

# Kapitel 4

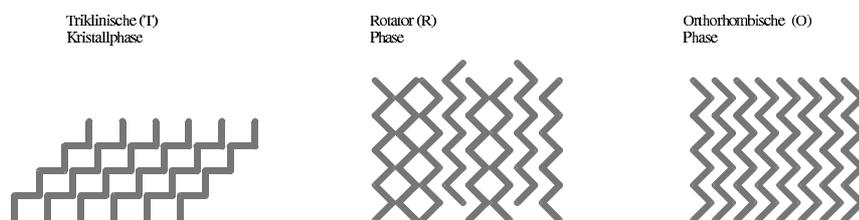
## Eigenschaften bestimmter Alkane

Als Alkane bezeichnet man Kohlenwasserstoffe mit der Summenformel  $C_nH_{2n+2}$ . Alkane sind sehr stabile und reaktionsträge Verbindungen [38]. Alkane sind weiterhin sehr unpolare Substanzen. Ihre intermolekulare Wechselwirkung erfolgt lediglich durch Van-der-Waals-Kräfte. Mit zunehmender Kettenlänge werden diese Kräfte immer stärker, so dass der Siedepunkt pro zusätzliche  $CH_3$  Bindung um ca. 20-30 °C steigt.

In der Forschung dienen Alkane häufig als Modellsysteme für kompliziertere organische Substanzen wie beispielsweise Polymere und Lipide, für die es eine weitverbreitete industrielle Anwendung gibt. Insbesondere die Züchtung von möglichst reinen Kristallen dieser Verbindungen ist von großer Bedeutung. Das erfordert eine genaue Kenntnis ihres Kristallisationsverhaltens. Trotz ihrer relativ einfachen Struktur, zeigten die Alkane aber gerade diesbezüglich ein sehr komplexes Verhalten. Zum einen existieren je nach Kettenlänge viele verschiedene Kristallstrukturen, zum anderen lässt ihre sehr schlechte Unterkühlbarkeit auf einen sehr außergewöhnlichen Gefriermechanismus schließen [39].

## 4.1 Phasendiagramm der Alkane

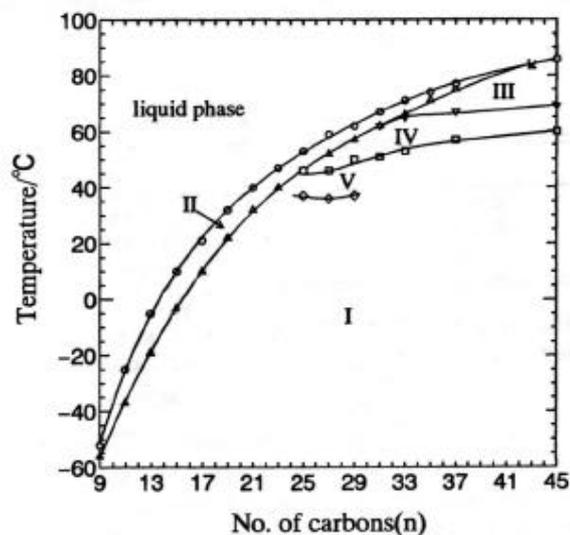
Alkane ordnen sich im festen Aggregatzustand in einer Schichtstruktur an. Innerhalb dieser Struktur existieren zahlreiche verschiedene feste Phasen. Hauptsächlich unterscheiden sich die verschiedenen Kristallformen je nachdem, ob das Molekül eine gerade oder eine ungerade Anzahl von C-Atomen besitzt. Gerade Alkane kristallisieren im allgemeinen in eine triklinische Phase (T) [40]. Die Moleküle sind hierbei um  $19.4^\circ$  in Bezug auf die Schichtebene gekippt [1]. Ungerade Alkane hingegen ordnen sich hexagonal entlang ihrer Alkyl-Ketten in einer orthorhombischen Kristallphase (O) an und stehen senkrecht zur Schichtebene [41, 42].



