

## 10. INTERPRETATION DES EXPERIMENTS A1

Die Interpretation der im vorangegangenen Kapitel dargestellten Beobachtungen des Experiments A1 konzentriert sich auf die Frage, wann welche festen (und ggf. flüssigen) Phasen im untersuchten Partikel vorlagen. Sie verläuft in den folgenden Schritten:

1) Es werden die Raman- und Streulichtdaten kurz zusammengefaßt, die die Grundlage der Interpretation darstellen.

2) Anhand des Phasendiagramms werden die Temperaturen, bei denen in der Aufwärmphase Veränderungen des Streuverhaltens und / oder des Raman-Spektrums beobachtet wurden, mit Temperaturen von Eutektika bzw. mit dem Schnittpunkt auf der SAT-Schmelzkurve identifiziert. Dabei wird von der gängigen Annahme ausgegangen, daß sich eine Lösung zwar unterkühlen läßt, eine reine feste Phase sich jedoch nicht über ihren Schmelzpunkt "überwärmen" läßt. Auf diese Weise ist zu klären, welche festen Substanzen im Partikel vorhanden gewesen sein können. Es zeigte sich, daß die Interpretation dann am einfachsten ist, wenn das Experiment von hinten aufgerollt wird. Die Aufwärmphase wird also entgegen dem zeitlichen Ablauf im Experiment untersucht.

3) Vergleiche der beobachteten Übergangs- und Umwandlungstemperaturen mit thermodynamischen Berechnungen werden zur Beantwortung der Frage herangezogen, ob sich der Partikel immer im thermodynamischen Gleichgewicht befunden haben kann.

4) Auf der Basis der in den ersten drei Schritten gewonnenen Erkenntnisse wird der Versuch unternommen, die Zusammensetzung des festen Partikels für die gesamte Zeit seiner Existenz in der Aufwärmphase festzustellen.

5) Anschließend wird diese Interpretation der Meßergebnisse zusammengefaßt und bewertet.

6) Überlegungen zu möglichen Implikationen der experimentell beobachteten Effekte für atmosphärische Aerosole beenden das Kapitel.

### 10.1. Zusammenfassung der Daten

Die Linienparameter aus den Raman-Spektren des festen Partikels und die gleichzeitig aufgenommenen Intensitäten des elastisch gestreuten Lichtes bilden die Ausgangsbasis für die Klärung der Frage, wann der Festpartikel aus welchen Phasen bestand. Die Abbildung 10.1 faßt diese Daten zusammen. Der Verlauf der Intensitäten der elastischen Lichtstreuung in der Aufwärmphase des Experiments A1 wurde in den Abschnitten 9.6 und 9.7 ausführlich diskutiert. Die Abbildung 10.1a zeigt diese Daten noch einmal in der gleichen Form wie die Abbildung 9.10b (Seite 196).

Die Raman-Spektren des festen Partikels im Experiment A1 wurden bereits im Abschnitt 9.8 detailliert untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Suche nach der optimalen Fitfunktion für die beobachtete Sulfatlinie. In der Zeit zwischen dem Phasentübergang flüssig  $\longleftrightarrow$  fest bis zu einer Temperatur von etwa  $-78\text{ °C}$  war die Sulfatlinie des Festpartikels vollständig durch eine einfache Lorentz-Linie zu erfassen.

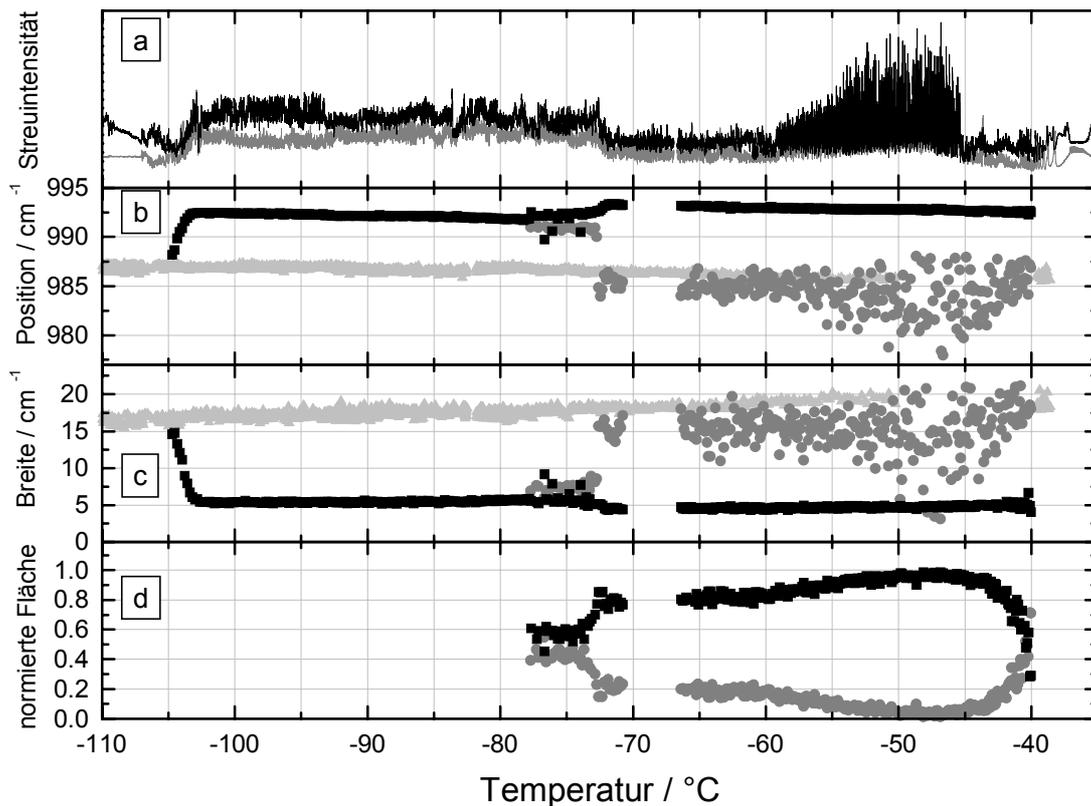


Abbildung 10.1: *Experiment A1: Intensitäten der elastischen Lichtstreuung (a) und Linienparameter aus der Anpassung der besten Fitfunktionen an die Sulfatlinie des festen Partikels (b - d). Wechsel der Fitfunktion bei -78 °C. a: Winkelintegrierte Streulichtintensitäten (grau: parallele, schwarz: senkrechte Polarisierung). b: Linienpositionen. c: Linienbreiten. d: Normierte Flächen. Schwarze Quadrate: Schmale Linie (Lorentz-Profil). Graue Punkte: Breite Komponente der Doppellinie (Gauß-Profil). Hellgrau in b und c: Gauß-Einzellinie, flüssiges Tröpfchen in der Abkühlphase.*

Bei höheren Temperaturen tauchte im Zuge der ersten internen Umwandlung ab etwa -73 °C direkt neben der schmalen Sulfatlinie eine zweite, breitere Linie auf. Für die entsprechenden Spektren war eine Funktion aus einer schmalen Lorentz- und einer breiten Gauß-Kurve am besten dazu geeignet, die Parameter der beiden Komponenten der Doppellinie zu erfassen. Die Linienparameter der schmalen und dominanten Komponente der Doppellinie waren von der Wahl der Fitfunktion weitgehend unabhängig. Diese Tatsache schafft Vertrauen in die Zuverlässigkeit der entsprechenden Daten. Wegen der Überlappung der beiden Anteile der Sulfatlinie des Festpartikels sind die Daten zu der breiten Linienkomponente generell mit etwas größeren Unsicherheiten behaftet.

