

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].



nach sorgfältigster Filterung und Destillation des Wassers bis -31°C unterkühlen. 1944 beobachtete Rau² an Tropfen von einigen Zehntel mm Durchmesser Gefrierpunkte von -72°C . Eine sorgfältige Nachprüfung dieses erstaunlichen Befundes durch Brewer und Palmer³ ergab jedoch, daß die starke Unterkühlbarkeit durch Verunreinigung des Wassers mit Alkohol (der vermutlich aus der Kühlanlage stammte) verursacht worden war. Wassertropfen von ca. 0,3 mm Durchmesser konnten die beiden zuletzt genannten Autoren — ebenso wie Smith-Johannsen⁴ — nur bis etwa -20°C unterkühlen.

Cwilong⁵, Fournier d'Albe⁶ und Findeisen⁷ untersuchten die maximale Unterkühlbarkeit feiner Wassernebel mit Hilfe von Expansionskammern, desgleichen Schaefer⁸ mit einer speziellen Kältekammer. Alle zuletzt genannten Autoren beobachteten für diese Tropfengrößen die maximale Unterkühlbarkeit zwischen -39° und -42°C . Ein ähnliches Resultat fand Lafargue⁹ an sehr kleinen Tröpfchen.

1951 stellte Heverly¹⁰ als erster eine ausgeprägte Abhängigkeit des Gefrierpunktes von der Tropfengröße fest, eine Abhängigkeit, die sich schon bei den Rauschen Untersuchungen des Gefrierkernspektrums¹¹ und bei Brewer und Palmer³ anzudeuten schien. Die Unterkühlbarkeit war unabhängig davon, ob gereinigtes oder schwach verunreinigtes Wasser verwendet wurde. Dies veranlaßte Heverly zu der Folgerung, daß in diesem Fall die Eisbildung ohne Einwirkung von Gefrierkernen erfolgte, d. h., es sich um eine homogene Eiskeimbildung handelte.

In Abb. 1 sind die von Heverly und anderen Autoren beobachteten maximalen Unterkühlbarkeiten von Wasser in Abhängigkeit von der Tropfengröße zusammengestellt.

Wie im folgenden gezeigt wird, steht die von Heverly beobachtete starke Abhängigkeit der Unterkühlbarkeit von der Tropfengröße in Wider-

spruch zu unseren bisherigen Vorstellungen von der Keimbildung (Volmersche Theorie¹² u. a.). Eine Abhängigkeit ist danach nur insoweit vorhanden, als die Keimbildungswahrscheinlichkeit bei sonst konstanten Versuchsbedingungen proportional dem Volumen der Mutterphase ist.

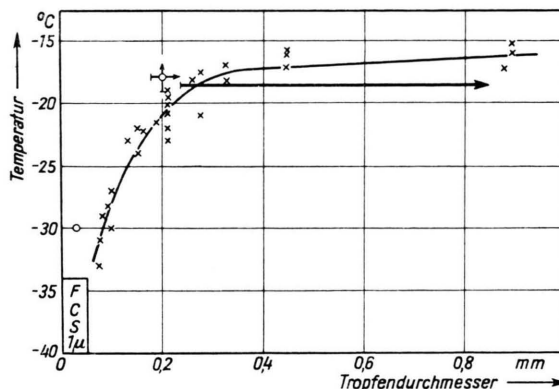


Abb. 1. ○ Maximale Unterkühlbarkeit von Wasser (Stand 1951/52):

× auf fester Kühlfläche	in der Wilson-Kammer
× Heverly	C Cwilong
○ Brewer, Palmer	F Findeisen
→ Rau	S Schaefer

Eine Nachprüfung der Heverlyschen Befunde und eine Erweiterung auf Tropfengrößen von 1 bis 100μ — letzteres um den Anschluß an die mit Hilfe der Expansionskammermethode gewonnenen Werte herzustellen — erscheinen daher wünschenswert.

2. Die Volmersche Keimbildungstheorie und ihre Anwendbarkeit auf die Eiskeimbildung in unterkühltem Wasser

Die Keimbildungsgeschwindigkeit in Schmelzen, d. h. die Zahl der pro Sekunde in einem cm^3 der Mutterphase gebildeten Keime, folgt nach Turnbull und Fisher¹³ zu

$$J = \frac{Z_2 k T}{h} \cdot e^{-(U+A_K)/kT}, \quad (1)$$

² W. Rau, Dtsch. Akad. Luftfahrtforsch. 8, 65 [Berlin 1944].

³ A. W. Brewer u. H. P. Palmer, Proc. Roy. Soc., Lond. 1951.

⁴ R. Smith-Johannsen, GEC-Rep. Nr. 3, Proj. Cirrus 1948; Science 108, 652 [1948].

⁵ B. M. Cwilong, Proc. Roy. Met. Soc. London 190, 137 [1947]; Nature, Lond. 160, 198 [1947]; 163, 727 [1949].

⁶ E. M. Fournier d'Albe, Quart. J. Met. Soc. 75, 1 [1949]; J. Met. 8, 236 [1951].

⁷ W. Findeisen, Met. Z. 59, 349 [1942].

⁸ V. J. Schaefer, GEC-Rep. Nr. 12 Proj. Cirrus, 1950; Science 104, 457 [1946].

⁹ C. Lafargue, C. R. Hebd. Acad. Sci. 230, 2022 [1950].

¹⁰ J. R. Heverly, Trans. Amer. Geophys. Un. 30, 205 [1949].

¹¹ W. Rau, Z. Naturforsch. 8a, 197 [1953].

¹² M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Leipzig 1939.

