}^\nu = - \frac{2\sigma_{p_2^\alpha}^{\nu/\alpha}}{(1 - \varrho^\alpha/\varrho_1^\nu + \frac{2}{3} \cdot m_1^{\nu/\alpha}/m_1^\alpha)} \frac{dr^{\nu/\alpha}}{(r^{\nu/\alpha})^2}. \quad (40)$$

Unter den früheren Vernachlässigungen wird hieraus

$$\Delta \mu_{(T, p_2^\alpha)}^\nu \Big|_{r=\infty}^{r^{\nu/\alpha}} = \frac{2\sigma_{p_2^\alpha}^{\nu/\alpha}}{r^{\nu/\alpha}}. \quad (41)$$

$\mu^\nu$  ist also innerhalb des Gültigkeitsbereiches unserer Gleichungen eine mit  $r^{\nu/\alpha}$  monoton abnehmende Funktion. Das chemische Potential zweier Teilchen gleicher chemischer Zusammensetzung im gleichen Aggregatzustand, die an die gleiche Nachbarphase angrenzen, kann also unter den gleichen äußeren Bedingungen niemals übereinstimmen: Solche Teilchen können daher nach (7) weder im stabilen noch im labilen Gleichgewicht koexistent sein.

<sup>23</sup> Entsprechende Gleichungen, zum Teil auch für kompliziertere Grenzflächenverhältnisse wurden bereits von DEFAY, R., *Etude thermodynamique de la Tension Superficielle*, Paris 1934, S. 64ff. und 247ff. angegeben. Da diese Ergebnisse nach unseren Erfahrungen nicht allgemein geläufig zu sein scheinen, wurde hier noch einmal obige kurze Abzählung gebracht.

Folgerungen

Nach den obigen Feststellungen hat unser zweikomponentiges Modellsystem unabhängig von der Zahl der Phasen drei Freiheitsgrade. Besteht es nur aus den beiden Phasen: Gasraum und eingelagertes festes oder flüssiges Kügelchen, so können z.B. Temperatur (bzw. Metaldampfdruck), Fremdgasdruck und Masse der Innenphase als Freiheitsgrade gewählt werden, denn die Gleichgewichtskurven im  $p - T$ -Diagramm hängen nach (24a) und (29a) außer von den festgehaltenen Werten  $T$

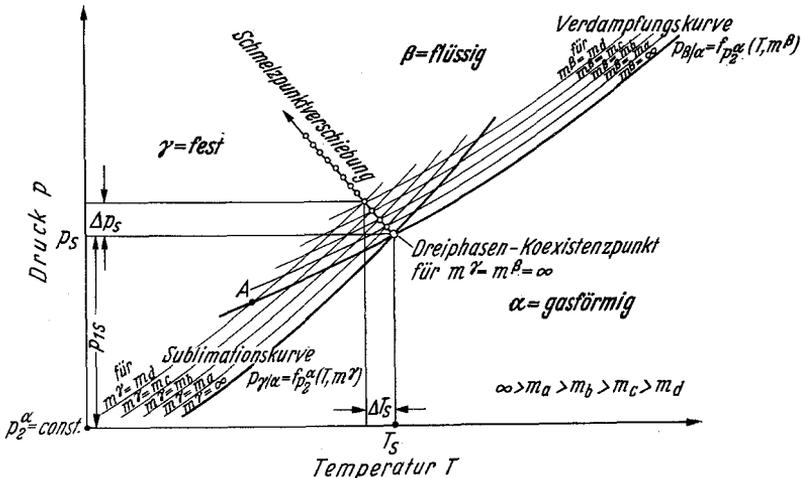


Fig. 3. Verschiebung der Gleichgewichtskurven und des Schmelzpunktes in dem System: „festes Kügelchen/Gasraum/flüssiges Tröpfchen“ (vgl. Fig. 4 a). Der Variationsbereich des Koexistenzpunktes der drei Phasen in Abhängigkeit von  $m^\beta$  und  $m^\gamma$  ist das doppelt von Kurven überdeckte Gebiet. Mit Ausnahme der Linie -o-o-o-, die stabile Gleichgewichte beschreibt, umfaßt dieses Gebiet metastabile Gleichgewichtszustände.  $p_s$  ist der Totaldruck,  $p_{T_s}$  und das festgehaltene  $p_2^\alpha$  sind die beiden Partialdrücke in der Gasphase am Schmelzpunkt

(bzw.  $p_1^\alpha$ ) und  $p_2^\alpha$  außerdem noch von  $m^\nu = f(\gamma^\nu/\alpha)$  ab. Aber auch im System: Gasraum, eingelagertes festes und flüssiges Kügelchen, also bei drei koexistierenden Phasen, bleiben drei Freiheitsgrade erhalten: denn selbst bei festgehaltenem  $p_2^\alpha$  kann die Lage des Dreiphasen-Koexistenzpunktes durch die Wahl der *beiden* nunmehr vorhandenen Massen der Innenphasen noch in doppelter Weise variiert werden (unabhängige Verschiebung der beiden Gleichgewichtskurven fest/gasförmig und flüssig/gasförmig in Fig. 3; der Variationsbereich des Koexistenzpunktes ist in der Figur durch das doppelt mit Gleichgewichtskurven überdeckte Gebiet gekennzeichnet). So hat z.B. das in Fig. 4a skizzierte System einen anderen Koexistenzpunkt, wenn  $\gamma^\nu/\alpha = \infty$ , d.h.  $m^\gamma = \infty$  gesetzt wird (ausgedehnte feste Phase) als wenn  $\beta^\nu/\alpha = \infty$ , d.h.  $m^\beta = \infty$  gesetzt wird (ausgedehnte Flüssigkeit). Es sei schon jetzt vermerkt, daß

die einzelnen Punkte des Variationsbereiches nicht gleichwertig sind. Eine Unterteilung dieser Gleichgewichte wird später durchgeführt.