Die Abbildung 10.1 zeigt die mit den genannten Fitfunktionen ermittelten Linienparameter Position (b), Breite (c) und normierte Fläche (d) in Abhängigkeit von der Temperatur und stellt sie in Bezug zu den gleichzeitig gemessenen Intensitäten der elastischen Lichtstreuung (a). Die Darstellungsweise wurde dabei identisch aus der Abbildung 9.26 übernommen. Die Linienparameter der Spektren des festen Partikels sind

durch die schwarzen Quadrate (schmale Lorentz-Linie) und die grauen Punkte (breite Gauß-Komponente) wiedergegeben. Die Bänder aus hellgrauen Dreiecken in Abbildung 10.1b und c zeigen zur Orientierung Position und Breite der Sulfatlinie im flüssigen Tröpfchen während der Abkühlphase. Sie wurden mit einem einfachen Gauß-Profil aus den Spektren bestimmt, in denen die Hydrogensulfatlinie nicht mehr zu erkennen war ( $T < -50$  °C, siehe Abb. 9.5, Seite 187). Alle in Abbildung 10.1 gezeigten Linienparameter wurden mit Fitfunktionen ermittelt, die zusätzlich einen linearen Untergrund mit variabler Steigung enthielten.

Es wurde bereits die Vermutung geäußert, daß die breite Komponente der Doppellinie durch Sulfationen in flüssiger Lösung hervorgerufen wurde. Diese Vermutung wird durch den Vergleich der entsprechenden Linienparameter mit denen des flüssigen Tröpfchens nahegelegt (Abb. 10.1b und c, graue Punkte  $\leftrightarrow$  hellgraue Dreiecke). Die schmale Komponente der Sulfatlinie wurde höchstwahrscheinlich durch Sulfationen in Feststoffen verursacht. Die Beobachtung, daß sich die schmale Linienkomponente im Zuge der ersten internen Umwandlung leicht verschob und noch schmaler wurde, deutet darauf hin, daß vor und nach dieser Umwandlung unterschiedliche feste Substanzen vorlagen. Welcher Art diese Feststoffe waren, ist Gegenstand der folgenden Abschnitte.

## 10.2. Ausschluß der Bildung der reinen Hydrate SAH und SAO

In diesem Abschnitt wird geklärt, welche Hydrate der Schwefelsäure im Experiment A1 in dem festen Partikel vorhanden gewesen sein können. Theoretisch kommen dafür das Oktahydrat SAO, das Hemihexahydrat SAH und das Tetrahydrat SAT in Frage.

Während der Abkühlphase stellte sich im unterkühlten Tröpfchen eine Konzentration von 45 wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein. Dies ergab die Auswertung der späteren Schmelztemperatur sowie der Luftfeuchtigkeit in der Kammer und der Durchmesserentwicklung bei Abkühlung (siehe Abschnitt 9.4). Es wird davon ausgegangen, daß das unterkühlte Tröpfchen bzw. der feste Partikel in der Aufwärmphase diese Gesamtkonzentration hatte <sup>1</sup> (siehe Abb. 9.2, Seite 181). Der Durchmesser des unterkühlten Tröpfchens betrug 52.7  $\mu\text{m}$ .

Das Phasendiagramm der wässrigen Schwefelsäurelösungen wurde im Abschnitt 6.1 ausführlich beschrieben. Das Diagramm wurde in Abbildung 6.2 (Seite 114) dargestellt. Die Abbildung 10.2 gibt hier den Ausschnitt des Phasendiagramms wieder, der für die Interpretation des Experiments A1 relevant ist.

Die Abbildung 10.2 enthält neben den Schmelzkurven von Eis, SAH und SAT (kursive Beschriftungen) die im folgenden wesentlichen Ereignisse des Experiments A1. Die senkrechte graue Linie bei 45 wt% zeigt die Gesamtkonzentration des Tröpfchens bzw. des Partikels in der Aufwärmphase. Die Temperaturen, bei denen der Phasenübergang flüssig  $\rightarrow$  fest, die beiden internen Umwandlungen sowie das Schmelzen beobachtet wurden, sind durch die entsprechend beschrifteten Kreise markiert. Die nummerierten Fixpunkte des Phasendiagramms werden in der Bildunterschrift benannt. Diese Nummerierung wurde identisch aus Abb. 6.2 übernommen (siehe dazu auch die Tabelle auf Seite 114).

Der durch die Temperatur des Schmelzbegins von  $-45$  °C und die Gesamtkonzentration des Partikels von etwa 45 wt% festgelegte Schmelzpunkt des Festpartikels liegt

---

<sup>1</sup>Die Gesamtkonzentration an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist hier von der Konzentration der Restlösung zu unterscheiden, die im teilweise festen Partikel neben festen Phasen vorlag (s. u.).

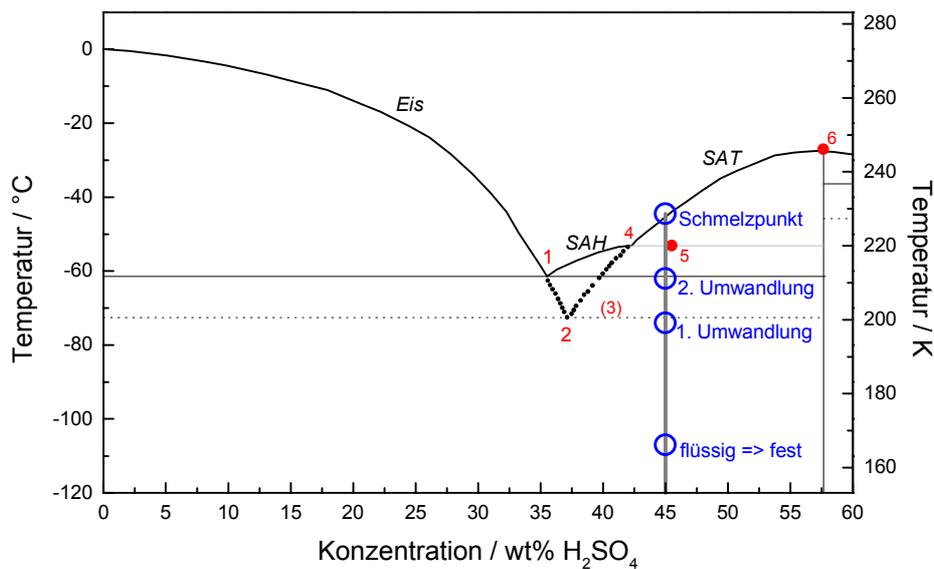


Abbildung 10.2: Zur Interpretation des Experiments A1: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm der wässrigen Schwefelsäurelösungen (vgl. Abb. 6.2). Senkrechte graue Linie bei 45 wt%: Gesamtkonzentration des Partikels in der Aufwärmphase mit Temperaturen der beobachteten Phasenübergänge und Umwandlungen. Nummerierte Punkte: 1) stabiles Eutektikum SAH + Eis. 2) metastabiles Eutektikum SAT + Eis. 3) Umwandlung SAO  $\rightarrow$  SAH (40.5 wt%)?? 4) Peritektikum SAH  $\leftrightarrow$  SAT. 5) inkongruenter Schmelzpunkt SAH. 6) Schmelzpunkt SAT.

auf der Schmelzkurve des Tetrahydrats der Schwefelsäure SAT. Anders ausgedrückt: Von den drei stöchiometrisch möglichen Hydraten SAO, SAH und SAT ist das SAT das einzige, welches bei einer Temperatur von  $-45\text{ °C}$  noch stabil ist. Das bedeutet, das zu diesem Zeitpunkt des Experiments SAT ein Bestandteil des Partikels war. Die schmale Komponente der Sulfatdoppellinie wird deshalb für den Zeitabschnitt unmittelbar vor dem Beginn des Schmelzens den Sulfationen im SAT zugeschrieben. Ein zusätzlicher spektroskopischer Beleg für die Richtigkeit dieser Zuordnung wird weiter unten gegeben. Die Position und die Breite der schmalen Komponente der Sulfatlinie veränderten sich von der ersten internen Umwandlung bis zum Schmelzbeginn kaum (Abb. 10.1b und c). Es wird deshalb davon ausgegangen, daß die Zuordnung der schmalen Linie zu den Sulfationen im SAT für diesen ganzen Zeitabschnitt zutrifft.

Die Gesamtkonzentration des Partikels lag recht nahe bei der stöchiometrischen Konzentration des Hemihexahydrates SAH. Diese beträgt  $45.6\text{ wt}\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Man könnte deshalb erwarten, daß auch SAH im Partikel vorhanden war. Der (inkongruente) Schmelzpunkt<sup>2</sup> von reinem SAH liegt bei  $45.6\text{ wt}\%$  und  $-54\text{ °C}$ . Er ist in Abb. 10.2 durch den Punkt 5 markiert. Oberhalb seiner Schmelztemperatur ist SAH instabil, es muß schmelzen. Wäre reines SAH im Partikel vorhanden gewesen, hätte dieses demnach bei Überschreitung der Temperatur von  $-54\text{ °C}$  schmelzen müssen.

