

## **4 Theorie der Elektrolyte und Phasenübergänge**

Im nachstehenden Kapitel sollen für die Auswertung und Diskussion wichtige theoretische Aspekte erläutert werden.

Nach einigen grundlegenden Bemerkungen zu den Begrifflichkeiten folgt eine Diskussion der für Elektrolytlösungen existierenden Modelle.

Anschließend werden wichtige theoretische Grundlagen zu Phasenumwandlungen herausgearbeitet, die für die Auswertung der Meßdaten von Bedeutung sind. Dabei geht es im Abschnitt 4.2 um die Formation der festen Phase aus der unterkühlten Flüssigkeit heraus. Im Abschnitt 4.3 werden wichtige Zusammenhänge hinsichtlich der Verdampfung von Tröpfchen zusammengetragen.

### **4.1 Elektrolyte**

Die Theorie der Elektrolyte und der Elektrolytlösungen hat nicht nur für die Entwicklung der Elektrochemie, sondern der gesamten Physikalischen Chemie von Anfang an eine sehr bedeutende Rolle gespielt. Sie wird nach wie vor ständig weiterentwickelt, obwohl inzwischen Modelle für Elektrolytlösungen vorliegen, die weit über die verbreitete Theorie von Debye und Hückel hinausgehen. Moderne Aspekte sind in einer Monographie von Barthel, Krienke und Kunz [Barthel 1998] beschrieben.

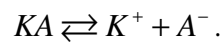
Da in der vorliegenden Arbeit Elektrolytlösungen untersucht werden, liegt es nahe, deren grundlegende Eigenschaften kurz dazulegen.

Stoffe, die ganz oder teilweise in Form von Ionen vorliegen, werden als Elektrolyte bezeichnet. Es gibt feste und flüssige Elektrolyte, wobei bei letzteren zwischen Schmelzen und Lösungen unterschieden wird. *Echte Elektrolyte* bestehen bereits in reiner Phase aus Ionen und kristallisieren im Festkörper in Ionengittern. Zu dieser Gruppe gehören nahezu alle Salze, wie auch das im Rahmen dieser Arbeit verwendete  $\text{MgCl}_2$ . Dagegen

bilden *potentielle Elektrolyte* Ionen erst durch die Reaktion mit einem Lösungsmittel. Alle Säuren sind Vertreter dieser Substanzklasse.

Wegen ihrer großen Bedeutung und ihrer Relevanz für diese Arbeit werden im folgenden ausschließlich wässrige Elektrolytlösungen betrachtet.

Wird ein Elektrolyt KA gelöst, zerfällt er zu einem gewissen Teil in Ionen, welche mit dem undissoziierten Molekül im Gleichgewicht stehen:



Die sogenannte Dissoziationskonstante entspricht der konventionellen Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion:

$$K_c = \left( \frac{c_{K^+} \cdot c_{A^-}}{c_{KA}} \right)_{eq} . \quad (37)$$

$K_c$ -Dissoziationskonstante

Je nachdem wie groß der Dissoziationsgrad  $\alpha$ <sup>29</sup> ist, werden die Elektrolyte in zwei Gruppen unterteilt. *Schwache Elektrolyte* dissoziieren gewöhnlich nur wenig ( $\alpha < 1$ )<sup>30</sup> und liegen folglich in der Lösung hauptsächlich in Form des undissoziierten Moleküls vor. Auf der anderen Seite stehen die *starken Elektrolyte*, welche nahezu im gesamten Konzentrationsbereich vollständig dissoziiert vorliegen. Der Dissoziationsgrad liegt demnach in der Nähe des Grenzwertes 1. Die in dieser Arbeit verwendeten wässrigen MgCl<sub>2</sub>-Lösungen gehören zu den starken Elektrolyten.

#### 4.1.1 Ionen in Lösung

Die Ionen liegen in der Lösung nicht frei vor, das wäre infolge der zwischen den Ionen existierenden Coulombwechselwirkungen energetisch ungünstig. Stattdessen sind sie durch angelagerte Lösungsmittelmoleküle *solvatisiert*. Die Moleküle in der unmittelbaren

---

<sup>29</sup>  $\alpha$  stellt den in Ionen zerfallenden Anteil von KA dar.

<sup>30</sup> Der Dissoziationsgrad ist jedoch stark konzentrationsabhängig. Bei sehr kleinen Konzentrationen nähert er sich dem Wert Eins und bei hohen Konzentrationen dem Wert Null.

Umgebung des Ions befinden sich in dessen inhomogenen elektrischen Feld und richten sich als elektrische Dipole<sup>31</sup> dementsprechend um das Molekül aus. Die fest mit dem Ion verbundenen Lösungsmittelmoleküle, die sich gemeinsam mit dem Ion in der Lösung bewegen, bilden die *primäre Solvathülle*. Die Zahl der an dieser Hülle beteiligten Moleküle hängt sowohl von den Eigenschaften des Ions als auch von denen des Lösungsmittels ab. Bei einem gegebenen Lösungsmittel bestimmen Radius und Ladung des Ions hauptsächlich die *Solvatationszahl*<sup>32</sup>. Die primäre Solvathülle ist von einer weiteren, sekundären Hülle umgeben, in der die Solvensmoleküle aber viel lockerer gebunden sind und die sich nicht mit dem Ion durch die Lösung bewegt. Bei genügend großer Verdünnung bewegen sich die solvatisierten Kationen und Anionen in der Lösung entfernt und unabhängig voneinander. Das System wird als *ideale Lösung* bezeichnet, da die Wechselwirkung zwischen den Ionen vernachlässigt werden kann. Bei elektrolytischen Lösungen, insbesondere von mehrwertigen Elektrolyten wie  $\text{MgCl}_2$ , trifft das aber nur für sehr stark verdünnte Lösungen zu.

Mit zunehmender Konzentration wird die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ionen größer, da sich ihre elektrischen Felder aufgrund des kleiner werdenden Abstandes zueinander immer stärker beeinflussen. Wenn die Wechselwirkung zwischen den Ionen nicht mehr vernachlässigt werden kann, handelt es sich um eine *reale Lösung*. Bei stark konzentrierten Lösungen bilden sich sogenannte *Ionenpaare*. Dabei sind Kation und Anion zwar nicht zu einem Molekül vereint, aber beide bewegen sich vorzugsweise nah beieinander. Die Konzentration, bei der sich Ionenpaare ausbilden, hängt vorrangig von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ab. Je größer ihr Wert ist, desto höher liegt die Konzentration, ab welcher die Ionenpaarbildung berücksichtigt werden muß.

---

<sup>31</sup> Nur im Falle eines polaren Lösungsmittels (z.B. Wasser) können die Lösungsmittelmoleküle als elektrische Dipole betrachtet werden.

<sup>32</sup> Die Solvatationszahl gibt die Anzahl der Moleküle in der Solvathülle an.

Die Abweichung einer Lösung vom idealen Verhalten wird mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten quantifiziert. Es gilt folgende, einfache Beziehung:

$$a_i = g_i c_i. \quad (38)$$

$a_i$  - Aktivität der Komponente  $i$

$g_i$  - Aktivitätskoeffizient der Komponente  $i$

Bei unendlicher Verdünnung sind Aktivität und Konzentration gleich. Der Aktivitätskoeffizient hat damit den Wert eins.

Bei Elektrolytlösungen bezieht sich der Index  $i$  in Gleichung (38) auf die Ionensorte. Der dazugehörige Aktivitätskoeffizient des Einzelions ist jedoch wegen der Elektroneutralitätsbedingung in der Lösung experimentell nicht zugänglich<sup>33</sup>. Es kann nur ein mittlerer Wert für das entsprechende Kation und das Anion ermittelt werden. Dissoziiert ein Elektrolytmolekül in  $v_+$  Kationen und  $v_-$  Anionen, dann hängt der mittlere Aktivitätskoeffizient mit den Einzelionenaktivitätskoeffizienten wie folgt zusammen:

$$g_{\pm} = (g_+^{n_+} g_-^{n_-})^{\frac{1}{n}}. \quad (39)$$

$g_{\pm}$  - mittlerer Aktivitätskoeffizient

$g_+$  - Aktivitätskoeffizient des Kations

$g_-$  - Aktivitätskoeffizient des Anions

$$v = v_+ + v_-$$

Mit steigender Konzentration sinkt der Aktivitätskoeffizient aufgrund sich verstärkender elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den Ionen in der Lösung. Für Elektrolyte, deren Ionen in Lösung assoziieren, ist der Aktivitätskoeffizient, und damit die Aktivität, kleiner als für Elektrolyte, deren Ionen vollkommen mit Wassermolekülen umgeben sind. Bei sehr hohen Konzentrationen sinkt für letztere der Aktivitätskoeffizient allerdings auch mit steigender Konzentration, da die Wassermoleküle in

---

<sup>33</sup> In einer Lösung kann niemals nur eine Ionensorte bei einer Messung vorliegen. Es müssen immer sowohl Kationen als auch Anionen vorhanden sein.

der Lösung zunehmend rarer werden, so dass die vollkommene Hydratisierung der Ionen immer weniger gewährleistet ist. Dieser Effekt ist naturgemäß besonders bei höher hydratisierten Salzen, wie Kalzium- oder Magnesiumchlorid, zu beobachten. Bei sehr stark konzentrierten Lösungen dieser Salze spielen dann auch Ionenassoziationen eine Rolle, da einfach nicht mehr genug Wasser in der Lösung vorhanden ist, um die Ionen voneinander abzuschirmen.

Analog zu Gleichung (39) werden eine mittlere Aktivität und eine mittlere Konzentration definiert:

$$a_{\pm} = \left( a_+^{n_+} a_-^{n_-} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (40)$$

$a_{\pm}$  - mittlere Aktivität

$a_+$  - Aktivität des Kations

$a_-$  - Aktivität des Anions

$$c_{\pm} = \left( c_+^{n_+} c_-^{n_-} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (41)$$

$c_{\pm}$  - mittlere Konzentration

$c_+$  - Konzentration des Kations

$c_-$  - Konzentration des Anions

Das chemische Potenzial  $m$  eines Elektrolyten in einer Lösung kann nun folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$m = m^0 + nRT \ln(g_{\pm} c_{\pm}). \quad (42)$$

$m^0$  - chemisches Potenzial des Elektrolyten in einer idealen 1M Lösung

Entsprechend gilt für die reversible Arbeit  $Dm$  die aufgewandt werden muß, um ein Mol des Elektrolyten von einer idealen Lösung im Standardzustand in eine reale Lösung der Konzentration  $c_{\pm}$  zu überführen [Brdicka 1985]:

$$\Delta m = m - m^0 = nRT \ln(c_{\pm}) + nRT \ln(g_{\pm}). \quad (43)$$

Es wird deutlich, dass die aufzuwändige Arbeit aus zwei Anteilen besteht, und zwar aus einem idealen Glied (erster Summand) und einer Korrektur bezüglich des nichtidealen Verhaltens des Systems (zweiter Summand). Die Berechnung dieses Korrekturgliedes ist Ziel der Theorie der Elektrolytlösungen.

#### 4.1.2 Modelle

Die Debye-Hückel-Theorie ist die Grundlage für alle darauffolgenden Theorien. Sie wurde für verdünnte Lösungen entwickelt.

##### 4.1.2.1 Debye-Hückel-Theorie

Die Debye-Hückel-Theorie führt die Abweichung vom idealen Verhalten in starken Elektrolyten allein auf Coulombwechselwirkungen zurück. Alle anderen Kräfte werden vernachlässigt. Durch die Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen bildet sich eine Nahordnung heraus, die mit dem Bild der *Ionenwolke* beschrieben ist. In dieser Vorstellung halten sich in unmittelbaren Nachbarschaft eines Ions vorrangig Ionen mit entgegengesetzter Ladung<sup>34</sup> auf.

