

In diesem Fall wird also die Druckabhängigkeit der kritischen Entmischungstemperatur allein durch das Zusatzvolumen bestimmt. Mit

$$R \approx 2 [\text{cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}]$$

ergibt sich die Näherung:

$$(dT/dP)_K \approx (\bar{V}^E)_K [\text{cm}^3 \cdot \text{cal}^{-1} \cdot \text{grad}]. \quad (80)$$

Gl. (80) ist als Faustregel brauchbar. Für das System Cyclohexan—Anilin findet man mit dem oben angegebenen Wert für $(\bar{V}^E)_K$ aus Gl. (80)

$$(dT/dP)_K = 9,7 \cdot 10^{-3} [\text{grad/atm}].$$

Gl. (80) ist ebenfalls auf den unteren K. P. anwendbar, wenn man eine der beiden Größen mit

dem negativen Vorzeichen versieht. Dies entspricht in Gl. (78) der Näherung

$$(\bar{H}^E)_K \approx -T_K [\text{cal/Mol}].$$

Ist A_0 nur eine Temperaturfunktion, bzw. eine von T und P unabhängige Konstante, so folgt mit Gl. (75) wegen $\partial \bar{G}^E / \partial P = 0$ aus Gl. (78)

$$(dT/dP)_K = 0.$$

Herrn Prof. Dr. E. Jenckel danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Untersuchung und für zahlreiche Hinweise und kritische Bemerkungen. Herrn Dozent Dr. R. Haase schulde ich besonderen Dank für viele wertvolle Diskussionen.

Zur Systematik der Mischphasen

Von HEINZ MAUSER und GUSTAV KORTÜM

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 10a, 317—322 [1955]; eingegangen am 1. Februar 1955)

Auf Grund thermodynamischer Überlegungen wird nachgewiesen, daß die Zusatzwerte der thermodynamischen Mischungseffekte sich in fluiden Mischphasen gegenseitig bedingen. Diese Zusatzwerte werden, abgesehen von singulären Stellen, entweder gleichzeitig für alle Temperaturen und Drucke null (ideale Mischungen), oder sie nehmen gleichzeitig endliche Werte an (reale Mischungen). Die Begriffe der regulären und athermischen Mischungen im Sinne des üblichen Sprachgebrauches sind daher vom thermodynamischen Standpunkt aus abzulehnen.

Die Theorie der binären Flüssigkeitsgemische ist trotz der grundlegenden Arbeiten von van Laar, Dolezalek, Hildebrand, Guggenheim, Scatchard¹ und vieler anderer hervorragender Forscher auch heute noch im wesentlichen unbefriedigend. Aus den Eigenschaften der reinen Komponenten lassen sich noch keine verbindlichen Aussagen über die thermodynamischen Mischungseffekte gewinnen, und auch aus der Konzentrationsabhängigkeit einzelner Mischungseffekte lassen sich keine Schlüsse auf das Verhalten anderer Mischungseffekte ziehen. Doch haben die vorwiegend statistischen Arbeiten von Hildebrand und Guggenheim zu einer Systematik der Mischphasen geführt, die weitgehend in die moderne thermodynamische Literatur Eingang gefunden hat. Danach unterscheidet man:

1. *Ideale Mischungen*. Die freie Mischungsenthalpie ist dieselbe wie bei idealen Gasmischungen. Ideale

Mischungen sind bei Systemen zu erwarten, deren Komponenten Moleküle angenähert gleicher Größe und Gestalt besitzen und bei denen die Wechselwirkungskräfte zwischen gleichen und ungleichen Molekülen von derselben Größe sind.

2. *Reguläre Mischungen*. Die Mischungsentropie ist bei diesen Mischungen dieselbe wie bei idealen Gasmischungen, doch ist die Mischungsenthalpie endlich. Reguläre Mischungen sind bei Stoffen zu erwarten, deren Moleküle zwar ebenfalls gleiche Größe und Gestalt besitzen, bei denen aber die Wechselwirkungskräfte zwischen gleichen und ungleichen Molekülen verschieden, jedoch „unspezifisch“, sind.

3. *Halbideale Mischungen*. Bei diesen treten keine Enthalpie- und Volumeneffekte bei der Mischung auf, jedoch weichen freie Mischungsenthalpie und -entropie vom idealen Wert ab.