**Abbildung 4.1:** Struktur der festen Phasen von Alkanen.

Weiterhin beobachtete man bei ungeraden Alkanen mit Kettenlängen  $9 \leq n \leq 45$  und geraden Alkanen mit  $n \geq 22$  eine stabile feste Hochtemperatur-Phase, bei der die ausgestreckten Moleküle sich in einem beliebigen Winkel um ihre Längsachse anordnen können [43, 44]. Diese Phase wird weitläufig als Rotatorphase (R) bezeichnet. Sie ist der orthorhombischen, was die hexagonale Anordnung der Moleküle angeht, sehr ähnlich. Allerdings kann man entlang ihrer Rotationsachse keine weitere Ordnung erkennen [45]. Es ist umstritten, ob diese Rotatorphase überhaupt eine "echte" feste Phase ist oder, ob sie nicht eher einer hochgeordneten smektischen Flüssigkristallphase entspricht [46]. Bei dieser Art von Flüssigkristallen ordnen sich die Moleküle ebenfalls in Schichten an. Innerhalb einer solchen Schicht sind sie jedoch mehr oder weniger frei beweglich.

Abbildung 4.1 zeigt die Anordnung der Moleküle in der Rotator-, der orthorhombischen- und in der triklinischen Phase. Bei den geraden Alkanen der Kettenlänge  $n = 18$  und  $n = 20$  wurde eine metastabile Rotatorphase beobachtet. Alkane mit  $n = 16$  zeigten nur noch eine transiente Rotatorphase, die nach ca.



**Abbildung 4.2:** Feste Phasen der Alkane mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen. Zeichnung aus Referenz [41].

20 s wieder verschwand [47]. Bei noch kleineren Kettenlängen wurde lediglich die (T)-Phase beobachtet. Insgesamt wurden 5 verschiedene feste Phasen bei den ungeraden Alkanen entdeckt, welche in Abbildung 4.2 nach Referenz [41] gezeigt sind. Phase I entspricht der orthorhombischen Kristallphase, Phase II steht für die Rotatorphase. Die Phasen III, IV und V sind weitere Hochtemperatur-Phasen, die erst bei höheren Kettenlängen auftreten. Sie sind für die von uns untersuchten Alkane mit Kettenlängen von 14 bis 17 Kohlenstoffatomen unbedeutend.