¹³ D. Turnbull u. J. C. Fisher, J. Chem. Phys. 17, 71 [1949].

wobei Z_2 die Zahl der Moleküle der Mutterphase pro cm^3 , U die Aktivierungsenergie pro Molekül für den Übergang Mutterphase-Keim, A_k die Keimbildungsenergie und T die Temperatur ist. Nach der Volmerschen Theorie¹² ist

$$A_k = \sigma_{12} O_k/3 = g \cdot r_k^2 \cdot \sigma_{12}/3. \quad (2)$$

O_k ist die Oberfläche des Keims, g ein Formfaktor ($=4\pi$ für Kugelkeime), r_k der Radius der in den Keim einbeschriebenen Kugel, σ_{12} die Grenzflächenenergie zwischen Keim (1) und Mutterphase (2). Unter Berücksichtigung der Krümmungshängigkeit der Schmelzwärme (Q_{12}) ist in Gl. (2)

$$r_k = \frac{2 \sigma_{12}}{\rho_1 Q_{12}} \cdot \left(1 + \frac{1}{\ln T_0/T}\right) \quad (3)$$

einzusetzen. Hierin ist ρ_1 die Dichte der Tochterphase (Eis), Q_{12} die Schmelzwärme pro Masseneinheit (für $r = \infty$) und T_0 der Schmelzpunkt.

Aus Gl. (1), (2) und (3) folgt

$$J = Z_2 kT/h \cdot \exp \left[- \left\{ U + \frac{4g\sigma_{12}^3}{3\rho_1^2 Q_{12}^2} \left(1 + \frac{1}{\ln T_0/T}\right)^2 \right\} / kT \right] \quad (4)$$

Da die Keimbildungsgeschwindigkeit J sehr stark von der Grenzflächenenergie σ_{12} abhängt und σ_{12} nur ungenau bekannt ist, wird man die Unterkühlungsversuche zur Bestimmung von σ_{12} verwenden.

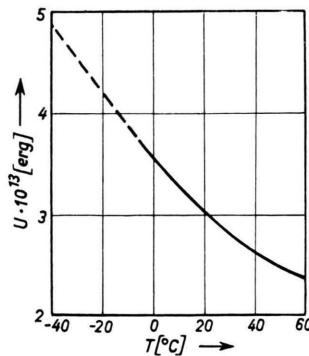


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion in Wasser (gestrichelt: extrapolierte Kurve).

Wir werden daher für Z_2 , $U(T)$, g , ρ_1 , $Q_{12}(T)$ und T_0 möglichst plausible Werte einsetzen und aus den bei verschiedenen Temperaturen T gemessenen Keimbildungsgeschwindigkeiten die spezifische Grenzflächenenergie gemäß Gl. (4) berechnen. Zur Prüfung der Theorie kann dann σ_{12} mit anderweitig angegebenen Werten dieser Größe verglichen werden.

¹⁴ N. E. Dorsey, Properties of Ordinary Water-substance, New York 1940.

¹⁵ E. N. Andrade, Phil. Mag. 17, 497 u. 698 [1934].

Für die Eisbildung in Wasser ist offenbar $Z_2 = 3,33 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $\rho_1 = 0,917 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und $T_0 = 273^\circ \text{K}$ zu setzen. Unter der Voraussetzung, daß die Eiskeime die gleiche Gestalt haben wie die später erscheinenden hexagonalen Eisprismen wird der Formfaktor $g = 23$. Für die Aktivierungsenergie U des Molekülübergangs aus der Mutterphase zum Keim erscheint es am sinnvollsten, die Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion in der Mutterphase einzusetzen. In Abb. 2 ist U in Abhängigkeit von T dargestellt, wie es sich auf Grund von Viskositätsdaten von Dorsey¹⁴ nach der Andrade'schen Viskositätsgleichung¹⁵ errechnet.

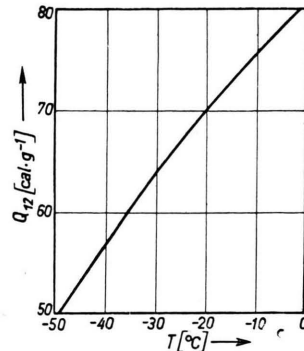


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Schmelzwärme von Eis (nach Goff).

Über die Schmelzwärme Q_{12} liegen Messungen bis -15°C vor. Für den Bereich von -15° bis -50°C wurden diese Daten von Goff¹⁶ entsprechend der Beziehung

$$(\delta Q_{12}/\delta T)_{p=\text{const}} = c_{p1} - c_{p2} \quad (5)$$

unter Berücksichtigung der Temperaturänderung der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck (c_p) extrapoliert (Abb. 3).

Unter Verwendung dieser Werte ergibt sich der durch Abb. 4 dargestellte Zusammenhang zwischen J , T und σ_{12} .

Bei unseren Versuchen wurden Tropfen vom Volumen V mit der konstanten Geschwindigkeit c [$\text{grad} \cdot \text{s}^{-1}$] abgekühlt und die der „metastabilen Grenze“ entsprechende Erstarrungstemperatur T bestimmt. Für die Entstehung eines Keims im Tropfen lautet demnach die Erstarrungsbedingung

$$\frac{V}{c} \cdot \int_{T_s}^T J(\vartheta, \sigma_{12}) d\vartheta = 1. \quad (6)$$

Das obige Integral haben wir mittels Gl. (4) in Abhängigkeit von T und σ_{12} numerisch berechnet,

¹⁶ J. A. Goff, Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. 71, 903 [1949].

wobei es wegen der starken Temperaturabhängigkeit von J genügt, die untere Integrationsgrenze ein bis zwei Grad höher als T zu wählen. So wurde eine graphische Darstellung gewonnen, mittels derer es möglich war, σ_{12} abzulesen, wenn c , V und T gemessen waren (siehe Abb. 9).

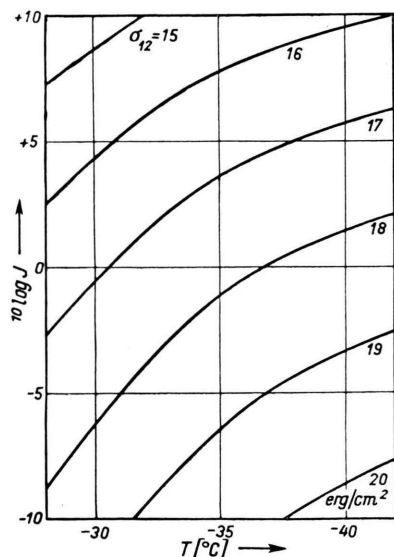


Abb. 4. Keimbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Unterkühlung (Parameter: σ_{12}).