Bei genauerer Untersuchung der Verhältnisse an dem durch den Fremdgasdruck und die Massen der beiden Kügelchen festgelegten Koexistenzpunkt zeigen sich weitere Komplikationen: Während der Dreiphasen-Koexistenzpunkt makroskopischer Systeme durch den Schnittpunkt aller drei Gleichgewichtskurven festgelegt ist (Umgang um diesen Koexistenzpunkt: die Energie kehrt zum Anfangswert zurück), kann eine solche Aussage für die hier betrachteten Systeme im allgemeinen nicht gemacht werden. Das sei in dem in Fig. 4 a dargestellten System erläutert.

In diesem System existieren nämlich primär nur die Übergangskurven fest/gasförmig und flüssig/gasförmig, nicht dagegen die Übergangskurve fest/flüssig, da eine gemeinsame Grenzfläche dieser Phasen überhaupt nicht vorhanden und ein *direkter* Übergang zwischen beiden Phasen nicht möglich ist. (Der Koexistenzpunkt kann hier nicht umlaufen werden.) Das Gleichgewicht des Systems ist also durch den Schnittpunkt der Gleichgewichtskurven fest/gasförmig und flüssig/gasförmig ohne direkten Bezug auf die Gleichgewichtskurve fest/flüssig festgelegt. Ähnlich wäre in einem System nach Fig. 4b für den Koexistenzpunkt nur die Lage der Gleichgewichtskurven fest/flüssig und flüssig/gasförmig kennzeichnend. Nach den früheren Feststellungen kann es sich in diesem System jedoch nur um eine instabile Koexistenz der drei Phasen handeln, die spontan in das Zweiphasensystem fest/gasförmig übergeht. Ein gemeinsamer Schnittpunkt aller drei Gleichgewichtskurven kann nur für ein System nach Fig. 4c gefordert werden. Verabredungsgemäß sollen aber solche Systeme hier nicht weiter untersucht werden.

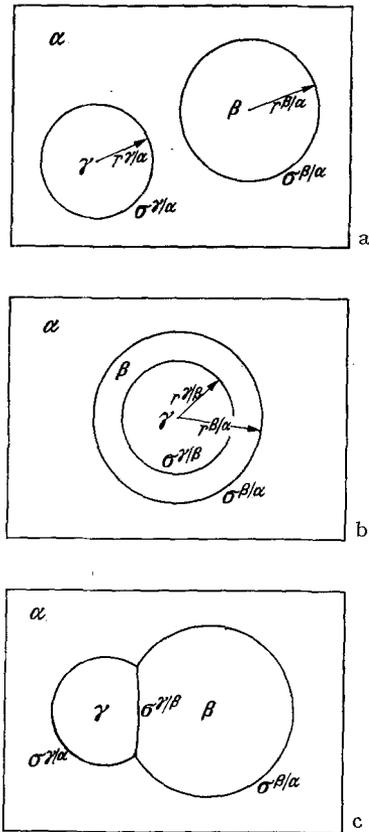


Fig. 4 a-c. Dreiphasensysteme mit unterschiedlichen Grenzflächenverhältnissen. a Feste Phase  $\gamma$  und flüssige Phase  $\beta$  durch die Gasphase  $\alpha$  voneinander getrennt, b feste Phase und Gasphase durch die Flüssigkeit voneinander getrennt, c alle Aggregatzustände in Berührung

### Die Schmelzpunktverschiebung kleiner Teilchen in einem umgebenden Gasraum

Wir sind jetzt in der Lage, Aussagen über den Schmelzpunkt unseres Modells für die dünne Schicht zu machen. Den gasförmigen Zustand kennzeichnen wir von jetzt ab stets durch den Index  $\alpha$ , den flüssigen durch den Index  $\beta$  und den festen durch den Index  $\gamma$ .

#### *Definition des Schmelzpunktes kleiner Teilchen in einem umgebenden Gasraum*

Als Schmelzpunkt eines Systems aus kleinen Teilchen der Masse  $m$  soll jener Zustand bezeichnet werden, bei dem feste und flüssige Teilchen dieser Masse mit dem sie gemeinsam umgebenden Gasraum im *stabilen* Gleichgewicht stehen. Die Bezeichnung „stabil“ ist hierbei in dem früher festgelegten Sinne zu verstehen: Es ist nicht nur ein Minimum der Freien Energie in bezug auf die vorhandenen Phasen: „feste Teilchen der Masse  $m$ /Gas/flüssige Teilchen der Masse  $m$ “ zu verlangen, sondern ebenfalls in bezug auf mögliche neue Phasen. Als solche kommen vor allem feste Keime innerhalb der flüssigen Tröpfchen in Betracht. Die Voraussetzung des stabilen Gleichgewichtes führt somit zu der Forderung, daß kein kleinster fester Keim mit einer Masse, die merklich von derjenigen der flüssigen Tröpfchen abweicht, wachstumsfähig sein darf. Würden nämlich innerhalb der Tröpfchen Keime mit kleinerer als der Tröpfchenmasse wachstumsfähig sein, so läge Unterkühlung und damit ein metastabiler Zustand vor. Würde aber der feste Keim mit der Tröpfchenmasse selbst nicht zur Erstarrung ausreichen, so könnten die im System vorliegenden festen Teilchen der gleichen Masse nicht mit den betrachteten Tröpfchen in stabilem Gleichgewichtszustand koexistieren; es läge somit „Überhitzung“ der festen Teilchen und damit ebenfalls ein metastabiler Zustand vor.