## 4.2 Kettenlängen und Unterkühlung

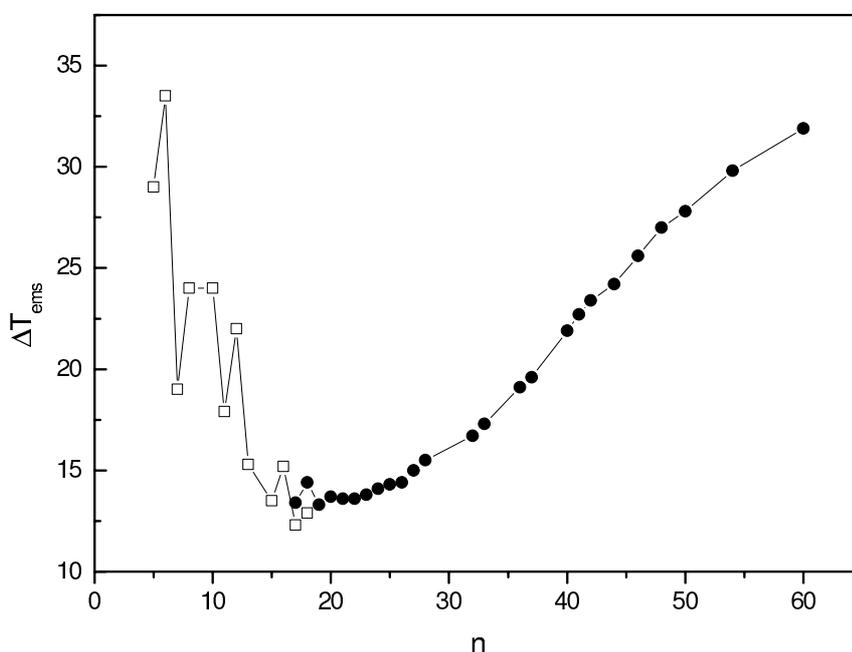
Kühlt man eine Flüssigkeit ab, wird sie nicht direkt bei der Temperatur  $T_m$  des thermodynamischen Gleichgewichtes kristallisieren, sondern erst bei einer geringeren Temperatur  $T_k$ . Diese kann allerdings bei jedem Abkühlungsvorgang variieren. Das Gefrieren ist ein statistischer Prozess, so dass sich einer bestimmten Substanz nicht einfach eine bestimmte Unterkühlung zuordnen lässt. Wie stark unterkühlt werden kann, hängt maßgeblich von der Abkühlungsgeschwindigkeit und dem Probenvolumen ab. Zu einer bestimmten Temperatur lässt sich auch dann nur eine bestimmte Gefrierwahrscheinlichkeit zuordnen. Dennoch werden in der Literatur häufig Unterkühlungstemperaturen angegeben. In der Regel ist dies die Temperatur, bei der mit hoher Wahrscheinlichkeit innerhalb von ein paar Sekunden der Gefrierprozess einsetzt. Genau genommen kann auch hier lediglich ein Temperaturbereich angegeben werden. Eine Unterkühlung  $\Delta T = T_m - T_k$  ist also immer eine gemittelte Größe über mehrere Messungen. Da der Anstieg der Gefrierwahrscheinlichkeit im Regelfall aber mit fallender Temperatur sehr steil verläuft, ist die Streuung für  $\Delta T$  meistens sehr gering<sup>1</sup>. In diesem Kapitel werden im folgenden trotz den gerade genannten Probleme die Unterkühlungen der Alkane in Abhängigkeit von der Kettenlänge diskutiert.

Im Vergleich mit anderen Substanzen lassen sich Alkane schlecht unterkühlen. In Abbildung 4.3 sind die von Uhlmann et al. [48] und Kraack et al. [49] gemessenen Unterkühlungen zu sehen. Es ist eine deutliche Abhängigkeit der Unterkühlbarkeit von der Kettenlänge zu sehen. Die durchschnittliche Unterkühlung  $\Delta T$  nimmt bis  $n = 20$  ab, danach ist wieder ein kontinuierlicher Anstieg zu sehen.  $\Delta T$  nähert sich für größere Kettenlängen der durchschnittlichen Unterkühlung für Polymere von 60 °C [51] an. Um  $n = 17$  herum sinkt  $\Delta T$  bis auf 12 °C<sup>2</sup>. Weiterhin ist zu beobachten, dass Alkane mit Kettenlängen  $n \leq 20$  eine gerade-ungerade Variation aufweisen. Prinzipiell lassen sich in diesem Bereich Alkane mit geraden Kettenlängen etwas besser unterkühlen, als die Ungeraden. Diese alternierende Unterkühlung wird in der Regel auf die unterschiedlichen Kristallisationsformen zurückgeführt.

Zusätzlich zu den oben erwähnten Problemen bei der Angabe von Unterkühlungen, zeigte sich bei Alkanen noch ein weiterer gravierender Unterschied in  $\Delta T$  je nach

<sup>1</sup>Eine ausführliche Besprechung der Theorie der Nukleation wird in Kapitel 5 gegeben