Ein solcher Phasenübergang hätte definitiv zu beobachtbaren Veränderungen im

<sup>2</sup>Ein inkongruenter Schmelzpunkt liegt nicht auf der Schmelzkurve des betreffenden Feststoffes.

Raman-Spektrum geführt, denn die Sulfatlinien von reinem SAH und reinem SAT liegen etwa  $16 \text{ cm}^{-1}$  auseinander: Die dominante  $\nu_1$ -Schwingung von Sulfat wurde in SAH bei  $972 \text{ cm}^{-1}$  und in SAT bei  $988 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet ([Colberg, 1997], siehe Abschnitt 7.5.5). Im Experiment A1 wurde die Sulfatlinie in SAT bei etwa  $993 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Dieser Wert weicht von der Angabe von Colberg ( $988 \text{ cm}^{-1}$ ) um  $5 \text{ cm}^{-1}$  ab. Als Grund für diese geringfügige Differenz wird eine systematische Abweichung zwischen der eigenen Spektrometerkalibrierung (Abb. 5.14, Seite 105) und der von Colberg vermutet. Bei einer systematischen Abweichung ist anzunehmen, daß die berichtete Differenz der Linienpositionen in SAH und SAT von  $16 \text{ cm}^{-1}$  korrekt ist.

Die Sulfatlinie in reinem SAH hätte also im Experiment A1 bei  $977 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden müssen. Diese Position lag im spektralen Fenster der Raman-Detektion. Es wurde dort zu keiner Zeit eine Linie beobachtet. Das Vorhandensein von reinem SAH im Festpartikel kann daher ausgeschlossen werden. Es ist explizit zu betonen, daß dieser Ausschluß nur für das *reine* Hydrat gilt. Im folgenden wird sich zeigen, daß mit einiger Wahrscheinlichkeit bis zur zweiten Umwandlung Bereiche des Partikelvolumens in einer Struktur vorlagen, die der des eutektischen Feststoffes aus SAH und Eis ähnlich war.

Verfolgt man vom Schmelzpunkt ausgehend die Entwicklungen in der Aufwärmphase des Experiments A1 rückwärts, dann ist der nächste zu diskutierende Punkt in Abbildung 10.2 die zweite interne Umwandlung bei  $-62 \text{ }^\circ\text{C}$ . Wie der Abbildung zu entnehmen ist, trat diese Umwandlung recht genau bei der Temperatur des stabilen Eutektikums SAH + Eis (Punkt 1 in Abb. 10.2) auf. Da die bei dieser Temperatur beobachteten Veränderungen im Streulicht und im Raman-Spektrum auch im Vergleichsexperiment A2 bei der gleichen Temperatur und in sehr ähnlicher Form auftraten (Abb. 9.27), kann ausgeschlossen werden, daß diese Umwandlung des Festpartikels nur zufällig bei  $-62 \text{ }^\circ\text{C}$  stattfand. Dies führt zu der Annahme, daß die als "zweite interne Umwandlung" zusammengefaßten Veränderungen durch das Schmelzen des Eutektikums aus SAH und Eis verursacht wurden. Weiter unten wird sich zeigen, ob diese Vermutung haltbar ist.

Die als "erste interne Umwandlung" bezeichneten Vorgänge im Partikel fanden bei Temperaturen statt, die in unmittelbarer Nähe zur Temperatur des metastabilen Eutektikums SAT + Eis ( $-73.1 \text{ }^\circ\text{C}$ , Punkt 2 in Abb. 10.2) liegen. Erste Veränderungen der Sulfatdoppellinie traten im Raman-Spektrum bei einer Temperatur von  $-74.7 \text{ }^\circ\text{C}$  auf. Das elastisch gestreute Licht reagierte bei  $-72.6 \text{ }^\circ\text{C}$ . Da keine anderen relevanten Übergangstemperaturen in der Nähe liegen (s. u.), wird davon ausgegangen, daß die beobachteten Effekte mit dem metastabilen Eutektikum SAT + Eis zusammenhängen.

Es muß hier erwähnt werden, daß in der Literatur vereinzelt über einen Übergang vom Oktahydrat SAO zum Hemihexahydrat SAH bei  $40.5 \text{ wt}\%$  und  $-72.1 \text{ }^\circ\text{C}$  berichtet wurde (Punkt (3) in Abb. 10.2). Die spontane Bildung des rein metastabilen SAO wurde bisher aber nicht eindeutig dokumentiert (Abschnitt 6.1.1). Sie mißlang in Experimenten anderer Gruppen selbst dann, wenn die stöchiometrische Konzentration vorgelegt wurde. Ebenso gibt es keine Angaben zur Position der  $\nu_1$ -Linie von Sulfat in SAO. Es wurde bisher lediglich die Vermutung geäußert, daß die Linienpositionen in SAO und SAT ähnlich sein könnten, weil beide Hydrate sehr ähnliche Kristallstrukturen haben ([Colberg, 1997]). Die Bildung des metastabilen Oktahydrates SAO in den Experimenten der vorliegenden Arbeit wird aus Mangel an eindeutigen Beweisen ausgeschlossen.

### 10.3. Vergleiche mit thermodynamischen Berechnungen

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, daß der Partikel im Zeitraum zwischen der ersten Umwandlung und dem Schmelzen mindestens zum Teil aus SAT und einer Lösung bestand. Die Frage ist jetzt, welche festen Substanzen beim Phasentübergang flüssig  $\rightarrow$  fest ursprünglich gebildet wurden und wie lange sie gegebenenfalls neben SAT vorlagen. Die beobachteten Umwandlungstemperaturen lassen vermuten, daß diese festen Substanzen den Eutektika aus SAT und Eis bzw. aus SAH und Eis zumindest ähnelten. Die spektroskopischen Daten belegen darüber hinaus, daß vor der ersten Umwandlung keine Sulfationen in flüssiger Lösung vorhanden waren.

Im Abschnitt 6.2.1 wurde eingehend erläutert, wie die Zusammensetzung einer Probe aus verschiedenen Phasen unter Anwendung des Hebelgesetzes für den Fall zu beantworten ist, daß das Gesamtsystem immer im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Nach dem Hebelgesetz läßt sich die Zusammensetzung einer Probe aus den Abständen ihres "Phasenpunktes" (Stoffmengenverhältnis, Temperatur) zu den nächsten Schmelzkurven <sup>3</sup> bzw. zu den Stoffmengenverhältnissen der nächsten stabilen Phasen berechnen (siehe Abb. 6.3, Seite 117).

Im Abschnitt 6.2.1 wurde darüber hinaus das "Aerosol Inorganics Model" (AIM, Model I) von Carslaw, Clegg, Brimblecombe und Massucci ([Carslaw et al., 1995], [Massucci et al., 1999]) vorgestellt. Dieses thermodynamische Modell erlaubt Berechnungen der Zusammensetzung und weiterer Kenngrößen atmosphärischer Partikel unter vorzuziehenden Bedingungen. Es ist im Internet zugänglich <sup>4</sup>. Das AIM bezieht die Bildung von reinem Eis sowie aller Hydrate mit Ausnahme des Oktahydrates SAO <sup>5</sup> mit ein. Vor dem Start einer Berechnung kann die Bildung jeder einzelnen Festsubstanz gezielt unterbunden werden. Diese Option erlaubt es, für die Bedingungen des Experiments A1 Simulationen durchzuführen, bei denen unterschiedliche Kombinationen von festen Substanzen berücksichtigt werden. Von dieser Möglichkeit wird im folgenden Gebrauch gemacht.