Das Korrekturglied in Gleichung (43) wird mit einer elektrischen Arbeit identifiziert, die aufgebracht werden muß, um die Coulombkräfte bei der Überführung eines Mols des Elektrolyten aus einer idealen in eine reale Lösung bestimmter Konzentration zu überwinden.

In einer idealen Lösung beeinflussen sich die Ionen gegenseitig nicht. Sie werden als Punktladungen betrachtet. Beim Übergang zu realen Lösungen treten die Ionen miteinander in elektrostatische Wechselwirkung und ihre elektrischen Felder wirken aufeinander ein.

---

<sup>34</sup> bezogen auf das Zentralion

Dieser hypothetische Übergang von einer idealen zu einer realen Lösung ist mit einer elektrischen Arbeit  $W$  verbunden, die dem Korrekturglied in Gleichung (43) entspricht. Eine direkte Berechnung dieser Arbeit ist nicht möglich. Gedanklich kann jedoch der Übergang von einer idealen in eine reale Lösung in mehrere Teilvorgänge zerlegt werden. Dabei werden in einem ersten Schritt die Ionen im idealen Zustand zunächst entladen. Die damit verbundene Arbeit  $W_1$  ist relativ leicht zugänglich, da es sich um Punktladungen handelt. Um ein einzelnes Ion  $i$  (entsprechend einer ideal verdünnten Lösung) zu entladen, muß folgende Arbeit geleistet werden:

$$dW_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{z_i e_0}{r} d(z_i e_0). \quad (44)$$

$z_i$  - Ladungszahl des Ion  $i$

$\epsilon_0$  - Dielektrizitätskonstante im Vakuum

$\epsilon_r$  - Dielektrizitätskonstante in der Lösung

$r$  - Abstand vom Zentralion der Ionenwolke

$e_0$  - Elementarladung

Im zweiten Schritt wird das System in den realen Zustand überführt, d.h. die interionischen Abstände werden so verkleinert, dass beim dritten Schritt - der Wiederaufladung der Ionen - zwischen den Ionen zwar Coulombkräfte wirken, aber alle anderen Wechselwirkungen noch vernachlässigt werden können. Zum Wiederaufladen muß eine Arbeit  $W_2$  aufgewendet werden. Deren Berechnung ist komplizierter als die von  $W_1$ , da jetzt Raumladungen und nicht mehr Punktladungen betrachtet werden müssen, die in interionische Wechselwirkungen treten. Um einen Ausdruck für die zu leistende Arbeit zu finden, wird das elektrische Potenzial um das Zentralion gebraucht<sup>35</sup>. Zu diesem Zweck wird die Poissonsche Gleichung in Polarkoordinaten benutzt:

---

<sup>35</sup> Es wird von kugelsymmetrischer Ladungsverteilung ausgegangen.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \mathbf{j}(r)}{\partial r} \right) = - \frac{\mathbf{r}(r)}{\mathbf{e}_r \mathbf{e}_0}. \quad (45)$$

$r$  - Abstand vom Zentralion

$\mathbf{j}$  - elektrisches Potenzial

$\mathbf{r}$  - Ladungsdichte

Um das elektrische Potenzial  $\mathbf{j}$  in Gleichung (45) bestimmen zu können, muß zunächst die Ladungsdichte  $\mathbf{r}$  ermittelt werden. Sie ist gegeben als:

$$\mathbf{r}(r) = \sum_{i=1} \frac{dN_i(r)}{dV} z_i e. \quad (46)$$

$dN_i$  - Anzahl der Ionen mit der Ladung  $z_i e$  im Volumenelement  $dV$

Debye und Hückel setzten voraus, dass die Zahl  $dN_i$  im Volumenelement  $dV$  durch die Boltzmannverteilung beschrieben werden kann:

$$dN_i(r) = \bar{N}_i \exp\left(\frac{e_0 z_i \mathbf{j}(r)}{kT}\right) dV. \quad (47)$$

$\bar{N}_i$  - Gesamtzahl der Ionen der Sorte  $i$  / Gesamtvolumen

Wird Gleichung (47) in Gleichung (46) eingesetzt, ergibt sich folgender Ausdruck für die Ladungsdichte:

$$\mathbf{r}(r) = \sum_{i=1} z_i e_0 \bar{N}_i \exp\left(-\frac{z_i e_0 \mathbf{j}(r)}{kT}\right). \quad (48)$$

Die Exponentialfunktion in Gleichung (48) kann entsprechend  $e^x \approx 1 - x$  für  $x \ll 1$  angenähert werden. Wird zusätzlich noch die Ionenstärke mit:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1} z_i^2 c_i. \quad (49)$$

eingeführt, dann wird aus Gleichung (48) mit  $\bar{N}_i = \frac{N_A n_i}{V} = N_A c_i$  und unter

Beachtung der Elektroneutralitätsbedingung  $\sum \bar{N}_i z_i = 0$ :



$$\mathbf{r}(r) = -\frac{2N_A e_0^2 I}{kT} \mathbf{j}(r). \quad (50)$$

$N_A$  – Avogadrokonstante

Damit ist ein geeigneter Ausdruck für die Ladungsdichte  $\mathbf{r}$  gefunden, welcher nun in Gleichung (45) eingesetzt werden kann. Das Ergebnis ist die Poisson-Boltzmann-Gleichung:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial \sum_{i=1}^n X_i^2}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \mathbf{j}(r)}{\partial r} \right) = \left( \frac{1}{\mathbf{b}} \right)^2 \mathbf{j}(r) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\mathbf{b}} = \left( \frac{2N_A e_0^2 I}{\mathbf{e}_0 \mathbf{e}_r kT} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (51)$$

$\mathbf{b}$  hat die Dimension einer Länge und kann als Radius der Ionenwolke interpretiert werden.

Als Lösung dieser Differentialgleichung ergibt sich unter Beachtung der Randbedingungen<sup>36</sup> und unter der Annahme, dass das Zentralion eine Punktladung ist:

$$\mathbf{j}(r) = \frac{z_i e_0}{4\pi \mathbf{e}_0 \mathbf{e}_r} \frac{e^{-\frac{r}{\mathbf{b}}}}{r}. \quad (52)$$

Wird die Exponentialfunktion wieder als Reihe entwickelt und die Entwicklung nach dem zweiten Glied abgebrochen, wird Gleichung (52) zu:

$$\mathbf{j}(r) = \frac{z_i e_0}{4\pi \mathbf{e}_0 \mathbf{e}_r r} - \frac{z_i e_0}{4\pi \mathbf{e}_0 \mathbf{e}_r \mathbf{b}}. \quad (53)$$

Gleichung (53) macht deutlich, dass sich das Potenzial aus einem Beitrag des Zentralions (erster Term) und dem Anteil der Ionenwolke (zweiter Term) zusammensetzt.

Um das Potenzial am Ort  $r$  in die elektrische Arbeit  $W_2$  umzurechnen, muß es noch mit dem entsprechenden Ladungsincrement  $d(z_i e_0)$  multipliziert werden:

$$dW_2 = \mathbf{j}(r)d(z_i e_0) = -\frac{z_i e_0}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{1}{\mathbf{b} + r} d(z_i e_0). \quad (54)$$

Die gesamte Arbeit für ein Ion  $i$  ergibt sich dann zusammen mit Gleichung (44) als Summe der beiden Anteile  $W_1$  und  $W_2$ :

$$dW_i = dW_1 + dW_2. \quad (55)$$

$W_1$  stellt, wie schon erwähnt, die Arbeit dar, die nötig wäre, um ein isoliertes Ion zu entladen, was den Verhältnissen in einer ideal verdünnten Lösung entspricht. Der zweite Summand  $W_2$  muß demnach die Gegenwart der Ionenwolke berücksichtigen. Aus diesem Grund sollte dieser auch den Aktivitätskoeffizienten enthalten. Der Aktivitätskoeffizient ist über Gleichung (43) mit dem chemischen Potenzial verbunden. Auch das chemische Potenzial stellt wie  $dW_2$  eine Arbeit dar. Allerdings bezieht sich die erstgenannte Größe auf ein einzelnes Ion, wogegen das chemische Potenzial eine molare Größe ist. Um  $dW_2$  in eine chemische Potenzialdifferenz gemäß Gleichung (43) zu überführen, muß  $dW_2$  mit der Avogadrozahl  $N_A$  multipliziert werden und in den Grenzen 0 bis  $z_i e_0$  integriert werden:

$$\Delta m = m - m^0 = N_A \int_0^{z_i e_0} -\frac{z_i e_0}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{1}{\mathbf{b} + r} d(z_i e_0) = RT \ln g_i. \quad (56)$$

Wird  $\mathbf{b}$  in Gleichung (56) eingesetzt und geht man von Punktladungen aus, führt das zu folgender Gleichung für den Aktivitätskoeffizienten:

$$\ln g_i = -z_i^2 \left( \frac{e_0^2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{2N_A}{\rho^2} \right)^{\frac{1}{2}} I^{\frac{1}{2}} = -z_i^2 \cdot A \cdot I^{\frac{1}{2}}. \quad (57)$$

---

<sup>36</sup> 1.) Für  $r \rightarrow \infty$  muß  $\phi$  gegen Null streben.

2.) Die Elektroneutralitätsbedingung muß erfüllt sein.

Dies ist das Debye-Hückelsche Grenzgesetz. Wie bereits erwähnt, ist es für Ionen nicht möglich, einen individuellen Aktivitätskoeffizienten der Ionensorte  $i$  zu bestimmen. Es kann also nur ein mittlerer Aktivitätskoeffizient erhalten werden:

$$\ln g_{\pm} = z_+ z_- \cdot A \cdot I^{\frac{1}{2}}. \quad (58)$$

Dabei handelt es sich bei  $A$  um eine Konstante, die im Falle einer verdünnten wässrigen Lösung eines starken Elektrolyten bei 298 K den Wert  $A = 3,7126 \times 10^{-2} \text{ m}^{\frac{3}{2}} \text{ mol}^{-\frac{1}{2}}$  hat.

Das Debye-Hückelsche Grenzgesetz zur Bestimmung mittlerer Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt individuelle Eigenschaften - wie Größe und Solvatation - der Ionen nicht. Diese Näherung gilt allerdings nur bis zu einem Konzentrationsbereich von maximal 0,01 mol/l.

Für Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,1 mol/l muss der Radius des Zentralions mit berücksichtigt werden. Für einwertige Elektrolyten lautet die resultierende Näherung:

$$\log g_{\pm} = \frac{z_+ z_- \cdot A' \cdot I^{\frac{1}{2}}}{1 + B \cdot a \cdot I^{\frac{1}{2}}} \quad (59)$$

$A', B$  - Konstanten

$a$  - mittlerer Radius des Zentralions

Höhere Konzentrationen und mehrwertige Elektrolyte können mit Gleichung (59) nicht mehr beschrieben werden. Es wird ein empirischer Parameter  $C$  eingeführt, der die Schwächen der Theorie kompensieren soll:

$$\log g_{\pm} = \frac{z_+ z_- \cdot A' \cdot I^{\frac{1}{2}}}{1 + B \cdot a \cdot I^{\frac{1}{2}}} + C \cdot I. \quad (60)$$

#### 4.1.2.2 Grenzen der Debye-Hückel-Theorie

Die Debye-Hückel-Theorie und ihre verschiedenen Weiterentwicklungen haben über viele Jahre hinweg die thermodynamischen Ansätze für ionische Lösungen dominiert. Dabei ging es vorrangig um die Entwicklung von analytischen Ausdrücken zur Beschreibung der Ionenverteilung und der Ionenwechselwirkungen in Lösung. Beim Hückelschen Modell der Ionenwolke wird von einem gemittelten Potenzial, verursacht durch die Ionen in der Umgebung eines Zentralions, ausgegangen. Dabei wird das entsprechende Zentralion als diffuse Raumladung behandelt. Entsprechend der verwendeten mathematischen Formalismen existieren unterschiedliche, wohldefinierte Näherungen im Rahmen der Debye-Hückel-Theorie. Darüber hinaus werden zur Beschreibung konzentrierter Lösungen empirische Terme hinzugezogen, die dem Aktivitätsverhalten bei hohen Konzentrationen Rechnung tragen sollen. Diese Terme basieren auf Ion-Lösungsmittel-Wechselwirkungen bzw. den entsprechenden Änderungen in den dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels. Sie stellen eine Modifizierung des originalen Debye-Hückel-Modells dar.