3. Versuchsmethode und Apparat

Für die Unterkühlungsmessungen wurde die Kondensationsmethode angewandt. Die Wassertropfen werden dabei durch Kondensation von Wasserdampf auf einer gekühlten Fläche erzeugt und unter dem Mikroskop der Erstarrungsvorgang auf dieser Fläche beobachtet. Diese Kondensationsmethode hat gegenüber der Expansionskammermethode den Vorteil, daß Tropfengröße und Temperatur einwandfrei gemessen werden können. Ihr Nachteil ist, daß die Tropfen auf einer festen Oberfläche aufliegen, die die Eisbildung unter Umständen begünstigen kann. Es kam demnach darauf an, wasserabstoßende Oberflächen herzustellen, die keinen kristallinen Aufbau und damit keine Isomorphie mit Eis besitzen. Als solche indifferenten Oberflächen haben sich Zaponlackschichten, die auf eine gekühlte, hochglanzpolierte Metalloberfläche (Aluminium, Messing) aufgegossen wurden, am besten bewährt.

Es wurden ferner Versuche mit polierten Metalloberflächen (ebenso wie Rau, Brewer und Palmer), Silicon- und Vaselineschichten durchgeführt. Silicon- und Vaselineschichten ergaben annähernd die gleiche maximale Unterkühlbarkeit wie Zaponlack, was für die völlige Ausschaltung des Oberflächeneinflusses spricht. Dagegen begünstigten polierte Metalloberflächen die Eisbildung, wodurch die geringen von Rau, Brewer

und Palmer erzielten Unterkühlungen erklärt werden können.

Abb. 5 zeigt einen Schnitt durch die verwendete Kühlkammer, die direkt in den Drehtischhalter des Mikroskops eingesetzt wird. Durch Verschieben eines in flüssige Luft tauchenden Kupferkolbens gegen die Kühlfläche konnte diese von einer Temperatur von $+50$ auf -80°C mit konstanter Geschwindigkeit abgekühlt werden. Zum Aufheizen der Kühlfläche ist in die Kammer eine elektrische Heizwicklung eingebaut, die aber nicht mit der Kammerluft in Berührung steht, so daß die durch die Heizung verursachten Verunreinigungen keinen Einfluß auf den Gefriervorgang haben. In die Kühlkammer wird gereinigte Luft von bestimmter Feuchtigkeit unter geringem Überdruck hineingepreßt. Dadurch wird das Eindringen von Gefrierkernen von außen durch Undichtigkeiten der Kammer vermieden. Die Kammerluft durchströmt einen Kreislauf, in dem sie getrocknet und gereinigt wird. Schädliche Dämpfe werden durch eine mit flüssiger Luft beschickte Kühlfalle beseitigt. Die Reinheit der Luft in bezug auf kolloidale Verunreinigungen wurde mit Hilfe eines Scholzschen Kernzählers nachgeprüft und bestätigt.

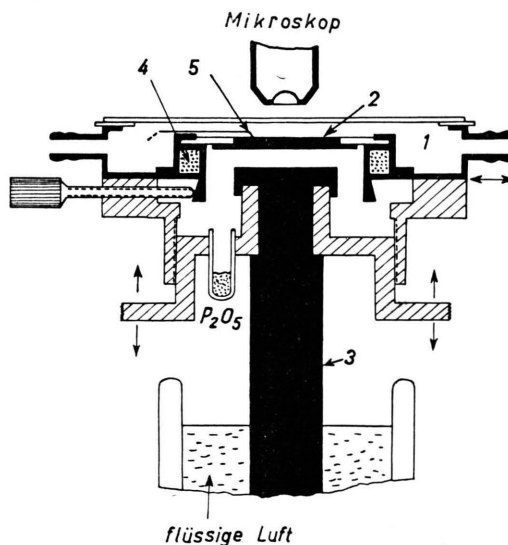


Abb. 5. Kältekammer zur mikroskopischen Beobachtung des Gefrierpunktes von Wassertropfen.

1 Kammer, 2 Objektträger (Kühlfläche), 3 Kupferkolben, 4 elektrische Heizung, 5 Thermoelement.

Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines auf die Kühlfläche aufgelöteten Kupfer-Konstantan-Thermoelements niedriger Wärmekapazität. Zur Eichung und Kontrolle des Thermoelements dienten drei, bei jedem Versuch durchzuführende, genau definierte Temperaturen: Die Temperatur des Vergleichsbades, der Schmelzpunkt des Wassers und der des Quecksilbers. Letzterer wurde durch mikroskopische Beobachtung eines kleinen, auf die Kühlfläche aufgesetzten Hg-Tropfens gewonnen.

Die auf der gekühlten Trägoberfläche kondensierten Wassertropfen wurden durch die Deckglasplatte der Kammer im Auflicht unter dem Mikroskop beobachtet und ihre Größe gemessen. Die Kugelkalottenform des Tropfens wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

4. Versuchsverlauf

Die Kühlfläche wird mit konstanter Geschwindigkeit ($c = 0,5 - 0,2$ grad/s) abgekühlt. Bei Überschreiten des Taupunktes tritt ein gleichmäßiger Beschlag sehr kleiner Wassertropfen mit einer Belegungsichte von ca. 10^3 Tropfen/mm² auf (siehe Abb. 7a*). Zwischen -25 und -35°C kristallisieren zunächst nur wenige dieser Tropfen aus und beginnen infolge ihres niedrigeren Dampfdrucks auf Kosten der benachbarten Wassertropfen zu wachsen. Bei einer relativ scharfen Temperaturgrenze (Intervall $\pm 0,2^\circ\text{C}$) gefrieren alle noch vorhandenen Wassertropfen (Abb. 6).