Die Abbildung 10.3 zeigt Ergebnisse des Modells AIM I für die Bedingungen des Experiments A1, d. h. für eine konstante Gesamtkonzentration von 45 wt%. Die beiden Teilbilder a und b in der oberen Zeile geben die Zusammensetzung im Partikel für den Fall wieder, daß nur SAT und Eis als feste Substanzen gebildet werden. Für die beiden unteren Teilbilder c und d wurde vorgegeben, daß neben SAT und Eis auch SAH gebildet werden kann. Die Teilbilder a und c in der linken Spalte zeigen den Verlauf der Konzentration der flüssigen Restlösung vor dem Hintergrund des Phasendiagramms. Die Teilbilder b und d rechts in Abbildung 10.3 geben die Stoffmengen der festen Substanzen wieder. Die angegebenen Stoffmengen beziehen sich auf eine Gesamtmasse von 1 kg. Waagerechte gestrichelte Linien markieren Eutektika und Schmelzpunkte.

In den Teilabbildungen 10.3a und c liegen die "Phasenpunkte" (Konzentration, Temperatur) der Restlösung nicht genau auf den Schmelzkurven. Der Grund dafür ist ein Temperaturversatz zwischen den hier verwendeten Daten des Phasendiagramms aus [Gable et al., 1950] und dem Phasendiagramm, das dem AIM zugrunde liegt. Alle An-

<sup>3</sup>Eine entsprechende horizontale Verbindungslinie im Phasendiagramm wird als Konnode bezeichnet.

<sup>4</sup>AIM: <http://www.hpc1.uea.ac.uk/~e770/aim.html>

<sup>5</sup>Der Ausschluß der SAO-Bildung durch die Autoren des AIM zeigt ein weiteres Mal, daß die spontane Bildung dieses Hydrates als sehr unwahrscheinlich angesehen wird.

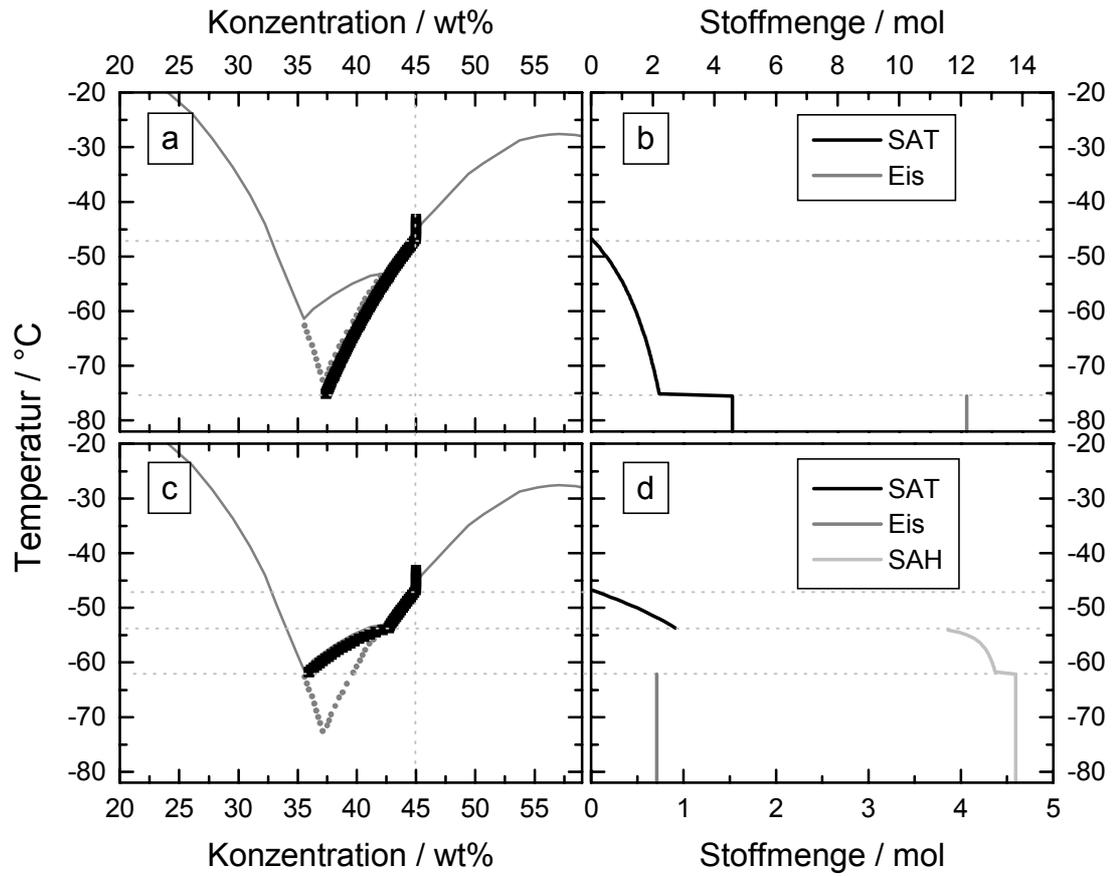


Abbildung 10.3: Umwandlungen in einem Partikel der Gesamtkonzentration 45 wt% bei permanentem thermodynamischem Gleichgewicht nach dem AIM. Obere Zeile (a und b): Nur SAT und Eis als feste Substanzen. Untere Zeile (c und d): SAT, Eis und SAH als feste Substanzen. Linke Spalte (a und c): Temperaturabhängigkeit der Konzentration der Restlösung. Rechte Spalte (b und d): Stoffmengen der festen Substanzen je nach Temperatur (bezogen auf 1 kg Gesamtmasse).

gaben in dieser Arbeit beziehen sich auf das Phasendiagramm aus [Gable et al., 1950], sofern nicht explizit anderes vermerkt ist.

Wenn bei der AIM-Berechnung nur SAT und Eis als feste Substanzen zugelassen werden, besteht der Partikel bei Temperaturen unterhalb der Temperatur des metastabilen Eutektikums SAT + Eis ausschließlich aus SAT und Eis (Abb. 10.3b). Die Kristallisation von SAT verdünnt die Lösung und ermöglicht so die Kristallisation von Eis. Bei Überschreitung der Temperatur des metastabilen Eutektikums SAT + Eis (-75.3 °C nach dem AIM) schmilzt alles Eis und gerade soviel SAT, daß die entstehende "Restlösung" die Konzentration des Eutektikums hat (AIM: 37.4 wt%, Abb. 10.3a). Bei weiterer Erwärmung schmilzt sukzessive SAT, so daß die Restlösung immer die Konzentration hat, die die SAT-Schmelzkurve bei der entsprechenden Temperatur vorgibt. Sowohl die Konzentration (Abb. 10.3a) als auch die Menge dieser Lösung nehmen dabei laufend zu. Erreicht die Konzentration der Restlösung die Gesamtkonzentration von 45 wt%, so ist alles SAT geschmolzen und der Partikel ist vollständig flüssig (AIM:

-46.4 °C).

In diesem ersten Szenario tritt anders als in den Experimenten A1 und A2 keine Umwandlung bei der Temperatur des stabilen Eutektikums SAH + Eis (-62 °C) auf. Läßt man bei der AIM-Berechnung zusätzlich die Bildung von SAH zu, so ergibt sich eine anfängliche Zusammensetzung des Festpartikels aus SAH und Eis (Abb. 10.3c und d). In diesem zweiten Szenario schmilzt alles Eis bei der Temperatur des stabilen Eutektikums SAH + Eis (AIM: -62.0 °C). Bei weiterer Erwärmung folgt die Konzentration der Restlösung der Schmelzkurve von SAH bis zum Peritektikum SAH ↔ SAT (AIM: -53.9 °C). Dort wandelt sich SAH in SAT um. Der weitere Verlauf bis zur vollständigen Verflüssigung entspricht dem ersten Szenario. Verglichen mit den Experimenten A1 und A2 fehlt im zweiten AIM-Szenario (SAH + Eis, SAT) eine Umwandlung bei der Temperatur des metastabilen Eutektikums SAT + Eis (-73 °C bzw. -75.3 °C nach dem AIM).

Es ist hier darauf hinzuweisen, daß das AIM keine Angaben zu der Frage macht, wie die thermodynamisch stabilen Phasen räumlich in der Probe verteilt sind. Aus der Abbildung 10.3b zum Beispiel könnte man schließen, daß in diesem Szenario unterhalb von -75 °C reines SAT und reines Eis in getrennten Raumbereichen als Einkristalle existieren sollten. Eine andere Möglichkeit wäre jedoch, daß Sulfat zum Teil in einem weitgehend homogenen Gemisch aus Mikrokristalliten von SAT und Eis vorliegt. Eutektische Mischungen haben eine solche Struktur ([Atkins, 2001]). Diese Variante wäre ebenso mit den Modellergebnissen vereinbar. Die Unterscheidung der verschiedenen Strukturen ist im folgenden von Bedeutung.