Die Diskussionen über die Gültigkeit der Debye-Hückel-Theorie beinhalten grundsätzlich zwei Aspekte. Zum einen wird der Frage nachgegangen, in welchem Ausmass das Modell selbst eine reale Beschreibung der Wechselwirkungen in ionischen Lösungen darstellt. Zum anderen geht es darum, inwieweit die verschiedenen mathematischen Näherungen die Gültigkeit auf einen bestimmten Konzentrationsbereich begrenzen. Bei Konzentrationen von  $c > 1 \text{ mol/l}$  müssen sowohl das Modell als solches als auch die verschiedenen mathematischen Näherungen in Frage gestellt werden.

Ferner wurde von Frank und Thompson [Frank 1959] die Frage aufgeworfen, in welchem Konzentrationsbereich die Ionenwolke als Modell für diskrete Ionenladungen überhaupt anwendbar ist. Sie kamen zu dem Schluss, dass die Annahme von isolierten Ionenladungen nur bis

zu Konzentrationen von ca. 0.003 mol/l der physikalischen Realität entspricht.

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass die Debye-Hückel-Theorie keine Auskunft darüber gibt, in welcher Form und in welchem Ausmaß spezifische Ion-Lösungsmittel-Wechselwirkungen bei der Behandlung von konzentrierten Lösungen ( $> 1$  mol/l) miteinbezogen werden müssen.

Moderne statistisch-mechanische Theorien versuchen, diese und andere Probleme auch für höhere Konzentrationen in den Griff zu bekommen. In diesem Zusammenhang kommt dem paarweisen Wechselwirkungspotenzial  $U(r)$  eine herausragende Bedeutung zu. Mit Hilfe verschiedener Näherungsmethoden wird eine Korrelationsfunktion  $g(r)$  für ein Paar von wechselwirkenden Partikel im Abstand  $r$  für verschiedene Konzentrationen abgeschätzt. Mit numerischen Methoden können daraus die thermodynamischen Eigenschaften von Gasen mathematisch beschrieben werden. Die Verbindung zu den thermodynamischen Eigenschaften von Elektrolyt-Lösungen wird über die sogenannte McMillian-Mayer-Prozedur hergestellt [Conway 1983].

#### 4.1.3 Stark konzentrierte Elektrolytlösungen

Während zur Beschreibung starker, sehr verdünnter Elektrolyte das auf Hückel zurückgehende Modell der vollkommen ionisierten Ionenwolke Verwendung findet, ist die physikalische Situation bei sehr konzentrierten bzw. übersättigten Elektrolytlösungen eine vollkommen andere. Übersättigte Lösungen befinden sich in einem metastabilen Zustand, der durch einen ständigen „birth-death“-Prozeß subkritischer Elektrolytcluster charakterisiert ist [Myerson 1996]. Für diese Cluster, welche homogen und statistisch über das gesamte Volumen der Lösung verteilt sind, ist es energetisch günstiger, sich aufzulösen als weiter zu wachsen. Dieser Zustand bleibt solange unverändert, bis sich ein kritischer oder überkritischer Cluster gebildet hat. Dieser löst dann den Kristallisationsprozess aus, da in diesem Fall weiteres Wachsen energetisch günstiger ist als die Auflösung des Clusters. Die Zeit, die

verstreicht bis solch ein Nukleationsereignis stattfindet, ist die sogenannte Nukleationszeit.

Das eben beschriebene Szenario wird als *homogene Nukleation* (vgl. Abschnitt 4.2.2) bezeichnet. Dagegen muß die heterogene Nukleation unterbunden werden, um derartig übersättigte Elektrolytlösungen überhaupt herstellen zu können. In konventionellen Meßanordnungen setzt die Kristallisation in der Regel bereits bei relativ geringer Übersättigung ein. Somit können damit thermodynamische und kinetische Daten üblicherweise nur bis zur Sättigungsgrenze des jeweiligen Salzes erhalten werden. Eine äußerst geeignete Methode, bei der die heterogene Nukleation wirkungsvoll unterdrückt wird, ist die im Rahmen dieser Arbeit verwendete elektrodynamische Levitationstechnik, mit der ein außerordentlich hoher Übersättigungsgrad erreicht werden kann.

Bei der durch homogene Nukleation gebildeten festen Phase innerhalb eines Elektrolyttröpfchens kann nicht generell davon ausgegangen werden, dass es sich um die thermodynamisch stabilste handelt [Cohen 1987]. Zum einen kann sich eine andere kristalline Phase gebildet haben, die nicht der thermodynamisch stabilsten entspricht. Dieses Phänomen ist in Kristallisationsexperimenten sehr häufig beobachtet worden und wird beschrieben durch die Ostwaldsche Stufenregel. Diese besagt, dass aus übersättigten Lösungen auch weniger stabile kristalline Phasen entstehen können, da die für ihre Bildung benötigte Aktivierungsenergie geringer ist als für stabilere kristalline Phasen. Zum anderen können auch mehrere kristalline Phase nebeneinander vorliegen. Außerdem könnte zwischen den kristallinen Phasen auch noch Wasser eingeschlossen sein.

Schließlich darf auch nicht die Möglichkeit außer Acht gelassen werden, dass das Partikel überhaupt nicht kristallisiert, sondern statt dessen in einen Glaszustand übergeht. Dieser Übergang von einer Flüssigkeit zu einem Feststoff mit charakteristischen thermodynamischen Eigenschaften und Fließmerkmalen findet bei einer bestimmten Temperatur – der Glastemperatur – statt. Die Glastemperatur ist keine

thermodynamische Übergangstemperatur zwischen zwei Phasen, da sich das System während des Übergangs nicht im Gleichgewicht befindet. Der Glaszustand wird gewöhnlich bei einer Viskosität von ungefähr  $10^{13}$  P bei Kühlraten von  $1-10 \text{ K min}^{-1}$  erreicht. Damit ist die Messung der Glastemperatur in gewissem Sinne auch eine Viskositätsmessung und die Abhängigkeit der Glastemperatur von der Konzentration läßt wichtige Rückschlüsse auf die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität zu.

Alle Lösungen in der Nähe der Glastemperatur sind metastabil bezüglich einer oder mehrerer kristalliner Phasen.

Bei dem von uns im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Temperaturzyklusexperiment (vgl. 5.3.4) wurde bei dem untersuchten wässrigen  $\text{MgCl}_2$ -Tröpfchen bis zu einer Temperatur  $T < 100 \text{ °C}$  keine Kristallisation beobachtet. Das deutet darauf hin, dass das System entweder bereits in Glaszustand übergegangen war oder die Nukleationsrate (vgl. 4.2.2.1) in diesem Bereich aufgrund der hohen Viskosität bereits extrem niedrig ist.

#### 4.1.4 Thermodynamik von Elektrolytlösungen

Der Wasserdampfdruck über wässrigen Salzlösungen ist abhängig von der Temperatur, der Art des gelösten Stoffes und seiner Konzentration. Für eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigten Lösung eines Elektrolyten ist die Konzentration des betreffenden Salzes nur noch eine Funktion der Temperatur. Wird die Temperatur der gesättigten Lösung schrittweise reduziert, bewegt sich das System entlang der Phasengrenzlinie im Phasendiagramm. Daraus kann dann auch die sich bei einer bestimmten Temperatur einstellende Konzentration entnommen werden. Demzufolge ist auch der Wasserdampfdruck einer gesättigten Lösung nur noch abhängig von der Temperatur.

Der Phasenübergang fest/flüssig findet für reines Wasser unter Normaldruck bei  $0 \text{ °C}$  statt. In wässrigen Elektrolytlösungen wird in Abhängigkeit von der Zahl der gelösten Teilchen eine Herabsetzung des

Gefrierpunktes (d.h. die Temperatur, bei der aus der Lösung Eis ausfällt), bezogen auf reines Wasser, beobachtet. Zur Berechnung dieser Gefrierpunktserniedrigung wird folgende Formel herangezogen:

$$\Delta T = K_f \cdot m_{\text{solute}} \quad (61)$$

$K_f$  - Kryoskopische Konstante (für Wasser: 1.86 K mol<sup>-1</sup> kg)

$m_{\text{solute}}$  - Molalität des gelösten Stoffes

Mit dieser Formel kann jedoch nur die Eis/Flüssigkeitsphasengrenze im Phasendiagramm näherungsweise wiedergegeben werden.

Darüber hinaus existiert ein für das entsprechende Salz-Wasser-System charakteristischer Punkt innerhalb des Phasendiagramms, der sogenannte eutektische Punkt. Dieser Punkt korrespondiert zu der Konzentration mit der höchsten Gefrierpunktserniedrigung. Alle vier Phasen des Systems (Salzkristalle, Eis, gesättigte Lösung und Dampfphase) liegen nebeneinander vor.

Für die meisten Salzlösungen steigt der Dampfdruck über der Lösung exponentiell mit der Temperatur. Bei Temperaturen unterhalb der eutektischen Temperatur muß im heterogenen Fall Eis auskristallisieren, wobei sich ein Wasserdampfdruck einstellt, der dem des reinen Eises entspricht. Für Temperaturen oberhalb der eutektischen Temperatur (aber unterhalb 0°C) ist der Wasserdampfdruck dagegen stets niedriger als der von Eis. In Abbildung 47 sind die Dampfdruckkurven für einige Salze im Vergleich zu Wasser/Eis dargestellt.



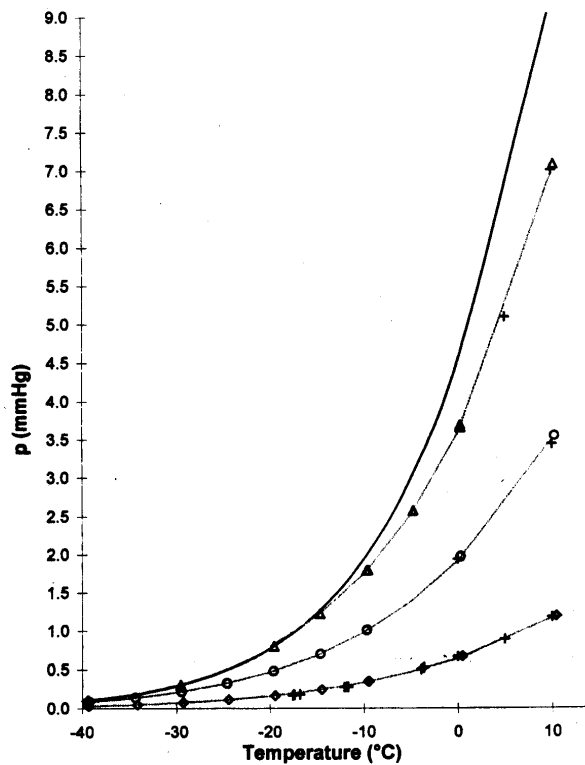


Abbildung 47: Temperaturabhängige Dampfdrücke über gesättigten Lösungen von  $\text{SrCl}_2$  (Dreiecke),  $\text{CaCl}_2$  (Kreise) und  $\text{LiCl}$  (Rauten) im Vergleich zu Wasser/Eis (durchgezogene Linie) [Morillion 1999]

Für  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{MgBr}_2$ - Lösungen wurde hingegen von Morillion et al. ein abweichendes Verhalten im Temperaturbereich zwischen  $-25\text{ °C}$  und  $-30\text{ °C}$  beobachtet (Abbildung 48). In diesem Bereich scheint der Wasserdampfdruck im wesentlichen temperaturunabhängig zu sein und bei  $-39.08\text{ °C}$  (also deutlich unterhalb der eutektischen Temperatur von  $-33\text{ °C}$ ) entspricht der Dampfdruck der Lösung nicht dem von Eis bei der gleichen Temperatur, sondern ist deutlich geringer. Das würde bedeuten, dass sich kein Eis im System befinden würde, obwohl die Temperatur unterhalb der eutektischen liegt. Morillion et al. führten diese Beobachtung auf eventuell metastabile Zonen im  $\text{MgCl}_2$ -Wasser-Phasendiagramm zurück. Sie wiesen aber auch darauf hin, dass eine Interpretation dieses abweichenden Verhaltens aufgrund des Fehlens eines präzisen Phasendiagramms für diesen Temperaturbereich schwierig ist.

