

5 Meßergebnisse und ihre Diskussion

5.1 Einleitung

Die Motivation für die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Experimente bestand darin, sowohl kinetische als auch thermodynamische Eigenschaften von unterkühlten MgCl_2 - Tröpfchen auszuloten. Der Fokus lag dabei auf den Phasenübergängen von flüssig nach fest und von flüssig nach gasförmig. Es wurden Lösungen verschiedener Konzentrationen bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Der untersuchte Konzentrationsbereich reichte von stark verdünnten (10^{-4} wt%, 10^{-5} wt%) bis hin zu konzentrierten Lösungen (8.8 wt%). Die Temperatur variierte dabei zwischen -33 °C bis -55 °C. In der folgenden Tabelle wird zunächst ein Überblick über die besprochenen Experimente gegeben.

Konzentration	Temperatur	Textstelle	Ermittelte Größe; beobachtetes Phänomen
$7 \cdot 10^{-4}$ wt%	-35.50°C	Abschnitt 7.1.1 Abb.: 72, 74, 75	Nukleationsrate
	-35.65°C	Abschnitt 7.1.1 Abb.: 78	
$7 \cdot 10^{-5}$ wt%	-35.50°C	Abschnitt 7.1.1 Abb.: 73, 76, 77	
0.7 wt%	-31.7°C	Abschnitt 7.1.2 Abb.: 79, 80	Nukleationszeit; Eisnukleation
		Abschnitt 7.2 Abb.: 92, 93, 94, 95	Verdampfungsrate, Verdampfungskoeffizient

3.5 wt%	-46.8°C	Abschnitt 7.1.3 Abb.: 83, 84	Metastabile Phase; Umwandlung in thermodynamisch stabile Phase
	-55°C->-25°C ->-100°C	Abschnitt 7.1.4 Abb.: 88, 89, 90	Metastabile Phase; Umwandlung in thermodynamisch stabile Phase
5.6 wt%	-46.8°C	Abschnitt 7.1.3 Abb.: 85, 86	Metastabile Phase; Umwandlung in thermodynamisch stabile Phase
		Abschnitt 7.2 Abb.: 96, 97, 98, 99, 100, 101	Verdampfungsrate, Dampfdruck
8.8 wt%	-46.8°C	Abschnitt 7.1.2 Abb.: 81, 82	Nukleationszeit Salznukleation
		Abschnitt 7.2 Abb.: 102, 103, 104, 105	Verdampfungsrate, Dampfdruck

Der Beweggrund für die Untersuchung stark verdünnter Lösungen lag zum einen in der formalen Verwandtschaft zum Wasser und zum anderen in den relativ kurzen Nukleationszeiten, die es gestatteten, eine relativ große Anzahl von Tröpfchen zu untersuchen. Aus den gemessenen Nukleationszeiten wurde dann die Nukleationsrate als statistische Größe ermittelt. Dies wird in Abschnitt 5.3.1 für zwei verschiedene Konzentrationen und Temperaturen demonstriert.

Bei den konzentrierteren Lösungen sollten dagegen die sich mit zunehmender Konzentration verändernden Eigenschaften studiert werden. Die Nukleationszeiten werden mit zunehmender Konzentration schnell sehr lang, was eine statistische Auswertung mit dem Ziel einer Nukleationsratenbestimmung schwierig macht. Stattdessen wird im Abschnitt 5.3.2 der Phasenübergang an sich untersucht. Dieser gestaltet sich anders als bei den sehr verdünnten Lösungen, da das Tröpfchen während der langen Nukleationszeiten noch stark verdampft und damit ständig seine Konzentration ändert.

Zu den typischen Merkmalen von Lösungsströpfchen hygroskopischer Salze gehört das Auftreten von metastabilen Phasen. Dieses Phänomen wird in Abschnitt 5.3.3 und 5.3.4 näher untersucht.

Im Abschnitt 5.4 werden Experimente zum Phasenübergang von flüssig nach gasförmig besprochen. Das Ziel dieser Versuche bestand in der Ermittlung der Verdampfungsrate bei unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen. Aus diesen Werten konnte der Dampfdruck bestimmt werden.

5.2 Phasendiagramm für $\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$

In Abbildung 66 ist das Phasendiagramm für das System $\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ wiedergegeben. Kurve AB kennzeichnet die Phasengrenze zwischen Eis und der damit im Gleichgewicht befindlichen Lösung. Im Punkt B scheidet sich eine Mischung aus Eis und $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit eutektischer Zusammensetzung ab. Längs der Phasengrenzlinie BD steht $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mit der Lösung im Gleichgewicht. Zwischen den Punkten D und F befindet sich das Oktahydrat (α -Form) mit der überstehenden Lösung im Gleichgewicht. Linie FG markiert den Phasenübergang von der Lösung zu $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Zwischen den Punkten G und H ist die thermodynamisch stabile Phase $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, und oberhalb von H scheidet sich $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ab. Neben den thermodynamisch stabilen Phasen existieren auch noch eine Reihe von metastabilen Formen. So existiert entlang der Linie BC Eis als metastabiler Bodenkörper und

zwischen C und D tritt metastabiles $\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (α -Form) auf. Zwischen den Punkten D und E liegt $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und zwischen E und F $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ als metastabiler Bodenkörper vor.

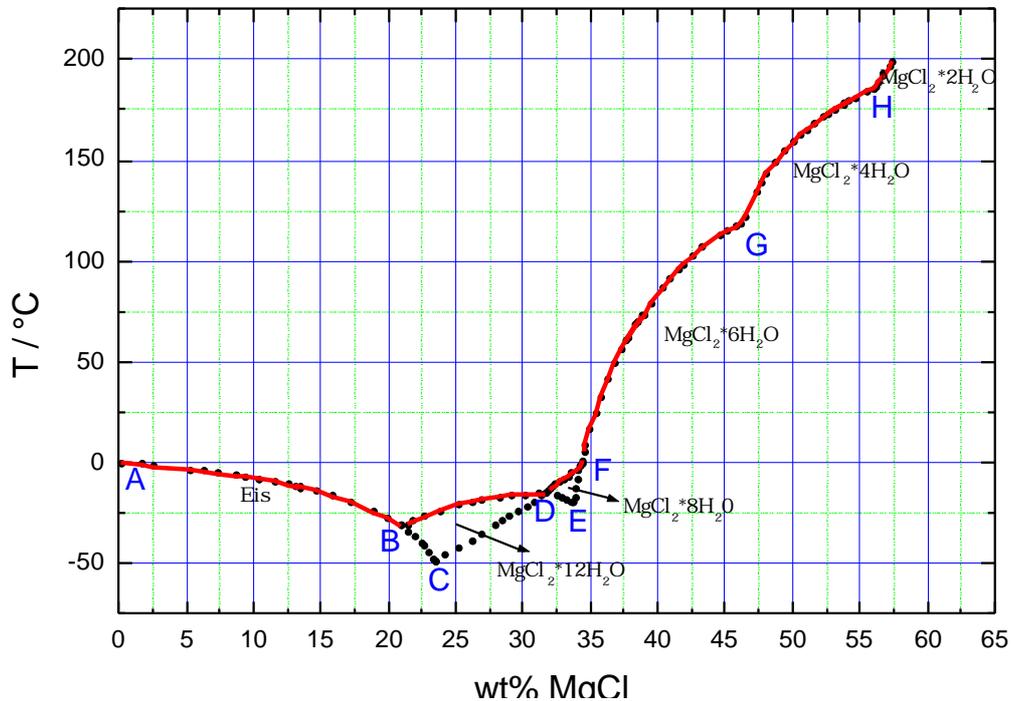


Abbildung 66: Phasendiagramm vom System $\text{MgCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ [Gmelin]

Die Konzentration im Phasendiagramm ist in einer von der Dichte unabhängigen Einheit ($\text{wt}\%$) angegeben, da die Dichte der Lösungen stark temperatur- und konzentrationsabhängig ist und sich damit dichteabhängige Konzentrationsangaben (z.B. mol/l) nicht für ein Phasendiagramm eignen. Um unsere Messungen in das Phasendiagramm einordnen zu können, haben wir im folgenden sämtliche Konzentrationen in $\text{wt}\%$ ausgedrückt. Um dennoch eine Abschätzung darüber machen zu können, in welchem Molaritätsbereich hier gemessen worden ist, wurden die jeweiligen Anfangskonzentrationen in der folgenden Tabelle in mol/l umgerechnet.

Konzentration in wt%	Konzentration in mol/l (20 °C)
$7 \cdot 10^{-5}$	$7.37 \cdot 10^{-6}$
$7 \cdot 10^{-4}$	$7.37 \cdot 10^{-5}$
0.7	$7.29 \cdot 10^{-2}$
3.5	0.38
5.6	0.62
8.8	0.99

Tabelle 1

Die für die Umrechnung erforderlichen Dichten bei 20 °C wurden durch Interpolierung der Werte aus dem Gmelin im Konzentrationsbereich von 0 wt% bis 12 wt% gewonnen.

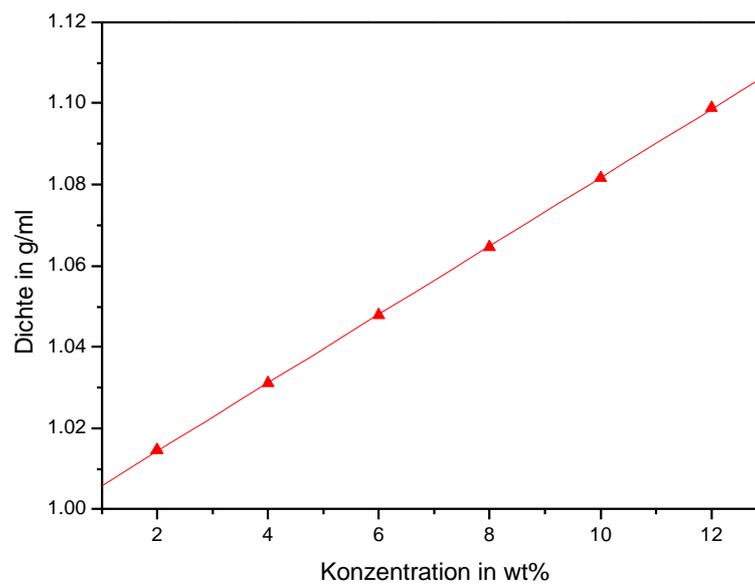


Abbildung 67: Dichte als Funktion der Konzentration bei $T = 25 \text{ °C}$ [Gmelin]

5.3 Phasenübergang flüssig → fest

5.3.1 Niedrige Konzentrationen - Kurze Nukleationszeiten

Es wurden Nukleationsraten von wässrigen MgCl_2 -Tröpfchen bei zwei Konzentrationen ($7 \cdot 10^{-4}$ wt% und $7 \cdot 10^{-5}$ wt%) und zwei Temperaturen (-35.50°C und -35.65°C) bestimmt. Dazu wurde die Zeit vom Eintritt der Tröpfchen in die Falle bis zum Gefrieren gemessen. Die (zeitabhängige) Größe des Tröpfchens wird durch die Auswertung des Mie-Streubildes (Anzahl der Maxima) ermittelt. Anschließend wurden unter Verwendung von Gl. (86) temperatur- und konzentrationsabhängige Nukleationsraten berechnet. Da die Nukleationszeiten sehr kurz waren, konnte die Verdampfung und die damit verbundene Konzentrations- und Größenänderung vernachlässigt werden.

Die relativen Häufigkeiten der experimentell ermittelten Nukleationszeiten sind für zwei verschiedenen Konzentrationen in Abbildung 68 und Abbildung 69 dargestellt.

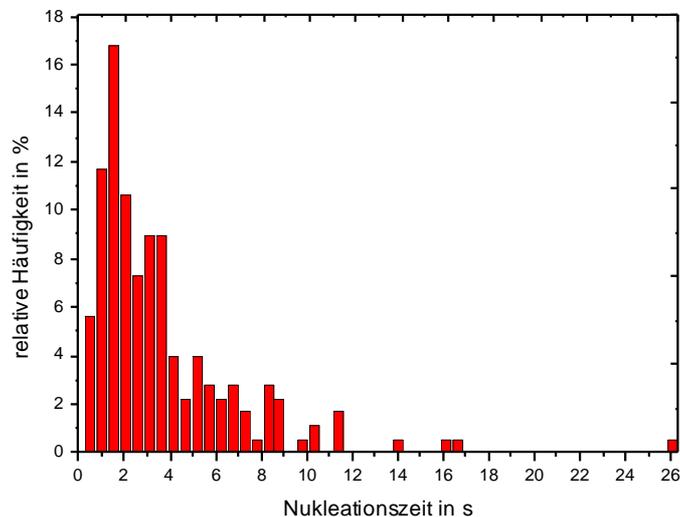


Abbildung 68: Verteilung der Nukleationszeiten für wässrige MgCl_2 -Tröpfchen mit $c(t=0) = 7 \cdot 10^{-4}$ wt% bei $T = -35.5^\circ\text{C}$

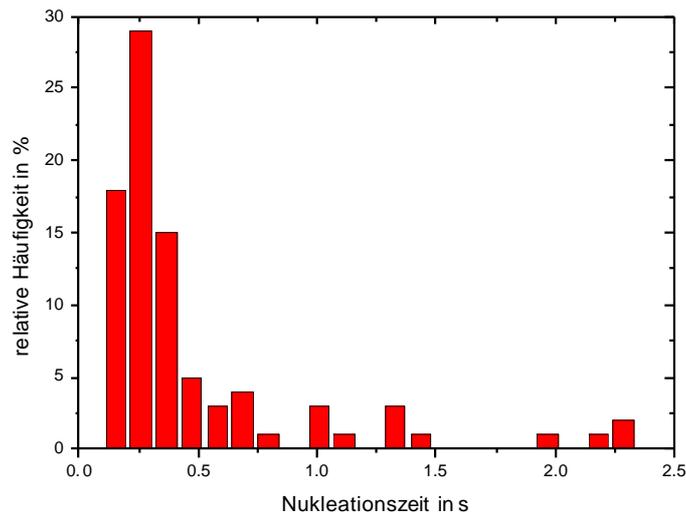


Abbildung 69: Verteilung der Nukleationszeiten für wässrige $MgCl_2$ -Tröpfchen mit $c(t=0) = 7 \cdot 10^{-5}$ wt% bei $T = -35.50$ °C

Bei der höher konzentrierten Lösung ist das Maximum der relativen Häufigkeit im Vergleich zur zehnmal verdünnten Lösung deutlich hin zu längeren Nukleationszeiten (ca. Faktor 6) verschoben.

Mit den gemessenen Nukleationszeiten und dem aus der winkelabhängigen Mie-Streuung gewonnenen Volumen wurde $\ln(N_u/N_0)$ über Vt (vgl. Abschnitt 4.2.2.3) für diese beiden Konzentrationen aufgetragen (Abbildung 70, Abbildung 72). Die Nukleationsrate ergibt sich jeweils aus dem Anstieg der Ausgleichsgeraden.