¹ Zusammenfassende Darstellungen mit weiteren Literaturangaben bei R. Kremann, Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge XXIII

[1919]. — J. H. Hildebrand u. R. L. Scott, Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold publishing corporation, 3. Aufl. New York 1950.



4. *Athermische Mischungen.* Bei diesen Mischungen ist die Mischungsenthalpie null, der Volumeneffekt endlich. Die Mischungseffekte der freien Enthalpie und Entropie weichen von denjenigen in idealen Mischungen ab. Halbideale und athermische Mischungen sind bei Gleichheit der Wechselwirkungskräfte, aber großen Unterschieden in Molekülgröße und -gestalt zu erwarten.

5. *Irreguläre Mischungen.* Bei diesen weichen sämtliche thermodynamischen Mischungseffekte von denjenigen in idealen Mischungen ab.

Im folgenden soll diese Systematik vom formal thermodynamischen Standpunkt aus analysiert werden.

Die verwendeten Symbole sollen folgende Bedeutung haben:

- G freie Enthalpie,
 Φ G/T Plancksches Potential,
 H Enthalpie,
 V Volumen,
 p Druck,
 T absolute Temperatur,
 S Entropie,
 x_i Molenbruch des Stoffes i ,
 C_p spezifische Wärme bei konstantem Druck,
 C_v spezifische Wärme bei konstantem Volumen,
 ΔA Änderung der Größe A beim Mischungsvorgang bezogen auf ein Mol der Mischung,
 $A_i = (\partial A / \partial n_i)_{p, T, n_k}$ partielle molare Größe von A in der Mischung,
 $A_i = (\partial A / \partial n_i)_{p, T, n_k} = 0$ partielle molare Größe von A des reinen Stoffes i ,
 $\Delta A_i = A_i - A_i$ Differenz zwischen der partiellen molaren Größe A in der Mischung und in der reinen Phase.

Im besonderen bedeute

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_k}, \quad \varphi_i = \mu_i / T = (\partial \Phi / \partial n_i)_{p, T, n_k}.$$

Ideale Mischungen

Für ideale Gasgemische läßt sich bekanntlich zeigen, daß die partielle molare freie Mischungsenthalpie bei allen Temperaturen und Drucken

$$\Delta \mu_i = RT \ln x_i \quad (1)$$

beträgt. Daraus folgt für die partielle molare Mischungsentropie:

$$\Delta S_i = -R \ln x_i.$$

² Bei dem ursprünglichen Beweis von Planck (M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, Veit & Comp., Leipzig 1905, S. 222) führt der Integrationsweg durch instabile Gebiete. Schottky (W. Schottky, H. Ulich u. C. Wagner, Thermodynamik, J.

und die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung

$$\Delta \mu_i = \Delta H_i - T \Delta S_i$$

ergibt für die partielle Mischungsenthalpie:

$$\Delta H_i = 0. \quad (2)$$

Darüber hinaus liefert die Thermodynamik die Beziehungen:

$$(\partial \Delta \mu_i / \partial p)_{T, n} = \Delta V_i = 0 \quad (3)$$

und

$$\left(\frac{\partial \Delta S_i}{\partial T} \right)_{p, n} = \left(\frac{\partial \Delta S_i}{\partial T} \right)_{v, n} = \frac{\Delta C_{pi}}{T} = \frac{\Delta C_{vi}}{T} = 0. \quad (4)$$

Der ideale Zustand ist bei Gasen immer zu erreichen, und zwar mit beliebig vorgegebener Genauigkeit, sofern dieselben nur chemisch nicht miteinander reagieren und der Gesamtdruck hinreichend klein gehalten wird.

Während (1) für ideale Gase unmittelbar aus den Gasgesetzen folgt, bezeichnet man bei flüssigen Mischphasen diejenigen Systeme als ideal, welche (1) erfüllen. Als notwendige Bedingung für ideales Verhalten ergeben sich dann die Forderungen (2), (3) und (4). Nun erhebt sich die Frage, ob diese Bedingungen auch hinreichend sind. Für flüssige Gemische ist dies bereits von Planck² bewiesen, von Guggenheim³ jedoch auf Grund statistischer Betrachtungen bezweifelt worden. Der Plancksche Beweis soll deshalb in etwas modifizierter Form wiedergegeben werden.