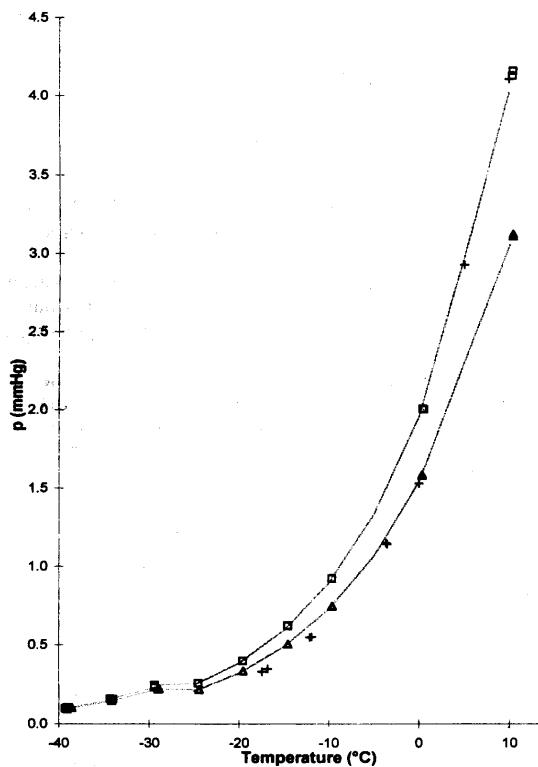


Abbildung 48: Temperaturabhängiger Wasserdampfdruck über gesättigten Lösungen von  $MgBr_2$  (Dreiecke) und  $MgCl_2$  (Quadrate) [Morillion 1999]

Die Wasseraktivität einer Elektrolytlösung ist definiert als der Quotient aus dem Wasserdampfpartialdruck der Lösung und dem Sättigungsdampfdruck des reinen Wassers bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur:  $a_w = p_w/p_w^{sat}$ . Die relative Feuchte ergibt sich, wenn dieser Wert mit 100 multipliziert wird.

Das Salz Magnesiumchlorid (wie auch Magnesiumsulfat und Magnesiumnitrat) ist stark hygroskopisch. Die Wasseraktivität konzentrierter Lösungen ist demnach verglichen mit anderen Salzen gering. Hinsichtlich der atmosphärischen Relevanz ist es wichtig, die Wasseraktivität von wässrigen  $MgCl_2$ -Tröpfchen in einem breiten Temperatur- und Konzentrationsbereich zu bestimmen. Dies gestaltet sich mit konventionellen Techniken besonders bei sehr tiefen Temperaturen und hohen Konzentrationen wegen einsetzender Kristallisation schwierig. Aus diesem Grund empfiehlt sich auch hier die Levitationstechnik. So haben Ha et al. [Ha 1999] die Wasseraktivität von wässrigen  $MgCl_2$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei

Raumtemperatur in einer elektrodynamischen Falle untersucht. Abbildung 49 ist zu entnehmen, dass bei Raumtemperatur die gemessenen Aktivitäten im Tröpfchen sich nicht von denen in der makroskopischen Phase unterscheiden. In der vorliegenden Arbeit werden wässrige  $\text{MgCl}_2$ -Tröpfchen dagegen bei Temperaturen untersucht, die in der makroskopischen Phase gar nicht zu erreichen sind, da infolge der großen Unterkühlung Kristallisation einsetzen würde.

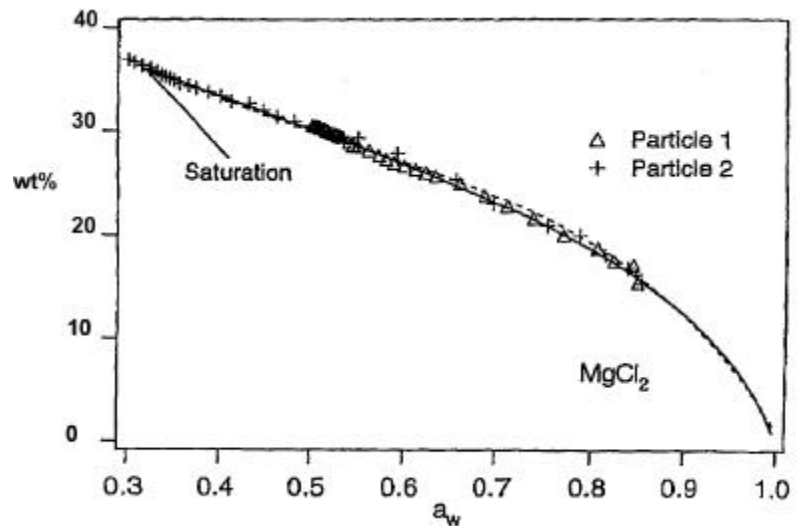


Abbildung 49: Wasseraktivität als Funktion der Konzentration für wässrige  $\text{MgCl}_2$ -Tröpfchen bei 24 °C; Die durchgezogene Linie entspricht im Bulk gemessenen Daten.[Ha 1999]

## 4.2 Nukleation

Unter Nukleation ist das Zusammenlagern von Atomen/Molekülen zur Bildung eines kritischen Clusters (Keim) zu verstehen, der dann unter Energiegewinn spontan weiterwächst (Kristallisation).

Die Nukleation von Kristallen (Salz oder Eis) aus einer Lösung ist von weitreichender Bedeutung sowohl in biologischen Systemen und der Umwelt als auch in der Industrie.

### 4.2.1 Thermodynamische Grundlagen

Ein Ensemble von Atomen kann sich auf unterschiedliche Art und Weise anordnen, was gleichbedeutend ist mit der Ausbildung verschiedener Phasen (beispielsweise flüssig oder fest). Aus dem Ersten und Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist bekannt, dass grundsätzlich das Arrangement thermodynamisch bevorzugt ist, welches die Entropie eines Systems unter Energieerhaltung maximiert. Diese universelle Tendenz kann mit Hilfe der freien Enthalpie  $G$  quantifiziert werden. Zu jedem Arrangement von Atomen (Phase) korrespondiert ein Wert für  $G$ , und die thermodynamisch begünstigte Richtung der Phasenänderung ist jene, die mit einer Verringerung der freien Reaktionsenthalpie einher geht. Die unter ganz bestimmten Bedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration) thermodynamisch stabile Phase ist dem Phasendiagramm zu entnehmen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Zeitspanne für eine Phasenumwandlung, in die bei einer bestimmten Temperatur, einer bestimmten Zusammensetzung und bei einem bestimmten Druck stabile Phase wesentlich länger als die entsprechende Beobachtungszeit sein kann. In solch einem Fall ist die Umwandlung des Zustandes mit einem größeren Wert für  $G$  in einen Zustand mit kleinerem  $G$  kinetisch gehemmt und das System liegt innerhalb der Beobachtungszeit nicht in der thermodynamisch stabilen, sondern in einer sogenannten metastabilen Phase vor. Im allgemeinen tritt dieses Phänomen beim

Übergang von einem ungeordneten (z.B. wässrige Lösung) zu einem geordneten System (Kristall) auf und wird entweder als Unterkühlung (Eiskristallisation ist kinetisch gehemmt) oder Übersättigung (Salzkristallisation ist kinetisch gehemmt) bezeichnet.

Doch auch dann, wenn ein Phasenübergang stattfindet (beispielsweise die Formation einer festen Phase aus einer unterkühlten Lösung), muß es sich dabei nicht um die thermodynamisch stabilste Form handeln. Existieren neben der thermodynamisch stabilen Phase noch metastabile Modifikationen, ist deren Bildung häufig zunächst begünstigt. Besonders in levitierten Tröpfchen werden zunächst metastabile Phasen gebildet [Cohen 1987b; Scot 2000] Dieses Phänomen ist als Ostwaldsche Phasenregel bekannt und wird durch die Tatsache verursacht, dass die Nukleationsrate für die Bildung eines metastabilen Feststoffes häufig höher liegt als jene für den thermodynamisch stabilsten Feststoff. Darauf folgend löst sich dieser wieder auf und wandeln sich in die bei den gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabile Form um. Die Bildung einer neuen, thermodynamisch stabilen Phase vollzieht sich demnach häufig nicht auf einmal, sondern verläuft stufenweise (Ostwaldsche Stufenregel, vgl. 4.1.3). Der Grund für dieses Verhalten liegt darin, dass die Nukleationsraten<sup>37</sup> für die entsprechenden metastabilen Phasen oft höher liegen als die der betreffenden thermodynamisch stabilen Phase. Dies ist bedingt durch die für metastabile Phasen häufig geringere Keimbildungsenergie.

Für den umgekehrten Prozess (geordnet zu ungeordnet) ist für alle atmosphärischen Systeme, die bisher studiert worden sind, keine kinetische Hemmung bekannt, wonach Schmelz- und Lösungsvorgänge unter den im Phasendiagramm (so dies bekannt ist) angegebenen Bedingungen stattfinden. Doch auch für die kinetisch gehemmten Prozesse sind Phasendiagramme aufschlußreich, da sie Aussagen über Triebkräfte und Richtungen möglicher Phasenumwandlungen gestatten.

---

<sup>37</sup> Anzahl der gebildeten Cluster kritischer Größe pro Zeit, vgl. Abschnitt 4.2.2.1

Grundsätzlich liefern Phasendiagramme nützliche Informationen über Prozesse, bei denen thermodynamisches Gleichgewicht hergestellt wird. Bei der Betrachtung sehr langer Zeiträume und bei großen Probenvolumina kann in der Regel davon ausgegangen werden, dass es sich um Vorgänge im thermodynamischen Gleichgewicht handelt. Unter atmosphärischen Bedingungen sind die Zeitskalen allerdings häufig relativ kurz (ausgehend von Sekunden bis zu Tagen), die entsprechenden Volumina sind vergleichsweise klein, sie reichen von  $10^{-3}$  bis  $10^3 \mu\text{m}^3$ . In diesen Systemen ist die Nukleationskinetik bei der Bildung einer neuen Phase ausschlaggebend. Es stellt sich in diesem Zusammenhang eher die Frage, ob sich das ungeordnete wässrige Medium *innerhalb einer bestimmten Zeitspanne* in einen geordneten Kristall umwandelt (Beispiel: Gefrieren und Effloreszenz). Ist das nicht der Fall, dann ist die flüssige Region im Phasendiagramm zu Ungunsten der festen vergrößert, da für die Phasenumwandlung offensichtlich zunächst eine kinetische Barriere überwunden werden muß. Dieser erweiterte flüssige Bereich ist dann eine metastabile Zone.

Im Gegensatz dazu findet bei derartigen Systemen der Übergang von der geordneten zur ungeordneten Struktur (Schmelzen, Deliquescenz) in der Regel schnell und ungehemmt statt und ist damit exakt durch das Phasendiagramm beschrieben.