Die auf diese Weise definierten Schmelzpunkte kleiner Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Masse bedecken nach den vorangegangenen Überlegungen in ihrer Gesamtheit die in Fig. 3 dargestellte, vom Dreiphasen-Koexistenzpunkt für  $m = \infty$  ausgehende Linie -o-o-o-\*. Die rechts und links an diese Linie angrenzenden Bereiche des Dreiphasen-Koexistenzgebietes beschreiben dagegen nicht stabile, sondern nur

---

\* Im einkomponentigen Dreiphasensystem ( $p_2^0 = 0$ ) ist der zur Diskussion stehende Dreiphasen-Koexistenzpunkt der gewöhnliche Tripelpunkt. Die Linie o-o-o- beschreibt dann die Abhängigkeit des Tripelpunktes von der Teilchenmasse. Unter Vernachlässigung des Einflusses von  $p_2^0$  können wir also den oben definierten Schmelzpunkt der dünnen Schicht und seine Abhängigkeit von der Teilchenmasse mit dem Tripelpunkt und seiner entsprechenden Abhängigkeit identifizieren.

metastabile Zustände. So ist z. B. das durch den Koexistenzpunkt *A* gekennzeichnete System „ausgedehnte Flüssigkeit/Gas/kleiner Kristall“ metastabil, weil dieser Punkt auf der Verdampfungskurve der ausgedehnten Flüssigkeit unterhalb des Tripelpunkts liegt und somit durch Keime geeigneter Größe zum Erstarren gebracht werden kann\*.

Die obige Definition des Schmelzpunktes geht von der stillschweigenden Voraussetzung aus, daß im Innern der kleinen flüssigen Tröpfchen, ebenso wie in ausgedehnten Flüssigkeiten, im *stabilen* Gleichgewicht keine festen Teilchen existent sein können. Es wird also vorausgesetzt, daß eingebrachte Keime, soweit sie sich nicht spontan auflösen, immer zur *vollständigen* Erstarrung der Tröpfchen führen. Wie in einem früheren Abschnitt dieser Arbeit aber bereits erwähnt wurde und später noch genauer erörtert werden soll, unterliegt das Wachstum der Keime im Tröpfchen neuen Bedingungen, sobald diese die Flüssigkeitshaut erreicht haben. Ob die Erstarrung hier unter Aufrechterhaltung einer geschmolzenen Oberflächenschicht im Sinne von STRANSKI, HÜTTING u. a.<sup>24</sup> zum Stillstand kommen kann, muß Gegenstand gesonderter Überlegungen bleiben. An dieser Stelle sollen solche Zustände grundsätzlich von der Betrachtung ausgeschlossen werden.

Nach dieser Beschränkung werden wir in zwei Schritten zu Aussagen über den Schmelzpunkt kleiner Teilchen gelangen: Beim ersten Schritt beziehen wir uns nur auf die Tatsache der stabilen Koexistenz „fest/gasförmig/flüssig“, beim zweiten dagegen auf die Unmöglichkeit wachstumsfähiger Keime in der Flüssigkeit.

#### *Der Schmelzpunkt als stabiler Gleichgewichtszustand*

Nach den vorstehenden Ausführungen kann der Begriff „Schmelzpunkt“ als stabiler Gleichgewichtspunkt nur auf ein System mit festen und flüssigen Teilchen *gleicher Masse* angewandt werden. Zwischen den Radien der festen und flüssigen Teilchen besteht also die folgende Beziehung:

$$r^{\beta/\alpha} = r^{\gamma/\alpha} \left( \frac{\varrho^\gamma}{\varrho^\beta} \right)^{\frac{1}{3}}; \quad \text{oder} \quad \varrho^\beta = \varrho^\gamma \left( \frac{r^{\gamma/\alpha}}{r^{\beta/\alpha}} \right)^3. \quad (42)$$

Setzt man die dieser Forderung unterworfenen Teilchenradien und den Fremdgasdruck den experimentellen Verhältnissen entsprechend in die

\* Bei isothermer Erstarrung stellt sich zunächst sogar ein Nichtgleichgewichtszustand ein (kleiner Kristall/Gas/ausgedehnte feste Phase), der dann durch Aufzehrung des kleinen Kristalls auf Kosten der ausgedehnten festen Phase in das stabile Zweiphasengleichgewicht übergeht.

<sup>24</sup> STRANSKI, I. N.: Naturwiss. **30**, 425 (1942). — Z. Physik **119**, 22 (1942). — HÜTTING, F. G.: Kolloid. Z. **98**, 263 (1942), insbes. S. 273 f.

Gleichungen für das Schmelzgleichgewicht ein, so ist über die drei Freiheitsgrade verfügt; das System ist nonvariant. Schmelztemperatur und Schmelzdruck liegen also eindeutig fest.

*Schmelztemperatur.* Das Schmelzgleichgewicht unseres Systems ist durch den Schnittpunkt der nach (24b) um den Betrag  $2\sigma_{p_2^{\beta/\alpha}}^{\beta/\alpha} \varrho_1^{\alpha/\gamma\beta/\alpha} \varrho^\beta$  gehobenen Verdampfungskurve  $p_{\beta/\alpha} = f_{p_2^{\beta/\alpha}}(T, m)$  und der um den Betrag  $2\sigma_{p_2^{\gamma/\alpha}}^{\gamma/\alpha} \varrho_1^{\gamma/\alpha} \varrho^\gamma$  gehobenen Sublimationskurve  $p_{\gamma/\alpha} = f_{p_2^{\gamma/\alpha}}(T, m)$  bestimmt (vgl. Fig. 3). Sieht man die Gleichgewichtskurven im  $p - T$ -Diagramm im Bereich der vorgenommenen Verschiebungen als linear an, so berechnet sich die relative Schmelzpunktverschiebung  $\frac{\Delta T_s}{T_s}$  gegenüber dem Schmelzpunkt für unendlich ausgedehnte Phasen unter Verwendung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung  $\frac{dp_{\nu/\alpha}}{dT} = \frac{L^{\nu/\alpha} \varrho^\alpha}{T M_1}$  angenähert zu<sup>25</sup>

$$\frac{\Delta T_s}{T_s} \approx \frac{(\Delta p_{\beta/\alpha} - \Delta p_{\gamma/\alpha})}{T \left( \frac{dp_{\gamma/\alpha}}{dT} - \frac{dp_{\beta/\alpha}}{dT} \right)} = \frac{2M_1 \left( \frac{\sigma_{p_2^{\beta/\alpha}}^{\beta/\alpha}}{\varrho^\beta \gamma^{\beta/\alpha}} - \frac{\sigma_{p_2^{\gamma/\alpha}}^{\gamma/\alpha}}{\varrho^\gamma \gamma^{\gamma/\alpha}} \right)}{L_1^{\gamma/\alpha} - L_1^{\beta/\alpha}}. \quad (43)$$