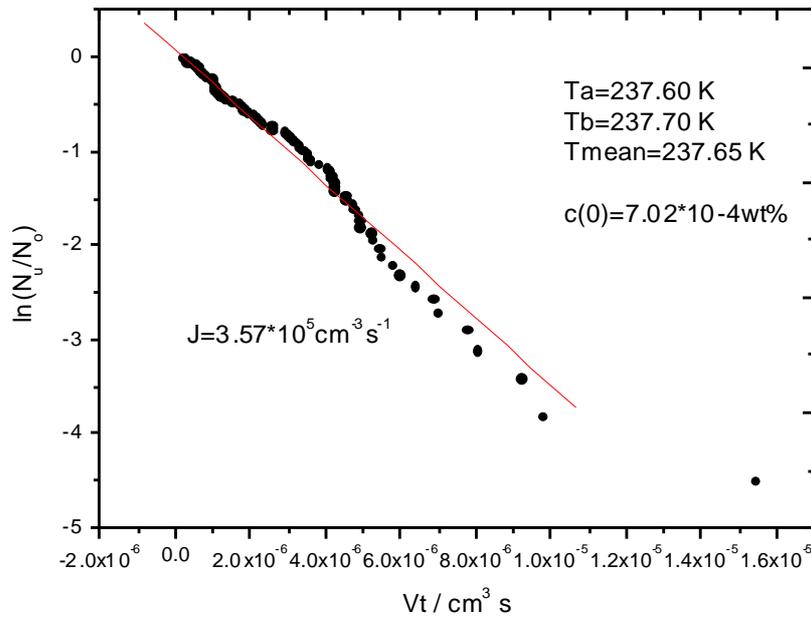


Abbildung 70: Bestimmung der Nukleationsrate durch Auftragen von $\ln(N_u/N_0)$ über Vt für $c(0) = 7 \cdot 10^{-4}$ wt% bei $T = -35.5$ °C

Die auf diese Weise für eine Anfangskonzentration von $7 \cdot 10^{-4}$ wt% und einer Temperatur von -35.5 °C ermittelte Nukleationsrate beträgt $3.57 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (Abbildung 70). Die Größenverteilung der Tröpfchen für diese Konzentration und Temperatur ist in Abbildung 71 gezeigt.

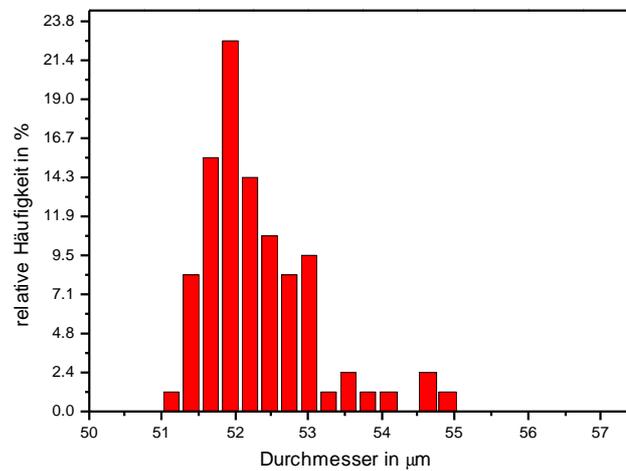


Abbildung 71: Größenverteilung für das Tröpfchenensemble mit $c(t = 0) = 7 \cdot 10^{-4}$ wt% bei $T = -35.5$ °C

Für die verdünntere Lösung ($7 \cdot 10^{-5}$ wt%) wurden bei der gleichen Temperatur zwei deutlich unterschiedliche Steigungen gefunden, wobei

der erste Abfall deutlich steiler verläuft als der zweite (Abbildung 72). Demnach wurden auch zwei verschiedene Nukleationsraten berechnet, von denen die erste um eine Größenordnung über dem entsprechenden Wert für die höhere Konzentration liegt ($J = 2.37 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$). Offensichtlich liegen dem zwei unterschiedliche Prozesse zur Bildung des kritischen Keims zugrunde. Es könnte sich um homogene (niedrigere Rate) und heterogene (höhere Rate) Nukleation handeln. Dies erscheint aber wenig plausibel, da dieser Effekt bei der höheren Konzentration nicht beobachtet wurde. Daher wurde die höhere Nukleationsrate mit der homogenen Nukleationsrate identifiziert.

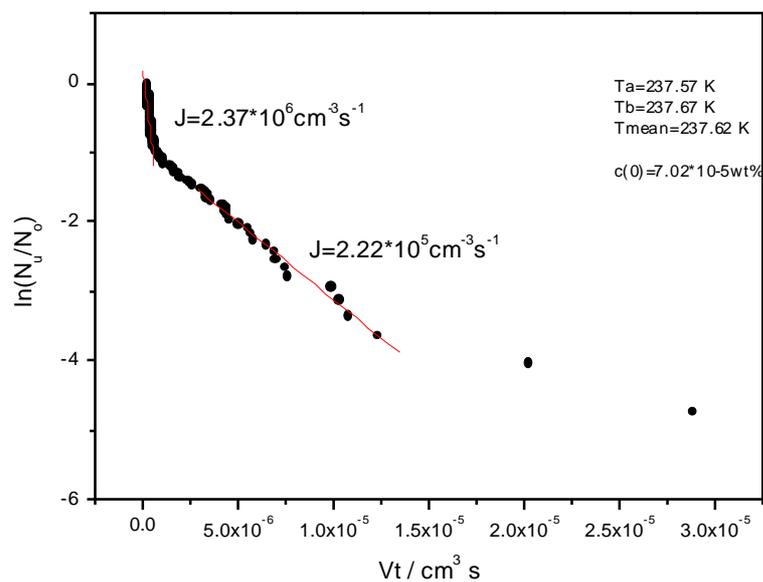


Abbildung 72: Bestimmung der Nukleationsrate durch Auftragen von $\ln(N_u/N_0)$ über Vt für $c(t = 0) = 7 \cdot 10^{-5} \text{ wt\%}$ bei $T = -35.5 \text{ }^\circ\text{C}$

Für die vorangegangene Messung ist die Größenverteilung der Tröpfchen in Abbildung 73 zu sehen.

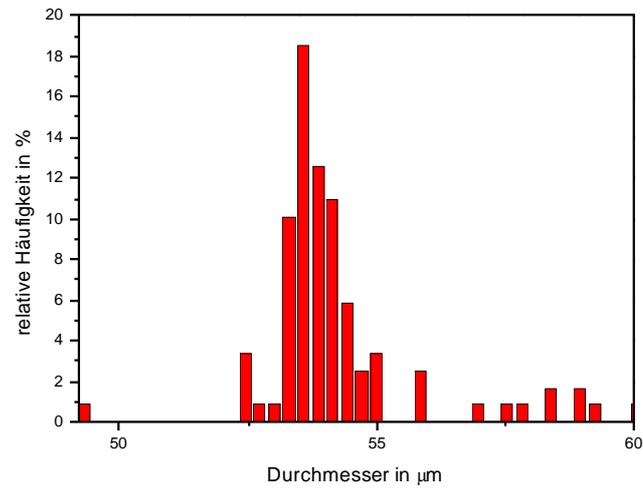


Abbildung 73: Größenverteilung für das Tröpfchenensemble mit $c(0) = 7 \cdot 10^{-5}$ wt% bei $T = -35.5$ °C

In den Abbildung 74 ist das Gefrierverhalten bei einer Konzentration von $c = 7 \cdot 10^{-4}$ wt% für zwei unterschiedliche Temperaturen gezeigt.

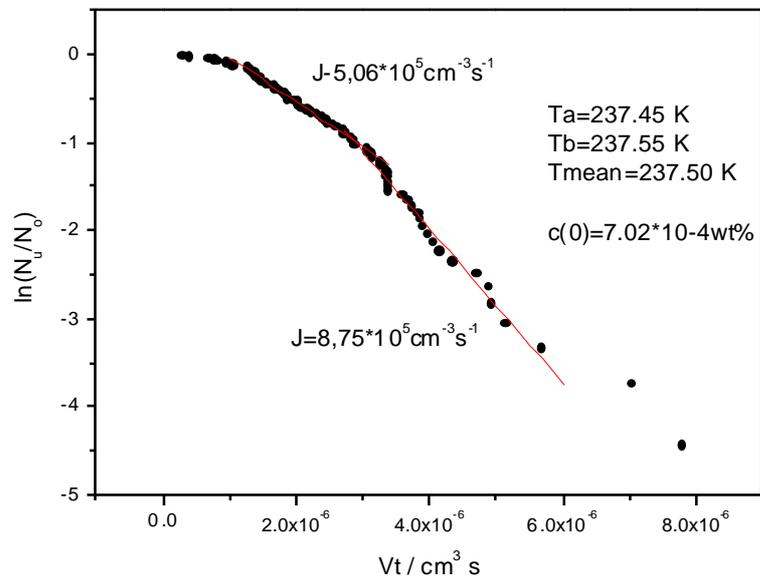
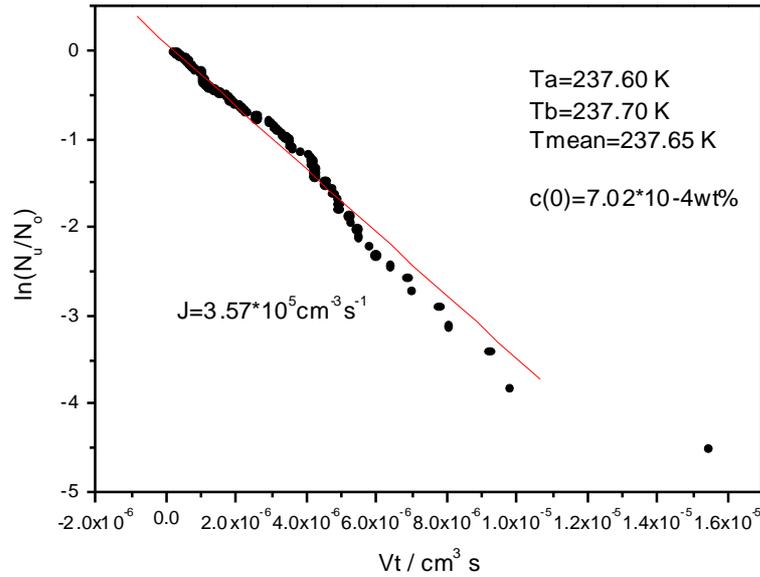


Abbildung 74: Bestimmung der Nukleationsrate durch Auftragen von $\ln(N_u/N_0)$ über Vt für $c(t=0) = 7 \cdot 10^{-4}\text{ wt\%}$ bei $T = -35.50\text{ }^\circ\text{C}$ (oben) und $T = -35.65\text{ }^\circ\text{C}$ (unten)

Erwartungsgemäß liegt die ermittelte Nukleationsrate bei der tieferen Temperatur ($J = 5.1 \cdot 10^5\text{ cm}^{-3}\text{ s}^{-1}$) über dem Wert für die höhere Temperatur ($J = 3.6 \cdot 10^5\text{ cm}^{-3}\text{ s}^{-1}$).

Diskussion der Messergebnisse

Für die Struktur von Elektrolytlösungen in diesem Temperatur- und Konzentrationsbereich existieren keine ab initio-Rechnungen. Aber auch einfachste Modellvorstellungen können nützlich sein, um die erzielten Ergebnisse besser verstehen zu können.

Der im vorangegangenen Abschnitt untersuchten Lösungen fallen in den Gültigkeitsbereich der Debye-Hückel-Theorie (vgl. Abschnitt 4.1.2.1). Der Radius der im Rahmen dieser Modellvorstellung existierenden Ionenwolke ist abhängig von der Konzentration und der Art des gelösten Salzes sowie von der Temperatur. Bei sehr verdünnten Lösungen beträgt dieser Radius ein Vielfaches des Ionenradiuses. Mit steigender Konzentration sinkt der Radius der Ionenwolke. In der folgenden Tabelle [Kortüm 1957] ist dieser Zusammenhang für einen 1,2 - Elektrolyten wie MgCl_2 bei 25 °C angegeben.

c[moll]	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
r[Å]	555	176	55.5	17.6	5.5

Nach Goldschmidt [Kortüm 1957] beträgt der Ionenradius von Mg^{2+} 0.78 Å und der von Cl^- 1.81 Å. Da der Radius der Ionenwolke bereits bei einer Konzentration von 10^{-5} mol/l offenbar um ein Vielfaches über den Ionenradien liegt, kann davon ausgegangen werden, dass bei beiden untersuchten Konzentrationen (10^{-5} mol/l, 10^{-6} mol/l) neben den solvatisierten Ionen auch noch genügend Wassermoleküle vorliegen, die nicht zur Solvathülle eines Ions gehören. Die Angaben zu primären Hydratationszahlen schwanken je nach Bestimmungsmethode zwischen 10.5 bis 16 Wassermoleküle für Mg^{2+} und 0.9 bis 1 Wassermolekül für Cl^- [Kortüm 1957].

Unter der Annahme einer Hydratationszahl von 13 für Mg^{2+} und 1 für Cl^- kann daher folgende Überlegung für niedrig konzentrierte MgCl_2 -Lösungen bezüglich der hier durchgeführten Messungen der

Nukleationsrate angestellt werden. Eine 10^{-5} molare Lösung⁴⁵ enthält ca. $6 \cdot 10^{18}$ Mg^{2+} -Ionen und $12 \cdot 10^{18}$ Cl^- -Ionen. Für die Anzahl der benötigten Wassermoleküle für die primäre Hydrathülle dieser Ionen gilt:

Anzahl der gebundenen Wassermoleküle für $Mg^{2+} = 13 \cdot 6 \cdot 10^{18} = 7.8 \cdot 10^{19}$

Anzahl der gebundenen Wassermoleküle für $Cl^- = 1 \cdot 12 \cdot 10^{18} = 1.2 \cdot 10^{19}$.

Es werden also insgesamt $7.8 \cdot 10^{19}$ Wassermoleküle in Form von Solvathüllen an die Ionen gebunden. Bei einem Molvolumen des Wassers⁴⁶ von 55.5 mol/l stehen in einem Liter aber insgesamt ca. $55.5 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 3.3 \cdot 10^{25}$ Wassermoleküle zur Verfügung. Das heißt, dass lediglich eins von ca. 370000 Wassermolekülen an der Hydrathülle der Ionen beteiligt ist. Der Rest liegt als "freies" Wasser vor, das zur Bildung eines kritischen Clusters durch homogene Nukleation zur Verfügung steht. Daher sollte sich die Nukleationsrate in diesem Konzentrationsbereich bei gleicher Temperatur von der des reinen Wassers kaum unterscheiden.

Die Nukleationsrate von reinem Wasser bei der hier untersuchten Temperatur wurde durch Interpolation der vorhandenen experimentellen Daten erhalten (vgl. Abbildung 75). Danach beträgt die Nukleationsrate bei einer Temperatur von -35 °C ca. $3 \cdot 10^6$ $cm^{-3}s^{-1}$.

⁴⁵ In einem Mol befinden sich jeweils $6.02 \cdot 10^{23}$ Teilchen.

⁴⁶ Bei diesen stark verdünnten Lösungen kann davon ausgegangen werden, dass das Molvolumen des Wassers in der Lösung näherungsweise dem in reinem Wasser entspricht.

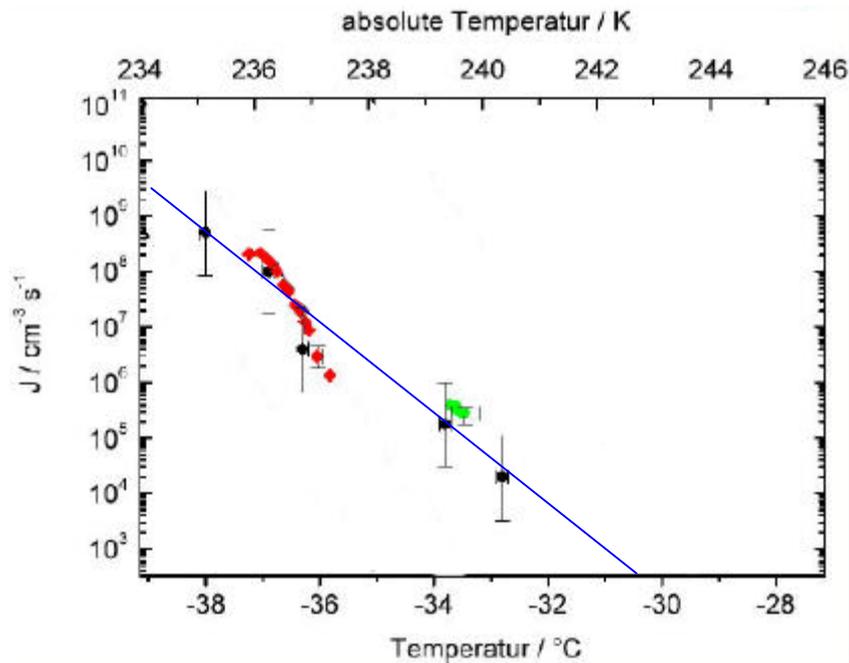


Abbildung 75: Nukleationsraten für Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur; schwarze Kreise: [Demott 1990], rote Rauten: [Krämer 1999], grüne Kreise: [Stöckel 2001], blau: Ausgleichsgerade

Die bei den von uns durchgeführten Experimenten ermittelten Nukleationsraten für $7 \cdot 10^{-5}$ molare ($7 \cdot 10^{-4}$ wt%) und $7 \cdot 10^{-6}$ ($7 \cdot 10^{-5}$ wt%) molare Lösungen betragen:

$$c = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \quad J = 3.6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$$

$$c = 7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \quad J = 2.37 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$$

Demnach liegt die Nukleationsrate für die verdünntere Lösung tatsächlich in der Größenordnung von Wasser, die Nukleationsrate für die um den Faktor 10 konzentriertere Lösung ist dagegen gegenüber dem Wasser deutlich abgesenkt.