Unter dem Mikroskop ist dieser Umschlagspunkt einwandfrei zu erkennen, da erstens eine deutlich sichtbare Aufhellung der Tropfen eintritt, zweitens die Tropfenoberfläche nach dem Erstarren eine Struktur aufweist und ferner das Wachstum der Diffusionshöfe um die zuerst gefrorenen Tropfen aufhört.

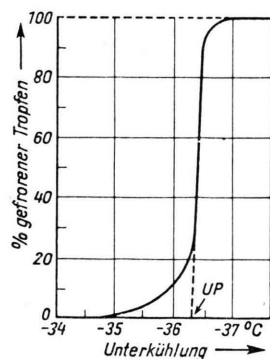


Abb. 6. Gefrieren eines Tropfenbeschlages mit einem mittleren Tropfenradius von 10μ in Abhängigkeit von der Temperatur (UP Umschlagstemperatur).

Bei einem auf die gleiche Weise hergestellten grobtropfigen Beschlag ist die Tropfengröße infolge Koagulation sehr verschieden und die Gefahr der gegenseitigen Impfung sehr groß (Abb. 7b). Dies läßt sich weitgehend vermeiden, wenn man bei Temperaturen um -40°C den zunächst sehr niedrigen Wasserdampfgehalt der Kammerluft langsam erhöht. Es entstehen dann wenige Eiskristalle auf der Kühlfläche, die man zu großen Kristallen anwachsen läßt; nach Schmelzen der Kristalle hat man wenige (ca. $10/\text{mm}^2$), aber voneinander gut isolierte, annähernd gleich große Tropfen im Gesichtsfeld (Abb. 8). Da bei diesen großen Tropfen ($40 - 100\mu$ Radius) die Gefahr einer Impfung durch die Unterlage sehr viel größer ist, gefriert ein großer Teil dieser Tropfen bereits zwischen -20 und -30°C . Als Meßpunkt wurde bei diesen Tropfengrößen die tiefste

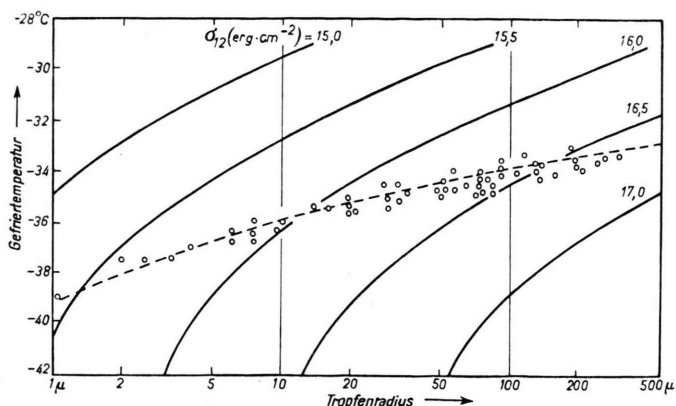


Abb. 9. Maximale Unterkühlbarkeit von Wassertropfen bei der Abkühlungsgeschwindigkeit $0,3$ grad/s. $\circ - - - \circ$ gemessene Unterkühlbarkeit; — theoretisch berechnete Unterkühlbarkeit für verschiedene Werte der spezifischen Grenzflächenenergie zwischen Eis und Wasser.

Temperatur gewertet, bis zu der einzelne Tropfen unterkühlt werden konnten.

Die auf diese Weise gewonnenen Meßpunkte schließen sich den Umschlagspunkten, die bei Tropfen mit Radien kleiner als etwa 40μ beobachtet wurden, monoton gleichmäßig an.

5. Versuchsergebnisse und Diskussion

In Abb. 9 sind die Ergebnisse mehrerer Meßreihen in halblogarithmischem Maßstab aufgetragen. Es zeigt sich, daß der Umschlagspunkt von der Tropfengröße abhängt, aber lange nicht in dem Maße, wie es von Heverly beobachtet wurde (vgl. Abb. 1).

Der Gefrierpunkt liegt bei den kleinsten ausgemessenen Tropfen von $1 - 2\mu$ Radius bei -38°C , also dicht oberhalb des Schmelzpunktes von Quecksilber. Auf der anderen Seite konnten Tropfen von $0,5$ mm Durchmesser bis herunter auf $-33,5^\circ\text{C}$ unterkühlt werden.

Ferner sind in Abb. 9 die für $c = 0,3$ [grad · sec⁻¹] auf Grund der Volmerschen Theorie nach Gl. (6) berechneten metastabilen Grenzen für verschiedene Werte von σ_{12} eingezeichnet. Der Verlauf der theoretisch berechneten Kurven stimmt mit den gemessenen Werten überein, wenn man für die Grenzflächenenergie zwischen Eis und Wasser einen Wert von

$$\sigma_{12}(-35^\circ\text{C}) = 16,1 \text{ erg/cm}^2$$

und eine Temperaturabhängigkeit

$$d\sigma_{12}/dT = +0,2 \text{ erg/cm}^2\text{grad}$$

zugrunde legt. Die zugehörige Keimgröße ergibt sich aus Gl. (3) zu:

* Abb. 7a, b und 8 auf Tafel S. 328 a.

$$r_k = 10\text{--}12 \text{ \AA},$$

$$n_k = 300\text{--}400 \text{ H}_2\text{O-Moleküle}.$$

Im Vergleich dazu beträgt der Durchmesser der Elementarzelle des Eises 4,52 Å.