Unter Beachtung von (42) wird hieraus mit  $L_1^{\gamma/\alpha} - L_1^{\beta/\alpha} = L^{\gamma/\beta}$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T_s}{T_s} &= \frac{2M_1}{L^{\gamma/\beta} \varrho^\gamma \gamma^{\gamma/\alpha}} \left[ \sigma_{p_2^{\beta/\alpha}}^{\beta/\alpha} \left( \frac{\gamma^{\beta/\alpha}}{\gamma^{\gamma/\alpha}} \right)^2 - \sigma_{p_2^{\gamma/\alpha}}^{\gamma/\alpha} \right] \\ &= \frac{2M_1}{L^{\gamma/\beta} \varrho^\gamma \gamma^{\gamma/\alpha}} \left[ \sigma_{p_2^{\beta/\alpha}}^{\beta/\alpha} \left( \frac{\varrho^\gamma}{\varrho^\beta} \right)^{\frac{2}{3}} - \sigma_{p_2^{\gamma/\alpha}}^{\gamma/\alpha} \right]. \end{aligned} \quad (44)$$

$\alpha$  = gasförmig;  $\beta$  = flüssig;  $\gamma$  = fest.

Diese für den Schmelzpunkt kleiner, nicht oberflächengeschmolzener Teilchen in dünnen Aufdampfschichten gültige Gleichung unterscheidet sich also grundlegend von der früher vorgeschlagenen<sup>4, 5</sup> Gl. (1) = (29c). Während die letztgenannte Gleichung für alle Teilchenradien Schmelzpunkterniedrigungen angab, entnehmen wir der Gl. (44), daß die Schmelzpunktverschiebung  $\leq 0$  ist, je nachdem ob  $\sigma^{\beta/\alpha} (\varrho^\gamma / \varrho^\beta)^{\frac{2}{3}} \leq \sigma^{\gamma/\alpha}$  ist. Außerdem sind mögliche Adsorptionseinflüsse auf den beiden Oberflächen in den  $\sigma_{p_2^{\nu/\alpha}}$  gemäß (30) berücksichtigt.

<sup>25</sup> DEFAY, R., u. I. PRIGOGINE: l. c.<sup>11</sup>, S. 198f. leiten die entsprechende Gleichung für das Einkomponentensystem direkt aus den chemischen Potentialen ab, beziehen sich aber auf Teilchenradien  $r^{\beta/\alpha}$  und  $r^{\gamma/\alpha}$ , zwischen denen keine Kopplung im Sinne von (42) besteht, also im allgemeinen auf metastabile Zustände. Die von den genannten Autoren für Systeme nach Fig. 4b angegebenen Gleichungen beziehen sich sogar nach dem früher Gesagten im allgemeinen auf labile Zustände, sind also für die Anwendung auf Schmelzpunktprobleme ungeeignet.

*Schmelzdruck.* Nach Fig. 3 ist die Verschiebung der Schmelztemperatur auch mit einer Veränderung des Schmelzdruckes verbunden. Sie beträgt angenähert

$$\Delta p_S = \frac{\Delta p_{\beta/\alpha} \frac{dp_{\gamma/\alpha}}{dT} - \Delta p_{\gamma/\alpha} \frac{dp_{\beta/\alpha}}{dT}}{\frac{dp_{\gamma/\alpha}}{dT} - \frac{dp_{\beta/\alpha}}{dT}} = \frac{2M_1 p_{1S} \left( \frac{L_1^{\gamma/\alpha} \sigma_{p_S^{\beta/\alpha}}^{\beta/\alpha}}{Q^{\beta \gamma/\alpha}} - \frac{L_1^{\beta/\alpha} \sigma_{p_S^{\gamma/\alpha}}^{\gamma/\alpha}}{Q^{\gamma \gamma/\alpha}} \right)}{RT L^{\gamma/\beta}} \quad (45)$$

$$= \frac{2Q_1^\alpha}{L^{\gamma/\beta} Q^{\gamma \gamma/\alpha}} \left[ L_1^{\gamma/\alpha} \sigma_{p_S^{\beta/\alpha}}^{\beta/\alpha} \left( \frac{Q^\gamma}{Q^\beta} \right)^{\frac{2}{3}} - L_1^{\beta/\alpha} \sigma_{p_S^{\gamma/\alpha}}^{\gamma/\alpha} \right]; \text{ mit } Q_1^\alpha = \frac{M_1 p_{1S}}{RT}.$$

Sie ist  $\leq 0$ , je nachdem ob  $L_1^{\gamma/\alpha} \sigma^{\beta/\alpha} (Q^\gamma/Q^\alpha)^{\frac{2}{3}} \leq L_1^{\beta/\alpha} \sigma^{\gamma/\alpha}$  ist.

Wichtig an unseren Ergebnissen ist die Nonvarianz des Koexistenzpunktes. Man kann vor allem über den Druck am Schmelzpunkt nicht frei verfügen\*, eine Tatsache, auf welche die früher fälschlich auf den Schmelzpunkt dünner Schichten angewandte Gl. (1) keinen Bezug nehmen konnte.

