

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0505

LOG Titel: 28. Schmelz- und Verdampfungsgeschwindigkeit

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

pression bleibt der Druck nach Einsetzen der Kondensation anfangs nicht konstant. All dies hat *Ramsay*²⁸⁰⁾ z. B. an Essigsäure nachgewiesen.

28. Schmelz- und Verdampfungsgeschwindigkeit. a) *Schmelzgeschwindigkeit*.²⁸¹⁾ Im allgemeinen hängt die Schmelzgeschwindigkeit nur von der zugeführten Wärmemenge ab, doch gelingt es bei manchen Substanzen, so viel Wärme zuzuführen, daß der Kristall überhitzt wird und eine spezifische Schmelzgeschwindigkeit zutage tritt.

Wenn wir umgekehrt eine Kristallfläche in einer unterkühlten Schmelze haben, so hängt auch hier die Geschwindigkeit der Kristallisation vom Wärmefuß und daher von der Unterkühlung ab. Haben wir z. B. die Schmelze in einem engen Rohr, so kristallisiert anfangs nicht alles aus, sondern es bleiben Flüssigkeitsfäden zwischen den Kristallnadeln bestehen, weil die in der Nachbarschaft entwickelte Schmelzwärme die Kristallisation hindert. Die Kristallisationsgeschwindigkeit nimmt mit wachsender Unterkühlung zu und wird bei etwa 15—20° Unterkühlung oft konstant. Bei noch größerer Unterkühlung, wenn keine Flüssigkeitsfäden mehr da sind, nimmt die Kristallisationsgeschwindigkeit mit wachsender Unterkühlung wieder ab (analog einer Reaktionsgeschwindigkeit, Nr. 6). Manchmal entfällt der konstante Bereich und wird durch ein Maximum ersetzt.

In einer unterkühlten Schmelze ohne Berührung mit fertigen Kristallen tritt das Festwerden an diskreten Punkten (Kernen) ein, deren Zahl proportional der Menge der Schmelze und der Zeit ist, mit sinkender Temperatur anfangs steigt, dann aber ein Maximum erreicht (das stets tiefer liegt als das oben erwähnte Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit) und bei noch tieferer Unterkühlung wieder abnimmt. Man kann das so deuten, daß die Unterkühlung an sich die Kernbildung befördert, die bei tieferer Temperatur zunehmende Viskosität ihr aber entgegenwirkt. Die einzelnen Kerne wachsen dann nach den vorhin festgestellten Regeln weiter.

Arbeitet man in Temperaturbereichen mit wenig Kernen und großer Kristallisationsgeschwindigkeit, so hat der feste Körper ein grobkörniges Gefüge, bei vielen Kernen, die nicht Zeit zum Wachsen hatten, ein feinkristallinisches.

280) *W. Ramsay*, Z. f. ph. Ch. 15 (1894), p. 106.

281) *G. Tammann*, Z. f. ph. Ch. 23 (1897), p. 326; 24 (1897), p. 152; 25 (1898), p. 441; 26 (1898), p. 307; 28 (1899), p. 96; 29 (1899), p. 51; 68 (1910), p. 267; 81 (1913), p. 171. Kristallisieren und Schmelzen, Lehrb. d. Metallographie s. Literaturverzeichnis; siehe auch *J. Perrin*, Soc. franç. de Phys. 289 (1909), p. 3.

Wenn mehrere Modifikationen existieren, treten in der Schmelze gleichzeitig Kerne aller auf (dagegen *Ostwald*²⁸²).

Die ganze Erscheinung zeigt Unregelmäßigkeiten; so scheint die Oberfläche und die Anwesenheit fremden Staubes eine Rolle zu spielen, ebenso die Vorbehandlung.²⁴⁹)

Zusätze zur Schmelze ändern die Kristallisationsgeschwindigkeit stark.