Es ist nun ferner möglich, die anfangs genannten Beobachtungen anderer Autoren, die zunächst einander zu widersprechen schienen, teilweise miteinander zu verknüpfen. Der Befund von Meyer und Pfaff steht in Einklang mit unseren Ergebnissen, wenn man auf Tropfenvolumina von 1 cm³ extrapoliert. Auf der anderen Seite schließen sich die Ergebnisse an die Beobachtungen an feinen Wassernebeln (Expansionskammermethode, Kältekammermethode von Schaefer) an. Eine Erklärung für den von Heverly gefundenen Effekt läßt sich nur schwer geben. Es ist jedoch zu vermuten, daß hier die Eisbildung durch Gefrierkerne verursacht wurde. Das gleiche gilt für die Messungen von Brewer und Palmer. Auf Grund der Beobachtungen — vor allem von Rau — kommt die Abhängigkeit dadurch zustande, daß eine Impfung kleinerer Wassertropfen durch Gefrierkerne unwahrscheinlicher ist als diejenige größerer Tropfen. Unverständlich bleibt allerdings die geringe Streuung der Heverlyschen Meßpunkte (vgl. Abb. 1). Auch neuere, erst während unserer Versuche veröffentlichte Arbeiten von Levine¹⁷, Johnson¹⁸, Bigg¹⁹, Pound, Madonna und Peake²⁰ konnten die Befunde von Heverly nicht bestätigen. Die aus diesen Arbeiten ersichtlichen unteren Grenzen der Gefrierpunkte einzelner Tropfen verschiedener Größe stimmen mit unseren Beobachtungen überein.

6. Die spezifische freie Grenzflächenenergie zwischen Eis und Wasser

Es bleibt nun zu diskutieren, inwieweit die auf Grund unserer Messungen und der Volmerschen Theorie ermittelten Werte der spezifischen Grenzflächenenergie (σ_{12}) zwischen Eis und Wasser mit

den auf andere Weise sich ergebenden Werten dieser Größe übereinstimmen.

Für das System Wasser-Eis liegt diesbezüglich nur eine experimentelle Arbeit von Kubelka und Prokscha²¹ vor. Die genannten Autoren berechnen σ_{12} aus der Schmelzpunktniedrigung in einem Kieselgel einheitlicher Porengröße mit Hilfe der Thomsonschen Gleichung. Die Ergebnisse von vier Versuchen lauten (bei -5°C): $\sigma_{12} = 26,5; 24,0; 27,9; 23,3 \text{ erg/cm}^2$, Mittelwert: $25,4 \text{ erg/cm}^2$.

Eine zweite Berechnungsmöglichkeit für σ_{12} geht von der von Volmer als rohe Näherung angegebenen Proportion ($\sigma_{23} = \text{Oberfl.-Spannung des Wassers}$)

$$\frac{\sigma_{12}}{\sigma_{23}} = \frac{\text{Schmelzwärme } (Q_{12})}{\text{Verdampfungswärme } (Q_{23})} \quad (7)$$

aus. Man erhält auf diese Weise $\sigma_{12} \approx 10 \text{ erg/cm}^2$. Dieser Wert wurde fast allen meteorologischen Arbeiten zur Eiskeimbildung, u. a. von Krastanow²², Junge²³, Weickmann und Aufm Kampe^{24, 25} zugrunde gelegt, obwohl diese Abschätzung für den genannten Zweck viel zu ungenau ist.

Eine dritte, genauere Berechnungsmöglichkeit ergibt sich nach einer Methode von Born und Stern²⁶ aus den Gitterenergien im Eiskristall und wurde auch schon von Mason²⁷ herangezogen. Sie geht von folgender Überlegung aus: Bei der Aufspaltung eines Eiskristalls in zwei Hälften muß gegen die Kohäsionskräfte Arbeit geleistet werden. Diese Arbeit ist gleich der gesamten Grenzflächenenergie der dabei neu entstehenden Kristallflächen gegen Vakuum bzw. gegen Dampf (σ_{13}). Auf Grund der Antonovschen Regel erhält man nach Abzug der Oberflächenspannung (σ_{23}) des Wassers die gesuchte Grenzflächenenergie zwischen dem Eiskristall und seiner Schmelze.

$$\sigma_{12} = \sigma_{13} - \sigma_{23} \quad (8)$$

In Gl. (8) wurden für σ_{23} die von Hacker²⁸ bis -25°C gemessenen Werte eingesetzt (Abb. 10). Da die Messungen von Hacker nicht ganz ge-

¹⁷ J. Levine, NACA-Techn. Note 22, 34 [1950].

¹⁸ J. C. Johnson, Trans. Amer. Geophys. Un. 31, 123 [1950].

¹⁹ E. K. Bigg, Proc. Phys. Soc. (Lond.), B. 1953.

²⁰ G. M. Pound, L. A. Madonna u. S. L. Peake, Rep. Nr. 1, Metals Res. Lab. Carnegie Inst. Techn. 1952.

²¹ P. Kubelka u. A. Prokscha, Kolloid-Z. 109, 79 [1944].

²² L. Krastanow, Met. Z. 58, 37 [1941].

²³ Chr. Junge, Arch. Met. u. Geophys. 5, 44 [1953].

²⁴ H. K. Weickmann, Arch. Met. u. Geophys. 4, 309 [1951].

²⁵ H. K. Weickmann u. H. J. Aufm Kampe, Ber. dtsh. Wett. D. i. d. US-Zone Nr. 6, 1947.

²⁶ M. Born u. O. Stern, Sitz. Ber. d. dtsh. Akad. d. Wiss., Berlin 2, 901 [1919].

²⁷ B. J. Mason, Quart. J. Roy. Met. Soc. 78, 22 [1952]; Arch. Met. u. Geophys. 6, 1 [1953].

²⁸ P. T. Hacker, Techn. Notes NACA, Nr. 2510, 1951.

sichert erscheinen, wurden ferner noch die bekannten Werte der Oberflächenspannung oberhalb 0°C in den Bereich bis -40°C linear extrapoliert und zum Vergleich herangezogen.

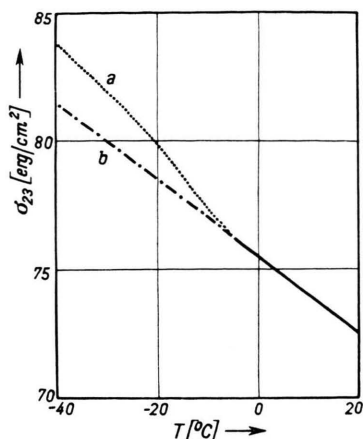


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung des Wassers (punktuelle Kurve: Nach Werten von Hacker; strichpunktiert: Lineare Extrapolation der int. Tabellenwerte).