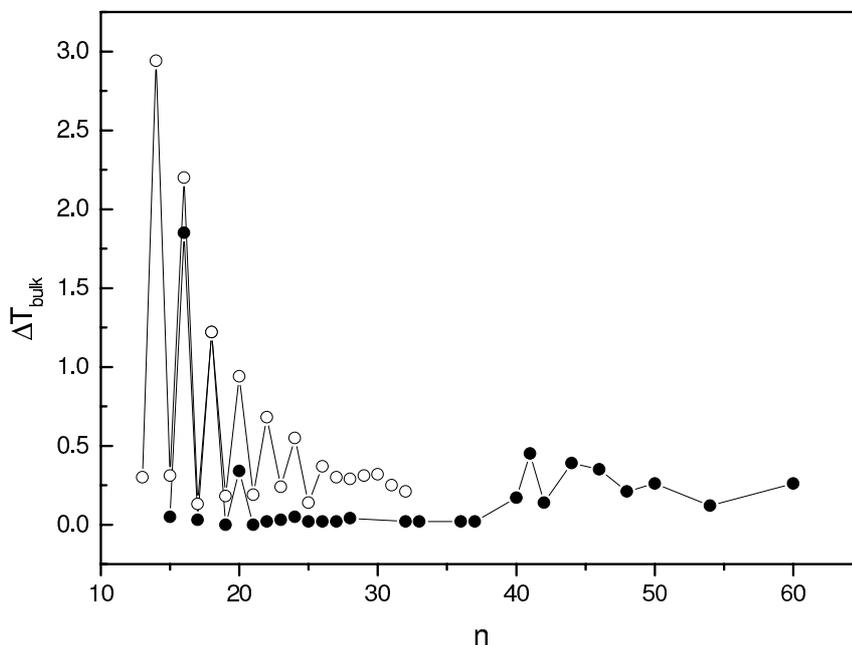
<sup>2</sup>Zum Vergleich: Die Unterkühlung von Wasser beträgt ca. 38 °C



**Abbildung 4.3:** Unterkühlungstemperaturen in Abhängigkeit von der Kettenlänge, gemessen in Emulsionen aus Referenz [48, 49].

Art des Messverfahrens. Die in Abbildung 4.3 gezeigten Werte für  $\Delta T$  wurden alle in Wasser-Ethylenglykol Emulsionen gemessen. Vergleiche mit Experimenten, bei denen eine Alkan-Luft Grenzfläche existierte [49, 50], ergaben eine wesentlich niedrigere mögliche Unterkühlung. Die Werte für diese Messungen sind in Abbildung 4.4 zu sehen.  $\Delta T$  sinkt bei  $n = 17$  bis auf  $0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ , es ist also praktisch überhaupt nicht möglich, diese Alkane zu unterkühlen. Was gegenüber den Emulsionmessungen gleich bleibt ist die Abnahme von  $\Delta T$  mit zunehmender Kettenlänge. Hier beobachtet man allerdings nur bei den kürzeren Alkanen mit gerader Kettenlänge diesen Trend. Ebenfalls gleich geblieben sind die alternierenden Unterkühlungen für Moleküle mit gerader und ungerader Kettenlänge.

Der deutliche Unterschied zwischen Emulsions- und Luftmessungen lässt darauf schließen, dass der Gefrierprozess von der Oberfläche ausgehen muss.



**Abbildung 4.4:** Unterkühlungstemperaturen in Abhängigkeit von der Kettenlänge, gemessen in Bulk Experimenten aus Referenz [49, 50].