E. v. Pickardt zeigte, daß die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit G_c in der verunreinigten und G_0 in der reinen Substanz sich häufig so darstellen lassen:

$$G_0 - G_c = k\sqrt{C},$$

wobei k für verschiedene Substanzen nahe gleich ist. *Dreyer* bestritt diese Formel und erklärte den Effekt damit, daß sich das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit mit C verschiebt, doch wies *Freundlich* nach, daß bei Stoffen mit breitem Maximum, wo dies nicht zur Geltung kommt, folgende Formel gut gilt:

$$G_0 - G_c = kC^{\frac{1}{n}}; \quad \left(\frac{1}{3} < \frac{1}{n} < \frac{2}{3}\right).$$

Die Form dieses Ausdrucks weist auf Adsorption hin.²⁸²)

b) *Verdampfungsgeschwindigkeit*. Implizite stecken in den kinetischen Theorien der Verdampfung (Encykl. V 8, Nr. 31) auch Formeln über die Geschwindigkeit des Vorganges. So wird stets angenommen, daß an einer Fläche der gleichen Substanz jedes auftreffende Molekül kondensiert wird, welche Zahl sich pro Sekunde und cm^2 zu

$$(97) \quad CN\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

ergibt. Eine gleich große Zahl wird im Gleichgewicht verdampfen. Wäre diese Annahme unrichtig, so wäre noch der Faktor $1 - \alpha$ hinzuzufügen, wo α den Reflexionskoeffizienten bedeutet.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit wurde von *Knudsen*²⁸³) an Hg in hohem Vakuum direkt bestimmt. Es ergab sich bei ganz reiner Oberfläche (97) als erfüllt, aber schon Spuren von Verunreinigungen setzten die Verdampfungsgeschwindigkeit stark herab; an Hg bestätigte *K. Bennewitz*^{283a}) dieses Resultat, während an Cd sich die Oberfläche nicht genügend reinigen ließ, um $1 - \alpha$ über 0,65 zu bringen.

282) *E. v. Pickardt*, Z. f. ph. Ch. 42 (1902), p. 17; *F. Dreyer*, Z. f. ph. Ch. 48 (1904), p. 467; *M. Padoa* u. *D. Galeati*, Gazz. chim. it. 35 I (1905), p. 181; *H. Freundlich*, Z. f. ph. Ch. 75 (1911), p. 245; *H. Freundlich* u. *E. Posnjak*, Z. f. ph. Ch. 79 (1912), p. 168.

283) *M. Knudsen*, Ann. d. Phys. 47 (1915), p. 697; 50 (1916), p. 472.

283a) *K. Bennewitz*, Ann. d. Phys. 59 (1919), p. 193.

*Marcellin*²⁸⁴) benutzte organische Flüssigkeiten und fand $1 - \alpha$ zu etwa $\frac{1}{10}$; bei steigender Temperatur nahm es zu.

Andere Arbeiten bestimmen $1 - \alpha$ bei der Kondensation. Hierbei ergibt sich als ziemlich sicher, daß an neu entstandenen, also reinen Oberflächen des gleichen Metalls $1 - \alpha = 1$ ist. Das bewiesen *Knudsen* (zweite Arbeit²⁸⁵) sowie *Wood*²⁸⁵) dadurch, daß Blenden, die in einem „eindimensionalen Gasstrahl“ (ein Gas in so hohem Vakuum, daß praktisch keine Zusammenstöße zwischen den Molekülen vorkommen) eingesetzt wurden, ein scharfes Abbild gaben, so daß offenbar der Metallspiegel alle auffallenden Moleküle festhält. Benutzt man dagegen eine fremde Auffangfläche²⁸⁵)²⁸⁵)²⁸⁶), so wird zwar unterhalb einer „kritischen Temperatur“, die im allgemeinen mit dem Siedepunkt des untersuchten Dampfes (also mit den Kräften, die die Dampfmoleküle ausüben) steigt, von der Wand alles festgehalten, oberhalb dieser Temperatur aber nur ein kleiner Bruchteil (ob es sich geradezu um einen Sprung handelt, steht noch nicht fest). Die Größe dieses Bruchteils scheint von der Natur der Auffangfläche abzuhängen²⁸⁶) (für Hg Dampf bei Au größer als bei Fe, Glas). Außerdem fand *Knudsen*²⁸³), daß schon niedergeschlagene Moleküle durch neu auftreffende wieder vertrieben werden können (Durchlöcherung des Belages).