Im folgenden Kapitel soll sich dem Begriff der Nukleation theoretisch und experimentell genähert werden. Nach einer systematischen Zuordnung der verschiedenen Nukleationsarten wird die Theorie der homogenen Nukleation behandelt, die für die Nukleation aus der Gasphase entwickelt wurde. Aufbauend auf die dort erzielten Erkenntnisse wird auf den für diese Arbeit relevanten Fall der Nukleation aus einer unterkühlten Flüssigkeit eingegangen. Im Abschnitt 4.2.2.3 wird die Formel hergeleitet, mit der im Rahmen des Experiments Nukleationsraten bestimmt worden sind. In den Abschnitten 4.2.3 und 4.2.4 werden experimentelle Ergebnisse aus der Literatur zur Nukleation aus einer Lösung zusammengestellt. Dabei werden Beispiele sowohl zur Eisknukleation als auch zur Salznukleation besprochen.

#### 4.2.2 Theorie der homogenen Nukleation

Die Nukleation wird je nach An- bzw. Abwesenheit von Fremdatomen in heterogene und homogene Nukleation unterteilt. Die heterogene Nukleation kommt in der Natur weitaus häufiger vor. Die Keimbildung findet direkt an der Fremdsubstanz bzw. der Fremdoberfläche statt. Bei der homogenen Nukleation vollzieht sich die Keimbildung dagegen aus der übersättigten Phase heraus.

Eine weitere Unterscheidung wird hinsichtlich der Molekularität des Nukleationsprozesses getroffen. So ist bei der homomolekularen Nukleation nur eine Spezies involviert, während bei der heteromolekularen Nukleation zwei oder mehrere Spezies an der Keimbildung beteiligt sind.

Es werden demzufolge vier Arten der Nukleation unterschieden:

- Homogen-homomolekular: Eigennukleation einer einzigen Spezies ohne Beteiligung fremder Keime bzw. Oberflächen
- Homogen-heteromolekular: Eigennukleation von zwei oder mehreren Spezies ohne Beteiligung fremder Keime bzw. Oberflächen
- Heterogen-homomolekular: Nukleation einer einzelnen Spezies an einer Fremdsubstanz
- Heterogen-heteromolekular: Nukleation von zwei oder mehreren Spezies an einer Fremdsubstanz

Der folgende Abschnitt befasst sich nun mit der Theorie der homogenen Nukleation. In Gasen und Flüssigkeiten kommt es aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle ständig zu mikroskopischen Variationen von Dichte und Temperatur. Dadurch werden fortwährend Aggregate zusammen gelagerter Moleküle (Cluster) gebildet, die nach kurzer Lebensdauer wieder zerfallen. Bei metastabilen Phasen wie beispielsweise einer unterkühlten Flüssigkeit kann es bei der zufälligen Überschreitung einer thermodynamisch festgelegten Clustergröße jedoch zu einem weiteren Wachstum unter Anlagerung weiterer Moleküle

kommen. Solch ein Aggregat wird im allgemeinen als kritischer Cluster oder Keim bezeichnet und leitet den Übergang zur thermodynamisch stabilen Phase ein. Der Phasenübergang von einer metastabilen Phase – wie beispielsweise einer unterkühlten Flüssigkeit setzt demnach zunächst die Bildung kleiner Cluster der neuen, thermodynamisch stabilen Phase voraus. Dieser erste Schritt des Phasenübergangs kann unter Umständen sehr lange dauern, da für die Bildung von Clustern kritischer Größe, die dann spontan weiter wachsen, eine Energiebarriere – die Keimbildungsenergie – überwunden werden muß. Sehr viel schneller passiert die Nukleation an Fremdpartikeln, wie in der unterkühlten Flüssigkeit gelöste Verunreinigungen oder feste Oberflächen, da hier die Aktivierungsenergie für die Bildung eines Keimes herabgesetzt ist.

Die Geschwindigkeit der Bildung eines kritischen Keims ist stark abhängig von der Höhe der zu überwindenden Energiebarriere.

Die freie Bildungsenthalpie eines Clusters bestimmter Größe in einer unterkühlten Flüssigkeit ist gegeben als [Debenedetti 1996]:

$$G = A\mathbf{s} + V\Delta G_V . \quad (62)$$

$A$  - Oberfläche des Clusters

$\mathbf{s}$  - Oberflächenspannung

$\Delta G_V$  - Kristallisationswärme pro Volumen

$V$  - Volumen des Clusters

Dabei gilt für die Kristallisationswärme  $\Delta G_V$ :

$$\Delta G_V = \frac{\mathbf{r}}{M_S} [\mathbf{m}'(T, p) - \mathbf{m}(T, p)] = \frac{\Delta \mathbf{m}}{\mathbf{n}'} N_A . \quad (63)$$

$\mathbf{r}$  - Dichte der kristallinen Phase

$M_S$  - Molare Masse des gelösten Stoffes

$\mathbf{m}'$  - Chemisches Potenzial des Keims (thermodynamisch stabile Phase)

$\mathbf{m}$  - Chemisches Potenzial der unterkühlten Lösung (metastabile Phase)

$\mathbf{v}'$  - Molekülvolumen in der thermodynamisch stabilen Phase

$N_A$  - Avogadro-Konstante



Die freie Bildungsenthalpie  $G$  in Gleichung (62) setzt sich demnach aus einem Oberflächenanteil und einem Volumenanteil zusammen. Bei der Bildung der thermodynamisch stabilen Phase im Volumen wird Energie in Form der Kristallisationswärme frei – der Volumenanteil in Gl. (62) besitzt demnach ein negatives Vorzeichen. Für die Bildung der Phasengrenzfläche des Clusters muß Energie aufgewendet werden – der Oberflächenanteil ist somit positiv. Das Verhältnis dieser beiden Anteile der freien Bildungsenthalpie in Gl. (62) ist entscheidend dafür, ob ein einmal gebildeter Cluster weiter wächst (die freie Bildungsenthalpie nimmt bei weiterem Wachstum ab) oder wieder zerfällt (die freie Bildungsenthalpie nimmt bei weiterem Wachstum zu).

Für die freie Bildungsenthalpie in Gleichung (62) ergibt sich bei Annahme eines kugelförmigen Keims [Debenedetti 1996]:

$$G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4\pi r^3 \Delta m}{3\rho} \quad (64)$$

Diese Funktion hat ein Maximum, welches als Keimbildungsenthalpie  $G^*$  interpretiert wird. In Abbildung 50 ist zu erkennen, wie sich die Keimbildungsenthalpie aus Zusammenwirken des Oberflächen- und des Volumenanteils in Gleichung (64) ergibt.

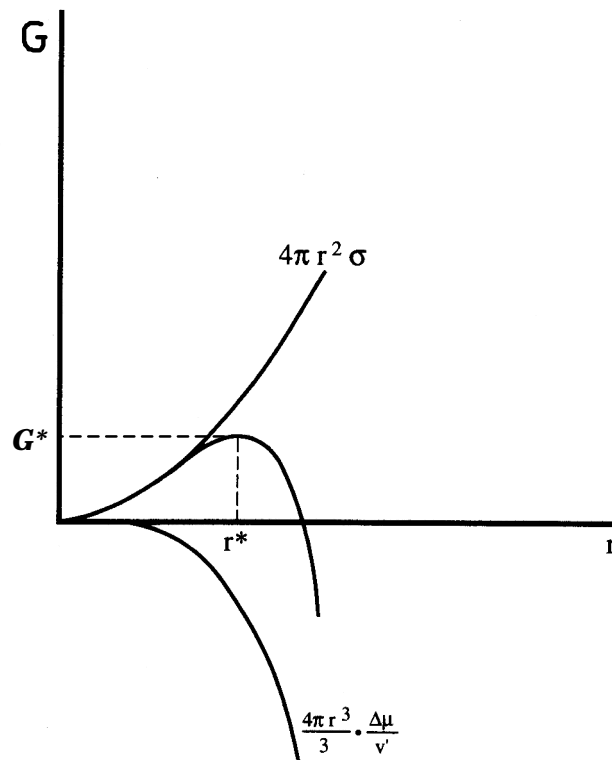


Abbildung 50: Oberflächen- und Volumenbeitrag zur freien Bildungsenthalpie in Abhängigkeit vom Clusterradius [Debenedetti 1996]

Die Keimbildungsenthalpie  $G^*$  korrespondiert zu einem kritischen Radius  $r^*$ . Bei Aggregaten mit  $r < r^*$  handelt es sich um unterkritische Cluster, die spontan wieder zerfallen. Bei  $r = r^*$  ist die kritische Clustergröße erreicht, es kommt zum spontanen Wachstum des Keims. Der Radius des kritischen Keims  $r^*$  ist gegeben als:

$$r^* = \frac{2sn'}{(-\Delta m)} \quad (65)$$

Um einen Keim mit dem Radius  $r^*$  zu bilden, muß folgende Keimbildungsenthalpie aufgebracht werden:

$$G^* = \frac{16p}{3} \left( \frac{n' s^{\frac{3}{2}}}{(-\Delta m)} \right)^2 \quad (66)$$

Unter der Annahme, dass für sämtliche Cluster die Boltzmann-Verteilung gilt, kann für die Anzahl der Cluster in einem bestimmten Volumen geschrieben werden:

$$N_i = N e^{-\frac{\Delta G_i}{kT}} \quad (67)$$

$N$  - Anzahl der Moleküle in der flüssigen Phase

$N_i$  - Anzahl der Cluster bestehend aus  $i$  Molekülen

Für die Differenz des chemischen Potentials  $\Delta\mu$  in Gl. (64) lässt sich auch schreiben (vgl. [Pruppacher 1997], S.197):

$$\Delta\mu = -kT \ln S_{v,w} \quad (68)$$

$S_{v,w}$  ist der Sättigungsgrad, der bei Gasen das Verhältnis des Dampfdrucks zum Sättigungsdampfdruck beschreibt und bei den Flüssigkeiten in der Unterkühlung seine Entsprechung findet<sup>38</sup>.

Daraus ergibt sich für die freie Bildungsenthalpie:

$$G = 4\pi r^2 s - \frac{4\pi r^3 kT \ln S_{v,w}}{3n} \quad (69)$$

Diese hat allerdings nur für  $S_{v,w} > 1$  ein Maximum.

Aus Abbildung 51 ist ersichtlich, dass sich die Keimbildungsenthalpie mit zunehmendem Sättigungsgrad zu kleineren Radien verschiebt und ihr Betrag abnimmt.

---

<sup>38</sup> Bei unterkühlten wässrigen Lösungen, aus denen im thermodynamischen Gleichgewicht Eis auskristallisieren würde, wird der Eissättigungsgrad angegeben, der den Quotienten aus dem Wasserdampfdruck über der Lösung und dem Sublimationsdampfdruck von Eis darstellt.

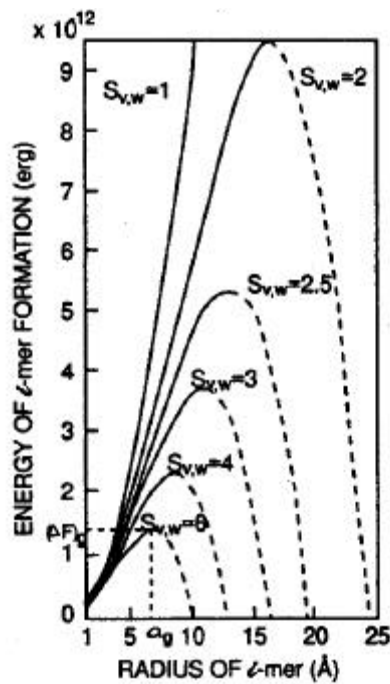


Abbildung 51: Keimbildungsenergie als Funktion des Clusterradius für verschiedene Sättigungsgrade [Pruppacher 1997]

Mit zunehmender Übersättigung bzw. Unterkühlung ist demnach immer weniger Energie für die Bildung eines Keims oder kritischen Clusters notwendig. Dies ist zusätzlich nach Gl. (67) mit einer höheren Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines kritischen Clusters verbunden und bedingt demnach eine höhere Nukleationsrate.