σ_{13} läßt sich angenähert aus den Bindungsenergien im Eiskristall ermitteln. Führen wir die Aufspaltung längs der (0001)-Ebene des Eiskristalls durch, so beträgt die Zahl der Wasserstoffbrücken, die dabei gelöst werden müssen (Abb. 11),

$$n = 5,65 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}.$$

Bezeichnen wir die H-Brückenenergie mit w , so wird

$$\sigma_{13} = n \cdot w / 2. \quad (9)$$

Zur Bestimmung der H-Brückenenergie an der Kristalloberfläche kommen zwei Möglichkeiten in Frage:

a) Es läßt sich aus der Sublimationswärme von Eis die Brückenenergie berechnen. Dieser Weg wurde von Mason und Mac Donald²⁹ eingeschlagen. Sie legten für die Sublimationswärme einen Wert von 12,2 kcal/Mol (Pauling³⁰) zugrunde. Mason zog hiervon noch den Anteil der van der Waals-Bindungen ab (ca. 25%), was aber nicht statthaft ist. Die gesamte H-Brückenenergie im Mol beträgt demnach 6,1 kcal/Mol, woraus für σ_{12} bei 0°C ein Wert von 49 erg/cm² folgt. Eine Anwendung dieses Wertes auf unser Problem ist aber nicht möglich, da dabei vorausgesetzt

wird, daß an der Kristalloberfläche die Gitterenergien die gleichen sind wie innerhalb des Kristalls. In Wirklichkeit sind aber die Moleküle an der Kristalloberfläche lockerer gebunden, was nach einer Spaltung des Kristalls zu einer Aufweitung des Gitters an den Bruchflächen führt. Mac Donald versuchte diesen Fehler abzuschätzen, indem er das gleiche Gedankenexperiment für Wasser durchführt und die so berechnete Oberflächenspannung mit den beobachteten Werten vergleicht. Die erhaltene Differenz von 30 erg/cm² bei 0°C schreibt er der Lockerung der Bindungen an der Wasseroberfläche zu. Um auf die Verhältnisse bei Eis zu schließen, multipliziert er diesen Wert mit dem Verhältnis der Verdampfungs- zur Sublimationswärme und erhält für die Gitteraufweitung beim Eiskristall eine Korrektur $\Delta\sigma_{13} = -26 \text{ erg/cm}^2$. Die auf diese Weise berechneten Grenzflächenenergien zwischen Eis und Wasser sind in Tab. I zusammengestellt.

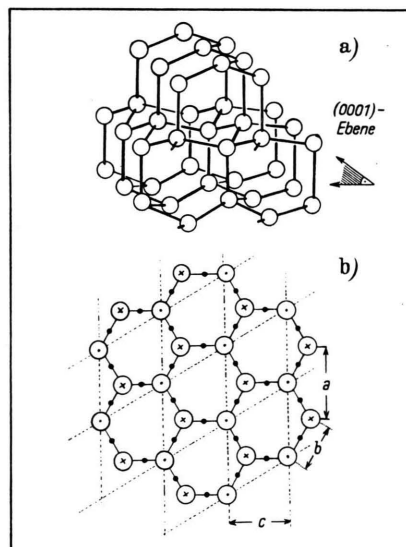
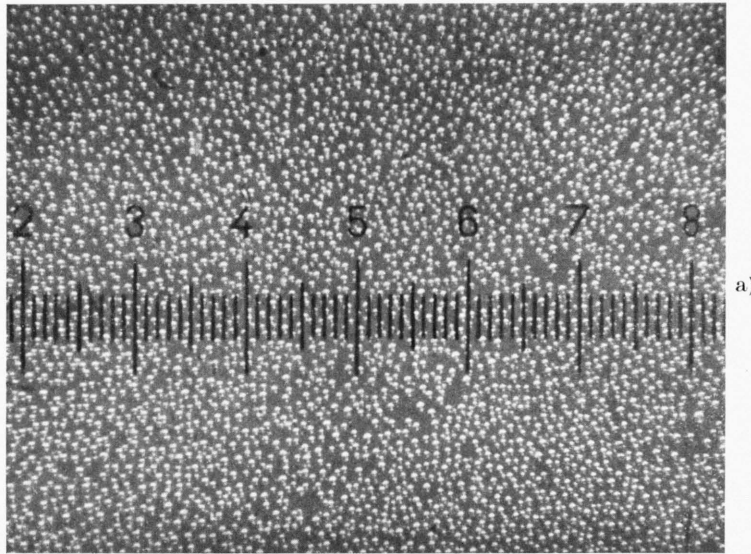


Abb. 11. Kristallstruktur von Eis. a) Räumliche Anordnung der Sauerstoffatome; b) (0001)-Ebene; H-Brücke nach oben (•), H-Brücke nach unten (×). $a = 4,52 \text{ \AA}$.