Dieser Befund ist nicht ohne weiteres zu erklären, da sich die makroskopischen Eigenschaften des Wassers bei diesen Elektrolytkonzentrationen kaum ändern. So ergibt sich folgende Gefrierpunktniedrigung aus Gleichung (61) (vgl. 4.1.4) für die beiden Konzentrationen:

$$c = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \quad \Delta T = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ K}$$

$$c = 7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \quad \Delta T = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}$$

Die Gefrierpunktserniedrigung ist für beide Konzentrationen vernachlässigbar. Demnach ist in beiden Fällen die Unterkühlung bei $T = -35.5 \text{ °C}$ die von reinem Wasser. Die Nukleationsrate dürfte deshalb für beide Konzentrationen nicht von der des Wassers abweichen.

Auch die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dichte von Elektrolytlösungen unterscheidet sich in diesem Konzentrationsbereich kaum von der des reinen Wassers [Kortüm 1957]

Unterkühltes Wasser zeigt mit sinkender Temperatur einen starke Anstieg der spezifischen Wärme und der Viskosität [Angell 1983], während die Dichte stark abnimmt. Auf mikroskopischer Ebene wurde aus diesem Verhalten auf eine zunehmende Vernetzung der Wassermoleküle und eine wachsende Clustergröße geschlossen. Beide Vorstellungen unterstützen den experimentell gefundenen Anstieg der Nukleationsrate mit fallender Temperatur.

Für MgCl_2 -Lösungen sind hingegen keine Daten über spezifische Wärme, Viskosität und Dichte für den unterkühlten Bereich bekannt. Demnach können derartige Werte auch nicht zur Erklärung der hier beobachteten Effekte herangezogen werden. Um die Ergebnisse zumindest qualitativ deuten zu können, erscheint es zweckmäßig, auf die molekulare Interpretation der klassischen Nukleationstheorie zurückzugreifen.

Kernpunkt dieser Betrachtungsweise ist die Bildung eines kritischen Clusters (vgl. 4.2.2). Im Fall der hier untersuchten Elektrolytlösungen kann zunächst davon ausgegangen werden, dass die Eisnukleation im Vergleich zu reinem Wasser wenig gestört ist, da der mittlere Abstand der Ionen vergleichsweise groß ist und damit ausreichend Raum zur Bildung des kritischen Clusters zur Verfügung steht. Dieser Cluster soll die Struktur der neuen Phase – im Fall verdünnter Lösungen die Eis- I_h -Struktur (vgl. [Stöckel 2001]) – besitzen.

Um den Einfluss der Ionen auf die Bildung eines Eiskeims zu klären, soll ein moderner Vertreter der bei Stöckel et al. [Stöckel 2001] ausführlich diskutierten Mischungsmodelle zur Wasserstruktur herangezogen werden [Vedamuthu 1994]. Im Rahmen dieses Modells wird das Wasser als eine Mischung aus Bereichen mit hexagonaler Eis-I-Struktur (auch

LDL-Phase⁴⁷ genannt) und Bereichen mit der dichteren Eis-II-Struktur (HDL-Phase)⁴⁸, bei der Wassermoleküle zusätzlich auf Zwischengitterplätzen eingelagert sind. Die Beiträge beider Phasen zum Gesamtvolumen sind temperaturabhängig. Im unterkühlten Wasser dominiert die LDL-Phase. Der kritische Cluster kann nur aus der LDL-Phase heraus gebildet werden, da diese die Struktur der entsprechenden thermodynamisch stabilen festen Phase hat.

Im Falle von Elektrolytlösungen kann in erster Näherung davon ausgegangen werden, dass die Ionen (mit Ausnahme von F⁻ und OH⁻) in der Regel auf Zwischengitterplätzen lokalisiert sind. Damit wäre der Anteil an HDL-Phase im Vergleich zum reinen Wasser verringert. Das allein reicht aber auch noch nicht zur Erklärung der recht deutlichen Abnahme der Nukleationsrate einer 10⁻⁴ molaren Lösung im Vergleich zu Wasser aus.

Hinzu kommt eine aufgrund der Anwesenheit von Ionen herabgesetzte Beweglichkeit der Wassermoleküle infolge Ion-Dipol-Wechselwirkung. Dies bedeutet, dass sich Gleichgewichte, die mit einer Wanderung von Wassermolekülen verbunden sind, deutlich langsamer einstellen. Das heißt, dass auch die Zunahme der LDL-Phase in unterkühlter Lösung zu Ungunsten der HDL-Phase im Vergleich zu reinem Wasser verlangsamt ist.

Generell sollten beide aufgeführten Szenarien zusammengenommen zu einer Abnahme der Nukleationsrate mit steigender Konzentration führen, was auch beobachtet wurde.

⁴⁷ LDL = Low Density Liquid

⁴⁸ HDL = High Density Liquid

5.3.2 Hohe Konzentrationen - Lange Nukleationszeiten

Im folgenden werden Phasenübergänge in Tröpfchen mit wesentlich höheren Konzentrationen (0.7 wt%, 8.8 wt%) untersucht als in Abschnitt 5.3.1. In diesem Bereich werden in Abhängigkeit von der Temperatur sehr lange Nukleationszeiten beobachtet, die von einer vollkommen anderen Dynamik des eigentlichen Phasenübergangs begleitet werden. Dies ist Ausdruck für die bei Lösungen starker Elektrolyte gegenüber einfachen Flüssigkeiten sehr komplexen Vorgänge beim Erstarren.

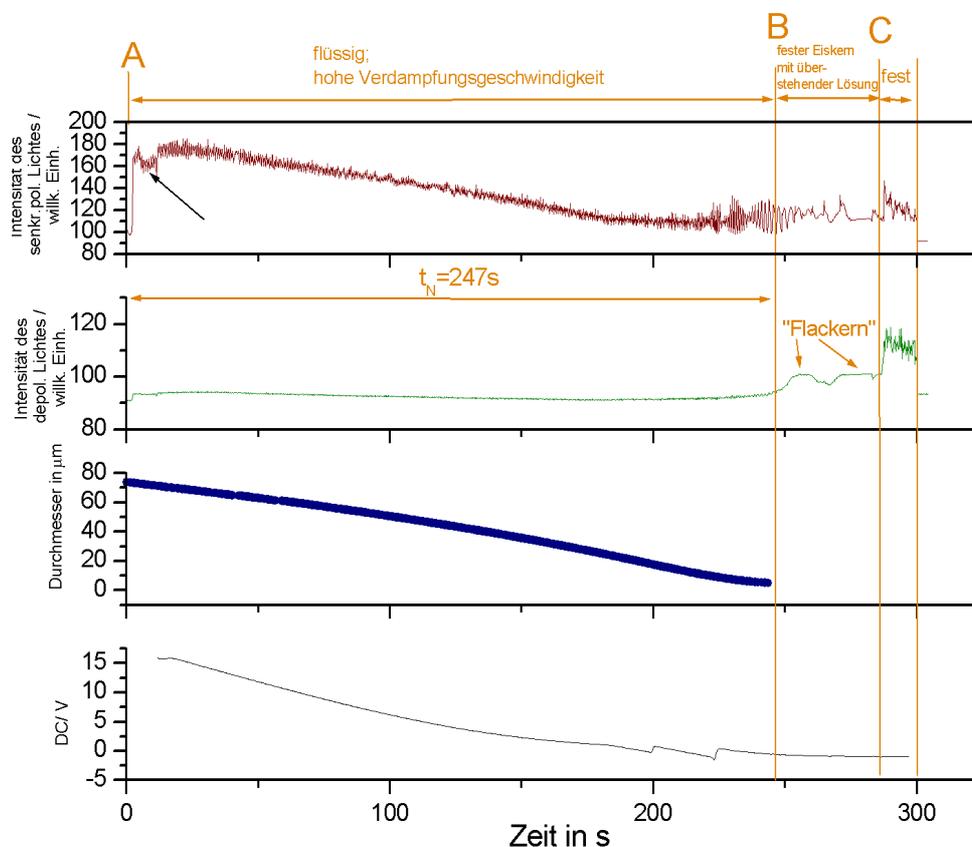


Abbildung 76: Phasenübergang bei einem wässrigen $MgCl_2$ -Tröpfchen⁴⁴ ($c(0) = 0.7$ wt%; $T = -31.7$ °C); Von oben nach unten: Intensität des senkrecht polarisierten Lichtes⁴⁹, Intensität des depolarisierten Lichtes, Größe, Gleichspannungskurve; t_N – Nukleationszeit.

⁴⁹ Die mit dem Pfeil markierte Intensitätsschwankung ist auf eine manuelle Änderung der Gleichspannung zur Positionierung des Tröpfchens in der Fallenmitte zurückzuführen.

In Abbildung 76 sind exemplarisch die Meßdaten für ein wässriges MgCl_2 -Tröpfchen gezeigt ($c(t = 0) = 0.7 \text{ wt\% MgCl}_2$), welches bei einer Temperatur von -31.7 °C injiziert worden ist. Die oberen beiden Kurven zeigen die Intensität des senkrecht polarisierten und des depolarisierten Lichtes. Entsprechend der optischen Eigenschaften eines flüssigen Tropfens steigt die Intensität des senkrecht polarisierten Lichts nach der Injektion (Punkt A in Abbildung 76) in die Falle drastisch an, die Intensität des parallel polarisierten Lichtes bleibt aber weitgehend unverändert (vgl. Abschnitt 3.2.3). Das Tröpfchen verdampft stark⁵⁰ und zeigt die für ein flüssiges Tröpfchen typischen Intensitätsmaxima im Streulicht (MDRs, vgl. Abschnitt 2.2.3). Wie aus der blauen Kurve in Abbildung 76 ersichtlich ist, nimmt dem entsprechend der Durchmesser des flüssigen Tropfen von der Injektion bis zu Phasenübergang (von Punkt A zu Punkt B in Abbildung 76) deutlich ab. Nach ca. 200 s ist der Durchmesser unter $20 \text{ }\mu\text{m}$ gesunken. Die spezifische Ladung, d. h. der Quotient aus Ladung und Masse, hat während des Verdampfungsprozesses stetig zugenommen. Die Kräfte zwischen den Ladungen, die bevorzugt an der Oberfläche sitzen, sind infolge dessen immer größer geworden. Bei einer bestimmten Ladungsdichte auf der Tropfenoberfläche, die als Stabilitätslimit bezeichnet wird, wird der Tropfen instabil und stößt einen Teil seiner Ladung durch eine sogenannten Coulombexplosion⁵¹ ab. Im Experiment macht sich dies durch einen Sprung in der Gleichspannungskurve (vgl. Abbildung 76, untere Kurve) bemerkbar.

Das Auftreten von Coulombexplosionen verhindert eine sinnvolle Konzentrationsbestimmung, da die im Tropfen verbliebene Stoffmenge des gelösten Salzes nach der Explosion unbekannt ist. Aus diesem

⁵⁰ Zunächst nimmt die zu Anfang sehr hohe Verdampfungsrate ($t = 0$; $dA/dt = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) des Tröpfchens linear mit der Zeit ab. (siehe Abbildung 90). Nach ca. 120 s knickt sie ab bis sich nach ca. 247 s im depolarisierten Kanal eine feste Phase andeutet.

⁵¹ Dabei werden klein, geladene Flüssigkeitströpfchen aus dem 'Muttertropfen' herausgeschleudert vgl. [Hübner 1997].

Grund war eine Eintragung des Experimentverlaufes ins Phasendiagramm nicht möglich.

Nach ca. 250 s werden Intensitätsschwankungen ('Flackern')⁵² im depolarisierten Licht beobachtet. Dies weist auf die Bildung einer festen Phase innerhalb des flüssigen Tropfens hin. Es handelt sich dabei um einen Eiskern, der von überstehender Lösung umgeben ist. Deshalb bleibt die Kugelform noch weitgehend erhalten. Nur in den Fällen, in denen der nicht kugelförmige, kristalline Eiskern in Beobachtungsrichtung aus der Lösung herausragt, wird das einfallende Licht depolarisiert und es kommt zu einer vorübergehenden Intensitätsschwankung im depolarisierten Kanal. Nach weiteren 40s steigt die Intensität im depolarisierten Kanal dauerhaft an – das Partikel ist nun vollkommen kristallisiert.

Die Nukleationszeit liegt erwartungsgemäß um Größenordnungen höher als jene, die bei den sehr geringen Konzentrationen (Abschnitt 5.3.1) gemessen worden sind. Die Bestimmung einer expliziten Nukleationsrate ist hier nicht einfach möglich, da die Konzentration des Tröpfchens über den Zeitraum von einigen Minuten nicht konstant bleibt, sondern durch Verdampfung von Wasser eine Aufkonzentration stattfindet.

Die lange Nukleationszeit läßt auf eine sehr hohe Viskosität des Tröpfchens beim Phasenübergang schließen. In Abschnitt 4.2.2.3 wurde darauf hingewiesen, dass mit steigender Viskosität sowohl die Nukleationsrate als auch die Kristalisationsrate sinken. Die Viskosität einer Flüssigkeit ist nicht nur von der Temperatur, sondern besonders im Fall von $MgCl_2$ stark von der Konzentration abhängig.

In Abbildung 77 sind die zugehörigen Streubilder zu sehen. Im linken Bild ist das Tröpfchen noch völlig flüssig. Im mittleren Bild ist das Streubild des Tröpfchens nach 125 s gezeigt. Die Zahl der Streifen im Streubild hat durch Verdampfung merklich abgenommen. Das rechte Bild wurde kurz nach dem Phasenübergang aufgenommen. Die Intensität

⁵² Unter ‚Flackern‘ sollen hier kleinere Intensitätsschwankungen im depolarisierten Kanal verstanden werden, die mit einer das sonst regelmäßige Streifenmuster eines flüssigen Tropfens überlagernden Struktur einhergehen und die Bildung einer festen Phase innerhalb des Tropfens signalisieren.

im parallel polarisierten Kanal (obere Hälfte) ist der im senkrecht polarisierten Kanal (untere Hälfte) vergleichbar, die Streifenstruktur ist gebrochen.