#### 4.2.2.1 Die Nukleationsrate

Die Nukleationsrate  $J$  entspricht der Anzahl der gebildeten Keime pro Zeiteinheit und Volumen:

$$J = \frac{1}{V} \frac{dN^*}{dt} \quad (70)$$

$N^*$  - Anzahl der kritischen Cluster

Dabei wird folgende Reaktionskette betrachtet :

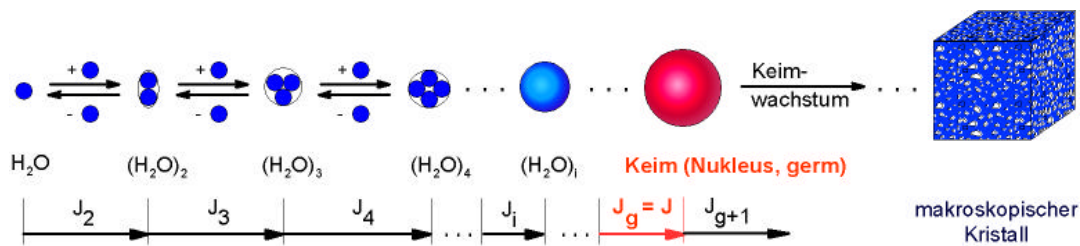


Abbildung 52: Reaktionskette bei der Bildung des kritischen Keims  
[Stöckel 2001]

Damit setzt sich die Nukleationsrate zusammen aus einem Term für die Bildung des Clusters und einem Term für dessen Zerfall:

$$J_i = J_{\rightarrow} - J_{\leftarrow} . \quad (71)$$

$J_{\rightarrow}$  - Anzahl der Moleküle pro Zeit, die vom Cluster  $C_{i-1}$  eingefangen werden

$J_{\leftarrow}$  - Anzahl der Moleküle pro Zeit, die vom Cluster  $C_i$  abgespalten werden

Unter der Annahme, dass jeder Aufprall eines Moleküls auf die Oberfläche eines Clusters tatsächlich zu dessen Anlagerung führt, kann der erste Term als Stoßfrequenz interpretiert werden, die sich folgendermaßen berechnen läßt:

$$J_{\rightarrow} = \frac{1}{V} N_{i-1} A_{i-1} w_{i-1}^{\rightarrow} . \quad (72)$$

$N_{i-1}$  - Anzahl der Cluster  $C_{i-1}$

$A_{i-1}$  - Oberfläche des Clusters  $C_{i-1}$

$w_{i-1}^{\rightarrow}$  - Molekülfluss zum Cluster  $C_{i-1}$  (Anzahl der eingefangenen Moleküle pro Zeit und Clusteroberfläche)

Für den Clusterzerfall läßt sich eine analoge Beziehung aufstellen:

$$J_{\leftarrow} = \frac{1}{V} N_i A_i w_i^{\leftarrow} . \quad (73)$$

$w_i^{\leftarrow}$  - Molekülfluss vom Cluster  $C_i$  (Anzahl der abgespaltenen Moleküle pro Zeit und Clusteroberfläche)

Damit ergibt sich für die Nukleationsrate  $J$ :

$$J = \frac{1}{V} (N_{i-1} A_{i-1} w_{i-1}^{\rightarrow} - N_i A_i w_i^{\leftarrow}). \quad (74)$$

Diese Formel kann folgendermaßen angenähert werden [[Pruppacher 1997], S. 200 ff.]:

$$J = \frac{1}{V} Z N^* A^* w^{\rightarrow}. \quad (75)$$

Z - Zeldovitch-Faktor

A\* - Oberfläche des kritischen Clusters

$w_i^{\rightarrow}$  - Molekülfluss zum kritischen Cluster

Der Zeldovitch-Faktor erfaßt die Abweichung vom Gleichgewicht und läßt sich für Cluster unterschiedlicher äußerer Form angeben. Für kugelförmige Keime gilt:

$$Z = \frac{2n'}{A^*} \left( \frac{s}{kT} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (76)$$

Unter der Voraussetzung, dass auch für die kritischen Cluster die Boltzmann-Verteilung (67) gilt, geht Gleichung (75) über in:

$$J = \frac{1}{V} Z A^* w^{\rightarrow} N e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}. \quad (77)$$

Im Falle sphärischer Keime und unter Verwendung von (76) wird (77) zu:

$$J = \frac{1}{V} 2n' w^{\rightarrow} \left( \frac{s}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} N e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}. \quad (78)$$

#### 4.2.2.2 Homogene Nukleation in unterkühlter Flüssigkeit

Gleichung (78) gilt sowohl für die Kondensation aus der Dampfphase als auch für den Gefrierprozeß. Der hauptsächliche Unterschied zwischen der Nukleation eines Clusters aus einem übersättigten Dampf und aus einer unterkühlten Flüssigkeit liegt im Wachstumsmechanismus des Clusters. Während in der Dampfphase das Wachstum des Clusters durch den Molekülfluß zum Cluster hin kontrolliert wird, sind die Wassermoleküle in der Flüssigkeit bereits in Kontakt mit dem entsprechenden Cluster.

In diesem Falle ist das Wachstum des Clusters an molekulare Neuorientierungen gebunden inklusive des Brechens von Wasser-Wasser-Bindungen und der Herausbildung von Wasser-Eis-Bindungen. Der Molekülfluß  $w^{\rightarrow}$  in Gleichung (78) entspricht hier der Diffusionsflussdichte und berechnet sich aus:

$$w_{diff}^{\rightarrow} = \frac{N_c kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}}. \quad (79)$$

$N_c$ - Dichte der Wassermomere, die sich in Kontakt mit der Eisoberfläche befinden

$\Delta G^{\ddagger}$  - Diffusionsaktivierungsenergie

Die Umorientierung der Moleküle ist demnach mit einer Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^{\ddagger}$  verbunden, die in Abbildung 53 für den Gleichgewichts- und den Nichtgleichgewichtsfall dargestellt ist. Es handelt sich bei diesem Vorgang um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Nukleation in der flüssigen Phase.

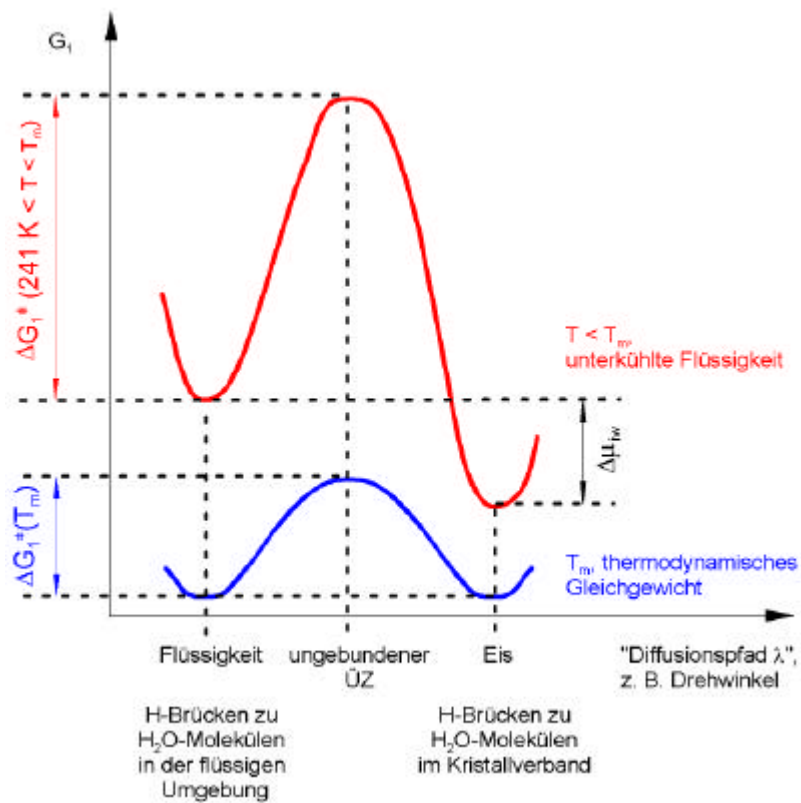


Abbildung 53: Freie Enthalpie eines Wassermoleküls für den Übergang des Moleküls aus der flüssigen (l) in die feste (s) Phase. Bei der Schmelztemperatur  $T_m$  sind beide Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h.  $\Delta m_{sl} = 0$ . In der unterkühlten Flüssigkeit ( $T < T_m$ ) gilt dagegen  $\Delta m_{sl} < 0$  [Stöckel 2001]

Mit Gleichung (79) und  $\frac{n'N}{V} = \frac{\rho_w}{\rho_i}$  ( $\rho_w, \rho_i$  – Dichte von Wasser bzw. Eis)

kann die Nucleationsrate in Gleichung (78) wie folgt berechnet werden:

$$J = 2N_c \frac{\rho_w kT}{\rho_i h} \left( \frac{s}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta G^*}{kT} - \frac{\Delta G^*}{kT}} \quad (80)$$

Aus Gleichung (80) ist ersichtlich, dass bei der Nukleation in unterkühltem Wasser (im Gegensatz zur Nukleation im übersättigten Dampf) zwei Energiebarrieren zu überwinden sind.



#### 4.2.2.3 Die Statistik des Nukleationsprozesses

Um die Nukleationsrate durch Gefrierexperimente bestimmen zu können, muß zunächst die stochastische Natur des Gefrierprozesses näher beleuchtet werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Kristallisation, die sich an die Nukleation anschließt, viel schneller verläuft als der Nukleationsprozess. Das bedeutet, dass nach der zufälligen Entstehung des ersten Keims in der unterkühlten Flüssigkeit sich das Wachstum des Keims durch Anlagerung weiterer Monomere sschlagartig vollzieht und damit die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines zweiten Keims sehr klein ist. Unter diesen Umständen kann im Experiment die Gefrierzeit mit der Nukleationszeit identifiziert werden.

Dies ist aber nur unter bestimmten Bedingungen der Fall, wie sich aus Abbildung 54 entnehmen läßt. Hier ist die Temperaturabhängigkeit der Nukleations- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $\omega_{\text{nuk}}$  und  $\omega_{\text{cryst}}$  gezeigt für das System  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit wächst mit zunehmender Unterkühlung, da der limitierende Faktor beim Kristallwachstum der Abtransport der entstehenden Kristallisationswärme ist. Dementsprechend steigt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes  $T_m$ . In Konkurrenz dazu steht allerdings die mit sinkender Temperatur zunehmende Viskosität, die ab einem bestimmten Punkt wieder zur Abnahme der Kristallwachstumsgeschwindigkeit führt. Im Gegensatz zur Kristallwachstumsgeschwindigkeit werden bei der Nukleationsgeschwindigkeit erst bei einer beträchtlichen Unterkühlung überhaupt meßbare Werte beobachtet. Auch in diesem Fall wird wegen der zunehmenden Viskosität der Lösung mit abnehmender Temperatur ein Maximum durchlaufen. Unterhalb des Glaspunktes werden sowohl die Kristallwachstumsgeschwindigkeit als auch die Nukleationsgeschwindigkeit vernachlässigbar klein. Die Lösung verbleibt im Glaszustand auch dann, wenn während des Abkühlens ein Keim gebildet worden ist. Die

Probe gefriert in diesem Fall erst beim Erwärmen auf die kritische Temperatur, wenn die Kristallwachstumsgeschwindigkeit wieder ausreichend groß ist.

