

13 Eigenschaften wässriger Schwefelsäurelösungen

Ein großer Teil des Aerosols in der Stratosphäre und oberen Troposphäre besteht aus wässriger Schwefelsäure - Lösung. Diese Aerosole spielen eine Rolle bei dem Klimahaushalt der Erde und den heterogenen chemischen Reaktionen. Da der Aggregatzustand des Aerosols diese Reaktionen wesentlich beeinflusst¹⁰⁵, ist das Gefrierverhalten Gegenstand vieler Untersuchungen. Bei dem Gefrieren können sich verschiedene Hydrate bilden, die zum Teil metastabil sind. Die Bildung verschiedener kristalliner Hydrate zeigt sich vor allem in den Schmelztemperaturen der Hydrate. Werden sie über der Konzentration aufgetragen, erhält man das Phasendiagramm, das im folgenden Kapitel erläutert werden soll.

13.1 Das Phasendiagramm der Schwefelsäure

Das Phasendiagramm gibt über die im thermodynamischen Gleichgewicht stabile Phase Auskunft. Diese ist abhängig von Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Substanz. Das Phasendiagramm der Schwefelsäure bei Raumdruck ist von Gable et al. (1950) vermessen worden¹⁰⁶. Es ist in der Abbildung 51 dargestellt, zusammen mit den bisher beobachteten stabilen und metastabilen Phasen. Die Schmelztemperatur ist etwa identisch mit der Gefriertemperatur, solange nur genug Nukleationskeime vorhanden sind, um den Gefrierprozeß durch eine heterogene Nukleation einsetzen zu lassen. Dies ist bei Flüssigkeiten in Kontakt mit Oberflächen der Fall, daher beobachten man normalerweise, daß Eis bei 0°C gefriert. In Tropfen ohne Wandkontakte und Verunreinigungen kann die Flüssigkeit jedoch weit unterkühlt werden. Setzt der Gefrierprozeß ein, befindet sich die Substanz an einem ganz anderen Ort in dem Phasendiagramm. Zum Teil sind bei starken Unterkühlungen kristalline Strukturen stabil, die sich bei Erhöhung der Temperatur

¹⁰⁵ Borrmann et al. (1997)

¹⁰⁶ Teilgebiete des Phasendiagramms der Schwefelsäure sind in letzter Zeit auch von Mootz et al. (1987), Ohtake et al. (1993) und Song et al. (1994) vermessen worden.

umwandeln können. Diese Kristallbildung wird metastabil genannt und bildet sich vorzugsweise in reinen, freischwebenden Tropfen¹⁰⁷.

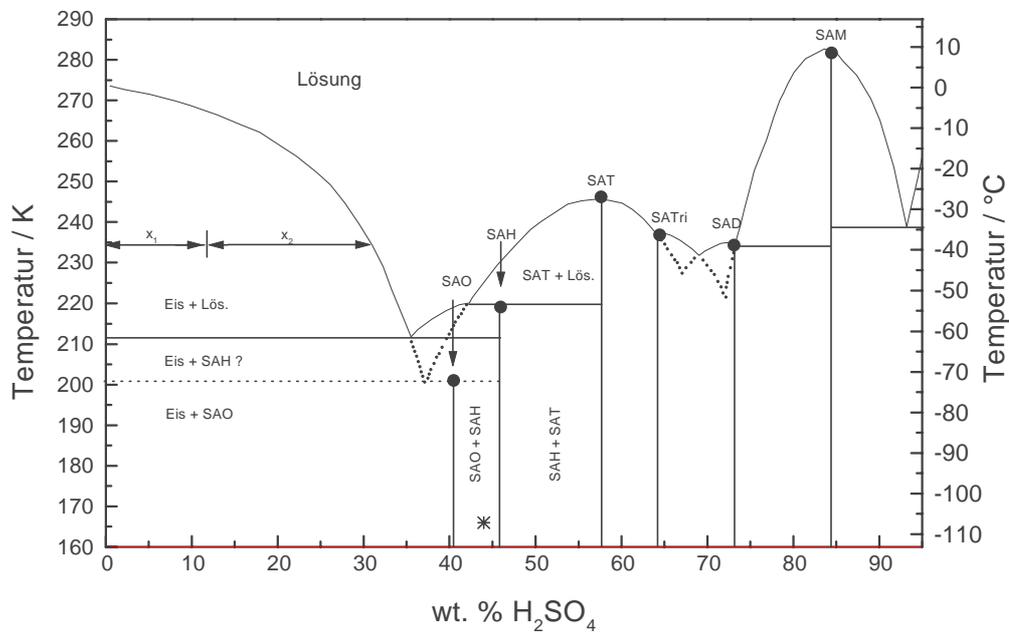


Abbildung 51: Das Phasendiagramm der Schwefelsäure nach Gable et al. (1950). Zusätzlich eingetragen sind die bisher beobachteten kristallinen Hydrate zusammen mit ihren Existenztemperaturen und Konzentrationen. Die Punkte (•) markieren die Schmelztemperaturen der Hydrate. SAO: Oktahydrat, SAH: Hemihexahydrat, SAT: Tetrahydrat, SATri: Trihydrat, SAD: Dihydrat, SAM: Monohydrat. Der Gefrierpunkt im Experiment von Imre et al. (1997) ist mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

Welche Zusammensetzung sich an Hydraten oder auch Lösung in einem bestimmten Bereich des Phasendiagramms bildet, lässt sich mit dem Hebelgesetz bestimmen. Das Hebelgesetz kann anhand der Pfeile erklärt werden, die in dem Bereich Eis plus Lösung eingezeichnet sind. In diesem Bereich fällt Eis aus, der Rest der Lösung verbleibt flüssig. An dem Temperatur- und Konzentrationspunkt, der durch die Linie zwischen den zwei Pfeilen markiert ist, wird das Massenverhältnis zwischen Lösung und Eis folgendermaßen berechnet:

$$\frac{m_{\text{Eis}}}{m_{\text{Lösung}}} = \frac{x_2}{x_1} \quad \text{Gl. 13.89}$$

¹⁰⁷ Vergl. Tang et al. (1995), Imre et al. (1997).