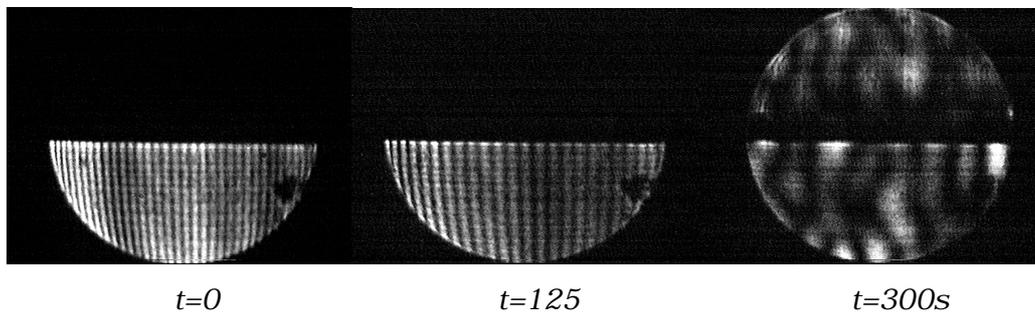


Abbildung 77: Phasenübergang eines verdampfendes Tröpfchen
($c(t = 0) = 0.7 \text{ wt\%}$; $T = -31.7 \text{ °C}$)

Im Gegensatz zum Phasenübergang eines Tröpfchens unter den eben besprochenen Bedingungen ($c(t = 0) = 0.7 \text{ wt\%}$; $T = -31.7 \text{ °C}$) ist im Tröpfchen in Abbildung 79 ($c(t = 0) = 8.8 \text{ wt\%}$; $T = -46.8 \text{ °C}$) eine andere feste Phase ausgefallen. Das Signal im depolarisierten und senkrecht polarisierten Kanal in Abbildung 79 unterscheidet sich deutlich von den entsprechenden Kurven in Abbildung 76.

Zum besseren Verständnis ist der Verlauf des Experimentes ins Phasendiagramm eingetragen (Abbildung 78). Der Pfeil von A nach B symbolisiert die Injektion des Tröpfchens in die Falle. In Punkt C (ca. 45 wt%) gibt es einen leichten Anstieg im depolarisierten Kanal (vgl. Abbildung 79). Die feste Phase fällt dann in Punkt D aus, der im Gegensatz zum vorangegangenen Experiment nicht mehr unter der „Eiskurve“ liegt. Statt dessen ist die thermodynamisch stabile Phase in diesem Bereich das Tetrahydrat.

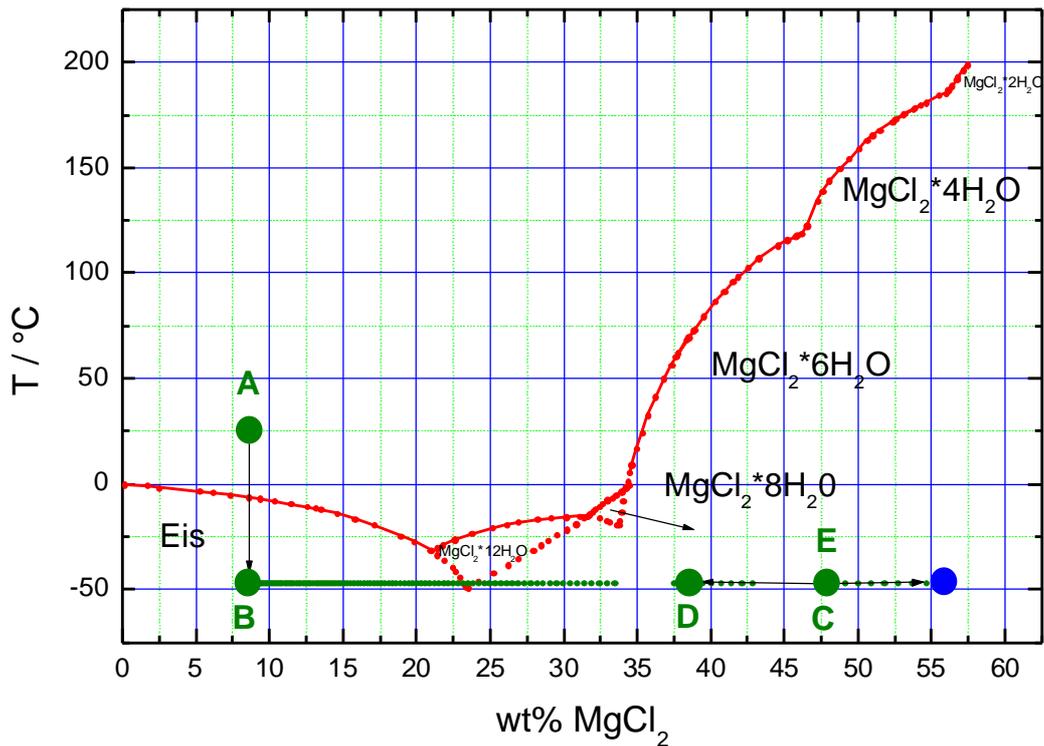


Abbildung 78: Darstellung des Verlaufs des Experimentes bei einem Tröpfchen mit $c(t=0) = 8.8 \text{ wt\%}$ und $T = -46.8 \text{ °C}$; grüne Kreise: flüssig; blaue Kreise: fest

Die Anfangskonzentration lag höher und die Temperatur war tiefer als beim vorangegangenen Experiment. In Abbildung 79 ist der Verlauf diverserer Größen während des Experiments dargestellt. Mit Hilfe der Buchstaben können die Messkurven mit dem Phasendiagramm (Abbildung 78) in Zusammenhang gebracht werden. Die Intensität des senkrecht polarisierten Licht (braune Kurve) steigt bei der Injektion des Tröpfchens an (Übergang A zu B, vgl. Abbildung 78). Die Intensität im depolarisierten Kanal (grüne Kurve) bleibt davon zunächst unbeeinflusst, da es sich um ein flüssiges Tröpfchen handelt. Nach 752 s sind Intensitätsschwankungen im depolarisierten Kanal zu verzeichnen (Punkte C, D). Zu diesem Zeitpunkt hat das Tröpfchen eine Konzentration von 47 wt%. Ein Blick ins Phasendiagramm legt die Vermutung nahe, dass es sich bei der ausgefallenen Phase um das Tetrahydrat handelt, dessen stöchiometrische Zusammensetzung bei 56 wt% (blauer Punkt im Phasendiagramm) liegt. Die Formation dieser Phase führt zur Verdünnung der überstehenden Lösung (Punkt D in

Abbildung 78). Der Partikel verdampft weiter, dadurch konzentriert sich die überstehende Lösung wieder auf. Bei Punkt E ist er vollkommen fest.

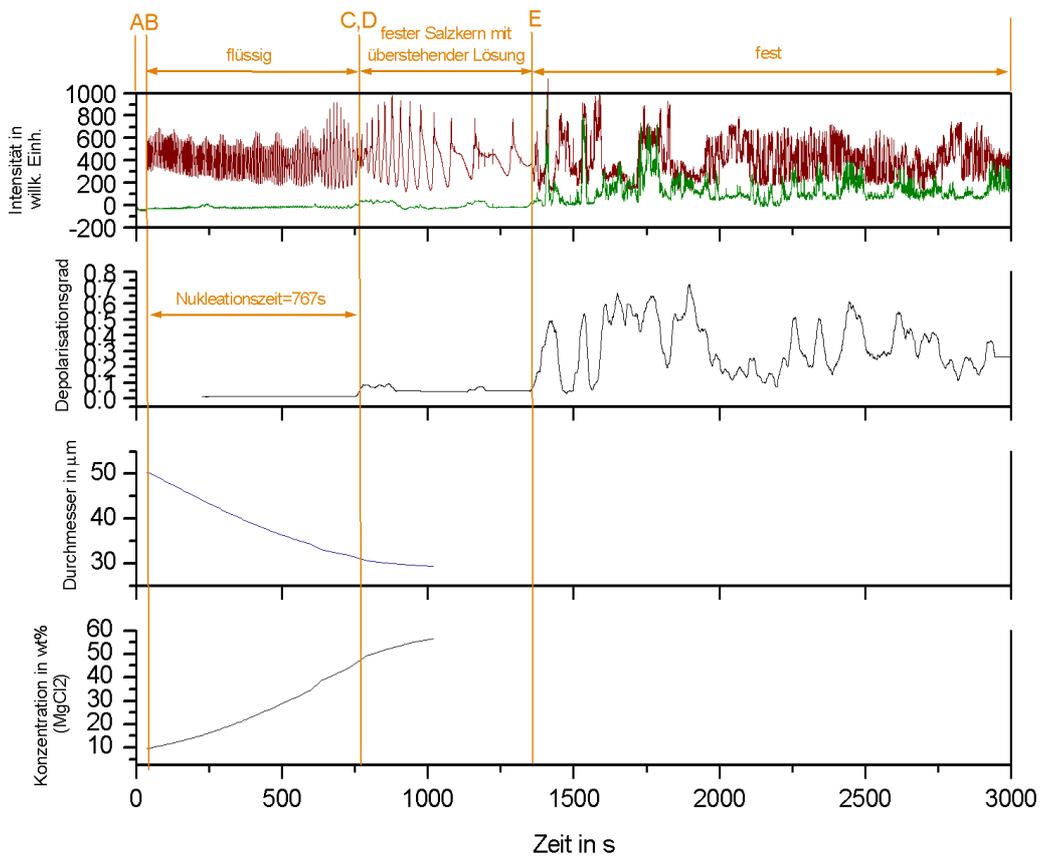


Abbildung 79: Herausbildung einer festen Phase innerhalb eines wässrigen $MgCl_2$ -Tröpfchens (Anfangskonzentration 8.8 wt%; $T = -46.8\text{ }^\circ C$); Von oben nach unten: Intensität des senkrecht polarisierten (braun) und des depolarisierten (grün) Lichtes, Depolarisationsgrad, Grösse, Konzentration

Der Depolarisationsgrad schwankt nach dem Phasenübergang stark. Eine mögliche Interpretation ist, dass der Tropfen zwar fest aber nicht polykristallin ist, sondern in Form weniger Kristalle vorliegt (siehe Abbildung 60 und Abbildung 61 in Abschnitt 4.2.4). Dadurch wäre der Depolarisationsgrad des sich in der Falle drehenden Partikels abhängig von der jeweiligen Orientierung des einfallenden Strahls zum Partikel.

5.3.3 Metastabile Phasen

In Abschnitt 4.2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Bildung von metastabilen Phasen gemäß der Ostwaldschen Stufenregel häufig begünstigt ist und die Umwandlung in die thermodynamisch stabile Phase erst später erfolgt. Dies gilt insbesondere für Aerosole, bei denen das Ausfallen metastabiler Phasen eher die Regel als die Ausnahme darstellen [Martin 2000].

Das Auftreten von metastabilen Phasen wurde nur im Konzentrationsbereich zwischen 3 und 8 wt% MgCl_2 bei -46.8 °C beobachtet. Bei kleineren bzw. größeren Konzentrationen sowie bei tieferen Temperaturen (-55 °C) wurden keine Beobachtungen gemacht, die auf das Auftreten von metastabilen festen Phasen hinweisen.

Zunächst wird ein Experiment besprochen, in dem ein Tröpfchen mit einer Anfangskonzentration von 3.5 wt% bei einer Falltemperatur von -46.8 °C untersucht worden ist. In Abbildung 80 ist der Verlauf des Experimentes ins Phasendiagramm eingetragen. Die einzelnen Ereignisse sind mit Buchstaben gekennzeichnet, die denen in Abbildung 83 entsprechen.

Die bei Raumtemperatur 3.5 wt%ige Lösung wird mit Hilfe des Tröpfchengenerators in die -46.8 °C kalte Falle eingeschossen (in der Abbildung 80 durch einen Pfeil von A nach B symbolisiert). Im Punkt B fällt sofort eine feste Phase aus, was man an der sofortigen Zunahme der Intensität im depolarisierten Kanal (grüne Kurve in Abbildung 83) erkennt. In den darauffolgenden Minuten verdampfte das feste Partikel ziemlich stark, was darauf hinweist, dass es sich bei der ausgefallenen festen Phase nicht um Eis handelt⁵³. Zwischen B und C löst sich diese metastabile feste Phase wieder auf. Das Tröpfchen verdampft zunächst weiter bis die Verdampfung im Punkt D zum Stillstand kommt. Nach

⁵³ Eis dürfte nicht verdampfen, da davon auszugehen ist, dass in der Falle Sublimationsdampfdruck von Eis herrscht.

einigen Minuten (vgl. Abbildung 81) bildet sich die thermodynamisch stabile feste Phase (Punkt E), in diesem Fall das Hexahydrat.

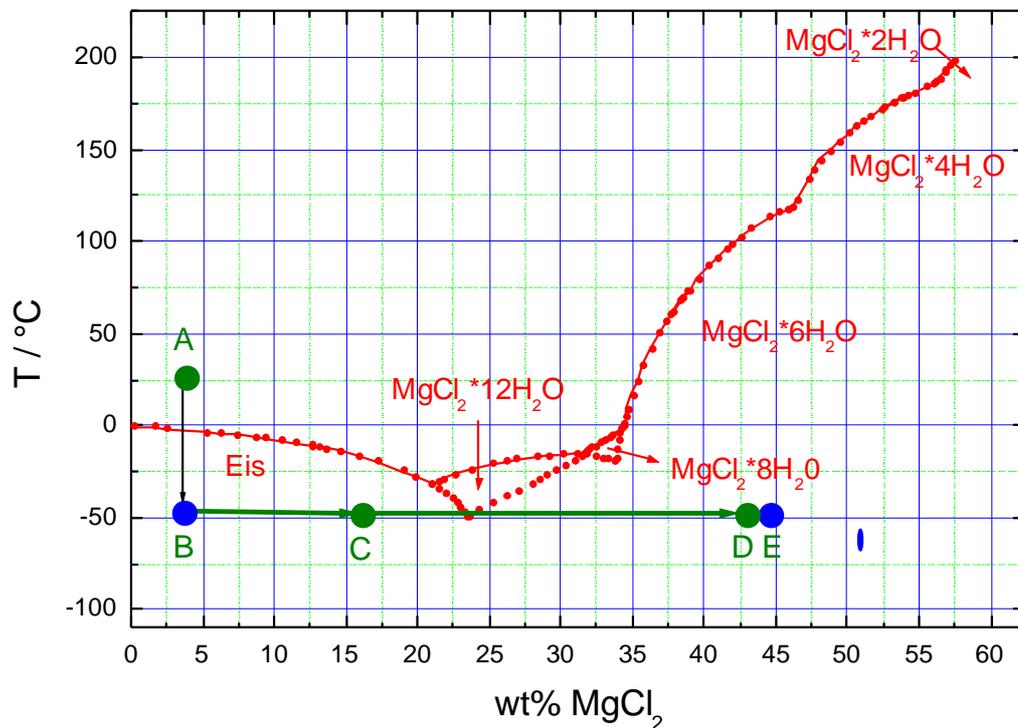


Abbildung 80: Darstellung des Verlaufs des Experimentes bei einem Tröpfchen mit $c(t=0) = 3.5 \text{ wt\%}$ und $T = -46.8 \text{ °C}$; grüne Kreise: flüssig; blaue Kreise: fest

In Abbildung 81 sind die entsprechenden Messgrößen für das zuvor beschriebene Experiment zusammengestellt. Das Tröpfchen wird in die Falle injiziert (Punkte A, B), was einen sofortigen Anstieg der Intensitäten sowohl im senkrecht polarisierten als auch im depolarisierten Kanal nach sich zieht. Demnach wurde das Tröpfchen unmittelbar nach Eintritt in die Falle zunächst fest. In den darauffolgenden Minuten verdampft das Partikel stark und seine Konzentration nimmt entsprechend zu. Zeitgleich nimmt der flüssige Charakter des Tropfens kontinuierlich zu, was sich im sinkenden Depolarisationsgrad⁵⁴ ausdrückt. Die anfänglich ausgefallene Phase war demnach metastabil und hat sich im Laufe von ca. 400 s wieder aufgelöst (Punkt C).

⁵⁴ Depolarisationsgrad = Intensität des depol. Lichtes/Intensität des senkr. polarisierten Lichtes

Nach weiteren 400 s kommt die Verdampfung dann zum Stillstand (Punkt D). Erst nach weiteren 400 s findet der Phasenübergang in den thermodynamisch stabilen Feststoff (Punkt E) statt.