#### *Der Schmelzpunkt als Grenzfall metastabiler Gleichgewichtszustände*

Zu weiteren Folgerungen gelangen wir, wenn wir im oben angegebenen Sinn das Schmelzgleichgewicht als den Grenzfall aller unterkühlten Zustände betrachten, der dadurch gekennzeichnet ist, daß ein zur Erstarrung führender Keim praktisch die Masse des flüssigen Tröpfchens selbst besitzen muß. Da die Einbeziehung wachstumsfähiger Keime in unsere Betrachtung auf die Untersuchung des direkten Übergangs fest/flüssig führt, sind wir nunmehr in der Lage, auch die bisher übergangene Oberflächenspannung fest/flüssig  $\sigma^{\gamma/\beta}$  in unsere Überlegungen einzuschließen.

Zur Durchführung dieser Absicht sind einige Betrachtungen über den Zustand im Innern des Tröpfchens erforderlich. Während nach Fig. 5 a im  $p-T$ -Diagramm der Zustand der Dampfphase am Schmelzpunkt durch den Punkt  $(p_S; T_S - \Delta T_S)$  festgelegt ist, herrscht im Tröpfcheninnern nach (6) bei der gleichen Temperatur der erhöhte Druck

$$p^\beta = p_S + \frac{2\sigma_{p_S^{\beta/\alpha}}^{\beta/\alpha}}{r^{\beta/\alpha}}. \quad (46)$$

\* Dieses Ergebnis steht mit der experimentellen Erfahrung in Übereinstimmung, daß das Silber auch in allerdünnsten Aufdampfschichten durch Erhitzungen in Elektronenbeugungsapparaturen, in denen ein Druck  $< 10^{-4}$  Torr herrscht, nicht zum Schmelzen gebracht werden kann [HANSZEN, K.-J.: Phys. Verh. **8**, 193 (1957)]. Es sublimiert vielmehr beim Tempern oberhalb 700 °C aus der festen Phase vollständig, da der Schmelzdruck, der in der Gegend des Tripelpunktes für das ausgedehnte Material (also bei  $\approx 10^{-2}$  Torr) liegen muß, wesentlich unterschritten ist.

Wir nehmen an, daß der Anstieg des Druckes auf diesen Wert im Bereich einer kleinen Zahl  $n$  von Atomlagen der Dicke  $a$  erfolgt, so daß beim Radius  $(r^{\beta/\alpha} - na)$  der Innendruck erreicht ist\*. Innerhalb von der angegebenen Grenzschrift ist der Zustand des Tröpfchens in Fig. 5a also durch den Punkt  $(p^\beta; T_S - \Delta T_S)$  gekennzeichnet. Dieser Punkt liegt aber in dem Gebiet, das von der durch die Wirkung des Kapillardruckes  $2\sigma^{\gamma/\beta}/r^{\gamma/\beta}$  um die Beträge

$$\Delta T_{\gamma/\beta} = - \frac{2M_1 T \sigma^{\gamma/\beta}}{L^{\gamma/\beta} \rho^{\gamma} r^{\gamma/\beta}} \quad (47)$$

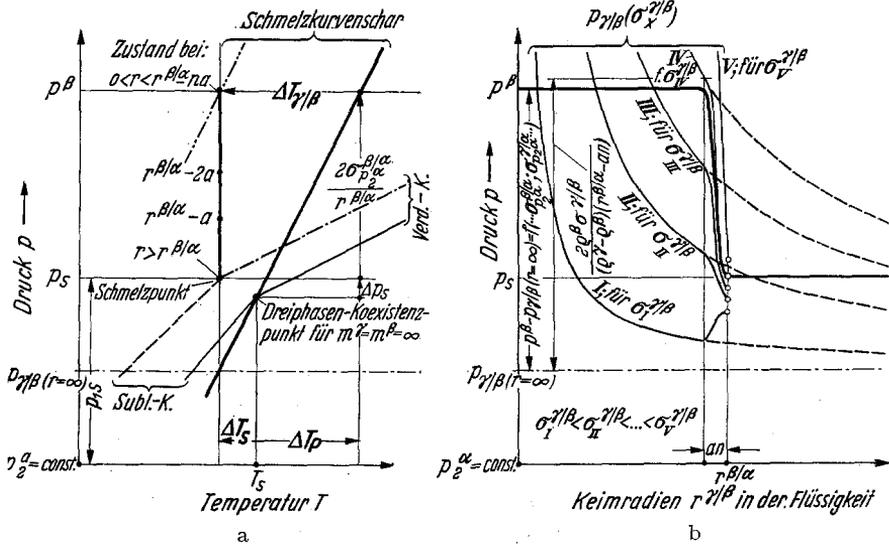


Fig. 5 a u. b. Zustandsdiagramme eines flüssigen Kügelchens am Schmelzpunkt. a  $p - T$ -Diagramm. Die Schmelzpunktniederdrigung  $\Delta T_S$  setzt sich additiv aus den beiden Anteilen  $\Delta T_{\gamma/\beta}$  und  $\Delta T_P$  zusammen. b  $p - r$ -Diagramm. Die durch  $\sigma^{\gamma/\beta}$  festgelegte Gleichgewichtskurve der Keime im Tröpfchen (Kurve IV aus der Schar I, II ... V) darf die Kurve der tatsächlichen Druckverteilung (dick ausgezogene Kurve) gerade nicht mehr schneiden

nach links verschobenen *Schmelzkurvenschar* überstrichen wird. Nach unseren früheren Feststellungen beziehen sich diese Kurven auf feste Teilchen vom Radius  $r^{\gamma/\beta}$ , die sich mit der umgebenden Flüssigkeit im *labilen* Gleichgewicht befinden; auf kleinste Keime also, die unter den im Diagramm angezeigten Temperatur- und Druckverhältnissen spontan wachstumsfähig sind. Insbesondere bezieht sich die den Punkt  $(p^\beta; T_S - \Delta T_S)$  schneidende Kurve dieser Schar auf den Radius des kleinsten Keims, der *im Innern des druckhomogenen Gebiets des betrach-*