Imre et al. (1997) haben Gefrierexperimente an einzelnen gespeicherten Tropfen durchgeführt, die sie langsam abkühlten. Dabei stellten sie fest, daß ein Tropfen mit einer Konzentration von 44 wt.% H_2SO_4 bei einer Temperatur von 166 K gefriert (dieser Punkt im Phasendiagramm ist mit einem Stern markiert). Bei der genannten Konzentration und Temperatur befindet man sich in einem Bereich im Phasendiagramm, der mit SAO + SAH markiert ist. In diesem Bereich soll sich also ein Mischkristall aus den genannten Kristallkonfigurationen bilden. Nach dem Hebelgesetz gefriert an dem genannten Punkt im Phasendiagramm also zwei mal mehr SAH als SAO aus, berücksichtigt man die eingezeichneten Grenzen des SAO bei 40,5 wt.% und des SAH bei 45,6 wt.%. Beläßt man den Tropfen jetzt jedoch über fünf Stunden in einer Atmosphäre, die Wasserdampf anbietet, zeigt sich, daß der Tropfen durch Aufnahme von Wasser vollständig in die Konfiguration des SAO übergeht. In den Tropfen kann sich also SAO bilden. Mootz et al. (1987) bezeichneten SAH als die einzig stabile intermediäre Phase zwischen Eis und SAT¹⁰⁸. Bei unseren Experimenten haben wir nach dem Gefrieren eines Tropfens nicht abgewartet, bis sich die im thermodynamischen Gleichgewicht stabile Phase ausbilden konnte. Daher bildet sich bei unseren Gefrierexperimenten immer eine Mischphase aus, deren Massenverteilung nach dem Hebelgesetz berechnet werden kann.

Allerdings gibt es in dem Phasendiagramm noch einen unklaren Bereich. Die Temperatur, welche die Bereiche „EIS + SAH“ und „EIS + SAO“ begrenzt, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Die Grenze beider Bereiche ist daher mit einer unterbrochenen Linie gekennzeichnet. Solche Grenzen lassen sich mit Prinzip mit dem experimentellen Aufbau messen, indem ein Tropfen innerhalb der EIS + SAO - Region in die Falle injiziert wird (der Bereich im Phasendiagramm bestimmt Temperatur und Zusammensetzung des Tropfens). Nachdem der Tropfen gefroren ist, erhöht man die Temperatur in der Klimakammer ganz langsam. Gelangt der Tropfen an die Grenze zwischen zwei Modifikationen, sollte die Strukturumbildung der Kristallformen sich in einer Änderung des Streubildes bemerkbar machen. Solche Experimente sind in der Zukunft vorgesehen.

Eine Möglichkeit, die Dynamik und Art der Kristallbildung während des Gefrierens erfassen zu können, ergibt sich aus der Beobachtung der Lichtstreuung. Während des Gefrierprozesses zeigen einige Lösungen Resonanzen im Streulicht, die analysiert werden können. Daraus ergeben sich Aussagen über die Dynamik des Keimwachstums und der Art der gebildeten kristallinen Phasen. Eine solche Untersuchung wird in Kapitel 14.9 vorgestellt. Für diese Analyse wird jedoch die

¹⁰⁸ Mootz et al. (1987).

Dichte als auch der Brechungsindex der unterkühlten Lösung benötigt. Daher wird im nächsten Kapitel gezeigt, wie diese Parameter gewonnen werden können.

13.2 Dichte und Brechungsindex

Temperaturabhängige Dichten von H_2SO_4 - Lösungen mit Wasser wurden von Beyer et al. (1996) angegeben. Die Dichte und der Brechungsindex einer binären Mischung sind durch die Lorentz - Lorenz - Beziehung miteinander verbunden:

$$x_s A_s + x_w A_w = \frac{x_s M_s + x_w M_w}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \quad \text{Gl. 13.90}$$

Darin sind x Molenbrüche und M Molmassen von Wasser (Index w) und Schwefelsäure (Index s). Die Faktoren A sind abhängig von der Substanz und der Wellenlänge. Sie sind ein Maß für die Polarisierbarkeit der Moleküle von Schwefelsäure bzw. Wasser und müssen aus Messungen bestimmt werden¹⁰⁹. Wir verwenden zur Berechnung der Brechungsindizes ein Computerprogramm von B.P.Luo¹¹⁰, das sie mit der Lorentz - Lorenz - Beziehung temperatur - und wellenlängenabhängig berechnet. Zur Kontrolle verglichen wir bei einigen Temperaturen und Konzentrationen die nach dem Programm ermittelten Brechungsindizes mit von uns durchgeführten Messungen an unterkühlter Schwefelsäurelösung. Die Übereinstimmung lag im Rahmen von 1%.

¹⁰⁹ Solche Messungen wurden von Palmer et al. (1975) und Beyer et al. (1996) durchgeführt.

¹¹⁰ M.P.Luo, MPI für Chemie, Mainz.