### 4.3 Eigenschaften der Oberfläche

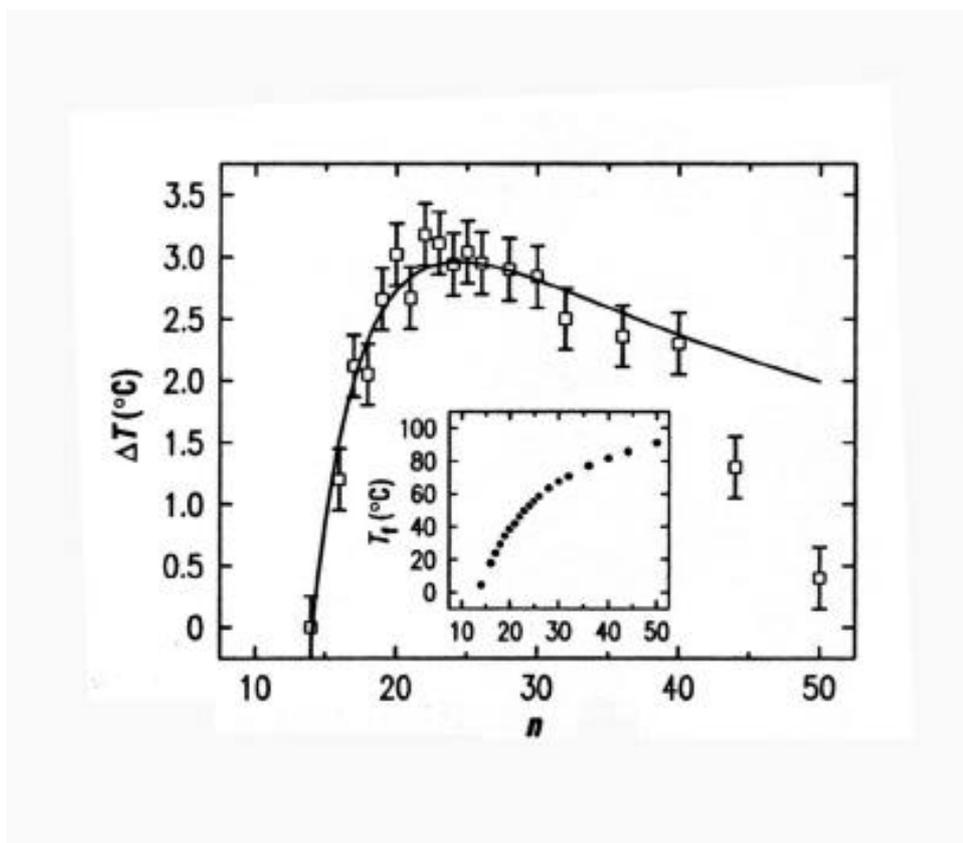
Alkane bestimmter Kettenlängen bilden oberhalb des Schmelzpunktes eine feste Oberflächenschicht. Dieses Phänomen wurde Anfang der neunziger Jahre durch Messungen der Oberflächenspannung [52] und Untersuchungen der Alkanoberfläche mittels Röntgenbeugung [53] entdeckt. Eine solche Schicht kann als Gefrierkeim dienen und macht es somit unmöglich, die Flüssigkeit zu unterkühlen. Die Alkane waren bis zu diesem Zeitpunkt die einzigen Flüssigkeiten, die ein solches Verhalten zeigten. Neuere Messungen ergaben allerdings, dass auch manche Alkohole, wenn auch nicht so deutlich, Oberflächengefrieren zeigen [2].

Der Temperaturunterschied  $\Delta T_f$  zwischen der Schmelztemperatur  $T_m$  im Gleichgewicht und der Temperatur  $T_f$ , bei der die feste Oberflächenschicht entsteht, ist bei den Alkanen abhängig von der Kettenlänge.

Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Wie man dort sieht, existiert eine feste Oberflächenschicht nur für Alkane mit Kettenlängen von  $n \geq 15$ . Das besagt nicht zwangsläufig, dass Alkane mit  $n \leq 14$  eine solche Oberflächenschicht nicht

bilden können. Die Existenz dieser Schicht ist nur oberhalb des thermodynamischen Schmelzpunktes nicht möglich. Für unterkühlte Flüssigkeiten kann keine Aussage gemacht werden. Bei  $n = 15$  beträgt  $\Delta T_f$  ca.  $1\text{ }^\circ\text{C}$ . Mit zunehmender Kettenlänge steigt die Temperaturdifferenz etwas an. Bei  $n = 16$  und  $n = 17$  beträgt sie schon ca.  $2\text{ }^\circ\text{C}$ . Für noch längere Ketten steigt die Differenz auf über  $3\text{ }^\circ\text{C}$ , um dann langsam wieder abzunehmen. Für Alkane mit  $n > 50$  wurde keine Oberflächenschicht mehr beobachtet.