\* Die folgenden Betrachtungen stellen insofern eine gewisse Ergänzung zu der Gibbsschen Grenzflächenthermodynamik dar, als nunmehr auf das kontinuierliche Druckgefälle in der Grenzfläche flüssig/gasförmig Rücksicht genommen wird.

teten Tröpfchens gerade noch wachstumsfähig sein darf. Da der Punkt  $(p^\beta; T_S - \Delta T_S)$  aber den Zustand im Innern des Tröpfchens am Schmelzpunkt beschreiben soll, darf nach den früheren Darlegungen kein solcher Keimradius  $r'^{\beta}$  existieren, der kleiner oder gleich  $(r^{\beta/\alpha} - na)$  ist. Mit dieser Forderung gilt also nach (47) für die in Fig. 5 a eingezeichnete Verschiebung der Schmelzkurve:

$$-\Delta T_{\gamma/\beta} < \frac{2M_1 T \sigma^{\gamma/\beta}}{L^{\gamma/\beta} \rho^\gamma (r^{\beta/\alpha} - na)}. \quad (48)$$

Diese Temperaturverschiebung ist aber nach der aus Fig. 5 a folgenden Beziehung

$$\Delta T_S = \Delta T_P + \Delta T_{\gamma/\beta} \quad (49)$$

mit der in (45) angegebenen Schmelzpunktverschiebung  $\Delta T_S$  und der mit der Neigung der Schmelzkurve zusammenhängenden Temperaturverschiebung  $\Delta T_P$  in Verbindung zu bringen. Für letztere gilt nach CLAUDIUS-CLAPEYRON

$$\Delta T_P \approx \frac{M_1 T}{L^{\gamma/\beta}} \left( \frac{1}{\rho^\beta} - \frac{1}{\rho^\gamma} \right) \cdot \left( \frac{2\sigma_{p_2}^{\beta/\alpha}}{r^{\beta/\alpha}} + \Delta p_S \right), \quad (50)$$

worin  $\Delta p_S$  nach (45) einzusetzen ist.

Wir gelangen so zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß sich die Verschiebung der Schmelztemperatur aus zwei Anteilen zusammensetzt: Einmal aus der bereits von STRANSKI<sup>14</sup> vermuteten Verschiebung  $\Delta T_P$  der Schmelztemperatur durch die Druckerhöhung  $2\sigma_{p_2}^{\beta/\alpha}/r^{\beta/\alpha}$  im Tröpfchen, zum anderen aus der nach der üblichen Thomsonschen Gleichung zu erwartenden Schmelzpunkterniedrigung  $\Delta T_{\gamma/\beta}$ . Entgegen ihrer früheren Benutzung bezieht sich die Formel für den letztgenannten Anteil aber nicht auf den Radius des Tröpfchens selbst, sondern auf den Radius eines das druckhomogene Innere des Tröpfchens vollständig ausfüllenden Keimes im labilen Gleichgewicht.

Der letzte Effekt wirkt immer im Sinne einer Erniedrigung der Schmelztemperatur, der erste wegen der im allgemeinen positiven Steigung der Schmelzkurve normalerweise im Sinne einer Erhöhung der Schmelztemperatur. Je nachdem welcher Effekt überwiegt, resultiert eine positive oder negative Verschiebung der Schmelztemperatur. Nur bei Substanzen mit irregulärer Druckabhängigkeit der gewöhnlichen Schmelzkurve (z.B. bei Wasser) kann man ohne weiteres eine *Erniedrigung der Schmelztemperatur* kleiner Teilchen voraussagen.

Abschließend muß auf eine interessante Folgerung aus (49) aufmerksam gemacht werden. Diese Gleichung besagt, daß die Verschiebung der Schmelztemperatur entweder nach (44) unter ausschließlicher Berücksichtigung der Grenzflächenspannungen fest/gasförmig und flüssig/

gasförmig oder nach (48) und (50) unter Hinzuziehung der dritten Grenzflächenspannung fest/flüssig ermittelt werden kann. Das läßt darauf schließen, daß die Werte dieser drei Grenzflächenspannungen nicht unabhängig voneinander sind. Tatsächlich folgt durch Auflösen von (49) eine Ungleichung der Form\*:

$$\sigma^{\gamma/\beta} > f(\dots \sigma_{p_2^{\alpha}}^{\beta/\alpha}; \sigma_{p_2^{\alpha}}^{\gamma/\alpha} \dots), \quad (51)$$

die in (52) rechnerisch weiter untersucht werden soll. An dieser Stelle ist nur die Tatsache von Interesse, daß aus den Gleichungen für den Schmelzpunkt kleiner Teilchen im Gasraum eine Bedingung für die nicht direkt ins Spiel tretende Grenzflächenspannung fest/flüssig hervorgeht.