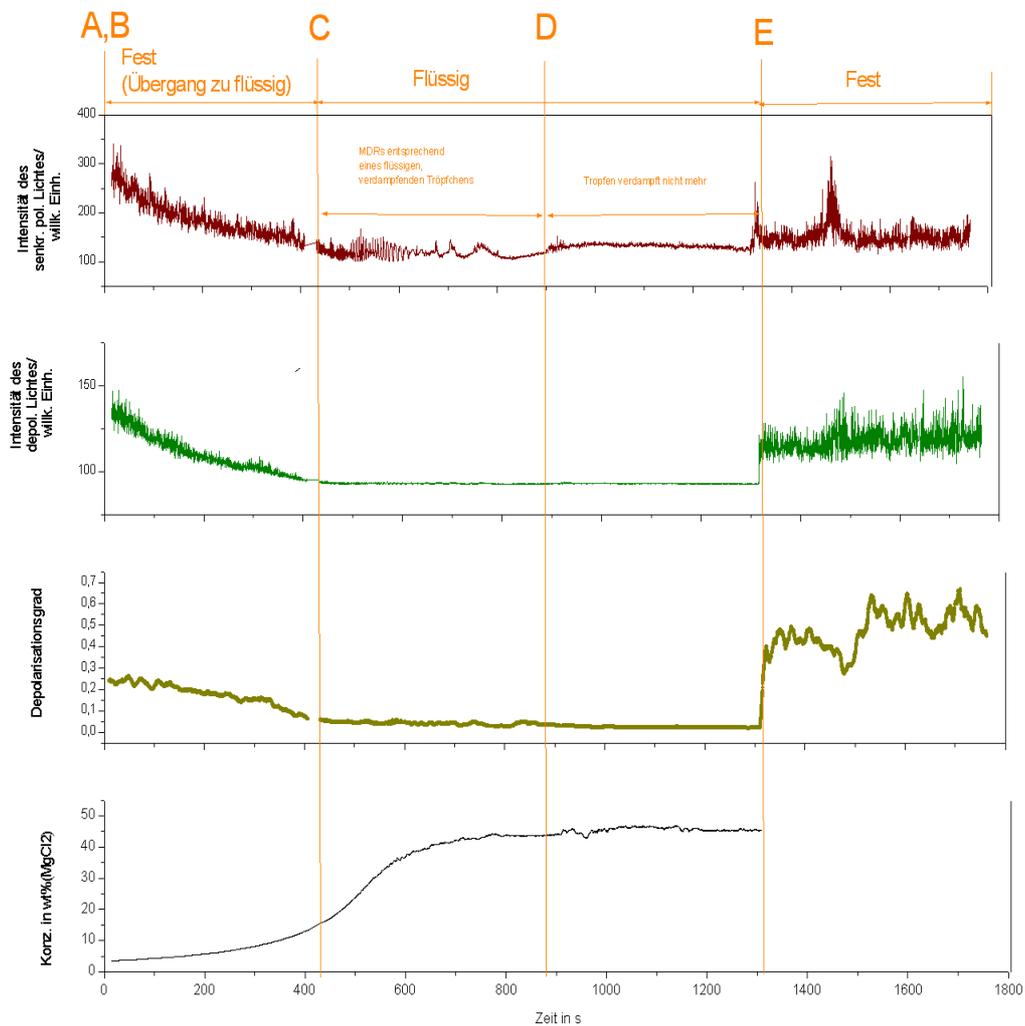


Abbildung 81: Übergang vom metastabilen zum thermodynamisch stabilen Feststoff für ein MgCl_2 -Tröpfchen mit $c(0) = 3.5 \text{ wt\%}$ bei $T = -46.8 \text{ °C}$

Im folgenden Experiment wurde dagegen eine etwas konzentriertere Lösung (5.6 wt%) untersucht. In Abbildung 82 sind die entsprechenden Beobachtungen ins Phasendiagramm eingetragen. Das Tröpfchen wird zunächst in die -46.8 °C kalte Falle injiziert (Punkt A nach Punkt B). Nach einigen Sekunden wird das anfänglich flüssige Tröpfchen fest (Punkt C). Beim darauffolgenden Verdampfen löst sich die metastabile feste Phase wieder auf (Punkt D). Das flüssige Tröpfchen verdampft

weiter, seine Konzentration nimmt weiter zu. Bei ca. 15 wt% deutet sich eine feste Phase an (Punkt E). Es ist anzunehmen, dass sich im Tropfen ein Eiskern ausgebildet hat. Bei ca. 21 wt% findet dann Phasenübergang zum thermodynamisch stabilen Feststoff (wahrscheinlich $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) statt (Punkt F).

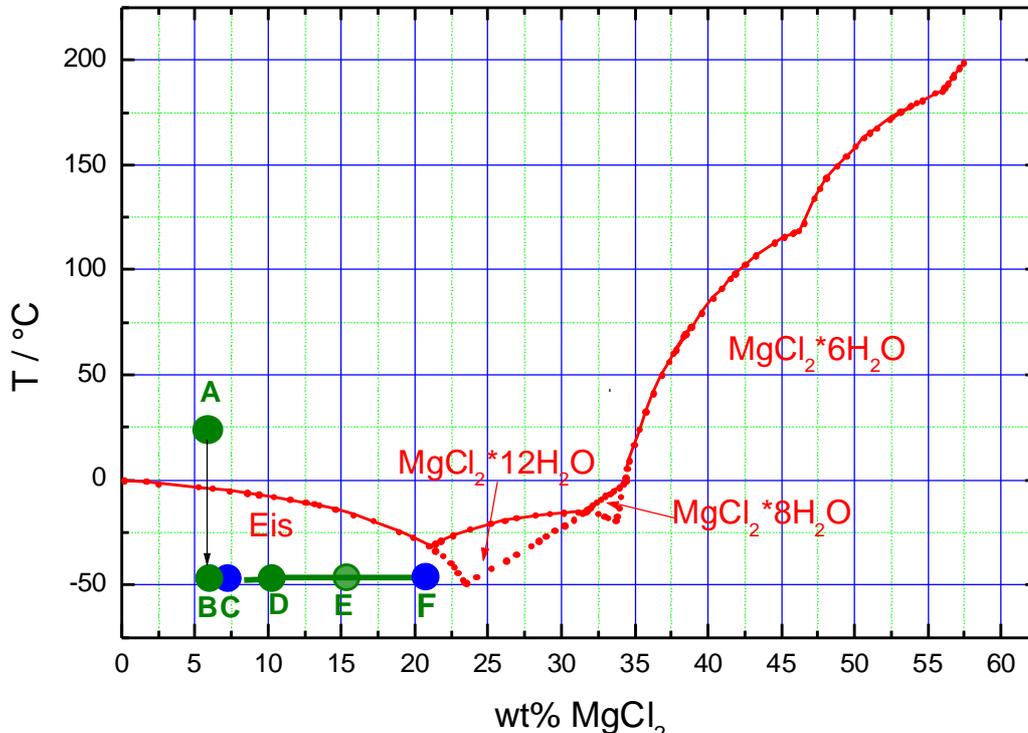


Abbildung 82: Darstellung des Verlaufs des Experimentes bei einem Tröpfchen mit $c(t=0) = 5.6 \text{ wt\%}$ und $T = -46.8 \text{ °C}$; grüne ausgefüllte Kreise: flüssig; blaue ausgefüllte Kreise: fest; grüner gemusteter Kreis: flüssig mit fester Phase

Abbildung 83 zeigt die zugehörigen Messkurven. Die Buchstaben korrespondieren zu jenen in Abbildung 82. Da das Tröpfchen nach dem Eintritt (Punkt A nach Punkt B) in die Falle zunächst noch flüssig ist, steigt die Intensität im senkrecht polarisierten Kanal (braune Kurve) nicht aber im depolarisierten Kanal (grüne Kurve) an. Für die ersten Sekunden ist die Intensität des senkrecht polarisierten Lichtes links oben in Abbildung 83 noch einmal vergrößert dargestellt. Nach ca. 7 s fällt eine feste Phase aus (Punkt C) – die Intensität sowohl im senkrecht

polarisierten als auch im depolarisierten Kanal steigt abrupt an.⁵⁵ In den nächsten 600 s verdampft das Partikel stark. Dabei nimmt der Depolarisationsgrad kontinuierlich ab, die metastabile feste Phase löst sich also wieder auf. Nach ca. 700 s sind dann im senkrecht polarisierten Kanal ausgeprägte MDRs zu sehen, was auf ein zumindest an der Oberfläche flüssiges Tröpfchen schließen lässt. Im Punkt D ist das Tröpfchen im wesentlichen flüssig und verdampft weiter, bis nach insgesamt 1100 s kleine Intensitätsschwankungen im depolarisierten Kanal detektiert werden (Punkt E). Dementsprechend steigt der Depolarisationsgrad etwas an. Im Hinblick auf das Phasendiagramm wurde wahrscheinlich im Tropfen festes Eis gebildet. Nach 1800 s steigt die Intensität im depolarisierten Kanal noch einmal deutlich an, was der Bildung von festem $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ entsprechen könnte (Punkt F).

⁵⁵ Nachdem das Tröpfchen in die Falle injiziert wurde, hatte es einen Durchmesser von ca. 65 μm . Da die verwendete Streifenzählmethode naturgemäß nur bei flüssigen Tröpfchen anwendbar ist, konnte die Größe nach dem Phasenübergang zunächst nicht weiterverfolgt werden.

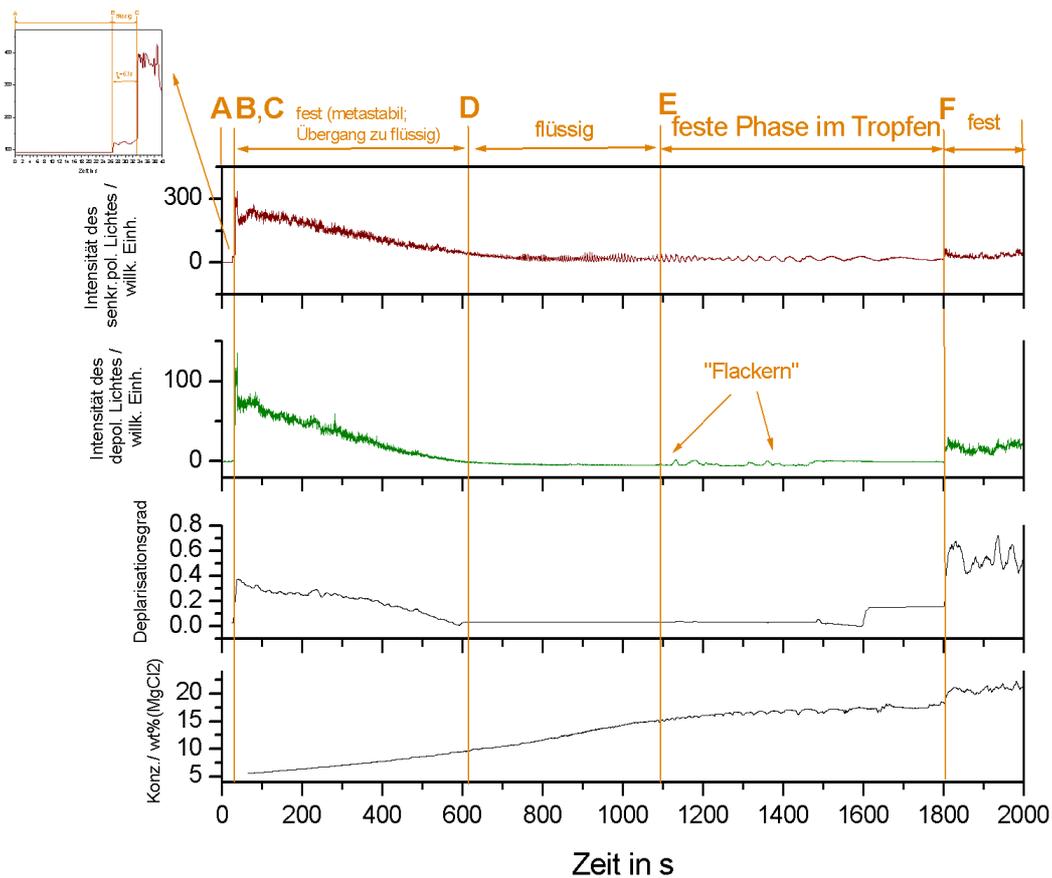


Abbildung 83: Übergang vom metastabilen zum thermodynamisch stabilen Feststoff für ein MgCl_2 -Tröpfchen mit $c(0) = 5.6 \text{ wt\%}$ bei $T = -46.8 \text{ °C}$

5.3.4 Temperaturzyklus

Um das thermodynamische Verhalten, der im vorangegangenen Abschnitt besprochenen metastabilen Phasen genauer untersuchen zu können, wurden Tröpfchen in die sehr kalte Falle eingeschossen, um durch anschließendes Aufwärmen das Auftauen der metastabilen Phase beobachten zu können. Beim darauffolgendem langsamen Abkühlen bildet sich die thermodynamisch stabile feste Phase.

In Abbildung 84 ist der Verlauf eines derartigen Experimentes im Phasendiagramm gezeigt. Ein Tröpfchen mit der Anfangskonzentration von 3.5 wt\% wird in die -55 °C kalte Falle injiziert (Punkt A zu Punkt B), dabei wird es sofort fest. Das geht aus dem Anstieg der Intensitäten des

senkrecht polarisiertem und des depolarisierten Lichtes in Abbildung 85 hervor (siehe auch Bild 1 in Abbildung 86).

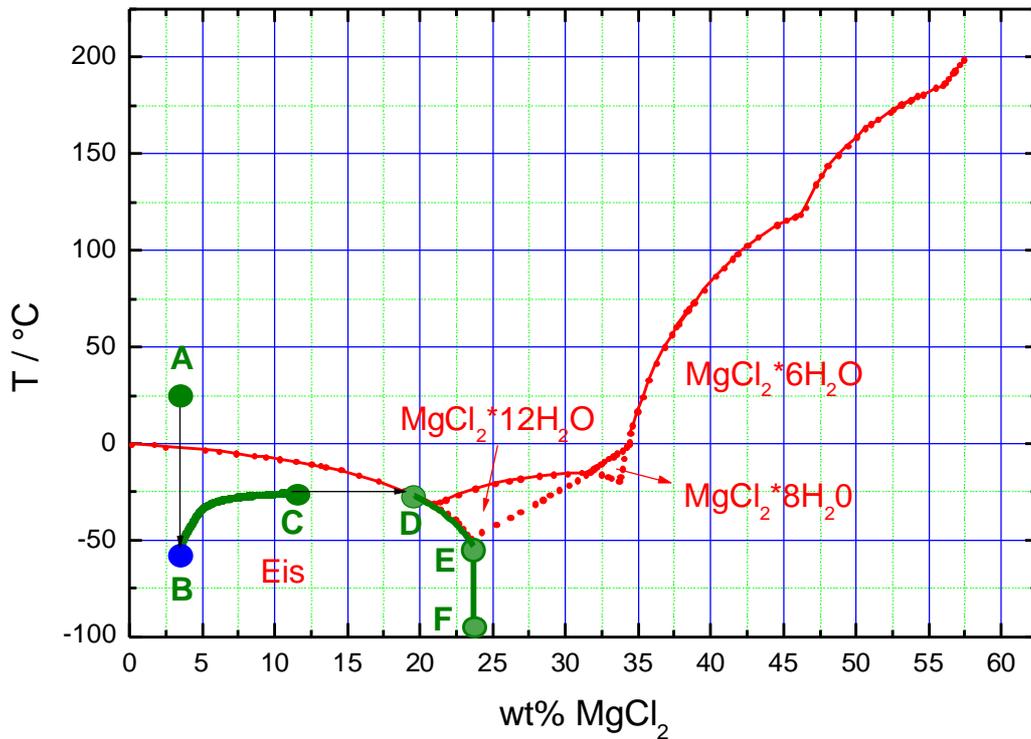


Abbildung 84: Phasendiagramm mit eingezeichnetem Experimentsverlauf

Zunächst wird das Partikel von -55 °C bis auf -25 °C (Punkt B bis Punkt D) erwärmt. Anschliessend wird es wieder bis auf über -100 °C abgekühlt (Punkt D bis Punkt F).

