

# Kapitel 1

## Einleitung

Flüssigkeiten lassen sich im allgemeinen gut unterkühlen. Je nach Substanz und Messverfahren können beim Abkühlen Temperaturen weit unterhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes erreicht werden, ohne dass die Probe gefriert. Bringt man indess eine feste Probe durch Erwärmung zum Schmelzen, wird dies in der Regel bei der Temperatur des thermodynamischen Gleichgewichtes stattfinden. Überhitzung ist ein weitaus weniger ausgeprägtes Phänomen als Unterkühlung. Wird ein und dieselbe Probe mehrmals abgekühlt, so gefriert sie keineswegs immer bei der gleichen Temperatur. Das Gefrieren ist ein statistischer Prozess, für den lediglich eine gewisse Wahrscheinlichkeit angegeben werden kann. Eine scharf definierte Gefriertemperatur existiert nicht.

Die Unterkühlung von Flüssigkeiten spielt in der Natur bei der Physik und Chemie von Wolken eine große Rolle. Ohne Unterkühlbarkeit und Gefrierstatistik gäbe es in unseren Breiten beispielsweise keinen Regen oder Schneefall.

In der industriellen Fertigung ist die Unterkühlung von Schmelzen für die Kristallzüchtung sehr bedeutsam. Da bei vielen Anwendungen eine hohe Qualität der Kristalle vorausgesetzt wird, ist es wichtig, den Gefrierprozess steuern zu können.

Die Untersuchung des Gefrierprozesses ist ein zentraler Punkt dieser Arbeit. Viele Fragen sind hierbei zu klären: Nach welchem Mechanismus friert die Probe? Wie hängt die Gefrierwahrscheinlichkeit von der Temperatur ab? Welche Rolle spielen die Art der Substanz, die Größe der Probe sowie das umgebende Medium?

Die bisherigen Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe zu diesem Thema beschäftigen sich mit Wasser oder wässrigen Lösungen. Die vorliegende Arbeit hat mit dieser

Tradition gebrochen und zeigt mit den Alkanen erstmals Untersuchungen zu organischen Flüssigkeiten. Als Alkane bezeichnet man alle Moleküle der Summenformel  $C_nH_{2n+2}$ . Die langen Kohlenwasserstoffketten in n-Alkanen sind der Grundbaustein für die industriell wichtigen Polymere und Biomoleküle, wie beispielsweise die Lipide. Der Unterschied zu Wasser liegt nicht nur in ihrer Struktur und Form. Alkane sind gänzlich unpolar. Ihre intermolekulare Wechselwirkung erfolgt ausschließlich durch Van-der-Waals-Kräfte. Das Gefrierverhalten der n-Alkane ist seit langem Thema zahlreicher Veröffentlichungen, da bei ihnen erstmals das Phänomen des Oberflächengefrierens beobachtet wurde [1]. Hierbei bildet sich oberhalb des Schmelzpunktes eine feste Oberflächenschicht an der Grenzfläche zur Luft. Dieses Phänomen war vorher noch bei keiner Substanz beobachtet worden. Neuere Messungen zeigen die Existenz solcher Schichten auch bei Alkoholen [2]. So liegt die Vermutung nahe, dass das Oberflächengefrieren charakteristisch für viele organische Verbindungen ist.

Um Gefrierprozesse genau zu untersuchen, ist es wichtig, den Einfluss von Fremdstoffen ausschließen zu können. Besonders problematisch ist hierbei die Gefäßwand, da die Kristallisation bevorzugt dort beginnt. Um dies zu vermeiden, wurden die zu untersuchenden Alkantropfen in einer elektrodynamischen Falle gespeichert und mittels Lichtstreuung analysiert. Mit dieser Messmethode ist es möglich sehr kleine Probenvolumina zu untersuchen, was es zum einen leichter macht, Verunreinigungen der Substanz zu vermeiden. Zum anderen wird durch kleinere Proben die Gefrierwahrscheinlichkeit gesenkt, so dass höhere Unterkühlungen erreicht werden können. Noch viel wichtiger ist allerdings, dass durch die Levitation der Tropfen Wandeffekte ausgeschlossen werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine solche kühlbare Falle aufgebaut und erste Gefrierexperimente an Alkanen mit Kettenlängen von 14 bis 17 Kohlenstoffatomen durchgeführt. Bisherige Arbeiten zu diesem Thema gehen alle auf Messungen in vergleichsweise großen Gefäßen oder in Emulsionen zurück. Je nach Messmethode ergaben sich dort sehr unterschiedliche Ergebnisse. Die levitierten Tropfen nehmen hinsichtlich der Probengröße eine Zwischenstellung der oben genannten Verfahren ein. Erkenntnisse über ihr Gefrierverhalten können dazu dienen, die bisher gemessenen Unterschiede genauer zu verstehen.

Dem Prinzip der Levitation und der experimentellen Realisierung der elektrodynamischen Falle ist das folgende Kapitel dieser Arbeit gewidmet. Im dritten Kapitel

wird die elastische Lichtstreuung an sphärischen Teilchen allgemein und ihre konkrete Anwendung zur Messung der Tropfeneigenschaften näher erläutert. Die Eigenschaften der Alkane sind Thema des vierten Kapitels. In diesem Kapitel werden u.a. die bisherigen Erkenntnisse über das Gefrierverhalten der Alkane zusammengefasst. Im fünften Kapitel wird die Theorie des Gefrierprozesses behandelt. Einen speziellen Schwerpunkt bilden die verschiedenen Kristallisationsmechanismen und ihre Kinetik. Die allgemeinen Formeln wurden der Geometrie der Alkane angepasst. Im sechsten und siebten Kapitel werden die Auswertung der Daten und die Interpretation der Messergebnisse dargestellt.