Mit $\Delta \mu_i$ ist auch

$$\Delta \varphi_i = \Delta \mu_i / T$$

Zustandsfunktion. Ist somit $\Delta \varphi_i$ bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck für eine bestimmte Konzentration bekannt, so kann $\Delta \varphi_i$ für die gleiche Konzentration bei einem anderen Druck und einer anderen Temperatur berechnet werden, sofern diese beiden Zustände auf einem realisierbaren Wege ohne Phasenübergang ineinander übergeführt werden können. Wählen wir (siehe Abb. 1) den einen Zustand bei einer Temperatur $T_0 > T_k$ (T_k kritische Temperatur) und einem Druck $p_0 \rightarrow 0$, so befinden wir uns im Gebiet der idealen Gase, und es ist

$$\Delta \varphi_i = R \ln x_i.$$

Erhöhen wir nun den Druck über den kritischen Druck p_k bei konstanter Temperatur, erniedrigen

Springer, Berlin 1929, S. 287) legt den Integrationsweg um den kritischen Punkt herum und vermeidet damit nichtrealisierbare Zustände.

³ E. A. Guggenheim, J. Phys. Chem. **34**, 1751 [1930]; Trans. Faraday Soc. **33**, 151 [1937].

darauf die Temperatur bei konstantem Druck bis hinreichend weit unterhalb der kritischen Temperatur und erniedrigen nun noch den Druck, jedoch nur so weit, daß er nicht kleiner als der Gesamtdampfdruck des Systems bei der konstant gebliebenen Zusammensetzung wird, so befinden wir uns in dem neuen Zustand $T < T_k$, $p < p_k$ im Gebiet der flüssigen Mischphase. Dieser Weg ist prinzipiell realisierbar, und an keiner Stelle tritt ein Zerfall in zwei Phasen auf. Dann ist für den flüssigen Zustand

$$\Delta \varphi_i = R \ln x_i \quad (5)$$

$$+ \int_0^{p_1} \frac{\Delta V_i}{T_0} dp - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_i}{T^2} dT + \int_{p_1}^p \frac{\Delta V_i}{T} dp.$$

Gelten nun die Bedingungen (2) und (3), so verschwinden alle Integrale, und es gilt bei T, p

$$\Delta \varphi_i = R \ln x_i \text{ oder } \Delta \mu_i = RT \ln x_i.$$

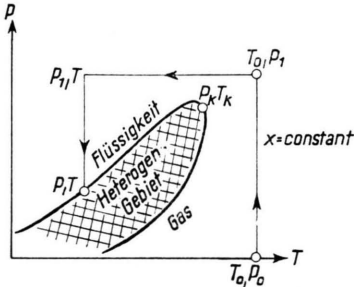


Abb. 1. Schematische Darstellung des Integrationsweges.

Das heißt aber, die Bedingungen (2) und (3) sind auch hinreichend für ideales Verhalten flüssiger Mischphasen. Allerdings erfordert die Entscheidung, ob ein System ideal ist, in konkreten Fällen nach (2) und (3) umfangreiche Messungen im Mischsystem bei zahlreichen Temperaturen und Drucken. Deshalb ist es erfreulich, daß Hildebrand wenigstens eine notwendige Bedingung für ideales Verhalten angegeben hat, die es erlaubt, aus den Eigenschaften der reinen Komponenten die Frage zu entscheiden, ob ideales Verhalten möglich ist oder nicht. Aus

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T dp$$

bei n_1, n_2 konstant folgt

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, n_1, n_2}$$

oder

$$S_{iv} - S_{ip} = -V_i \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, n_1, n_2}.$$

Für ideale Mischungen ist aber

$$S_{iv} - S_{ip} = S_{iv} - S_{ip}, \quad V_i = V_i,$$

also

$$S_{iv} - S_{ip} = -V_i \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, n_1, n_2}.$$

Für die reinen Stoffe gilt aber

$$S_{iv} - S_{ip} = -V_i \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, n_i, 0},$$

folglich ist:

$$(\partial p / \partial T)_{v, n_i, 0} = (\partial p / \partial T)_{v, n_1, n_2}, \quad (6)$$

d. h. $(\partial p / \partial T)_v$ muß von der Zusammensetzung unabhängig sein, also müssen auch die Spannungskoeffizienten der beiden reinen Komponenten gleich sein. Diese Bedingung ist bei idealen Gasen immer erfüllt, denn es ist

$$(\partial p / \partial T)_v = R/V.$$

Für kondensierte Phasen stellt (6) eine sehr einschränkende Bedingung dar, die besagt, daß die physikalischen Eigenschaften der Komponenten idealer Mischungen weitgehend übereinstimmen müssen. Ideale Mischungen sind letzten Endes nur bei chemisch nahe verwandten Stoffen zu erwarten.