Beim Erwärmen verdampft das anfänglich feste Partikel gemäß der in der Abbildung 84 dargestellten BC-Kurve. Dabei löst sich die zunächst metastabile Phase wieder auf. Dies lässt sich unter anderem mit dem aufgenommenen Streubild (Abbildung 86) belegen. Die dortigen Schnappschüsse zeigen die sich mit der Zeit herausbildende Streifenstruktur, die typisch für ein flüssiges Tröpfchen ist. Ausserdem nimmt die Intensität im depolarisierten Kanal (oberer Halbkreis in den jeweiligen Schnappschüssen von Abbildung 86). Dies weist ebenfalls auf eine Zunahme des flüssigen Charakters des Systems hin.

Der zeitliche Verlauf der Konzentration und Temperatur ist auch in Abbildung 85 zu sehen. Im Punkt C ändert sich die Konzentration schlagartig nicht mehr. Das bedeutet, dass an dieser Stelle das bei der Temperatur thermodynamisch stabile Eis auskristallisiert ist. Damit entspricht der Dampfdruck des Tröpfchens plötzlich dem Dampfdruck in der Falle (Sublimationsdampfdruck von Eis). Das Tröpfchen ändert somit seine Konzentration nicht mehr. Neben dem festen Eis entsteht eine Salzlösung mit einer Konzentration entsprechend Punkt D im Phasendiagramm.

Beim darauffolgenden Abkühlen verdampft das Tröpfchen langsam, bis die überstehende Lösung bei ca. -50 °C eutektische Konzentration erreicht hat. Es bilden sich dann zwar ein oder mehrere feste Keime aus, was in Abbildung 85 zu einem Anstieg im depolarisierten Kanal führt (D), zu einem Durchfrieren des Tröpfchens kommt es jedoch nicht (das Streubild zeigt noch immer ein zumindest teilweise flüssiges Tröpfchen mit Andeutung einer festen Phase), da aller Wahrscheinlichkeit nach die Kristallisationsgeschwindigkeit bei dieser Temperatur bereits sehr gering ist. Auch weiteres Abkühlen bis zu über -100 °C führt innerhalb der Beobachtungszeit nicht zum völligen Festwerden des Tropfens. Allerdings weist die Intensität des depolarisierten Lichtes einen eindeutigen Aufwärtstrend auf.

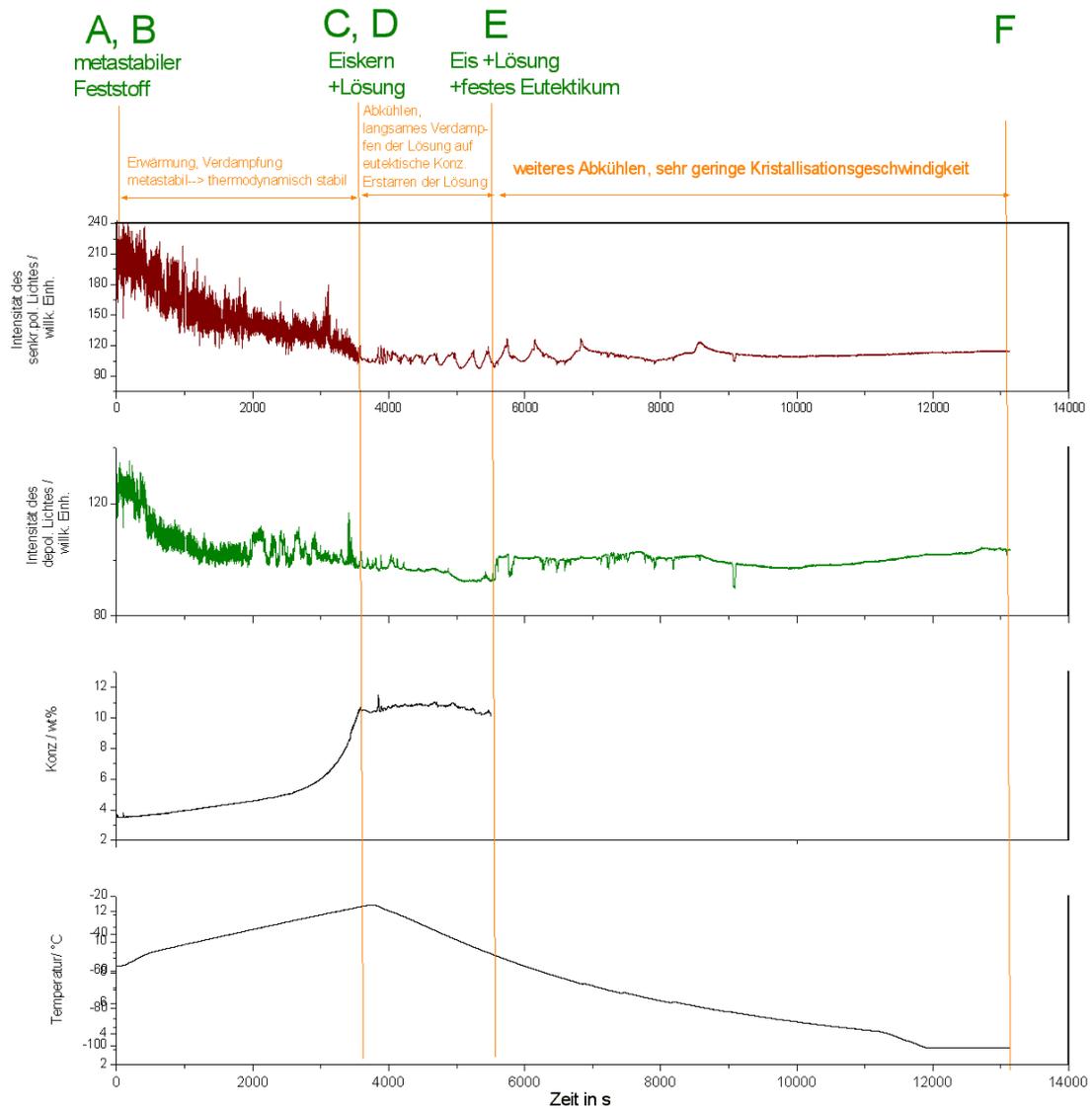


Abbildung 85: Temperaturhystereseexperiment ($c(0) = 3.5 \text{ wt}\%$)
 Von oben nach unten: Konzentrationskurve, Intensität des senkrecht polarisierten Lichtes, Intensität des depolarisierten Lichtes, Gleichspannungskurve, Temperaturkurve

Während des gesamten Experimentes sind, wie bereits erwähnt, außer den in Abbildung 85 gezeigten Meßdaten auch Streubilder vom Tropfen mit der CCD-Kamera aufgenommen worden. In Abbildung 86 sind entsprechende Schnappschüsse zu unterschiedlichen Zeitpunkten zu sehen.

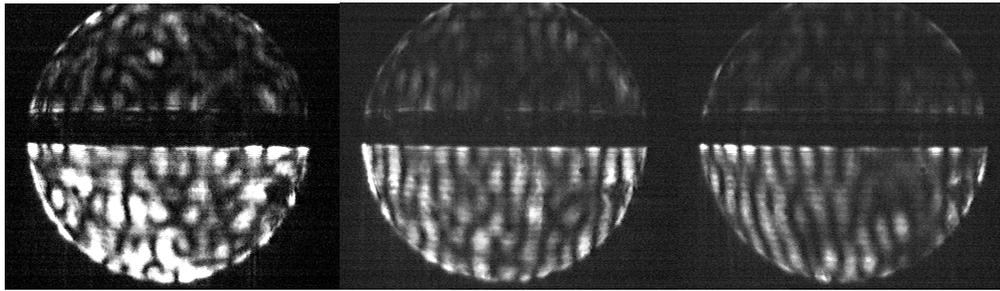


Bild 1
 $t = 0 \text{ s}$

Bild 2
 $t = 800 \text{ s}$

Bild 3
 $t = 1360 \text{ s}$

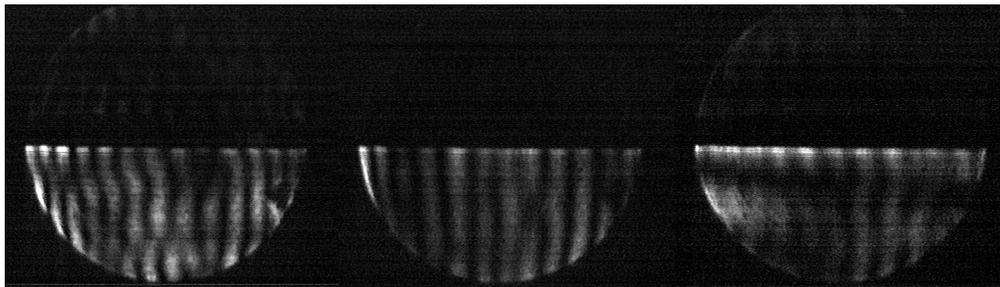


Bild 4
 $t = 2940 \text{ s}$

Bild 5
 $t = 3280 \text{ s}$

Bild 6
 $t = 3380 \text{ s}$

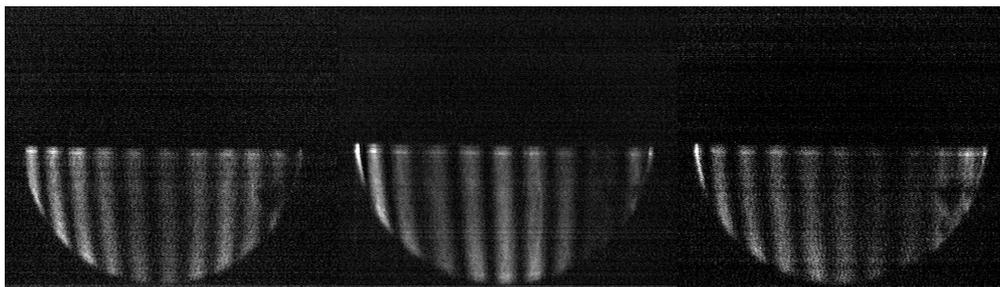


Bild 7
 $t = 3925 \text{ s}$

Bild 8
 $t = 6780 \text{ s}$

Bild 9
 $t = 7040 \text{ s}$

Abbildung 86: Mie-Streubilder eines Tröpfchens mit $c(t=0) = 3.5 \text{ wt\% (MgCl}_2)$ aufgenommen während eines Temperaturhystereseexperimentes ($T(t=0) = -55 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{max}} = -25 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{END}} = -100 \text{ }^\circ\text{C}$)

Bild 1 wurde unmittelbar nach dem Eintritt in die Falle aufgenommen (Punkt B in *Abbildung 84* und *Abbildung 85*) und zeigt das Steubild eines festen Tröpfchens mit vergleichbarer Streulichtintensität im senkrecht polarisierten und im depolarisierten Kanal. Es handelt sich wahrscheinlich um die oben diskutierte, zunächst ausfallende

metastabile feste Mischphase. Die Falle wurde nun schrittweise mit einer Rate von $0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ erwärmt. Im Bild 2 (ca. $-47 \text{ }^\circ\text{C}$) ist die Gesamtlichtintensität bereits etwas geringer, da das Tröpfchen durch Verdampfung kleiner geworden ist. In Bild 3 (ca. $-43 \text{ }^\circ\text{C}$) fällt auf, dass die Strukturen im senkrecht polarisierten Kanal bereits länglicher und regelmäßiger aussehen, was mit der Annahme, dass sich die metastabile Mischphase allmählich in thermodynamisch stabiles Eis und Lösung umwandelt, in Übereinstimmung zu bringen wäre. In Bild 4 (ca. $-30 \text{ }^\circ\text{C}$) setzt sich dieser Trend fort, der Tropfen ist jetzt teilweise flüssig. In Bild 5 (ca. $-28 \text{ }^\circ\text{C}$) ist fester Phase nur noch angedeutet. Vermutlich fällt im folgenden das thermodynamisch stabile Eis im Inneren des Tröpfchens aus. (Punkt B in Abbildung 84 und Abbildung 85). In Bild 7 (ca. $-27 \text{ }^\circ\text{C}$) ist ein Tröpfchen zu sehen, was zumindest in der äußeren Schale vollkommen flüssig ist. Der möglicherweise im Inneren des Tröpfchens vorhandene feste Eiskern ist mit Hilfe der Mie-Streuung nicht zu sehen, da diese Methode lediglich oberflächensensitiv ist. Nachdem eine Temperatur von $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht ist, wird wieder mit einer Rate von $0.8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ gekühlt. Trotzdem haben sich die Verhältnisse im Bild 8 ($-66 \text{ }^\circ\text{C}$) nur unwesentlich geändert. Was im Schnappschuss nicht zu sehen ist, ist eine, im Film sich andeutende, leichte Bewegung im senkrecht polarisierten Kanal, was auf eine zusätzliche feste Phase (Eutektikum) hinweisen könnte, die in Punkt B (Abbildung 84, Abbildung 85) ausgefallen ist.

5.4 Phasenübergang flüssig → gasförmig

Um Verdampfungsraten von unterkühlten Tröpfchen bestimmen zu können, muß die zeitliche Veränderung der Größe verfolgt werden. Bei flüssigen Tröpfchen gibt es dafür beispielsweise die in 3.2.1 besprochenen beiden Möglichkeiten. Zum einen kann die Größe des Tropfens über die Winkelabhängigkeit des Streulichtes bestimmt werden, und zum anderen können die Abstände zwischen den MDRs dazu benutzt werden, um eine relative Größenveränderung zu ermitteln. Wegen der in Abschnitt 3.2.1 erwähnten Schwierigkeiten mit der Größenauswertung auf der Grundlage des winkelaufgelösten Streulichtes wurde mit diesem Verfahren in der Regel lediglich die Anfangsgröße bestimmt. Die Messung der relativen Größenänderung erfolgte dann über die Abstände der MDRs.

Im folgenden soll ausgehend von verdünnten Lösungen (0.7 wt%) bis hin zu stärker konzentrierten Lösungen die Verdampfung von MgCl_2 -Tröpfchen in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur untersucht werden. Dabei wurde die Gültigkeit des Verdampfungsgesetzes aus Gleichung (89) (siehe Abschnitt 4.3.1) für die jeweilige Konzentration und Temperatur überprüft und grafisch der Verdampfungskoeffizient ermittelt.

Die jeweilige Verdampfungsrates wurde dann aus dem Durchmesser a wie folgt berechnet:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{p da^2}{dt} = \frac{2p a da}{dt}$$

Die auf diese Weise bestimmten Verdampfungsrates konnten dann über Gleichung (92) in die entsprechenden Wasserdampfdrücke umgerechnet werden. Die entsprechenden Werte für den Sublimationsdampfdruck von Eis bei der entsprechenden Temperatur sind dabei dem *Handbook of Chemistry and Physics* entnommen ($p_{\text{Eis}}(T = -46.7 \text{ °C}) = 6.41 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$)

[Weast 1999]. Als Ausgangswert für den Diffusionskoeffizienten in der Gasphase D_v wurde $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (bei $T = 20^\circ\text{C}$) [Roedel 1994] angesetzt, welcher dann über Gleichung (91) in die Werte für die beim Experiment herrschenden Temperaturen umrechnet wurde. Für die konzentrationsabhängige Dichte wurde auf der Grundlage von Werten aus *Timmermann* [Timmermanns] folgende Funktion gefunden:

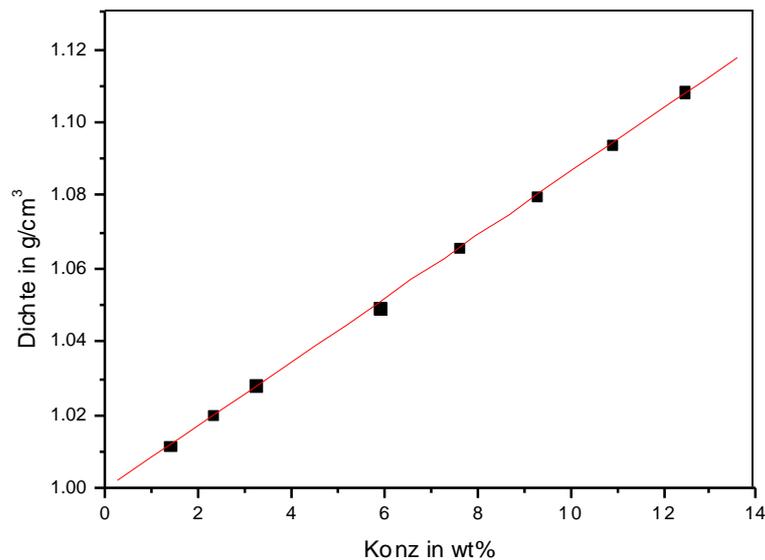


Abbildung 87: Dichte als Funktion der Konzentration bei 0°C
[[Timmermanns]: Jones und Stine 1908]

In Abbildung 88 ist für zwei Tropfen mit der Anfangskonzentration von 0.7 wt% und einer Fallentemperatur von -31.7°C die Größenänderung als Funktion der Zeit gezeigt.