Die Genauigkeit dieser Abschätzung läßt in zweierlei Hinsicht zu wünschen übrig. Erstens ist die Zahl der in Wasser ausgebildeten H-Brücken nicht genau bekannt, und zweitens ist ein derartiger Vergleich der Verhältnisse an der Wasserober-

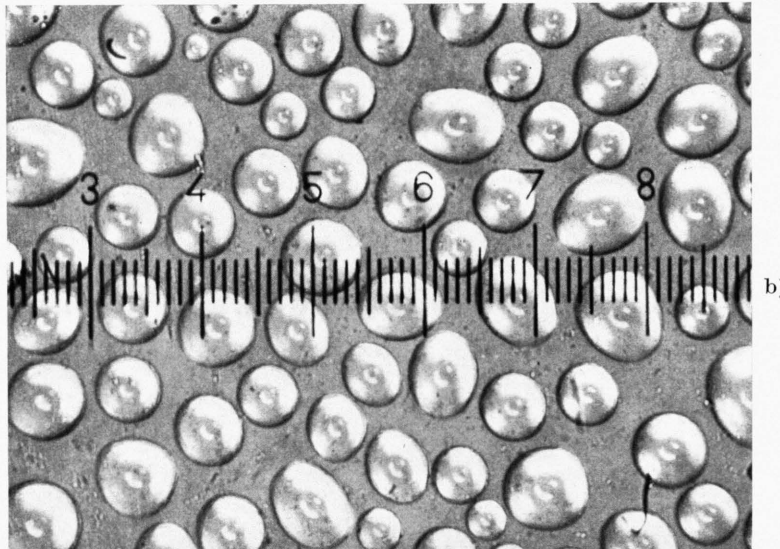
²⁹ J. McDonald, J. Met. **10**, 416 [1953].

³⁰ L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press 1949.



a)

Abb. 7



b)

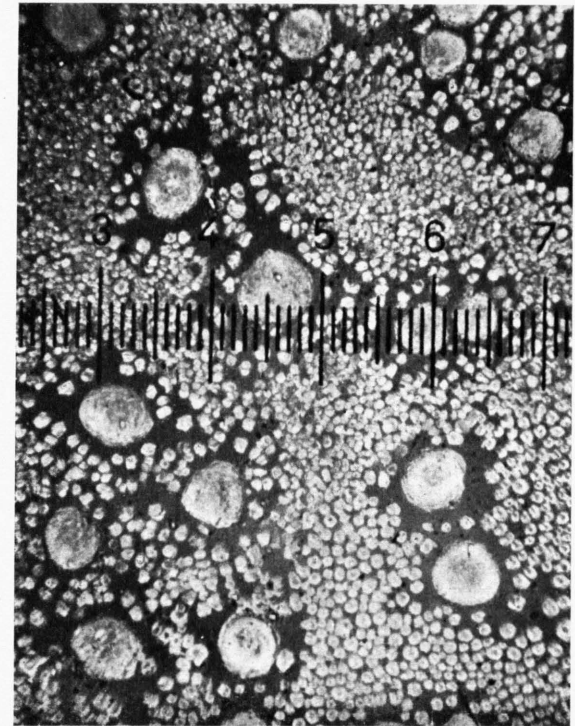


Abb. 8

Abb. 7. Unterkühlte Wassertropfen, erzeugt durch Kondensation von Wasserdampf auf einer gekühlten Zaponlackfolie (1 Skt. = 20μ). a) Feiner Tropfenbeschlag mit einem mittleren Tropfenradius von 8μ ; Temperatur -30°C . b) Durch Kondensation und Koagulation entstandener Tropfenbeschlag mit einem mittleren Tropfenradius von 50μ ; Temperatur -25°C .

Abb. 8. Unterkühlte Wassertropfen nach dem Erstarren; Temperatur -40°C ; (1 Skt. = 20μ).

Temperatur in °C	σ_{23} in $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$ a = Kurve a b = Kurve b in Abb. 10		σ_{12} in $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2}$					
			theoretisch berechnet				experimentell	
			nach Volmer u. Krastanow	aus der H-Brückenenergie		nach Mac Donald	nach Briegleb	nach Kubelka u. Prokscha
0	a b	75,0 75,5	10,1 10,2	49,0 48,5	21,0 20,5	23,5 23,0		24,0 23,0
— 5	a b	75,5 76,0	9,8 9,9	47,0 47,5	20,0 20,5	23,0 22,5	25	23,0 22,0
— 10	a b	77,0	9,7	45,0	19,0	21,5		22,0 21,0
— 20	a b	80,0 78,5	9,3 9,1	43,0 44,5	16,0 17,5	18,5 20,0		19,0
— 30	a b	82,0 80,0	8,5 8,3	40,0 42,0	14,0 16,0	16,5 18,5		17,1
— 35	a b	83,0 80,5	8,2 7,9	38,0 40,5	12,0 14,5	15,5 18,0		16,1
— 40	a b	84,0 81,5	7,8 7,6	36,0 38,5	10,0 12,5	14,5 17,0		15,1

Tab. 1.

fläche mit denen an der Oberfläche des Eiskristalls zweifelhaft.

b) Es erscheint daher ein anderer Weg zur Ermittlung der H-Brückenenergie an der Kristalloberfläche sinnvoller, der unabhängig ist von der speziellen Gitterstruktur. Für die Abnahme der Bindungsenergie an der Oberfläche ist im Falle des Eises fast ausschließlich die Verringerung der weitreichenden, elektrostatischen Dipolanziehungskräfte zwischen den übernächsten Nachbarn im Gitter verantwortlich. Wir werden daher bei der Spaltung des Kristalls längs der (0001)-Ebene für die zu lösenden H-Brücken nur die Wechselwirkungsenergie der unmittelbar an der Brücke beteiligten Moleküle berücksichtigen. Diese Energie beträgt nach Briegleb³¹ pro Molekülpaar 5,0 kcal/Mol. Dieser Wert stimmt mit anderweitigen experimentellen Beobachtungen überein. Für die einzelne Bindung folgt daraus eine Energie von $w = 8,3 \cdot 10^{-21}$ cal. Somit wird nach Gl. (9)

$$\sigma_{13} = 98,5 \text{ erg/cm}^2.$$

Die auf diese Weise berechneten Werte von σ_{12} sind in Tab. 1 angegeben.

Die Temperaturabhängigkeit von σ_{13} kann einerseits aus der Kirchhoffschen Gleichung

$$(\partial Q_{13}/\partial T)_p = c_{p3} - c_{p1} \quad (10)$$

für den Phasenübergang Eis-Wasserdampf ermittelt werden, wobei die spezifischen Wärmen (bei konstantem Druck) der Dampfphase und der fe-

sten Phase derart von der Temperatur abhängen, daß ihre Differenz annähernd konstant bleibt. Es folgt: $d\sigma_{13}/dT \approx 0,005 \text{ erg/cm}^2\text{grad}$.