#### 10.4. Ausschluß eines permanenten thermodynamischen Gleichgewichts

Keines der beiden nach dem AIM berechneten Szenarien enthält alle beobachteten Umwandlungstemperaturen (vgl. Abb. 10.2 und 10.3). Es bleibt also die Frage zu beantworten, in welcher Hinsicht die experimentellen Bedingungen von den Voraussetzungen der AIM-Szenarien abweichen.

Da aus den spektroskopischen Daten hervorgeht, daß im Experiment A1 am Schmelzpunkt als sulfathaltiger Feststoff SAT vorlag, im ersten AIM-Szenario (SAT + Eis) jedoch anders als im Experiment keine Umwandlung bei etwa -62 °C auftritt, muß daraus folgender Schluß gezogen werden: Der feste Partikel befand sich im Experiment nicht zu jeder Zeit im thermodynamischen Gleichgewicht.

Gegen ein permanentes thermodynamisches Gleichgewicht spricht auch die Beobachtung, daß das Schmelzen von SAT erst bei einer Kammer Temperatur von -45.4 °C einsetzte. Im AIM-Szenario 1 schmilzt bei allen Temperaturen > -75 °C fortlaufend SAT, wobei immer mehr Lösung mit steigender Konzentration gebildet wird. Im Experiment A1 nahm hingegen die relative Intensität der SAT-Linie bis zum Schmelzbeginn bei -45.4 °C sogar noch bis praktisch auf Eins zu (Abb. 10.1d). Außerdem legt die beobachtete Umwandlung im Partikel bei -62 °C wie schon gesagt die Vermutung nahe, daß zu dem entsprechenden Zeitpunkt noch Eis (in einer eutektischen Mischung mit SAH) im Partikel vorhanden war. Bei Voraussetzung eines ständigen thermodynamischen Gleichgewichts liegt jedoch oberhalb von -75 °C bei gleichzeitiger Anwesenheit von SAT kein Eis mehr vor (Abb. 10.3b).

Das AIM gilt nur für den Fall, daß sich das Gesamtsystem permanent im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Alle Angaben zur Zusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur gelten nur für das thermodynamische Gleichgewicht bei dieser Temperatur. Das Modell enthält keinerlei Information zur Kinetik der Übergänge und Umwandlungen. Es ist statisch, setzt also voraus, daß dem Gesamtsystem beliebig viel Zeit gegeben wird, sich dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechend in die gerade stabilen Phasen aufzuteilen. In diesem Punkt unterscheiden sich die Modellszenarien deutlich vom Experiment. Während aller Übergänge und Umwandlungen stieg die Temperatur der Fallenkammer weiter. Es ist daher durchaus denkbar, daß das Partikelsystem nicht zu jeder Zeit die Gleichgewichtszusammensetzung hatte.

## 10.5. Möglicher Verlauf der Partikelzusammensetzung

Im folgenden wird der Versuch unternommen, den einzelnen Abschnitten der Aufwärmphase des Experiments A1, die durch die Phasentübergänge und Umwandlungen voneinander zu trennen sind, Zusammensetzungen des (teilweise) festen Partikels zuzuordnen. Dabei werden vor allem die Raman- und Streulicht-Daten aus Abbildung 10.1 interpretiert. Desweiteren wird von der Annahme ausgegangen, daß die Zusammensetzung des Partikels zwar nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprach, einmal gebildete feste Phasen aber dennoch nicht bei höheren Temperaturen existieren können, als das Phasendiagramm vorgibt. Diese Annahme, die einem Ausschluß überwärmter Phasen gleichkommt, ist allgemein akzeptiert.

### 10.5.1. Abschnitt 1: Erster Übergang bis erste Umwandlung

Eine mögliche anfängliche Zusammensetzung des festen Partikels ergibt sich aus der Beobachtung der Kinetik des Phasentübergangs flüssig  $\mapsto$  fest: Er dauerte mit etwa vier Minuten nicht einmal halb so lang wie der SAT-Schmelzprozeß<sup>6</sup>. Es sollte aber zu erwarten sein, daß eine Kristallisation länger dauert als der zugehörige Schmelzvorgang, da bei der Kristallisation eine Struktur aufgebaut wird, beim Schmelzen hingegen einfach nur Bindungen brechen.

Die schnelle Kristallisation ist insofern besonders interessant, als die Viskosität der Lösung vor und während dem Phasentübergang flüssig  $\mapsto$  fest extrem hoch gewesen sein dürfte, vor allem viel höher als beim Schmelzvorgang (siehe Abschnitte 6.4 und 9.6.1). Ein "sauberes" Kristallisieren von reinem Eis und insbesondere von reinem SAT setzt sehr viel Diffusion von Ionen und Molekülen voraus und hätte somit im Experiment relativ lange gedauert.

In Anbetracht der schnellen Kristallisation könnte im Experiment A1 ein polykristallines Gebilde entstanden sein, in dem Regionen mit SAT-Struktur neben Eis-Regionen vorlagen. Eine solche Struktur ähnelt stark der eines eutektischen Feststoffs, der zwar ein zweiphasiges System darstellt, aber räumlich betrachtet eine nahezu homogene Mischung von Mikrokristalliten der beteiligten festen Phasen ist ([Atkins, 2001]). Es ist außerdem denkbar, daß in kleineren Volumenbereichen Strukturen aufgebaut wurden,

---

<sup>6</sup>Das Tröpfchen war auch vor Beginn der Kristallisation nicht mehr ganz flüssig. Der bereits in der Abkühlphase im Tröpfchen gebildete Partikel, der die Mie-Streuung sichtbar beeinflusste, war aber so klein, daß er im Raman-Spektrum nicht detektiert wurde. Man kann also davon sprechen, daß bei der Kristallisation praktisch das ganze Volumen umgesetzt wurde.

die dem Eutektikum aus SAH und Eis zuzuordnen sind. Damit könnte das spätere Auftreten einer zweiten internen Umwandlung bei der Temperatur des stabilen Eutektikums SAH + Eis erklärt werden (s. u.).

Ein zusätzlicher Hinweis auf einen besonderen Zustand des Partikels in dem Zeitabschnitt zwischen Phasenübergang und erster Umwandlung liegt auch in der Beobachtung, daß der Untergrund der Spektren hier leicht zu kleineren Raman-Shifts hin anstieg. Dieser Anstieg war stärker als der des Untergrundes insgesamt. Anscheinend trat außerhalb des spektralen Fensters der Raman-Detektion eine weitere Linie auf. Wie aus Abbildung 9.17 (Seite 205) hervorgeht, war dieser Effekt zwar auch später noch zu finden, aber bei weitem nicht so deutlich wie in diesem ersten Abschnitt. Welche Linie diesen Effekt verursacht haben könnte, ist nach aktuellem Kenntnisstand nicht zu klären.

Der feste Partikel bestand also möglicherweise in diesem ersten Temperaturabschnitt  $< -73\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus einem polykristallinen Gemisch der Eutektika SAT + Eis und SAH + Eis. Die schmale Sulfatlinie wäre dann die Summe aller Raman-Linien, die durch Sulfationen in den unterschiedlichen Umgebungen hervorgerufen wurden. Eine solche Zusammensetzung steht nicht im Einklang mit dem thermodynamischen Gleichgewicht.

### 10.5.2. Abschnitt 2: Zwischen den internen Umwandlungen

Im Raman-Spektrum waren ab  $-74.7\text{ }^{\circ}\text{C}$  erste Veränderungen zu sehen, die auf eine Umwandlung der Partikelzusammensetzung hindeuteten. Eine zweite, breitere Linie trat deutlich aus der schmalen Sulfatlinie hervor und verschob sich gegenüber der schmalen Linie. Gleichzeitig verschob sich die schmale Linienkomponente signifikant zu höheren Raman-Shifts (Abb. 10.1a) und wurde noch schmaler (Abb. 10.1b). Die Zerlegbarkeit der Sulfatlinie in die zwei Komponenten wurde dadurch immer deutlicher (Abb. 9.18, Seite 206). Das elastisch gestreute Licht gab ab  $-72.6\text{ }^{\circ}\text{C}$  Hinweise auf einen Vorgang im Partikel.