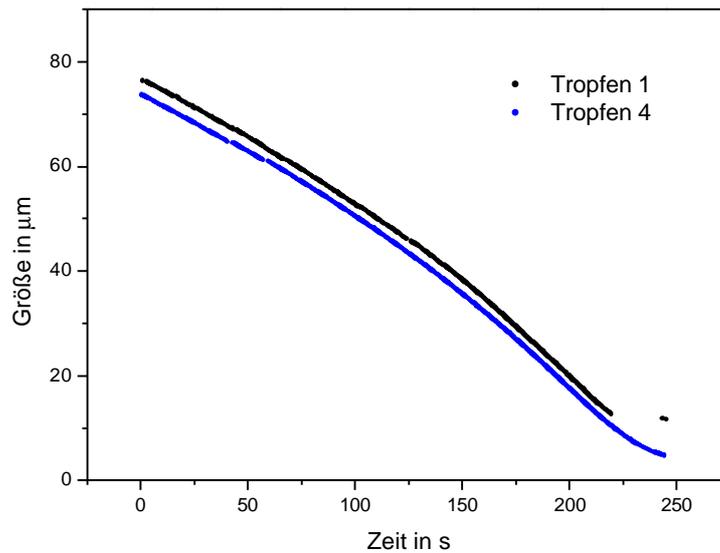


Abbildung 88: Zeitliche Größenänderung für zwei verschiedene wässrige $MgCl_2$ -Tröpfchen mit $c(0) = 0.7 \text{ wt\%}$ und einer Falltemperatur von $T = -31.7 \text{ °C}$ auf der Grundlage des zeitlichen Abstandes der MDRs.

Nachstehend soll überprüft werden, inwieweit die ermittelte Größenänderung während des Verdampfungsprozesses in diesem Konzentrations- und Temperaturbereich dem Verdampfungsgesetz (siehe Abschnitt 4.3.1, Gleichung (89)) genügt. Dazu ist $(r/r_0)^2$ über t/r_0^2 aufgetragen. Aus dem Anstieg der Geraden läßt sich auf diese Weise der Verdampfungskoeffizient β ermitteln.

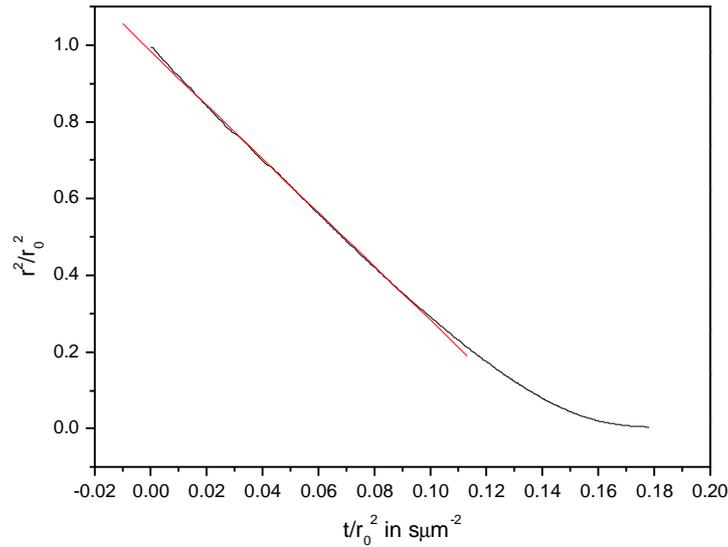


Abbildung 89: Auftragung von $(r/r_0)^2$ über t/r_0^2 zur Ermittlung des Verdampfungskoeffizienten β für ein wässriges MgCl_2 -Tröpfchen mit $c(0) = 0.7 \text{ wt\%}$ und einer Falltemperatur von $T = -31.7 \text{ °C}$. Die rote Kurve entspricht einer linearen Anpassung mit einer Steigung von $-7.01 \text{ } \mu\text{m}^2/\text{s}$.

Obwohl es sich um kein Einkomponentensystem, sondern um eine Lösung handelt, die ihre Zusammensetzung während des Verdampfens ständig ändert, ist Abbildung 89 zu entnehmen, dass das d^2 -Gesetz in weiten Teilen gültig ist. Lediglich am Ende des Verdampfungsprozesses (wenn der Dampfdruck des Tropfens in den Bereich des äußeren Dampfdrucks⁵⁶ kommt), ist eine Linearität nicht mehr gegeben. Der ermittelte Verdampfungskoeffizient β beträgt $6.94 \text{ } \mu\text{m}^2$.

In Abbildung 90 ist nun für diese Anfangskonzentration und Temperatur die Verdampfungsrate als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Verdampfungsrate nimmt die ersten 100 s zunächst linear ab und kann dann näherungsweise durch ein Polynom dritten Grades beschrieben werden.

⁵⁶ Sublimationsdampfdruck von Eis

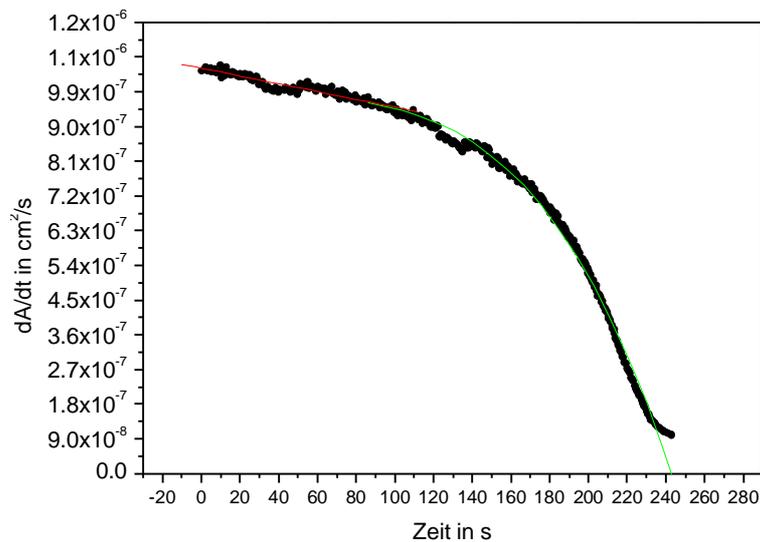


Abbildung 90: Verdampfungsrate⁵⁷ als Funktion der Zeit für ein wässriges MgCl_2 -Tröpfchen mit $c(t=0) = 0.7 \text{ wt\%}$ und $T = -31.7 \text{ °C}$. Die rote Kurve entspricht einer linearen Anpassung mit einer Steigung von $-9.82 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-2}$ und einem Achsenabschnitt von $1.05 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-2}$. Die grüne Kurve stellt ein Polynom dritten Grades dar.

Zum Vergleich wurde die Verdampfungsrate im Zeitfenster von 0 s bis 170 s⁵⁸ zusätzlich mittels der aus der Streifenzählmethode erhaltenen Größen berechnet. Dazu wurde die Tröpfchenoberfläche als Funktion der Zeit aufgetragen (Abbildung 91). Da die mit dieser Methode ermittelte Oberflächenänderung zeitlich linear verläuft, kann die im betrachteten Zeitraum (0 s bis 170 s) konstante Verdampfungsrate direkt aus dem Anstieg der Regressionsgeraden erhalten werden.

⁵⁷ Mit Hilfe der zeitlichen Abstände der MDRs

⁵⁸ Danach war eine Größenauswertung mit dieser Methode aufgrund der in Abschnitt 3.2.1 erwähnten Gründe nicht mehr möglich.

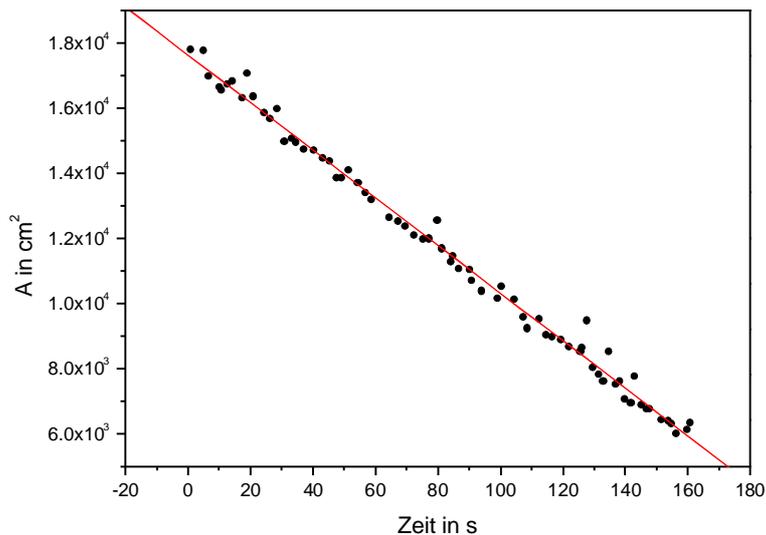


Abbildung 91: Änderung der Tropfenoberfläche⁵⁹ als Funktion der Zeit für ein wässriges MgCl₂-Tröpfchen mit $c(t=0) = 0.7 \text{ wt\%}$ und $T = -31.7 \text{ °C}$. Die rote Kurve entspricht einer linearen Anpassung mit einer Steigung $dA/dt = 7.31 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ und einem Achsenabschnitt von $1.76 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Vergleicht man den auf diese Weise ermittelten Wert ($7.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) mit der Verdampfungsrate in Abbildung 90, so fällt auf, dass die Verdampfungsrate in Abbildung 90 im Zeitraum von 0 s bis 170 s zwar nicht konstant ist, ihre Zeitabhängigkeit ist aber gering und aus Abbildung 91 gewonnene Wert ($7.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) kann als Mittelwert über die betrachtete Zeitspanne angesehen werden.

In Abbildung 92 sind die Verdampfungsraten für Tröpfchen bei einer konzentrierteren ($c = 5.6 \text{ wt\%}$) Lösung und bei einer um 15 K geringeren Temperatur gegen die Zeit aufgetragen. Die Verdampfungsrate ist zu Beginn deutlich geringer (Faktor 10) als beim vorangegangenen Beispiel (Abbildung 90). Der Verdampfungsprozess bis zum Gleichgewicht⁶⁰ dauert demzufolge auch deutlich länger.

⁵⁹ $A = \pi d^2$; d aus Anzahl der Streifen im winkelabhängigen Streulicht

⁶⁰ Dampfdruck des Tröpfchens = äußerer Dampfdruck (Sublimationsdampfdruck von Eis)

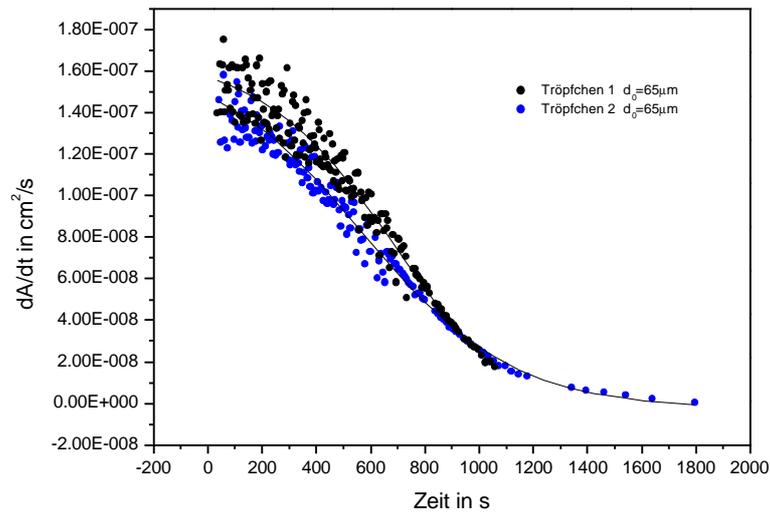


Abbildung 92: Verdampfungsrate als Funktion der Zeit für zwei wässrige $MgCl_2$ -Tröpfchen mit $c(t=0) = 5.6 \text{ wt\%}$; $T = -46.8 \text{ }^\circ\text{C}$

Bei der Überprüfung der Gültigkeit des Verdampfungsgesetzes (Gleichung (89)) in Abbildung 93 wird zum einen deutlich, dass in diesem Konzentrationbereich die geforderte Linearität zwischen r^2/r_0^2 und t/r_0^2 nur noch in einem sehr kleinen Bereich gegeben ist. Zum anderen fällt auf, dass die Kurven in Abbildung 93 für die beiden untersuchten Tröpfchen nicht deckungsgleich sind und die Steigungen der Ausgleichsgeraden im Gültigkeitsbereich des Verdampfungsgesetzes (Gleichung (89)) nicht identisch sind. Der Verdampfungskoeffizient in diesem Bereich beträgt $1.07 \mu\text{m}^2/\text{s}$ für Tröpfchen 1 und $1.18 \mu\text{m}^2/\text{s}$ für Tröpfchen 2.

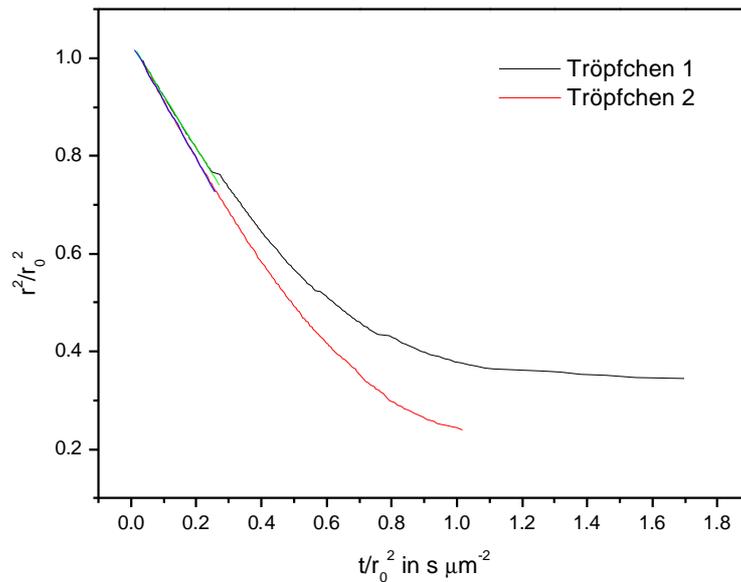


Abbildung 93: Auftragung von $(r/r_0)^2$ über t/r_0^2 für zwei wässrige $MgCl_2$ -Tröpfchen mit $c(0) = 5.6 \text{ wt\%}$ und einer Falltemperatur von $T = -46.8 \text{ °C}$. Die blaue und grüne Gerade heben den linearen Abschnitt der beiden Kurven hervor.