Reguläre Mischungen

1929 führte Hildebrand⁴ den Begriff der regulären Mischungen ein. Diese Mischungen zeichnen sich, wie bereits erwähnt, durch ideale Mischungsentropie aus:

$$\Delta S_i = S_i - S_i = -R \ln x_i.$$

Daraus folgt aber

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta S_i}{\partial T} \right)_p &= \frac{\Delta C_{pi}}{T} = 0; & \Delta C_{pi} &= 0; \\ \left(\frac{\partial \Delta S_i}{\partial T} \right)_v &= \frac{\Delta C_{vi}}{T} = 0; & \Delta C_{vi} &= 0; \\ \left(\frac{\partial \Delta S_i}{\partial p} \right)_T &= - \left(\frac{\partial \Delta V_i}{\partial T} \right)_p = 0, & \Delta V_i &= \Delta V_i(x_i, p). \end{aligned}$$

Für ΔH_i gilt, da $\Delta C_{pi} = 0$:

$$\Delta H_i = \Delta H_i(x_i, p)$$

und weiter nach Gibbs-Helmholtz:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_i}{\partial p} \right)_T = \Delta V_i + T \left(\frac{\partial \Delta S_i}{\partial p} \right)_T = \Delta V_i(x_i, p).$$

⁴ J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 66 [1929].

Nun verfolgen wir die Änderung von Δq_i auf demselben Weg wie vorhin für ideale Mischungen: von p_0, T_0 nach p_1, T_0 nach p, T . Dann wird bei p_1, T_0 :

$$\Delta H_i(x_i, p_1) = \int_{p_0 \rightarrow 0}^{p_1} \Delta V_i dp,$$

denn ΔH_i verschwindet an der unteren Grenze des Integrals. Damit folgt

$$\Delta q_i = R \ln x_i + \int_0^{p_1} \frac{\Delta V_i}{T_0} dp - \int_0^{p_1} \frac{\int_0^{p_1} \Delta V_i dp}{T^2} dT + \int_{p_1}^p \frac{\Delta V_i}{T} dp$$

oder, da ΔV_i von T unabhängig ist,

$$\begin{aligned} \Delta q_i &= R \ln x_i + \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \int_0^{p_1} \Delta V_i dp \\ &\quad + \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] \int_0^{p_1} \Delta V_i dp + \frac{1}{T} \int_0^p \Delta V_i dp \\ &= R \ln x_i + \frac{1}{T} \int_0^p \Delta V_i dp. \end{aligned}$$

Da aber

$$T \Delta q_i = \Delta H_i + RT \ln x_i,$$

ergibt sich

$$\Delta H_i = \int_0^p \Delta V_i dp, \quad (7)$$

dabei muß p gleich oder größer als der Dampfdruck der flüssigen Mischphase sein. Auch bei ungünstiger Wahl der Verhältnisse ergibt sich bei $p=5$ atm und $\Delta V_i=1$ cm³ nach (7) $\Delta H_i=0,15$ cal. Dieser Enthalpieeffekt ist außerordentlich klein und liegt weit unterhalb der Grenze der Mischungsenthalpien derjenigen Systeme, auf welche Hildebrand den Begriff der regulären Lösungen anwenden wollte. Wir wollen aber auch zeigen, daß bei regulären Mischungen ΔV_i überhaupt gleich Null sein muß. Bei Gasen verschwindet ΔV_i bei $p=0$ und steigt bei kleinen Drucken linear mit dem Druck an. ΔH_i ist also einerseits

$$\Delta H_i = \int_0^p \Delta V_i dp = \frac{1}{2} \Delta V_i \cdot p.$$

Bei kondensierten Phasen ist aber ΔV_i von p nahezu unabhängig, also ist

$$\Delta H_i = \Delta V_i \cdot p.$$

⁵ Guggenheim lehnt den ursprünglich nicht ganz stichhaltigen Beweis von Planck ab und setzt ein binäres Gemisch von Molekülen verschiedener Größe voraus, für welches $\Delta H=0$ (2) und $\Delta V=0$ (3) in einem größeren Temperatur- und Druckbereich gelten soll. Da wir aber stichhaltig bewiesen haben, daß