Wie die Abbildung 10.1 zeigt, erhält man im Temperaturbereich  $> -73\text{ }^{\circ}\text{C}$  Werte für die Position der zweiten, breiteren Linie, die um ca.  $985\text{ cm}^{-1}$  herum streuen. Dies entspricht recht gut der Position der Sulfatlinie in der Lösung während der Abkühlphase des Experiments (ca.  $986\text{ cm}^{-1}$ , hellgraue Dreiecke in Abb. 10.1a). Die Linienbreiten dazu sind etwa  $3\text{ cm}^{-1}$  geringer als im flüssigen Tröpfchen bei gleichen Temperaturen (Abb. 10.1a). Im Rahmen der Genauigkeit der Linienparameter ist davon auszugehen, daß die breite Linie bei Temperaturen  $> -73\text{ }^{\circ}\text{C}$  durch Sulfationen in einer flüssigen Lösung verursacht wurde.

Die Tatsache, daß die schmale Linie bei der ersten internen Umwandlung noch schmaler wurde, läßt vermuten, daß bei diesem Vorgang quasi reines SAT entstand: Geht man davon aus, daß die Linienbreite im wesentlichen durch die Lebensdauer-verbreiterung bestimmt wurde, so wäre in reinem SAT eine schmalere Sulfatlinie zu erwarten: In der reinen SAT-Struktur sollten die Sulfationen weniger Möglichkeiten zum Protonenaustausch haben als in dem postulierten polykristallinen Gemisch (siehe Abschnitt 7.5.2).

Auch die Positionsänderung der schmalen Linie deutet auf eine signifikante Strukturveränderung hin. Während der Umwandlung nahm außerdem die Intensität des elastisch gestreuten Lichtes kontinuierlich ab und blieb nach dessen Abschluß praktisch konstant (Abb. 10.1a).

Diese Beobachtungen können insgesamt als Spuren der folgenden Vorgänge interpretiert werden: Bei Erreichen der Temperatur des metastabilen Eutektikums SAT + Eis schmolzen die Bereiche des Partikels, die die Struktur dieses Eutektikums hatten. Dabei entstand eine flüssige Lösung, die teilweise durch die Kristallisation von reinem SAT wieder "verbraucht" wurde. Die Abnahme der Streulichtintensitäten kann durch das Verschwinden von Kristallgrenzen beim "Ausheilen" von SAT aus dem polykristallinen Gemisch und durch eine Flüssigkeitsschicht erklärt werden. Durch das Ausheilen wurde der feste Teil des Partikels insgesamt homogener. Die offensichtlich vorhandene Lösungskomponente könnte als flüssige Hülle zu einer recht glatten Oberfläche geführt haben. Beide Effekte zusammen hätten die Intensitäten der elastischen Lichtstreuung reduziert.

Im thermodynamischen Gleichgewicht hätte nach dem AIM-Szenario 1 beim Überschreiten der Temperatur des metastabilen Eutektikums SAT + Eis <sup>7</sup> alles Eis und etwa die Hälfte der SAT-Menge schmelzen müssen (siehe Abb. 10.3b). Dabei wäre eine Lösung entstanden. Zumindest das Schmelzen des Eutektikums und die Entstehung einer Lösung sind in der Interpretation enthalten.

Demnach bestand der feste Partikel nach der ersten Umwandlung wahrscheinlich zumindest teilweise aus reinem SAT und einer Schwefelsäurelösung. Die schmale, noch weiter zu höheren Raman-Shifts verschobene Linie ist dann Sulfationen im reinen SAT zuzuordnen. Die breite Komponente der Sulfatdoppellinie wäre auf Sulfationen in der Lösung zurückzuführen. Eine zusätzlich zu postulierende Komponente ist ein Feststoff mit einer dem Eutektikum aus SAH und Eis ähnlichen Struktur (siehe nächster Abschnitt).

### 10.5.3. Abschnitt 3: Zweite interne Umwandlung bis Schmelzbeginn

In den experimentellen Daten äußerte sich eine zweite interne Umwandlung bei  $-62\text{ °C}$  an zwei Punkten: (1) Die Intensitäten des elastisch gestreuten Lichtes nahmen erst ab und dann deutlich und kontinuierlich bis zum Schmelzbeginn zu (siehe Abb. 9.20, Seite 208, und Abb. 10.1a). (2) Die Aufspaltung der Sulfatlinie in eine Doppellinie wurde nach der zweiten Umwandlung immer undeutlicher (vgl. Abb. 9.21b und Abb. 9.23a, Seiten 209 und 211). Deshalb begannen die für Breite und Position der breiten Linie ermittelten Werte stärker zu streuen, während die relative Intensität der scharfen SAT-Linie praktisch bis auf Eins anstieg (Abb. 10.1b - d).

Die Raman-Daten zeigen insgesamt, daß die Veränderungen im Partikel bei der zweiten Umwandlung im Experiment A1 im Bezug auf Sulfat eher graduell waren und nicht von so struktureller Natur wie bei der ersten Umwandlung. Wie aus Abbildung 9.27 (Seite 220) hervorgeht, reagierte das Raman-Spektrum aber im Vergleichsexperiment A2 auch auf die zweite interne Umwandlung vorübergehend recht deutlich.

Die sehr starke Zunahme der Intensitäten des elastisch gestreuten Lichtes und deren ebenfalls stark ansteigende Streuung deuten zusammen mit den beschriebenen Veränderungen im Raman-Spektrum auf einen Vorgang im Partikel hin, der bei  $-62\text{ °C}$  einsetzte. Anders als die erste Umwandlung war dieser Vorgang offenbar nicht nach kurzer Zeit abgeschlossen, sondern dauerte bis zum Schmelzbeginn an. Die Daten des elastisch ge-

---

<sup>7</sup>Nach den Daten aus [Gable et al., 1950] beträgt die eutektische Temperatur  $-73.1\text{ °C}$ , nach dem AIM  $-75.3\text{ °C}$ . Die Tatsache, daß sich das Raman-Spektrum bereits bei einer Temperatur von  $-74.7\text{ °C}$  veränderte, deutet darauf hin, daß das AIM die Temperatur des Eutektikums zutreffender vorhersagt.

streuten Lichtes in Abb. 9.20 (Seite 208) legen einen zweiteiligen Prozeß nahe. Zuerst sank die Schwankungsbreite der Streulichtintensitäten der parallelen Polarisation wie dort dargestellt bei  $-62\text{ °C}$  deutlich ab (Pfeil A in Abb. 9.20), später stieg sie dann kontinuierlich an (ab Pfeil B), während die relative Intensität der SAT-Linie stetig zunahm (Abb. 10.1d). Für das Experiment A2 sind sehr ähnliche Abläufe in beiden Polarisationsrichtungen in Abbildung 9.27 zu sehen. Die geschilderten experimentellen Befunde erwecken zusammen den Eindruck, als wäre zuerst etwas im Partikel geschmolzen und danach weiter SAT kristallisiert.

Das Auftreten einer zweiten Umwandlung bei  $-62\text{ °C}$  legt die Vermutung nahe, daß diese Umwandlung mit dem Eutektikum SAH + Eis zusammenhängt. Das stabile Eutektikum SAH + Eis schmilzt im thermodynamischen Gleichgewicht genau bei dieser Temperatur. Anders ausgedrückt: Die einzige mögliche Komponente des Partikels, die auf diese Temperatur hätte besonders reagieren sollen, ist ein eutektisches Gemisch aus SAH und Eis.

Die Bildung von reinem SAH wurde jedoch aufgrund der spektroskopischen Daten bereits ausgeschlossen (Abschnitt 10.2). Eine mögliche Erklärung ergäbe sich, wenn die Sulfatlinie im Eutektikum aus SAH und Eis bei einer anderen spektralen Position als in reinem SAH auftritt. Der Ausschluß der Bildung von SAH gilt explizit nur für das *reine* Hydrat. Dann bestünde die Möglichkeit, daß die fragliche Linie der SAT-Linie zu nahe war, um getrennt aufgelöst werden zu können. Denkbar ist auch, daß diese Linie nicht beobachtet wurde, weil sie außerhalb des Detektionsfensters lag.