Um diesen unterschiedlichen Befund zu erklären, ist der Depolarisationsgrad für beide Tröpfchen in Abbildung 94 gegen die Zeit aufgetragen. Während Tröpfchen 1 über den gesamten Zeitraum einen einem flüssigen Tropfen entsprechenden niedrigen Depolarisationsgrad aufweist, scheint sich in Tröpfchen 2 neben der flüssigen auch eine feste Phase ausgebildet zu haben. Diese hat Einfluß auf den gesamten Verdampfungsprozess des Tropfens.

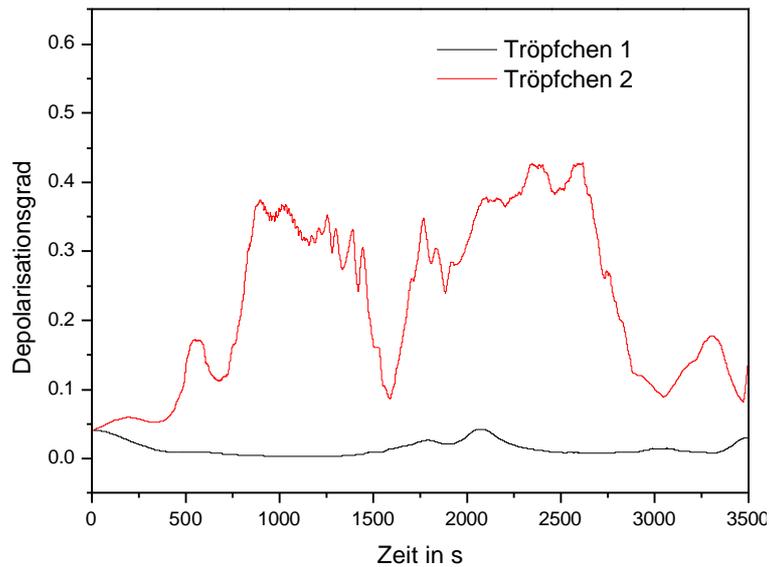


Abbildung 94: Depolarisationsgrad als Funktion der Zeit für zwei Tröpfchen mit $c(0) = 5.6 \text{ wt\%}$ und einer Falltemperatur von $T = -46.7 \text{ }^\circ\text{C}$

Für Tröpfchen 1 in Abbildung 92 ist die Verdampfungsrate in der nächsten Abbildung noch einmal gegen die Konzentration aufgetragen⁶¹.

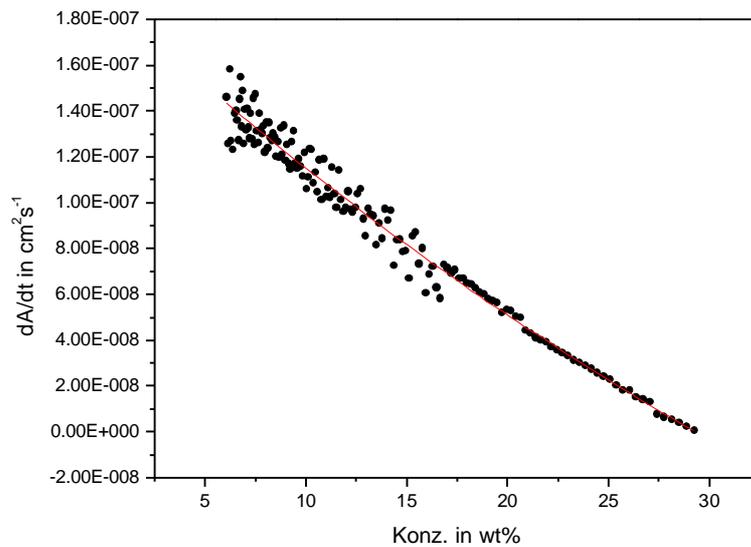


Abbildung 95: Verdampfungsrate als Funktion der Konzentration für ein wässriges MgCl_2 -Tröpfchen mit $c(t=0) = 5.6 \text{ wt\%}$; $T = -46.8 \text{ }^\circ\text{C}$. Die rote Kurve entspricht einer exponentiellen Anpassung.

⁶¹ Für Tröpfchen 2 ist aufgrund der im Tropfen vorhandenen festen Phase keine zuverlässige Konzentrationsbestimmung möglich.

Die Verdampfungsrate nimmt exponentiell mit der Konzentration ab. Im nächsten Bild ist der aus der Verdampfungsrate errechnete Dampfdruck gegen die Zeit aufgetragen. Der erreichte Enddruck entspricht dem Sublimationsdampfdruck von Eis bei -46.7 °C ($p_{\text{Eis}} = 6.41 \cdot 10^{-5}\text{ bar}$).

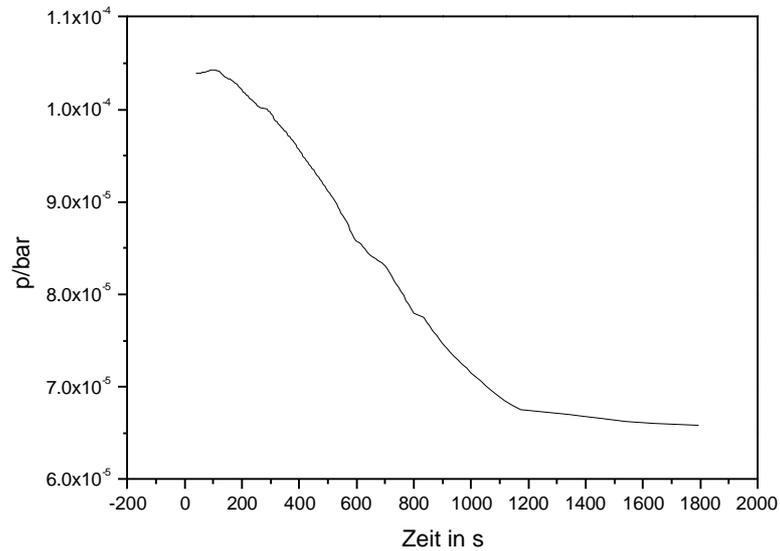


Abbildung 96: Wasserdampfdruck als Funktion der Zeit für ein wässriges MgCl_2 -Tröpfchen mit $c(t=0) = 5.6\text{ wt\%}$; $T = -46.8\text{ °C}$

Für die Konzentrationsabhängigkeit des Dampfdruckes kann für einen relativ weiten Bereich ein linearer Zusammenhang angenommen werden (Abbildung 70).

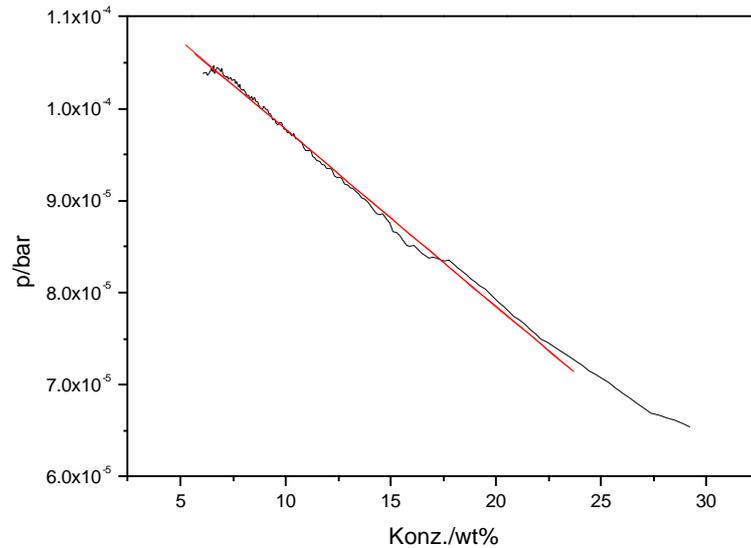


Abbildung 97: Wasserdampfdruck als Funktion der Konzentration für ein wässriges $MgCl_2$ -Tröpfchen mit $c(t=0) = 5.6 \text{ wt\%}$; $T = -46.8 \text{ °C}$. Die rote Kurve entspricht einer linearen Anpassung mit einer Steigung $-1.9 \cdot 10^{-6} \text{ bar/wt\%}$ und einem Achsenabschnitt von $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ bar/wt\%}$.

In der nächsten Messung wurde die Konzentration der Lösung noch einmal etwas erhöht, die Temperatur wurde dagegen konstant gehalten. Dementsprechend verdampfen die nun 8.8 wt\% igen Tropfen von Beginn an etwas langsamer (Abbildung 98) als bei der vorangegangenen Anfangskonzentration.

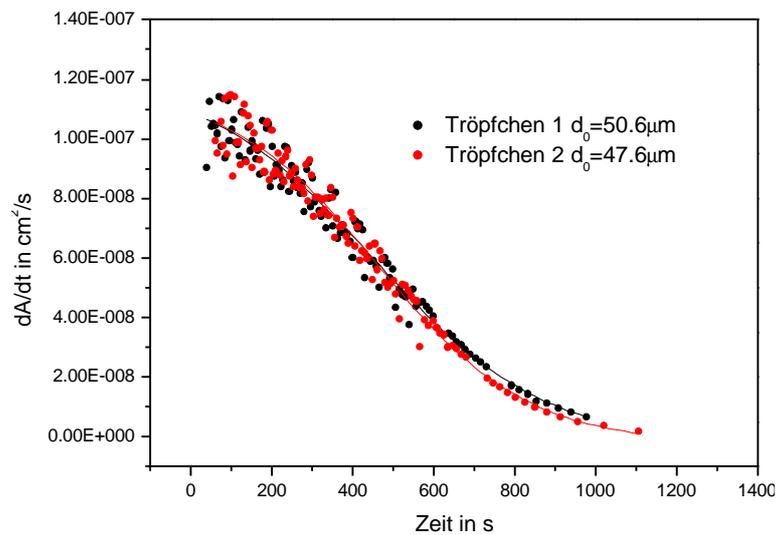


Abbildung 98: Verdampfungsrates als Funktion der Zeit für drei wässrige $MgCl_2$ -Tröpfchen mit $c(t=0) = 8.8 \text{ wt\%}$; $T = -46.8 \text{ °C}$.

Die Gültigkeit des Verdampfungsgesetzes (89) wurde wieder überprüft (Abbildung 99). Für Tröpfchen 1 und 2 beträgt der Verdampfungskoeffizient für den Geltungsbereich des Verdampfungsgesetzes $0.77 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ und liegt damit erwartungsgemäß unterhalb des Wertes für die weniger konzentrierten Lösung (5.6 wt%, vgl. Abbildung 93), die einen höheren Dampfdruck hat und damit schneller verdampft.

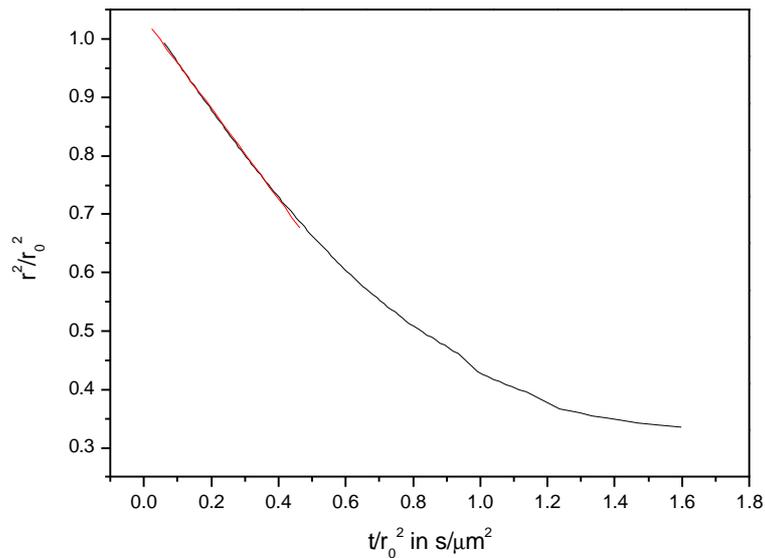


Abbildung 99: Auftragung von $(r/r_0)^2$ über t/r_0^2 zur Ermittlung des Verdampfungskoeffizienten \mathbf{b} für ein wässriges MgCl_2 -Tröpfchen mit $c(0) = 8.8 \text{ wt\%}$ und einer Falltemperatur von $T = -46.8 \text{ }^\circ\text{C}$

Die entsprechende Verdampfungsrate ist im nächsten Graphen wieder über der Konzentration aufgetragen.

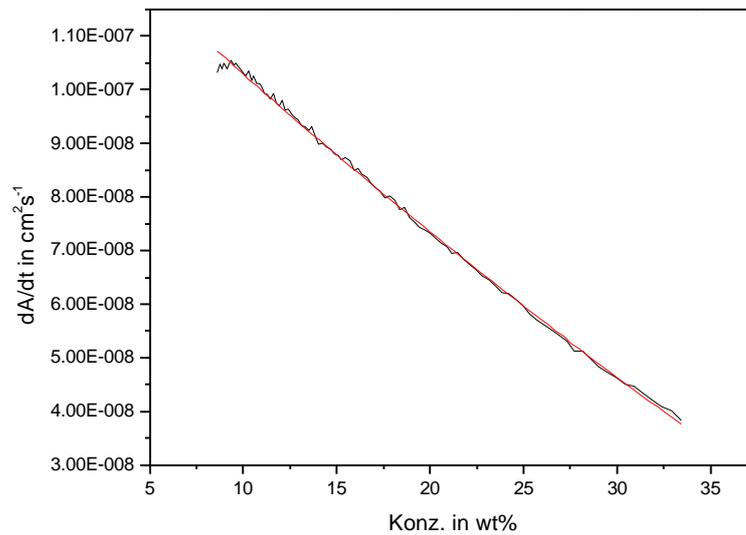


Abbildung 100: Verdampfungsrates als Funktion der Konzentration für ein wässriges $MgCl_2$ -Tröpfchen mit $c(t=0) = 8.8 \text{ wt\%}$; $T = -46.8 \text{ °C}$

Allerdings endet der angegebene Konzentrationsbereich bei ca. 35 wt%, da bei dieser Konzentration im Tropfen wahrscheinlich eine feste Phase ausgefallen ist (vgl. Abbildung 71), eine weitere Konzentrationsbestimmung auf die bisherige Art und Weise wird damit unmöglich.

In der nächsten Abbildung (Abbildung 101) ist der Dampfdruck wieder über der Zeit aufgetragen. Erwartungsgemäß ist der Dampfdruck zu Beginn des Verdampfungsprozesses etwas niedriger als bei der weniger konzentrierten Lösung (vgl. Abbildung 96).

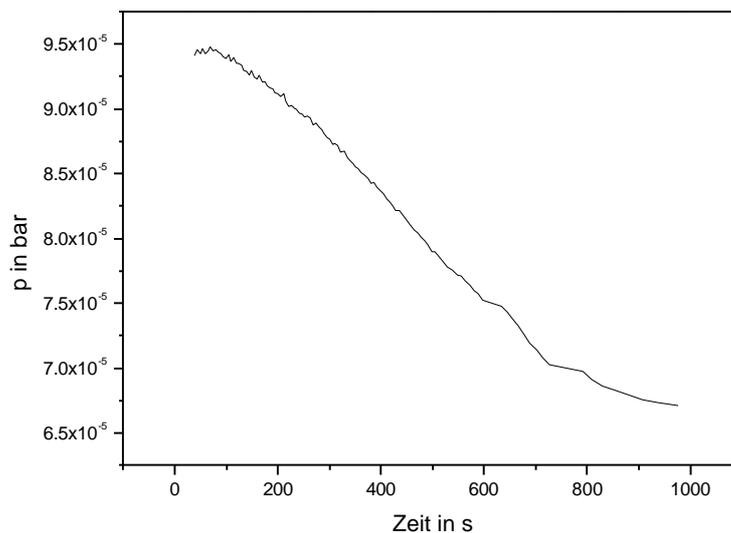


Abbildung 101: Wasserdampfdruck als Funktion der Zeit für ein wässriges $MgCl_2$ -Tröpfchen mit $c(t=0) = 8.8 \text{ wt\%}$; $T = -46.8 \text{ °C}$