Diese beiden Bedingungen sind nur dann zu erfüllen, wenn $\Delta V_i=0$ ist, dann ist aber auch $\Delta H_i=0$ und das System ist ideal. Daß ΔV_i bei regulären Mischungen null ist, kann auch rein thermodynamisch wie folgt bewiesen werden:

Bei n_1, n_2 konstant folgt aus

$$\begin{aligned} d\Delta\mu_i &= \left(\frac{\partial \Delta\mu_i}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \Delta\mu_i}{\partial p} \right)_T dp: \\ \left(\frac{\partial \Delta\mu_i}{\partial T} \right)_v &= \left(\frac{\partial \Delta\mu_i}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \Delta\mu_i}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v, n_1, n_2}, \end{aligned}$$

oder

$$\Delta S_{vi} - \Delta S_{pi} = -\Delta V_i (\partial p / \partial T)_{v, n_1, n_2}.$$

Da für reguläre Lösungen

$$\Delta S_{vi} = \Delta S_{pi} = -R \ln x_i$$

ist, wird

$$\Delta V_i (\partial p / \partial T)_{v, n_1, n_2} = 0.$$

Da aber für reale und ideale Systeme

$$(\partial p / \partial T)_{v, n_1, n_2} \neq 0$$

ist, folgt $\Delta V_i=0$, und wie bereits für ideale Systeme bewiesen, ist dann auch für reguläre Mischungen nach (6) $(\partial p / \partial T)_v$ unabhängig von der Zusammensetzung. Damit haben wir aber auch bewiesen, daß ideale Mischungsentropie hinreichende Bedingung für ideales Verhalten eines Systems ist.

Athermische Mischungen

1933 führte Guggenheim den Begriff der halbidealen Lösung ein mit den Bedingungen

$$\Delta H_i = 0, \Delta V_i = 0, \Delta S_i \neq -R \ln x_i.$$

Da bereits bewiesen wurde, daß $\Delta H_i=0, \Delta V_i=0$ hinreichende Bedingung für ideales Verhalten bei flüssigen Mischphasen ist, erübrigt sich eine weitere Beschäftigung mit diesem Mischungstyp, dessen Definition in sich widersprechend ist⁵. Wenden wir uns daher gleich den etwas allgemeiner definierten athermischen Mischungen zu. Diese sind bestimmt durch die Bedingungen:

$$\Delta H_i = 0, \Delta V_i \neq 0, \Delta S_i \neq -R \ln x_i, \Delta\mu_i \neq RT \ln x_i.$$

Aus $\Delta H_i=0$ folgt $\Delta C_{pi}=0$ und weiter

$$\left(\frac{\partial \Delta H_i}{\partial p} \right)_T = \Delta V_i - T \left(\frac{\partial \Delta V_i}{\partial T} \right)_p = 0,$$

(2) und (3) hinreichende Bedingungen für ideales Verhalten sind, und andererseits nach (6) die physikalischen Eigenschaften idealer Mischungen weitgehend übereinstimmen müssen, sind offenbar die Voraussetzungen für ein derartiges Gemisch nicht zu erfüllen.

also ist

$$\Delta V_i/T = C(x_i, p).$$

Für $\Delta \varphi_i$ ergibt sich dann bei p, T

$$\begin{aligned}\Delta \varphi_i &= R \ln x_i + \int_0^{p_1} C(x_i, p) dp + \int_{p_1}^p C(x_i, p) dp \\ &= R \ln x_i + \int_0^p C(x_i, p) dp,\end{aligned}$$

also

$$\begin{aligned}\Delta \mu_i &= RT \ln x_i + T \int_0^p C(x_i, p) dp, \\ \Delta S_i &= -R \ln x_i - \int_0^p C(x_i, p) dp.\end{aligned}$$

Abgesehen von den kleinen Werten der Abweichungen der freien Enthalpie und der Entropie von den Werten bei idealen Mischungen, kann auch hier analog wie bei regulären Mischungen durch Vergleich von $\Delta V_i/T$ bei Gasen und bei Flüssigkeiten gezeigt werden, daß $\Delta V_i = 0$ ist, d. h. aber $\Delta H_i = 0$ ist hinreichende Bedingung für ideales Verhalten bei flüssigen Mischphasen.

