

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Messungen an levitierten, unterkühlten Tröpfchen von wässrigen Lösungen verschiedener Konzentrationen in einer elektrodynamischen Falle vorgestellt.

Hierfür wurde eine Apparatur aufgebaut, die es gestattet, Mikrotröpfchen (ca. 20 - 80 μm Durchmesser) berührungsfrei über einen langen Zeitraum bei Temperaturen zwischen $-100\text{ }^\circ\text{C}$ und $25\text{ }^\circ\text{C}$ zu speichern. Zur Untersuchung von Phasenübergängen in diesen Tröpfchen wurden die Mie - Streuung und der Depolarisationsgrad des gestreuten Lichtes verwendet. Dabei wurde auf der einen Seite die Nukleation einer festen Phase aus der unterkühlten Flüssigkeit und auf der anderen Seite das Verdampfen der unterkühlten Lösung untersucht.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. MgCl_2 - Lösungen niedriger Konzentration können in vergleichbarer Weise wie reines Wasser unterkühlt werden. Es wurden die homogenen Nukleationsraten von $7 \cdot 10^{-5}$ molaren ($7 \cdot 10^{-4}$ wt%) und $7 \cdot 10^{-6}$ molaren ($7 \cdot 10^{-5}$ wt%) Lösungen bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt. Der Wert $J = 2.4 \cdot 10^6\text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ für die verdünntere Lösung liegt nahe bei dem für reines Wasser. Für die konzentriertere Lösung wurde eine Nukleationsrate von $J = 3.6 \cdot 10^5\text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ gefunden. Dieser Wert liegt deutlich unter dem für reines Wasser ($J \approx 3 \cdot 10^6\text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$). Das heißt, mit zunehmender Elektrolytkonzentration nimmt bei gegebener Temperatur ($T = -35.5\text{ }^\circ\text{C}$) die Nukleationsrate für Eis ab.
2. Für die $7 \cdot 10^{-6}$ molare Lösung wurden bei $T = -35.5\text{ }^\circ\text{C}$ formal zwei verschiedene Nukleationsraten gefunden. Dieser Befund weist darauf hin, dass es sich bei dieser stark verdünnten Lösung wie beim Wasser um ein mikroheterogenes System handelt.
3. Bei deutlich höher konzentrierten Lösungen ($7 \cdot 10^{-2}$ molar; 0.7 wt%) wird ebenfalls noch der Phasenübergang zu Eis beobachtet. Jedoch nahmen die Nukleationszeiten für die Eiskernbildung erwartungsgemäss deutlich zu. Der Grund liegt in der höheren

Viskosität der unterkühlten Lösung, die eine geringere Nukleationsrate zur Folge hat. Aufgrund der langen Nukleationsraten muß auch das Abdampfen von Wasser aus der unterkühlten flüssigen Phase mitberücksichtigt werden. Deshalb wurden auch Verdampfungsraten von Wasser aus unterkühlter Lösung gemessen.

4. Außer von der Konzentration ist die Viskosität und die Nukleationsrate von Elektrolytlösungen stark von der Temperatur abhängig. Für eine Konzentration von 0.38 mol/l (3.5 wt%) wurde bei $T = -100\text{ °C}$ wegen der viskositätsbedingt stark herabgesetzten Nukleations- und Kristallisationsrate im Beobachtungszeitraum kein vollständiges Erstarren registriert.
5. Ab einer Konzentration von 0.99 mol/l (8.8 wt%) wurde nach entsprechend langer Nukleationszeit, die vom Verdampfen des Tröpfchens und damit dessen Konzentrationszunahme bekleidet war, anstatt Eisnukleation die Nukleation eines Salzhydrates beobachtet.
6. Im Konzentrationsbereich zwischen 0.3 und 0.9 mol/l (ca. 3 bis 8 wt%) traten bei $T = -46.8\text{ °C}$ metastabile feste Phasen auf, die sich nach sehr kurzen Nukleationszeiten ($t < 1\text{ s}$) aus der unterkühlten Flüssigkeit herausbildeten. Anschließend verflüssigten sie sich wieder, und gegebenenfalls fand ein Phasenübergang in die thermodynamisch stabile feste Phase statt.
7. Bei den Experimenten zur Verdampfung unterkühlter MgCl_2 -Tröpfchen wurde herausgefunden, dass bei verdünnten Lösungen ($c < 0.1\text{ mol/l}$) noch näherungsweise ein quadratischer Zusammenhang zwischen Durchmesser und Zeit besteht. Für diesen Fall konnte ein Verdampfungskoeffizient bestimmt werden. Bei den höheren Konzentrationen kann der Verdampfungsprozess nicht mehr durch ein einfaches Quadratgesetz beschrieben werden. Für diese Lösungen (0.62 molar $\hat{=}$ 5.6 wt%; 0.99 molar $\hat{=}$ 8.8 wt%) wurde bei $T = -46.8\text{ °C}$ mit Hilfe der modifizierten Maxwell-Gleichung die Änderung der Verdampfungsrate und des Dampfdrucks beim Verdampfen ermittelt.
8. Während die mit niedrigkonzentrierten Lösungen erzielten Ergebnisse im Rahmen der derzeitigen Modellvorstellungen zumindest qualitativ

interpretiert werden können, lassen sich die an hochkonzentrierten Lösungen beobachteten Effekte mangels geeigneter Modelle nur noch phänomenologisch beschreiben.

Aus diesem Grund müssen in Zukunft nicht nur weitere thermodynamische und kinetische Daten zu stark unterkühlten bzw. übersättigten Elektrolytlösungen gesammelt werden. Es müssen für diese metastabilen Phasen auch geeignete Modelle geschaffen werden, welche die Ergebnisse qualitativ und quantitativ erklären können.