Die gewonnenen Zusammenhänge finden nach Fig. 5 b im  $p-r$ -Diagramm ihre anschauliche Deutung. Die dick ausgezogene Kurve bezeichnet den tatsächlichen Druckverlauf innerhalb und außerhalb eines Tröpfchens. Der Schmelzdruck  $p_{\gamma/\beta}(r=\infty) = f_{p_2^{\alpha}}(T)$  einer ausgedehnten Flüssigkeit, die der gleichen Temperatur  $T_S - \Delta T_S$  wie das betrachtete Tröpfchen unterliegt, ist nach der Konstruktionsgrundlage von Fig. 5 a durch den von der Schmelzkurve für das ausgedehnte Material bei der Temperatur  $T_S - \Delta T_S$  festgelegten Wert gegeben\*\*. Er ist die Asymptote für die hyperbelähnliche\*\*\* Gleichgewichtskurve  $p_{\gamma/\beta} = f_{p_2^{\alpha}; r}(r)$  der festen Keime in der ausgedehnten Flüssigkeit, wenn der Keimradius über alle Grenzen zunimmt. Wir betrachten nun die Grenzflächenspannung flüssig/fest als unbekannt und tragen in Abhängigkeit von diesem Parameter  $\sigma_x^{\beta/\gamma}$  eine Schar von Gleichgewichtskurven  $p_{\gamma/\beta}(\sigma_x^{\beta/\gamma})$  in die Figur ein.

Die Gleichgewichtskurven der festen Keime im Tröpfchen sind innerhalb des druckhomogenen Gebietes, also im Bereich  $0 < r^{\gamma/\beta} < (r^{\beta/\alpha} - na)$

\* Es muß betont werden, daß es sich bei den in die Gl. (51) eingehenden Grenzflächenspannungen fest/gasförmig und flüssig/gasförmig um die unter Umständen durch Fremdadsorption modifizierten Größen handelt. Die Grenzflächenspannung fest/flüssig bezieht sich auf den im Tröpfchen herrschenden Druck, der über den Kapillardruck ebenfalls von der Fremdadsorption an der Grenzfläche flüssig/gasförmig abhängt.

\*\* Daß der Zustand ( $p_{\gamma/\beta}(r=\infty); T_S - \Delta T_S$ ) bei einer negativen Schmelzpunktverschiebung, wie z. B. in Fig. 5 c dargestellt, nicht absolut stabil ist, ist für die obige Begriffsbildung unerheblich.

\*\*\* Bei Keimen mit kleineren Radien als dem Tröpfchenradius bewegen wir uns allmählich aus dem Gültigkeitsbereich der angegebenen Gleichungen heraus. Wir dürfen aber annehmen, daß auch hier der Verlauf der Gleichgewichtsdrucke noch „hyperbelähnlich“ ist. — Da in unserem Modell Flüssigkeit und feste Phase als einkomponentig vorausgesetzt wurde, können wir nicht mehr annehmen, daß die festen Keime in der Flüssigkeit durch die Einwirkung von Adsorptionerscheinungen kugelförmig abgerundet sind. Auch dieses stellt kein Hindernis für die Anwendung der obigen Betrachtungen dar, da für kleine (Wulffsche) Kristalle gleichlautende Formeln gelten (vgl. z. B. R. DEFAY u. I. PRIGOGINE: l. c.<sup>11</sup>, S. 232 ff.).

die gleichen wie in der betrachteten Flüssigkeit. Für Keime aber, deren Größe sich kaum von der Tröpfchengröße unterscheidet, die also nur von einem extrem dünnen Flüssigkeitsfilm umgeben sind, ist  $\sigma^{\gamma/\beta}$  nicht mehr unabhängig vom Keimradius, sondern geht für  $r^{\gamma/\beta} \rightarrow r^{\beta/\alpha} (q^\beta/q^\alpha)^{\frac{1}{2}}$  kontinuierlich in den Wert  $\sigma_{p_{\frac{\alpha}{2}}}^{\gamma/\alpha}$  über\*. Bei diesen  $r$ -Werten muß also der hyperbolische Abfall der Gleichgewichtskurven wesentlich gestört sein: Sie enden beim Abszissenwert für den Radius  $r^{\gamma/\alpha}$  des völlig erstarrten Tröpfchens. Über den zugehörigen Ordinaten-Endwert können folgende qualitative Aussagen gemacht werden:

a) Jene Gleichgewichtskurven der angenommenen Schar, welche die Kurve des tatsächlichen Druckverlaufes im Tröpfchen schneiden (also in Fig. 5 b die Kurven *I* bis *III*), legen dort im Sinne von Fig. 2 *labile* Gleichgewichtszustände fest. Sie könnten also nur zu *unterkühlten* Zuständen des Tröpfchens gehören. Als Gleichgewichtskurven müßten sie bei  $r^{\gamma/\alpha}$  im Gleichgewichtsdruck des völlig erstarrten Tröpfchens enden. Da dieser Endzustand als *absolut stabil* angesehen wird, muß der zugehörige Gleichgewichtsdruck, und somit auch die Endordinate der betrachteten Gleichgewichtskurven, tiefer als der entsprechende Wert für das Tröpfchen am Schmelzpunkt liegen.

b) Jene Kurven der Schar, welche so hoch liegen, daß sie den tatsächlichen Druckverlauf im Tröpfchen nicht mehr schneiden (in Fig. 5 b also Kurve *V*), könnten entsprechend nur auf Tröpfchen oberhalb des Schmelzpunktes bezogen werden und müßten demnach bei  $r^{\gamma/\alpha}$  oberhalb des Schmelzdrucks des Tröpfchens enden.

c) Die Gleichgewichtskurve, welche die beiden Teilscharen a) und b) voneinander trennt (in der Figur die Kurve *IV*), gehört zum stabilen Schmelzpunkt. Sie endet bei  $r^{\gamma/\alpha}$  im Schmelzdruck des Tröpfchens.