Mischungen ohne Volumeneffekte

Nachdem gezeigt wurde, daß $\Delta H_i = 0$ oder $\Delta S_i = -R \ln x_i$ jeweils für sich allein hinreichende Bedingung für ideales Verhalten flüssiger Mischphasen ist, soll nun noch gezeigt werden, daß auch die Bedingung $\Delta V_i = 0$ schon ausreichend ist, um ideales Verhalten zu gewährleisten. Bei $\Delta V_i = 0$ folgt aus der allgemeingültigen Gl. (5)

$$\Delta \varphi_i = R \ln x_i - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_i}{T^2} dT.$$

An der Stelle p_1, T_0 ist aber

$$\Delta H_i(p_1, T_0) = \int_0^{p_1} \left(\Delta V_i - T_0 \left(\frac{\partial \Delta V_i}{\partial T} \right)_p \right) dp = 0. \quad (8)$$

Entwickelt man nun von dieser Stelle aus ΔH_i nach T in eine Taylorsche Reihe — dies ist gerechtfertigt, da die Abwesenheit von Phasenübergängen auch die Stetigkeit der Ableitungen sicherstellt —, so verschwinden mit (8) auch alle höheren Ableitungen von ΔH_i ; somit ist auch bei allen Temperaturen $\Delta H_i = 0$. Damit ergibt sich $\Delta \varphi_i$ zu

$$\Delta \varphi_i = R \ln x_i,$$

d. h. selbst die Bedingung $\Delta V_i = 0$ ist hinreichend für ideales Verhalten einer flüssigen Mischung.

Diskussion des Ergebnisses

Das Ergebnis dieser Analyse besagt, daß Mischungen, die im gesamten fluiden Zustandsgebiet regulär, halbideal oder athermisch sind (im Gegensatz zu idealen Mischungen), nicht existieren können, und darüber hinaus, *daß sich die Mischungseffekte gegenseitig bedingen*. Dieses Ergebnis ist durchaus verständlich, denn die Mischungseffekte werden durch das Zusammenwirken geometrischer Packungseffekte mit zwischenmolekularen Kraftwirkungen hervorgerufen. Beide Einflüsse bedingen sich gegenseitig. Die Wechselwirkungskräfte können nicht isoliert von den geometrischen Verhältnissen betrachtet werden.

Da aber ein Flüssigkeitsgemisch kontinuierlich, d. h. ohne Phasenübergang durch Änderung von Druck und Temperatur in ein Gemisch realer Gase übergeführt werden kann, muß eine bestimmte Zustandsfunktion (Funktion von p, T, x) im gesamten fluiden Bereich stetig und differenzierbar sein. Darüber hinaus muß dieser Funktion in diesem ganzen Bereich ein einheitliches physikalisches Geschehen zugrunde liegen. Daher kann eine Zusatzfunktion, sofern sie nicht im gesamten Existenzbereich identisch verschwindet, nur an singulären Stellen null werden. Für reguläres und athermisches Verhalten bleiben daher bestenfalls einzelne Punkte in der p — T -Ebene übrig. Veranschaulicht man sich aber den Verlauf einer Zusatzfunktion über der p — T -Ebene, so ist leicht zu erkennen, daß das Auftreten von singulären, regulären oder athermischen Stellen einen ausgesprochen komplizierten Verlauf einer solchen Zusatzfunktion erfordert. Damit wird aber auch die auf S. 317 f. gegebene Systematik der Mischphasen vom thermodynamischen Standpunkt aus gegenstandslos, denn nach dieser Systematik sollten ja die Begriffe regulär und athermisch ein Charakteristikum für bestimmte Mischungs-Typen sein, die nächst den idealen Mischungen noch ein relativ einfaches Verhalten aufweisen. Nach diesen Erörterungen ist es natürlich auch abzulehnen, den thermodynamischen Formalismus bedenkenlos auf „reguläre und athermische“ Mischungen anzuwenden, und die Deutung von Abweichungen realer Mischphasen von regulärem oder athermischem Verhalten wird damit recht problematisch.