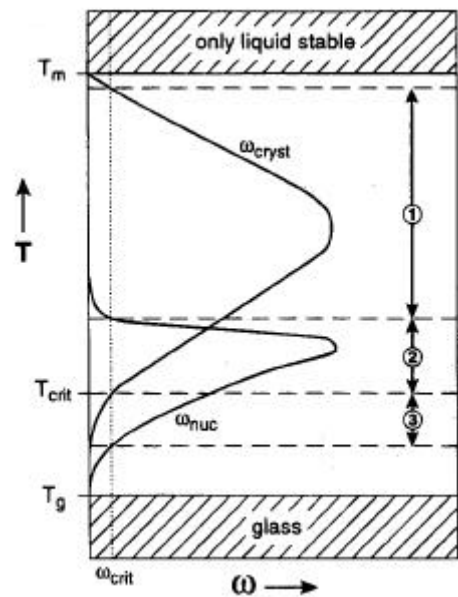


Abbildung 54: Temperaturabhängigkeit der extensiven Nukleationsrate  $w$  [Koop 1997]

In Abbildung 54 werden drei Temperaturbereiche unterschieden: In Region 1 ist zwar die Kristallwachstumsrate ausreichend groß, die Nukleationsrate ist aber zu klein, um den Gefrierprozeß zu induzieren. Dagegen ist die Nukleation in Region 2 begünstigt und das Kristallwachstum ausreichend schnell. In Region 3 kommt es zwar zur Bildung stabiler Keime, diese wachsen aber aufgrund der geringen Kristallwachstumsrate nicht weiter. Das bedeutet, die Substanz bleibt flüssig.

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von  $k$  Nukleationsereignissen<sup>39</sup> innerhalb einer Zeitspanne  $t$ , im Volumen  $V$ , in dem sich  $N$  Moleküle befinden, unterliegt der Poisson-Verteilung [Koop 1997]:

<sup>39</sup> gleichzusetzen mit der Bildung von  $k$  Keimen

$$P_k(N) = \frac{(Np)^k}{k!} e^{-Np}. \quad (81)$$

$p$  - Wahrscheinlichkeit für ein Molekül, das Zentrum eines kritischen Keims zu werden

Für kleine Wahrscheinlichkeiten  $p$  verhält sich  $p$  proportional zu  $t$ . Der Proportionalitätsfaktor entspricht einer Nukleationsrate für ein Molekül. Für  $N$  Moleküle gilt demnach:

$$w = \frac{Np}{t}. \quad (82)$$

$w$  - extensive Nukleationsrate für  $N$  Moleküle

Mit (82) wird aus (81):

$$P_k(t) = \frac{(wt)^k}{k!} e^{-wt}. \quad (83)$$

Dabei ist  $P_k(t)$  die Wahrscheinlichkeit dafür, während der Zeit  $t$   $k$  Nukleationsereignisse zu beobachten. Wird  $k = 0$  gesetzt, dann ist  $P$  die Wahrscheinlichkeit dafür, dass innerhalb von  $t$  keine Nukleation stattfindet bzw. die Probe immer noch flüssig ist:

$$P_0(t) = e^{-wt}. \quad (84)$$

Gleichung (84) stellt ein exponentielles Zerfallsgesetz dar, welches zu einer Reaktion erster Ordnung korrespondiert.

Um im Experiment Aussagen über Wahrscheinlichkeiten machen zu können, müssen eine möglichst große Anzahl gleichartiger Proben untersucht und deren Nukleationszeiten statistisch ausgewertet werden. Das Auftreten eines Keimes führt unter den bei unseren Untersuchungen vorherrschenden Bedingungen sofort zur Kristallisation des gesamten Tropfens. Deshalb ist es notwendig, das Experiment sehr häufig mit immer neuen Tropfen zu wiederholen. Werden  $N_0$  identische,

unterkühlte, flüssige Tropfen betrachtet, dann ist bei einer genügend großen Anzahl  $N_0$  die Wahrscheinlichkeit dafür, dass diese Tropfen innerhalb der Zeit  $t$  nicht nukleieren, annähernd gegeben durch das Verhältnis von der Anzahl der zum Zeitpunkt  $t$  noch flüssigen Tropfen zur Gesamtzahl der Proben:

$$P_0(t) \approx \frac{N_u(t)}{N_0} = e^{-\omega t}. \quad (85)$$

$N_u$  - Anzahl der zum Zeitpunkt  $t$  noch flüssigen Tropfen

$N_0$  - Gesamtzahl der untersuchten Tropfen

Nach Überführung der extensiven Nukleationsrate  $\omega$  in die entsprechende intensive Größe  $J$  ( $J=\omega/V$ ) erhält man:

$$\frac{N_u(t)}{N_0} = e^{-Jt} \quad \text{oder} \quad \ln \frac{N_u(t)}{N_0} = -Jt. \quad (86)$$

Wird im Experiment die Zahl der ungefrorenen Tropfen  $N_u$  gezählt, dann sollte beim Auftragen von  $\ln(N_u(t)/N_0)$  über  $Jt$  eine Gerade mit dem Anstieg  $-J$  herauskommen. Dies gilt allerdings nur für die Annahme eines statistisch homogenen Tröpfchenensembles. Wie jedoch schon bei Koop et al. [Koop 1997] und bei Stöckel [Stöckel 2001] beschrieben wurde, ist das nicht notwendigerweise der Fall. Bei Gefrierexperimenten von Koop traten statistisch inhomogene Ensemble auf, bei denen sich eindeutig zwei Sorten von Tröpfchen unterscheiden ließen. Folgerichtig wurden in diesen Fällen für ein und dieselbe Tröpfchenzusammensetzung und Temperatur zwei verschiedene Nukleationsraten berechnet. Die beiden Nukleationsraten unterschieden sich um mehr als eine Größenordnung. Die Gründe hierfür können vielfältiger Natur sein. So kann es sich im Falle der höheren Nukleationsrate um heterogene Nukleation [Koop 1997] handeln, die in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen (z.B. Kühlrate des Tropfens) mehr oder weniger begünstigt sein kann.

Es ist bekannt, dass kleine Tropfen wesentlich tiefer unterkühlt werden können als größere bevor Kristallisation stattfindet. Diese Beobachtung

stimmt mit Gleichung (86), nach der die Wahrscheinlichkeit für ein Nukleationsereignis proportional zum Volumen ist.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass beim Vorliegen einer kinetischen Hemmung der Phasenübergang nicht bei einer bestimmten Temperatur oder bei einer bestimmten Feuchte stattfindet, da es sich um einen statistischen Prozess handelt. Das Volumen und die Beobachtungszeit müssen demzufolge in die Betrachtung mit einbezogen werden. Die Erwartungszeit für das Auftreten eines kristallinen Keims ist dann gegeben durch:

$$\langle t \rangle = \frac{1}{JV}. \quad (87)$$

Wenn das Kristallwachstum entsprechend schnell ist, liefert Gleichung (87) auch die Nukleationszeit eines Partikels mit dem Volumen  $V$ . Die Nukleationsrate und damit auch die Erwartungszeit sind stark temperaturabhängig. Deshalb spielt die Temperaturauflösung bei der Messung eine große Rolle.

#### 4.2.3 Eisnukleation in Elektrolytlösungen

Hung et al. [Hung 2002] haben die Eisnukleation von wässrigen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Aerosolen mit AFT-IR<sup>40</sup> untersucht. Mit Hilfe von temperaturabhängigen IR-Differenzspektren wurden konzentrationsabhängige Gefrierpunkte [Abbildung 55] und Nukleationsraten [Abbildung 56] bestimmt und mit anderen Arbeiten verglichen.

---

<sup>40</sup> Aerosol Flow Tube - IR

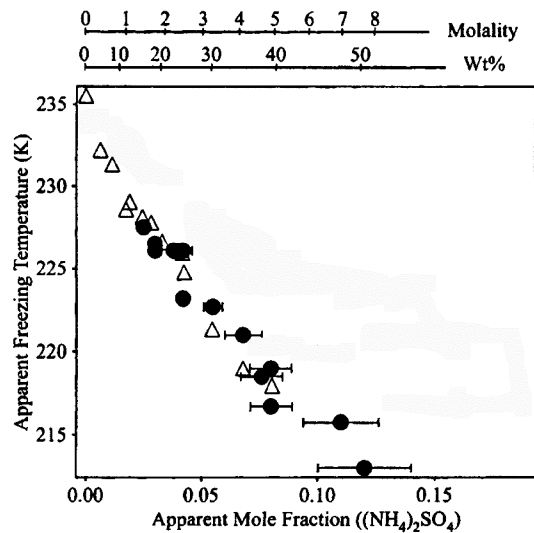


Abbildung 55: Gefriertemperaturen für  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  in Abhängigkeit vom Molenbruch; Kreise: Hung 2002 et al.; Dreiecke: Prenni 2001 et al. [Hung 2002]

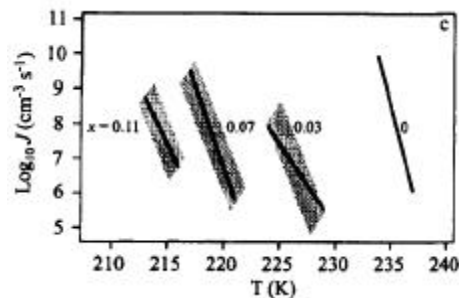


Abbildung 56: Vergleich von Nukleationsraten für verschiedene Molenbrüche  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit reinem Wasser [Hung 2002]

Bertram et al. haben das gleiche System in Emulsionen mit DSC (Differential Scanning Calometry) untersucht. Beim Abkühlen der wässrigen Tropfen wurde ein konzentrationsabhängiger, scharfer Phasenübergang beobachtet, der dem Gefrieren eines wässrigen Elektrolyttröpfchens aufgrund homogener Nukleation entspricht. Diese Nichtgleichgewichtskurve ist im Phasendiagramm in Abbildung 57 durch gefüllte Kreise dargestellt. Beim Erwärmen hingegen traten zwei Schmelzpunkte auf. Zunächst schmolz das eutektische Gemisch bei einer bestimmten, konzentrationsunabhängigen Temperatur. Dieser Übergang wurde in der Abbildung 57 durch leere Kreise symbolisiert. Der zweite, konzentrationsabhängige Schmelzpunkt korrespondiert zur

Eis/Lösung-Gleichgewichtskurve im Phasendiagramm, in der Abbildung 55 als Dreiecke gezeigt.

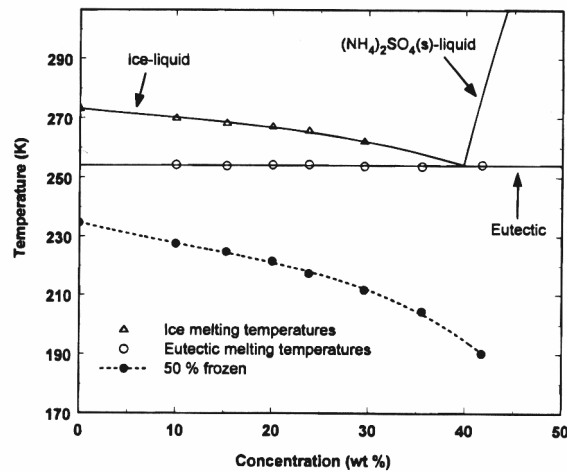


Abbildung 57: Phasendiagramm des Systems  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  mit gemessener Nichtgleichgewichtskurve für die homogene Nukleation (ausgefüllte Kreise), eutektischer Schmelzlinie (leere Kreise) und Gleichgewichtseiskurve (Dreiecke) [Bertram 2000]

Aus Abbildung 57 läßt sich entnehmen, dass die von Hallett et al. abgeschätzte Unterkühlung für Elektrolytlösungen von 40 K unter der Eis/Lösung-Gleichgewichtskurve bei höheren Konzentrationen (größer als 20 wt%) zunehmend von den gemessenen Werten abweicht. Größere Übereinstimmung mit dem Experiment läßt sich bei der Verwendung folgender Formel [Rasmussen 1982] erreichen:

$$T_f = 273.15 - (1.7\Delta T_m + \Delta T_{H_2O}) \quad (88)$$

$T_f$  - Gefriertemperatur in K

$\Delta T_m$  - konzentrationsabhängige Gefrierpunktserniedrigung des entsprechenden Salzes in K

$\Delta T_{H_2O}$  - Unterkühlung für reines Wasser (40K)

Auch Koop et al. befassten sich intensiv mit dem Schmelz- und Gefrierverhalten von NaCl-Lösung im Bulk und in Emulsionen. Die Schmelz- und Gefrierpunkte sind für verschiedene NaCl-Konzentrationen in Abbildung 58 dargestellt. Dabei wurde beobachtet, dass der Schmelzvorgang im Gegensatz zum Gefrierprozess im thermodynamischen

Gleichgewicht, d. h. entlang der Phasengrenzlinie im Phasendiagramm (Abbildung 58(a)) stattfindet.