Voraussetzungsgemäß sollte unsere Figur die Verhältnisse am Schmelzpunkt darstellen. Demzufolge kann nur die unter c) beschriebene Kurve die gesuchte Gleichgewichtskurve aus der Schar der hypothetischen Kurven sein. Für diese ergibt sich aber aus der Figur sofort mit (24c) der die Gl. (51) in anschaulicher Weise bestätigende Zusammenhang

$$\left. \begin{aligned} \frac{2q^\beta \sigma^{\gamma/\alpha}}{(q^\gamma - q^\beta) (r^{\beta/\alpha} - a n)} &> (p^\beta - p_{\gamma/\beta}(r=\infty)) \\ &= \frac{2 \sigma_{p_{\frac{\alpha}{2}}}^{\beta/\alpha}}{r^{\beta/\alpha}} + \Delta p_s + \Delta T_s \frac{L^{\gamma/\beta}}{M_1 T (1/q^\beta - 1/q^\gamma)}. \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

Den vorstehenden Überlegungen haftet noch eine gewisse Spezialisierung an, da keine Überschneidungen der beiden fraglichen Kurven

\* Ebenso ist zu erwarten, daß der Wert für die Grenzflächenspannung  $\sigma^{\beta/\alpha}$  bei wachsendem Keim in der Flüssigkeitshaut in anderer Weise auf Null absinkt als ohne einen solchen.

im Bereich der Flüssigkeitshaut berücksichtigt wurden. Es steht aber gedanklich nichts im Wege, auch dort noch Schnittpunkte zuzulassen. Wäre es aber möglich, daß z.B. die zu einer Unterkühlung gehörige Gleichgewichtskurve kurz vor ihrem Endpunkt die tatsächliche Druckkurve noch einmal, und zwar im Sinne eines stabilen Gleichgewichts schnitte, so würde eine nur wenige Atomlagen starke geschmolzene Oberflächenschicht auf dem erstarrten Teilchen im stabilen Gleichgewicht zurückbleiben. Der oben betrachtete Endpunkt der Gleichgewichtskurve brauchte sich dann nicht mehr auf ein stabiles Gleichgewicht zu beziehen. Seine Lage bliebe in der vorliegenden Betrachtungsweise unbestimmt. Das Vorhandensein solcher Schichten würde eine eingehende Kritik des Schmelzpunktbegriffs zur Folge haben.

So führen auch diese Überlegungen zum Problem des sog. „Oberflächenschmelzens“. Es soll in einer folgenden Arbeit unter Verwendung thermodynamischer Mittel ausführlicher behandelt werden.

### Zusammenfassung

Für die Schmelzpunktverschiebung kleiner kugelförmiger Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Masse werden Gleichungen angegeben, die unter der Voraussetzung gültig sind, daß auf der Oberfläche der festen Teilchen keine geschmolzenen Oberflächenschichten vorhanden sind. Als Schmelztemperatur wird die Temperatur der stabilen Koexistenz fester und flüssiger Teilchen gleicher Masse in einer gemeinsamen Gasphase definiert, d.h. insbesondere die Temperatur, bei der im Innern der flüssigen Tröpfchen kein fester Keim wachstumsfähig ist.

Zur Berücksichtigung von Adsorptionserscheinungen auf den Phasengrenzflächen wird in der Gasphase neben der Grundsubstanz das Vorhandensein eines Fremdgases angenommen. Da die Zahl der Freiheitsgrade des Systems „kleines festes Teilchen/Gasraum/kleines flüssiges Teilchen“ — entgegen den Angaben des Gibbsschen Phasengesetzes für Systeme mit vernachlässigbaren Grenzflächenerscheinungen — unabhängig von der Zahl der Phasen um eins größer als die Zahl der Komponenten ist, hängt die Lage des Koexistenzpunktes dieser Phasen von den beiden Teilchenmassen und dem Partialdruck des Fremdgases ab. Letzteres beeinflußt den Koexistenzpunkt praktisch nur durch die Erniedrigung der Oberflächenspannungen im Sinne des Gibbsschen Adsorptionsgesetzes.

Die bei festgehaltenem Zusatzgasdruck in Abhängigkeit von den beiden Teilchenmassen noch verbleibende doppelte Mannigfaltigkeit von Koexistenzpunkten beschreibt im allgemeinen metastabile Zustände. Nur jene Koexistenzpunkte, welche der zusätzlichen Bedingung

unterliegen, daß sie sich auf feste und flüssige Teilchen gleicher Masse beziehen sollen, beschreiben stabile Zustände. Diese einfache Mannigfaltigkeit ist für die gesuchte Schmelzpunktverschiebung kleiner Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Masse zuständig. Damit sind Schmelztemperatur und Schmelzdruck eindeutig durch die Thomsonsche Verschiebung der Sublimationskurve und der Verdampfungskurve festgelegt.

Wie die nähere Untersuchung des Zustands eines Tröpfchens im  $p - T$ -Diagramm lehrt, setzt sich die Verschiebung der Schmelztemperatur aus zwei Anteilen zusammen: a) der durch den Kapillardruck der flüssigen Teilchen verursachten (in Systemen mit regulärer Schmelzkurve stets positiven) Schmelzpunktverschiebung und b) der durch die Thomsonsche Verschiebung des Gleichgewichtsdruckes der labilen Keime in den flüssigen Teilchen bedingten Schmelzpunkterniedrigung. Ob insgesamt eine Schmelzpunkterhöhung oder -erniedrigung resultiert, muß von Fall zu Fall entschieden werden. Nur bei Substanzen mit irregulärer Schmelzkurve sind beide Anteile negativ, und es ist mit Bestimmtheit eine Schmelzpunkterniedrigung vorauszusagen.

Zwischen den Grenzflächenspannungen der festen und flüssigen Teilchen gegenüber dem Gasraum und der Grenzflächenspannung fester Keime im flüssigen Teilchen läßt sich ein Zusammenhang in Form einer Ungleichung herleiten.

Die Außerachtlassung geschmolzener Oberflächenschichten erscheint als echte Einschränkung. Über nähere Untersuchungen zu diesem Thema wird später zu berichten sein.

Herrn Professor KOHLER danke ich für zahlreiche fruchtbare Diskussionen zu diesem Thema, Herrn Professor HAASE für einige wertvolle schriftliche Hinweise und Herrn Professor KRATZER für die Durchsicht eines Entwurfs dieser Arbeit.