Ein ähnliches Resultat erhält man, wenn man von dem Ausdehnungskoeffizienten des Eises ausgeht und mit Hilfe der Badgerschen Regel auf $d\sigma_{13}/dT$ schließt.

Eine weitere Möglichkeit zur angenäherten Berechnung von $d\sigma_{13}/dT$ ergibt sich aus der von Fricke³² angegebenen Beziehung

$$d\sigma_{13}/dT = -2nk \sum_{i,a} \ln \frac{\nu_i}{\nu_a}. \quad (11)$$

Hierin sind ν_i und ν_a die Eigenfrequenzen der im Kristallinnern bzw. an der Oberfläche schwingenden Moleküle, über die summiert wird. In unserem Fall kommt nur eine Schwingungsmöglichkeit senkrecht zur (0001)-Ebene in Frage. Nimmt man — entsprechend dem oben Gesagten — an, daß die H-Brückenenergie an der Oberfläche $w = 8,3 \cdot 10^{-21}$ cal, im Kristallinnern aber $Q_{13}/2N = 10,1 \cdot 10^{-21}$ cal beträgt, so wird $\ln \nu_i/\nu_a = 0,1$ und nach Gl. (11):

$$d\sigma_{13}/dT = -0,015 \text{ erg/cm}^2\text{grad}.$$

Beide Werte zeigen, daß die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenenergie zwischen Eis und Wasserdampf klein ist gegenüber der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung des Wassers, die sich aus Abb. 10 zu $d\sigma_{23}/dT = -0,20 \text{ erg pro cm}^2\text{grad}$ ergibt. Demnach wird

$$d\sigma_{12}/dT = d\sigma_{13}/dT - d\sigma_{23}/dT \approx 0,19 \text{ erg/cm}^2\text{grad},$$

³¹ G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte, Karlsruhe 1949.

³² R. Fricke, Z. phys. Chem. B **52**, 284 [1942].

in guter Übereinstimmung mit dem von uns aus den Unterkühlungsmessungen an Wasser gewonnenen Wert von $0,2 \text{ erg/cm}^2\text{grad}$.

In Tab. 1 sind die nach den erwähnten Methoden erhaltenen Werte der spezifischen Grenzflächenenergie zwischen Eis und Wasser für den Temperaturbereich von 0° bis -40°C zusammengestellt: Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, liegen die von uns gemessenen Werte von σ_{12} innerhalb der Fehlergrenzen sowohl der auf Grund der H-Brückenenergie berechneten und korrigierten als auch des experimentell bestimmten Wertes von Kubelka und Prokscha.

Nach den Rechnungen von Bradley³³, Benson und Shuttleworth³⁴ ist bei der vorliegenden Keimgröße von etwa fünf Molekülradien mit einer Abnahme der Grenzflächenenergie um 10 bis

15% zu rechnen. Rechnungen anderer Autoren ergeben geringere Korrekturen. Da der Fehler der theoretisch ermittelten σ_{12} -Werte mindestens auch 10% beträgt, ist der Einfluß der Keimgröße nicht feststellbar.

Die relativ gute Übereinstimmung der σ_{12} -Werte ist sowohl ein Beweis dafür, daß es sich bei unseren Unterkühlungsversuchen tatsächlich um eine homogene Eiskeimbildung handelt, als auch dafür, daß die Volmerschen Keimbildungsvorstellungen quantitativ auf den Phasenübergang Schmelze-Kristall anwendbar sind. Unterkühlungsmessungen dieser Art scheinen demnach die genaueste Methode zur Messung der spezifischen freien Grenzflächenenergie zwischen Kristallen und ihren Schmelzen zu sein.

³³ R. S. Bradley, Trans. Faraday Soc. **36**, 392 [1940].

³⁴ G. C. Benson u. R. Shuttleworth, J. Chem. Phys. **19**, 130 [1951].

Der magnetokatalytische Effekt der Ortho-Para-Wasserstoff-Konversion an Nickelkatalysatoren

Von GERHARD VIETH

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **10a**, 330—339 [1955]; eingegangen am 21. Februar 1955)

In a preceding paper Justi and Vieth investigated the influence of external magnetic fields upon the catalytic activity of ferromagnetic substances. The reaction $p\text{-H}_2 \rightarrow n\text{-H}_2$ was chosen for this study because it cannot lead to secondary chemical products which might be deposited upon the catalyst, thereby altering its surface. In spite of this elimination of systematic experimental errors a considerable margin of errors still persisted owing to seemingly uncontrollable temporal fluctuations of the activity of the catalyst caused by the necessary interruptions of the gas stream. These fluctuations may, in the relatively long time intervals lapsing between consecutive withdrawals of samples for static analysis, simulate spurious systematic effects. Therefore the thermal method for measuring and registering the concentrations of *p*- and *o*-hydrogen was further developed thus that the values are measured and registered in so short time intervals that a practically continuous curve is obtained which no longer needs any arbitrary interpolation. The increase of accuracy thus achieved was used in the first instance for a renewed study of the Hedvall effects, i. e. the alterations of the activity of nickel in the Curie interval.

The diagrams obtained show with great certainty that the activation energy and the frequency factor of the $p\text{-}n\text{-H}_2$ -conversion are smaller above than below the Curie temperature of nickel. This result is in line with the known behaviour of the adsorption of hydrogen in the transition from para- to ferromagnetism. When studying other reactions, e. g. decomposition of N_2O and formic acid, Hedvall et al. have observed an increase of the activation energy and of the temperature coefficient when transgressing the Curie temperature. This difference between their and our findings is nevertheless quite in line with Hedvall's perception of the basic changes in the catalyst underlying the phenomena observed and becomes understandable if the results of Suhrmann and Sachtler are considered, who show that alterations of the energy of electron emission may have widely differing effects upon the activation of reactions with electronegative and electropositive adsorbates respectively.