Die relativen Intensitäten der Komponenten der Sulfatlinie suggerieren, daß bis zum Schmelzbeginn weiter SAT auf Kosten der Lösung kristallisierte (Abb. 10.1d). Das Schmelzen von Volumenbereichen, deren Struktur dem Eutektikum aus SAH und Eis ähnelte, würde erklären, warum nach der zweiten Umwandlung wieder vermehrt SAT kristallisieren konnte, denn dabei wäre vorübergehend sulfathaltige Lösung entstanden. Nach Abbildung 10.1d bestand der Partikel kurz vor Beginn des Schmelzens praktisch ausschließlich aus SAT.

Das Auftreten und die Zunahme der scharfen Maxima in den Intensitäten der elastischen Lichtstreuung können mit dem im Abschnitt 2.6 vorgeschlagenen "Spiegelkugel-Modell" erklärt werden: Ein wachsender Einkristall aus SAT bildet immer größere ebene Facetten an seiner Oberfläche aus. Eine Rotation des Kristalls im elektrischen Wechselfeld der elektrodynamischen Ringfalle um deren senkrechte Symmetrieachse ist sehr wahrscheinlich. Dadurch drehten sich immer größere ebene Flächen in das Sichtfeld der Streulichtbeobachtung und spiegelten dabei immer mehr Licht vom Anregungslaser zur Kamera.

Insgesamt ist die Interpretation der experimentellen Befunde im Zeitabschnitt zwischen der zweiten internen Umwandlung und dem Schmelzbeginn nicht ganz befriedigend. Mit Sicherheit kann nur gesagt werden, daß der Partikel nach wie vor zum Teil aus SAT bestand. Das Vorhandensein einer zusätzlichen Lösungskomponente ist wie zuvor damit zu belegen, daß Breite und Position der breiten Linie in etwa die Werte hatten, die für das flüssige Tröpfchen bei gleicher Temperatur gefunden wurden.

Die größte Unsicherheit besteht in der Identifikation der Ursache der Umwandlung bei  $-62\text{ °C}$ . Der einzige Vorgang, der hier überhaupt möglich erscheint, ist das Schmelzen des Eutektikums aus SAH und Eis. Die Existenz von Volumenbereichen im Partikel mit der Struktur des Eutektikums aus SAH und Eis im Zeitraum vor der zweiten Umwandlung kann weder bewiesen noch widerlegt werden. Unabhängig von der Frage, warum

die zweite Umwandlung stattfand, ist ein thermodynamisches Gleichgewicht aller Teile des Partikels miteinander in dieser Phase des Experiments A1 nicht möglich gewesen, denn es gibt kein thermodynamisches Szenario, das alle experimentellen Beobachtungen erklären kann.

#### 10.5.4. Abschnitt 4: Der Schmelzprozeß

Als Schmelztemperatur wird hier diejenige Temperatur betrachtet, bei der die Intensitäten des elastisch gestreuten Lichtes schlagartig abnahmen (Abb. 9.10, Seite 196, Pfeil 5). Dieser Intensitätseinbruch wurde bei  $-45.4\text{ °C}$  beobachtet. Gleichzeitig setzten mehrere Veränderungen im Raman-Spektrum des Partikels ein. Das Spektrum näherte sich über einen Zeitraum von knapp zehn Minuten dem Spektrum einer vollständig flüssigen Lösung an (Abb. 9.23, Seite 211). Die scharfe SAT-Linie blieb dabei bis zum Schluß mit praktisch konstanter Breite und Position erkennbar (Abb. 10.1b und c). Die breite Komponente der Doppellinie des Festpartikels wurde zur Sulfatlinie der Lösung. Dabei veränderten sich ihre Breite und ihre spektrale Position kaum.

Aus den experimentellen Daten ist nicht ersichtlich, wie sich der "Phasenpunkt" der Restlösung während des Schmelzens durch das Phasendiagramm bewegte. Im thermodynamischen Gleichgewicht hätte oberhalb von  $-73\text{ °C}$  das SAT kontinuierlich schmelzen müssen (Abb. 10.3b), und zwar immer in dem Maße, daß die Konzentration der Restlösung der SAT-Schmelzkurve folgte (Abb. 10.3a).

Das Spektrum hätte sich demnach schon ab  $-73\text{ °C}$  dem der flüssigen Lösung im wesentlichen so nähern müssen, wie es im Experiment erst nach dem Schmelzbeginn beobachtet wurde. Aus den Raman-Spektren geht jedoch hervor, daß dies im Experiment A1 bis zum Schmelzbeginn nicht geschah. Die relative Intensität der SAT-Linie nahm nicht kontinuierlich ab, sondern im Gegenteil sogar noch zu, und zwar so sehr, daß unmittelbar vor Beginn des Schmelzens fast alle Sulfationen dem SAT zuzuordnen sind (Abb. 10.1d).

Daraus ist zu schließen, daß sich der Partikel aus SAT und Lösung bis zum Schmelzbeginn nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befand. Dadurch wird unter anderem die Frage aufgeworfen, ob sich die Konzentration des flüssigen Partikels nach dem Schmelzen (45 wt%) überhaupt aus dem Phasendiagramm entnehmen läßt. Im Abschnitt 9.4 wurde davon ausgegangen, daß die Konzentration des flüssigen Tröpfchens auf der SAT-Schmelzkurve (linker Ast) bei der Schmelztemperatur von  $-45.4\text{ °C}$  abgelesen werden kann. Aussagen nach dem Phasendiagramm sind aber nur bei thermodynamischem Gleichgewicht möglich.

Andererseits ist in Abbildung 9.2 (Seite 181) zu sehen, daß der Schmelzpunkt (45 wt%,  $-45.4\text{ °C}$ ) sehr gut zu dem Konzentrationsverlauf paßt, der aus den Luftfeuchtedaten nahe Raumtemperatur (Dreiecke) und den Resonanzen der Mie-Streuung (MDRs, Kurve mit Quadraten) berechnet wurde. Dies ist ein starkes Indiz dafür, daß der Schmelzpunkt tatsächlich auf der SAT-Schmelzkurve oder zumindest in ihrer unmittelbaren Nähe lag. Außerdem kann die bei  $-45.4\text{ °C}$  schmelzende sulfathaltige feste Substanz mit Sicherheit nur SAT gewesen sein, da kein anderes relevantes Hydrat (SAO, SAH) bei dieser Temperatur noch stabil ist.

Daraus kann abgeleitet werden, daß der Phasenpunkt der Lösungskomponente des Partikels zum Zeitpunkt des Schmelzbegins die SAT-Schmelzkurve kreuzte. Demnach wäre der Partikel in dem Moment ins thermodynamische Gleichgewicht getreten, als

Abschnitt	Temperaturbereich	Zusammensetzung
1	-107 °C bis -73 °C	polykristallines Gemisch 1
2	-73 °C bis -62 °C	SAT, Lösung, Gemisch 2
3	-62 °C bis -45 °C	SAT + Lösung
4	-45 °C (bis -40 °C)	→ Lösung 45 wt%

Tabelle 10.1: Zusammensetzungen des (teilweise) festen Partikels gemäß der Interpretation.

er zu schmelzen begann. In diesem Fall ist das Ablesen der Konzentration von der SAT-Schmelzkurve korrekt. Die Konzentration des vollständig flüssigen Tröpfchens paßte sich nach dem Schmelzen dem Wasserdampfpartialdruck in der Fallenkammer durch rasche Verdünnung an (Abb. 9.2). Das flüssige Tröpfchen war danach wieder im thermodynamischen Gleichgewicht.

## 10.6. Zusammenfassung der Interpretation

Die während der Aufwärmphase des Experiments A1 mit Hilfe der elastischen und inelastischen Lichtstreuung beobachteten Phasenübergänge und Umwandlungen des levitierten Schwefelsäurepartikels konnten weitgehend interpretiert werden. Die Tabelle 10.1 faßt den Verlauf der Zusammensetzung des festen Partikels gemäß dieser Interpretation zusammen.