Die Röntgenbeugungsexperimente zeigten weiterhin, dass die Oberflächenschicht, sowohl für gerade als auch ungerade Alkane, in der Rotatorphase vorliegt. Das erklärt auch den alternierenden Effekt bei den Unterkühlungen aus Abbildung 4.4. Ungerade Alkane gefrieren in die Rotatorphase. Somit können diese die feste Oberflächenschicht direkt als Keim verwenden und daran weiterwachsen. Die geraden



**Abbildung 4.5:** Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes, bei denen das Oberflächengefrieren auftrat. Bild aus Referenz [1].

Alkane mit  $n < 22$  hingegen gefrieren in die triklinische Phase. Für sie ist der Keim nicht so gut geeignet, deshalb ist hier eine leicht höhere Unterkühlung möglich. Gerade Alkane mit  $n \geq 22$  gefrieren wieder in die Rotatorphase. Das erklärt, warum der alternierende Effekt für  $n \geq 22$  verschwindet.

Alkane in Emulsionen besitzen eine Alkan/Wasser Grenzschicht. An dieser Grenzschicht sollte sich keine feste Oberflächenschicht bilden [49]. Aus diesem Grunde ist ihre Unterkühlbarkeit viel höher. Warum trotzdem ein alternierender Effekt zwischen geraden und ungeraden Kettenlängen zu sehen ist, kann damit allerdings nicht geklärt werden.

### 4.3.1 Änderung der Oberflächenspannung

Wie kommt es dazu, dass sich oberhalb des Schmelzpunktes eine feste Schicht bilden kann? Es scheint für die Oberflächenmoleküle energetisch günstiger zu sein, in eine feste Phase überzugehen. Die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  muss für  $T < T_f$  demnach negativ sein. Allgemein gilt:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \sigma \cdot dA \quad (4.1)$$

- $G$  Freie Enthalpie
- $S$  Entropie
- $\sigma$  Oberflächenspannung
- $A$  Oberfläche.

$G$  sei die freie Enthalpie der Oberflächenmoleküle im flüssigen Zustand und  $G'$  die freie Enthalpie dieser Moleküle im festen Zustand. Dann ergibt sich beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase an der Oberfläche:

$$G - G' = p \cdot (V - V') - T \cdot (S - S') + A \cdot (\sigma - \sigma'). \quad (4.2)$$

Bei  $T = T_f$  muss die Koexistenzbedingung  $G - G' = 0$  gelten. Beim Übergang von der flüssigen Phase in die Rotatorphase ändert sich die Dichte der Alkane nur wenig<sup>3</sup>.

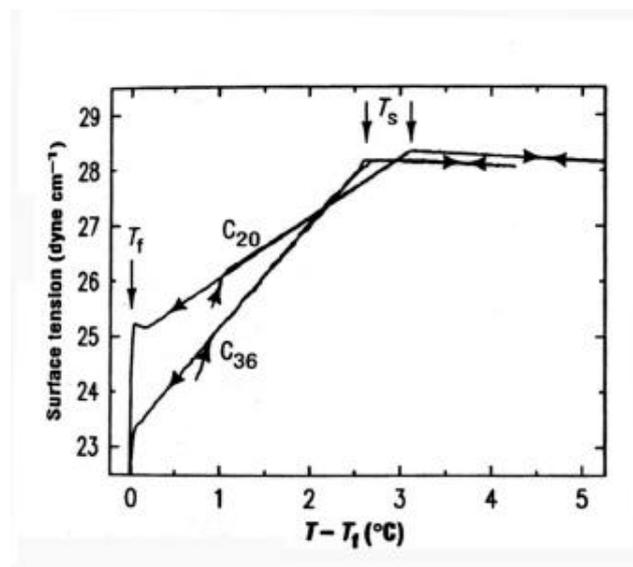
---

<sup>3</sup>Bei  $C_{17}H_{36}$  beträgt die Dichte der Flüssigkeit  $\rho = 0.779 \text{ g/cm}^3$ . Die Dichte der Rotatorphase beträgt  $\rho = 0.883 \text{ g/cm}^3$ .