Im Gegensatz hierzu ist *Langmuir*²⁸⁷) der Meinung, daß beim Auftreffen eines Metaldampfmoleküls auf jede reine Metalloberfläche $1 - \alpha = 1$ ist. Er stützt sich auf Versuche über Schattenwirkung und die Geschwindigkeit heterogener Reaktionen (Nr. 45) und erklärt die abweichenden Resultate *Woods* durch nachträgliche Verdampfung. Auch wenn ein H_2 -Molekül auf eine reine Metalloberfläche trifft, soll es stets haften bleiben, nicht aber, wenn dieselbe schon von Gasmolekülen bedeckt ist, was auf Verminderung der Anziehung zurückgeführt wird. Er leitet auch für $1 - \alpha$ Formeln ab. Es ist darauf hinzuweisen, daß einerseits seine Versuche wohl unter der kritischen Temperatur angestellt sind, andererseits die anderen Experimentatoren vielleicht nicht genügend die adsorbierten Gashäute beachtet haben.

*Planck*²⁸⁸) hat auf Grund von (97) und der theoretischen Formel für den Dampfdruck die Zahl der mit der Geschwindigkeit v im

284) *R. Marcellin*, Paris C. R. 158 (1914), p. 1674.

285) *R. W. Wood*, Phil. Mag. (6) 30 (1915), p. 300; (6) 32 (1916), p. 364.

286) *J. Weyßenhoff*, Ann. d. Phys. 58 (1919), p. 505.

287) *J. Langmuir*, Phys. Z. 14 (1913), p. 1273; Phys. Rev. (2) 8 (1916), p. 149.

288) *M. Planck*, Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität, Leipzig 1914, p. 10 ff.

Kegel $d\Omega$ verdampfenden Atome pro Flächeneinheit zu

$$(98) \quad \frac{m^3 v^3}{h^3} e^{-\frac{\frac{m}{2} v^2 + Q}{kT}} dv \cos \vartheta d\Omega$$

berechnet und auch hierfür eine Ableitung skizziert, nach der (98) gleich ist der Zahl der Moleküle mit einer Energie zwischen $(n-1)h\nu$ und $nh\nu$ ($nh\nu = Q$) dividiert durch die Zeit des Aufenthalts in diesem Energieintervall; für diese setzt er $h\nu$ dividiert durch die Strahlungsintensität der Frequenz. Die Formel hat den verlangten Charakter. Andere Annahmen macht *Bennewitz*.^{289a)}

Die beim *Verdampfen* ins Vakuum erhaltene Dampfmenge ist aber viel größer als die verdampfende Menge *in Gegenwart eines fremden Gases*. Dann kehren viele Moleküle sofort wieder zur Flüssigkeit zurück, das Ganze ist ein Diffusionsproblem²⁸⁹⁾ (Verdunstung), Nr. 45. Erst wenn der Dampfdruck dem äußeren gleich ist, steigt bei Anwesenheit von Luft- oder Dampfblasen infolge der vergrößerten Oberfläche die Geschwindigkeit stark an (Sieden). Bei Abwesenheit der Blasen tritt infolge des höheren Dampfdrucks von Hohlräumen Siedeverzug ein.

b) Systeme mit mehreren Komponenten.

29. Der osmotische Druck. Es stehe ein reines Lösungsmittel unter dem Druck p mit einer verdünnten Lösung unter dem Druck p' durch eine Wand hindurch in Berührung, die nur das reine Lösungsmittel durchläßt (semipermeable Wand).

Wir unterscheiden zwischen dem Potential des reinen Lösungsmittels $\mu_0^r(p, T)$ und dem des Lösungsmittels in der Lösung, das nach (56)

$$(56') \quad \mu_0^r(p', T) + RT \lg(1-x)$$

beträgt. Da für $x=0$ das reine Lösungsmittel vorliegt, muß $\mu_0^r(p', T)$ identisch mit $\mu_0^r(p', T)$ sein.

Die Gleichgewichtsbedingung an der Membran erfordert für das Lösungsmittel Gleichheit der Potentiale auf beiden Seiten der Membran

$$(99) \quad \mu_0^r(p, T) = \mu_0^r(p', T) + RT \lg(1-x) \\ \equiv \mu_0^r(p, T) + (p' - p) \frac{\partial \mu_0^r}{\partial p} + RT \lg(1-x)$$

oder nach *Bryan* 158

$$(100) \quad (p' - p)v_0 = -RT \lg(1-x).$$

²⁸⁹⁾ J. Stefan, Wien. Ber. (math.-naturw. Kl. Abt. II) 68 (1873), p. 385; 98 (1889), p. 1418.