Die Erfahrung bestätigt diese thermodynamischen Überlegungen. Trotz aller Mühe wurde kein einziges System aufgefunden, das reguläres oder

athermisches Verhalten im Sinne der obigen Definitionen zeigt. So sind beispielsweise in den Systemen Benzol—Tetrachlorkohlenstoff⁶ und Cyclohexan—Tetrachlorkohlenstoff⁷ die Abweichungen der Größen ΔG , T , ΔS , ΔH durchaus von derselben Größenordnung, obwohl bei diesen Systemen die Voraussetzungen für reguläres Verhalten gegeben sind. Bei den Systemen Heptan—Hexadekan⁸, 2, 2, 4-Trimethyl-Pentan—Hexadekan⁹ und Benzol—Diphenyl^{7, 10} ist ΔH in der Größenordnung der Abweichung der freien Enthalpie vom idealen Verhalten. Auf Grund dieser experimentellen Befunde wurde in neuerer Zeit die Ansicht vertreten, daß reguläre und athermische Mischungen bei realen Systemen zwar nicht realisierbar sind, daß aber dennoch diese beiden Mischungstypen charakteristische Grenzfälle für das Verhalten realer Mischphasen darstellen. Nach der vorliegenden Untersuchung sind wir der Meinung, daß diese Ansicht nicht mehr begründet ist.

Reguläres und vor allem athermisches Verhalten ist jedoch für statistische Betrachtungen, besonders bei Lösungen von Hochpolymeren, von Interesse. So konnte z. B. Schultz¹¹ zeigen, daß der

2. Virialkoeffizient des osmotischen Druckes in ein Enthalpie- und ein Entropieglied aufgespalten werden kann und nachweisen, daß bei kleinem Molekulargewicht ($M \sim 1000$) das Entropieglied innerhalb der Fehlergrenzen den statistisch berechneten Wert für athermische Lösungen annimmt. Da in Lösungen von Hochpolymeren die geometrischen Unterschiede zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes extrem groß sind, überwiegt hier offensichtlich der durch diese Unterschiede bedingte Entropieanteil wesentlich den durch die übrigen Wechselwirkungen bedingten Anteil, so daß hier innerhalb der Meßgenauigkeit eine isolierte Betrachtung des ersteren Effektes möglich ist.

Nach diesen Erörterungen erscheint es notwendig, neue Gesichtspunkte für eine Systematik der realen flüssigen Mischphasen zu suchen. Unserer Ansicht nach dürfte die Systematik von Ewell, Harrison und Berg¹², in welcher die Natur der zwischenmolekularen Kräfte besondere Beachtung findet, ein geeigneter Ausgangspunkt zur Lösung dieser Aufgabe sein.

⁶ G. Scatchard, S. E. Wood u. J. M. Mochel, J. Am. Chem. Soc. **62**, 712 [1940].

⁷ D. S. Adcock u. M. L. McGlashan, Proc. Roy. Soc. A **226**, 266 [1954].

⁸ J. H. van der Waals u. J. J. Hermans, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **69**, 949, 971 [1950].

⁹ V. Mathot, Bull. Soc. chim. belg. **59**, 111 [1950].

¹⁰ G. Kortüm, G. Dreesen u. H.-J. Freier, Z. Naturforsch. **8a**, 546 [1953].

¹¹ G. V. Schultz u. H. Marzolph, Z. Elektrochem. **58**, 211 [1954].

¹² R. H. Ewell, J. M. Harrison u. L. Berg, Industr. Engin. Chem. **36**, 871 [1944].

Über die Eisbildung in reinem unterkühltem Wasser

Von W. JACOBI

Aus dem Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt (Main)
Direktor: Prof. Dr. B. Rajewsky

(Z. Naturforsch. **10a**, 322—330 [1955]; eingegangen am 15. Januar 1955)

Es wird die Unterkühlbarkeit von reinen Wassertropfen in Abhängigkeit von der Tropfengröße gemessen. Die beobachtete maximale Unterkühlbarkeit (für Tropfen von 10μ Radius ca. -37°C) läßt sich quantitativ mit Hilfe der Volmerschen Keimbildungsvorstellungen erklären. Die Grenzflächenenergie zwischen Eis und Wasser kann aus den Ergebnissen berechnet werden und wird in Übereinstimmung mit auf andere Weise gewonnenen Werten dieser Größe gefunden.

1. Bisherige Versuchsergebnisse

Das Problem der Eisbildung in unterkühltem Wasser hat in den letzten Jahren im Hinblick auf seine praktische Bedeutung für die Bildung des Niederschlags und die künstliche Beeinflussung desselben insbesondere in USA und England wachsendes Interesse gefunden.

Die Ergebnisse dieser Unterkühlungsversuche sind teilweise recht verschieden ausgefallen und seien daher im wesentlichen kurz zusammenge stellt: Meyer und Pfaff¹ konnten in einem einzigen Fall eine Wasserprobe von wenigen cm^3 Volumen

¹ J. Meyer u. W. Pfaff, Z. anorg. Chem. **224**, 305 [1935].