Wenn wir deshalb davon ausgehen, dass die Volumenänderung vernachlässigbar ist, lässt sich Gleichung 4.2 schreiben als:

$$T_f \cdot (S - S') = A \cdot (\sigma - \sigma'). \quad (4.3)$$

Die Entropie  $S'$  der festen Phase muss kleiner sein als die der flüssigen. Es gilt also  $S - S' > 0$ . Die Entropieerniedrigung wirkt dem spontanen Gefrieren entgegen. Da es sich bei der festen Phase allerdings um die relativ ungeordnete Rotatorphase handelt, wird die Änderung der Entropie vergleichsweise klein sein. Damit Gleichung 4.3 erfüllt ist, muss nun gelten  $\sigma < \sigma'$ . Diese Bedingung ist recht ungewöhnlich, da in der Regel beim Übergang in die feste Phase, die Oberflächenenergie<sup>4</sup> erhöht wird. Messungen der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Temperatur bestätigen allerdings die oben genannte Bedingung.



**Abbildung 4.6:** Messung der Oberflächenspannung als Funktion der Temperatur für  $C_{20}H_{42}$  und  $C_{36}H_{74}$ . Bild aus Referenz [1].

Abbildung 4.6 zeigt die Änderung der Oberflächenspannung von  $C_{20}H_{42}$  und  $C_{36}H_{74}$  in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz  $T_f - T_m$  gemessen von Wu et al [1]. Bei

<sup>4</sup>Oberflächenspannungen existieren zwischen fester und flüssiger Phase, für die Phasengrenze fest-flüssig bzw. fest-gasförmig wird diese durch die Oberflächenenergie ersetzt

beiden Alkanen ist ein starker Knick von  $\sigma$  bei  $T = T_f$  zu sehen. Für  $T > T_f$  ist  $\sigma$  nur schwach temperaturabhängig, zeigt aber eine geringe Zunahme zu niedrigeren Temperaturen hin. Für  $T < T_f$  kehrt sich dieser Trend schlagartig um, und es ist eine starke Abnahme der Oberflächenspannung mit abnehmender Temperatur zu vermerken. bei  $T = T_f$  durchläuft  $\sigma$  demnach ein Maximum.

Die leichte Zunahme der Oberflächenspannung für  $T > T_f$  ist unabhängig von der Kettenlänge und ist von Wu et al [1] bestimmt worden zu:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{T>T_f} = -0.09 \text{ mN} / \text{m}. \quad (4.4)$$

Für  $T < T_f$  wird  $\sigma(T)$  beschrieben durch den Fit:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{T<T_f} - \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{T>T_f} = (0.02 + 0.051 \cdot n) \text{ mN} / \text{m}. \quad (4.5)$$

Als Grund für diese sehr ungewöhnliche Erniedrigung der Oberflächenspannung geben Tkachenko et al. [54] Fluktuationen der Moleküle in der festen Phase entlang ihrer Molekülachse an. Solche Fluktuationen sind nur an der Oberfläche möglich, da im Bulk die nächste Schicht von Molekülen größere Auslenkungen verhindert. Die Molekülbewegung darf lediglich 10 % der gesamten Moleküllänge betragen. Ist sie größer, wird nach dem sogenannten Lindemann-Kriterium die Substanz schmelzen. Das erklärt, warum die Bildung einer Oberflächenschicht bei kurzen Alkanen mit  $n < 15$  nicht auftritt. Allerdings liegen nur die kürzeren Alkane wirklich in gestreckter Form im Kristall vor. Bei länger-kettigen Molekülen treten Verknotungen auf. Das würde wiederum erklären, wieso man Oberflächengefrieren nur bis Kettenlängen von ca.  $n = 50$  beobachtet [55].