Es wird davon ausgegangen, daß das unterkühlte und bereits einen festen Mikropartikel enthaltende Tröpfchen beim Phasenübergang flüssig  $\mapsto$  fest (-107 °C) als polykristallines Gemisch erstarrte. Dieses Gemisch 1 bestand aus Mikrokristalliten aus Eis sowie den Hydraten SAT und SAH und wird als eine Mischung der Eutektika SAT + Eis und SAH + Eis angesehen.

Bei Erreichen der Temperatur des metastabilen Eutektikums SAT + Eis (-73 °C) schmolzen diejenigen Volumenbereiche des Partikels, deren Struktur diesem Eutektikum ähnelten. Dabei entstand eine Schwefelsäurelösung, aus der reines SAT kristallisierte. Neben SAT und Lösung lag in dieser Phase des Experiments noch ein polykristallines Gemisch 2 vor, daß strukturell dem eutektischen Feststoff aus SAH und Eis glich. Diese feste Komponente schmolz bei Überschreitung der Temperatur des stabilen Eutektikums SAH + Eis (-62 °C). Dabei wurde wiederum eine sulfathaltige Lösung frei, aus der weiter reines SAT kristallisierte.

Bei einer Temperatur von -45 °C begann das SAT zu schmelzen. Das dabei entstehende Lösungsströpfchen mit einer Konzentration von 45 wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  paßte nach der vollständigen Auflösung von SAT seine Konzentration durch rasche Aufnahme von Wasserdampf den Dampfdruckverhältnissen in der Kammer wieder an.

Die Existenz des Gemisches 2 ("Eutektikum SAH + Eis") konnte spektroskopisch nicht bewiesen werden. Eine solche feste Substanz wurde allein aufgrund der Tatsache postuliert, daß sowohl im Experiment A1 als auch im Vergleichsexperiment A2 eine Umwandlung des Partikels bei der Temperatur des stabilen Eutektikums SAH + Eis beobachtet wurde. In diesem einen Punkt ist die Informationslage nach der Auswertung der Daten nicht ganz befriedigend. Vorschläge zur Verbesserung dieser Situation werden im nächsten Kapitel unterbreitet.

## 10.7. Beurteilung der Interpretation

Die aufgezählten Zusammensetzungen des (teilweise) festen Partikels stehen jeweils mehr oder weniger deutlich im Widerspruch zu einem thermodynamischen Gleichgewicht aller Komponenten. Es wurde dennoch bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse angenommen, daß einmal gebildete feste Phasen nicht über die aus thermodynamischer Sicht maximale Existenztemperatur hinaus überwärmt werden können.

Die Tatsache, daß alle beobachteten Phasenübergänge und Umwandlungen bei den nach dem Phasendiagramm zu erwartenden Temperaturen auftraten, bestätigt die Richtigkeit dieser Annahme. So lösten sich diejenigen Volumenanteile des nanokristallinen Gemisches, die strukturell den Eutektika aus SAT und Eis bzw. aus SAH und Eis gleichen, bei den entsprechenden Temperaturen auf. Das vollständige Schmelzen von SAT erfolgte bei der Temperatur, die die SAT-Schmelzkurve für die Gesamtkonzentration des Partikels vorgibt. Die vollständige Reproduzierbarkeit der Befunde des Experiments A1, die durch das Vergleichsexperiment A2 belegt wurde, stützt die vorgeschlagene Interpretation.

Das im Zuge der ersten Umwandlung gebildete SAT schmolz nicht wie erwartet langsam und kontinuierlich bis zu seiner endgültigen Auflösung, sondern blieb bis zum Erreichen der thermodynamisch erwarteten Verflüssigungstemperatur (meta-)stabil. Diese Beobachtung kann möglicherweise einer kinetischen Hinderung zugeschrieben werden, wie sie bei der Lösung von Salzen auftritt.

Zusammensetzungen fester Proben, die nicht im Einklang mit den Erwartungen nach dem Phasendiagramm stehen, werden öfter experimentell beobachtet. So wurde beispielsweise über die Bildung von SAT in Lösungen berichtet, die geringere ([Martin et al., 1997]) oder höhere Konzentrationen ([Middlebrook et al., 1993]) als das Konzentrationsintervall der SAT-Schmelzkurve hatten (siehe auch [Hornung et al., 1956]). Eine dauerhafte Überwärmung von Hydraten der Schwefelsäure bzw. von Eis über die jeweilige Schmelztemperatur hinaus wurde jedoch bisher niemals beobachtet. Die zur Interpretation der Meßergebnisse gemachten Annahmen bewegen sich also im Rahmen des aktuellen Kenntnisstandes in diesem Forschungsgebiet.

Im folgenden und abschließenden Kapitel dieser Arbeit werden Vorschläge diskutiert, wie die Aussagekraft der experimentellen Methoden noch weiter verbessert werden kann.

## 10.8. Mögliche Implikationen für die Atmosphäre

In diesem Abschnitt sollen abschließend einige der möglichen Implikationen erörtert werden, die sich aus den geschilderten Experimenten für die Atmosphäre ergeben könnten. Die der Interpretation der experimentellen Beobachtungen zugrunde gelegte Annahme, daß trotz der massiven Unterkühlbarkeit flüssiger Tröpfchen die Schmelzvorgänge bei den Temperaturen vonstatten gehen, die nach den Phasendiagrammen zu erwarten sind, entspricht auch den Verhältnissen in der Atmosphäre ([Martin, 2000]).

Ein wesentliches Ergebnis der Experimente dieser Arbeit besteht darin, daß die stark unterkühlten Schwefelsäuretröpfchen offenbar nicht zu reinen kristallinen Hydraten, sondern vielmehr zu polykristallinen Gemischen erstarrten. Im Experiment A1 trat dieser Phasenübergang zwar bei einer Temperatur auf, die deutlich unter den typischen tiefsten Wintertemperaturen der polaren Stratosphäre (ca.  $-90\text{ °C}$ ) lag. Das Vergleichsexperiment A2 belegt jedoch, daß die gleiche innere Struktur fester Partikel

auch bei stratosphärischen Temperaturen auftreten kann. Eine heterogene Induktion des Kristallisationsvorganges, wie sie im Experiment A2 durch Eispartikel hervorgerufen wurde, ist auch in der Atmosphäre ein häufiger Prozeß.

Die beim Aufwärmen experimentell beobachteten Umwandlungen der Zusammensetzung des festen Partikels waren im wesentlichen durch die Anfangsstruktur geprägt. Daraus kann gefolgert werden, daß auch in der weiteren Entwicklung einmal kristallisierte atmosphärische Aerosolpartikel in ähnlicher Weise andere Zusammensetzungen als die nach dem Phasendiagramm erwarteten auftreten können. Insbesondere muß die Möglichkeit berücksichtigt werden, daß in den festen Partikeln metastabile Zustände wie die hier vorgeschlagenen nanokristallinen Gemische, aber auch reine Phasen wie SAT, durch kinetische Effekte stabilisiert werden. Daraus können sich neue Entwicklungspfade für das atmosphärische Aerosol ergeben. Zur genaueren Auslotung dieser Möglichkeit sind sicher weitere, systematische Untersuchungen notwendig.

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, daß die Raten heterogener chemischer Reaktionen, an denen atmosphärische Aerosole beteiligt sind, vom Aggregatzustand der Aerosolpartikel abhängen ([Ravishankara und Hanson, 1996], [Borrmann et al., 1997]). Es ist denkbar, daß darüber hinaus auch Abhängigkeiten von der Kristallstruktur und von der Morphologie der Oberfläche fester Partikel bestehen. Die in den Experimenten dieser Arbeit beobachteten strukturellen Umwandlungen könnten sich daher zusätzlich auf die chemischen Eigenschaften atmosphärischer Aerosole auswirken.

Auch die optischen Eigenschaften, die das Lichtstreuverhalten bestimmen, hingen in den Experimenten deutlich von der wechselnden Struktur der Partikel ab. Wenn solche Strukturwechsel ebenso in der Atmosphäre aufträten, ergäben sich hieraus weitere Implikationen für den Einfluß der Aerosole auf die atmosphärische Strahlungsbilanz sowie für ihre Detektion durch Fernerkundungsmethoden. So werden zum Beispiel stratosphärische Wolken anhand ihrer optischen Rückstreuecharakteristik klassifiziert. Eine Quantifizierung dieser Effekte erfordert weitere experimentelle und theoretische Arbeit.