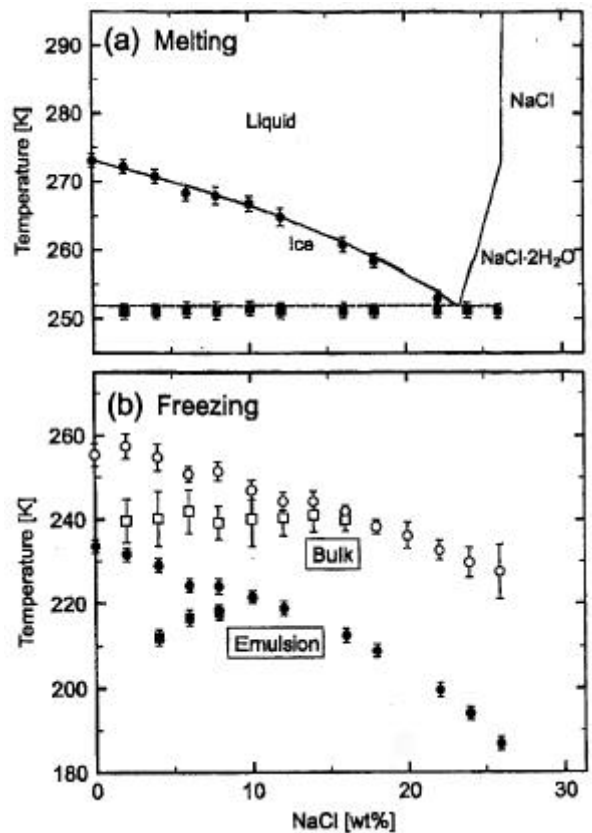


Abbildung 58:

- a) Schmelzpunkte in NaCl-Emulsionen zusammen mit dem Phasendiagramm;  
 Kreise: Eisschmelzpunkte; Quadrate: Schmelzpunkte des eutektischen Gemischs  
 b) Gefrierpunkte im bulk (leere Symbole) und in Emulsionen (volle Symbole);  
 Kreise: Eisnukleation; Quadrate: Salznukleation (NaCl·2H<sub>2</sub>O) [Koop 2000]

Bei der schrittweisen Erhöhung der Temperatur schmilzt zunächst das eutektische Gemisch (untere Gerade in Abbildung 58(a)), dessen Schmelzpunkt, wie in der Graphik sichtbar, von der Ausgangskonzentration unabhängig ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung setzt in Abhängigkeit von der Konzentration das Schmelzen des Eises ein. Die Schmelzpunkte liegen auf der Eiskurve des Phasendiagramms. Beim Gefrieren sehen die Verhältnisse erwartungsgemäß anders aus. In Abbildung 58 (b) sind die Gefrierpunkte im Bulk und in der Emulsion dargestellt. In beiden Fällen kristallisiert zuerst das Eis aus (Kreise), wobei die mit Emulsionen erreichte



Unterkühlung naturgemäß deutlich höher liegt. Die gemessene Unterkühlung steigt mit zunehmender Konzentration. Bei den niedrigen Temperaturen führt die Eisnukleation nicht zwangsläufig zum Durchfrieren des gesamten Tropfens. Vielmehr lässt sich bei entsprechend tieferen Temperaturen noch ein zweiter Phasenübergang, die Bildung des festen Salzhydrates (Quadrate), detektieren. Im Bulk findet die Formation dieser Phase unabhängig von der Konzentration nahezu immer bei der selben Temperatur statt. In der Emulsion zeigt sich eine Konzentrationsabhängigkeit derart, dass die Bildung des Dihydrates mit steigender Ausgangskonzentration bei höheren Temperaturen stattfindet. Als Begründung wird von Koop et al. das mit zunehmender Verdünnung immer kleiner werdende Flüssigkeitsvolumen der nach der Eisnukleation überstehenden Lösung angegeben, die die Nukleation des Dihydrates immer unwahrscheinlicher macht.

Für beide Systeme wird bei höheren Konzentrationen (Bulk: >16 %; Emulsion: >10 %) nur noch ein Phasenübergang beobachtet, da sich mit der Eisnukleation sofort das Dihydrat bildet.

Koop et al. haben in derselben Veröffentlichung auch das Schmelz- und Gefrierverhalten von Seesalzproben im Bulk und in Emulsionen untersucht. In Abbildung 59 sind die Beobachtungen beim Schmelzen im Bulk zusammengestellt.

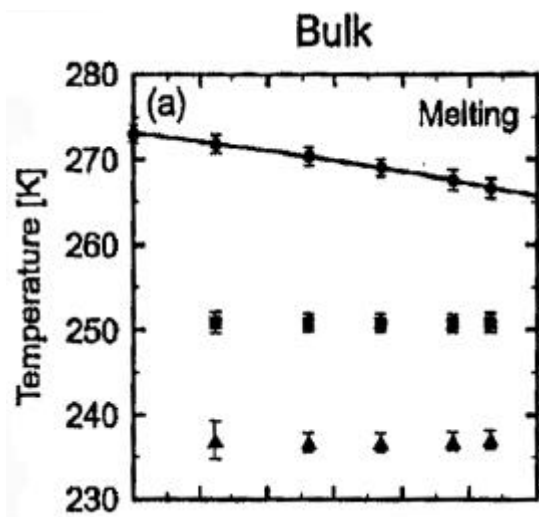


Abbildung 59: Schmelztemperaturen der verschiedenen kristallinen Phasen in wässrigen Seesalzproben (Bulk);  
 Kreise: Eis; Quadrate:  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
 Dreiecke:  $\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; [Koop 2000]

Daraus wird ersichtlich, dass in Seesalzaerosolen neben NaCl/H<sub>2</sub>O auch das System MgCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O eine Rolle spielt, welches im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden ist. Das Ausfallen von MgCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O wurde von Koop et al. bei ca. 236.9 K beobachtet.

#### 4.2.4 Salznukleation in Elektrolytlösungen

Die meisten Substanzen in levitierten Tropfen kristallisieren schlagartig, wenn die Salzkonzentration einen bestimmten kritischen Wert erreicht hat [Cohen 1987a; Cohen 1987b; Cohen 1987c]. Cohen et al. haben Kristallisationsexperimente an Elektrolyttröpfchen durchgeführt. Weil die Feuchte in der elektrodynamischen Falle reduziert wurde, verdampfte Wasser aus dem Tröpfchen. Dadurch wurde die Kristallisation ausgelöst. In der Regel trat diese sofort ein, wenn eine bestimmte kritische Konzentration erreicht wurde und war gewöhnlich in weniger als einer Sekunde abgeschlossen [Cohen 1987c].

Bei einigen Salzlösungen verhielten sich die Tröpfchen dagegen anders. Zunächst verdampften diese sehr schnell, später verlangsamte sich die Wasserabgabe jedoch und die Konzentration des Tröpfchen konvergierte langsam gegen einen bestimmten Wert, bis schließlich Kristallisation einsetzte.

Darüber hinaus beobachteten Cohen et al., dass bei zwei Verbindungen überhaupt keine Kristallisation einsetzte und sich statt dessen amorphe bzw. glasartige Phasen bildeten.<sup>41</sup> Bei Lösungen dieser Art, in denen Diffusionsbarrieren aufgrund der hohen Konzentration eine Rolle spielen, reicht die einfache Nukleationstheorie zur Beschreibung nicht aus.

Die Eigenschaften der ausfallenden festen Phase, wie z. B. Partikeldichte, Oberflächenmerkmale und Form hängen von den Bedingungen ab, die

---

<sup>41</sup> Mit zunehmender Übersättigung steigt auch die Triebkraft für die homogene Nukleation. Wenn allerdings die Viskosität der Lösung infolge der Konzentrationserhöhung so groß wird, dass eine Neuordnung der Moleküle im Rahmen der Bildung einer kristallinen Phase unmöglich wird, kann die Nukleation verhindert sein. Die Lösung verbleibt dann in einer Art eingefrorenen, flüssigen Zustand.

zur Erreichung der notwendigen Übersättigung gewählt worden sind. Zu den Einflußfaktoren gehören neben der Temperatur und der Verdampfungsrate, die wiederum von der Umgebungsfeuchte abhängt, die Art, die Löslichkeit und die Masse des gelösten Stoffes. Die Morphologie der durch Verdampfung des Wassers ausgebildeten festen Phase kann sehr vielgestaltig sein und kann folgende Formen einnehmen [Leong 1987]:

- Hohle Kugeln
- Poröse Sphäroiden
- Massive Kugeln
- Einkristall
- Agglomerate von Einkristallen
- Polykristalline Partikel

Das feste Partikel bildet sich nach Erreichen der Kristallisationskonzentration grundsätzlich in einem Zweistufenprozess:

1. Verdampfung des Lösungsmittels bis zum Beginn der Kristallisation
2. Kristallwachstum und komplette Verdampfung des Lösungsmittels

Da das Lösungsmittel generell von der Tropfenoberfläche aus verdunstet, bildet sich ein Konzentrationsgradient aus. Dieser führt dazu, dass die Kristallisation an der Tropfenoberfläche statistisch bevorzugt stattfindet, da die Konzentration dort am größten ist. Die notwendige Übersättigung für die homogene Nukleation ist dabei entscheidend von der Löslichkeit des gelösten Stoffes abhängig. So ist bei Verbindungen mit geringer Löslichkeit aufgrund der höheren Oberflächenenergie eine höhere Übersättigung für das Ausbilden kritischer Cluster (Keime) notwendig als bei Verbindungen mit entsprechend höherer Löslichkeit. Die Morphologie des festen Partikels wird unter anderem festgelegt durch die Anzahl der durch homogene Nukleation gebildeten Keime und durch die Form und Anordnung der daraus gebildeten Kristalle. Die Anzahl der Keime spiegelt sich in der Nukleationsrate wider, die wiederum von der herrschenden

Übersättigung abhängt. Die Form des Kristalls steht mit den entsprechenden Kristalleigenschaften in engem Zusammenhang.

Dementsprechend neigen Verbindungen mit geringen Löslichkeiten durch die notwendigerweise große Übersättigung und der damit verbundenen hohen Nukleationsrate zur Entstehung vieler Keime an der Oberfläche, wodurch eine polykristalline Schale gebildet wird. Die festen Partikel stellen demnach hohle Kugeln dar, deren Form kaum durch die Form des einzelnen Kristalls beeinflusst wird. Der sphärische Charakter des Teilchens bleibt damit im wesentlichen erhalten.

Dagegen werden bei gut löslichen Verbindungen und kleinem Tropfenvolumen in der Regel aufgrund der geringen Nukleationsrate nur wenige Kristalle ausgebildet. Die Form des gebildeten festen Partikels wird maßgeblich von Form und Anzahl dieser Kristalle bestimmt. Die Form der ausgebildeten Kristalle ist neben der Wachstumsrate auch durch die Kristalleigenschaften bedingt. Diese hängen wiederum außer von der Verbindung selbst auch noch vom Lösungsmittel, der Temperatur und eventuell vorhandenen Verunreinigungen ab.

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass durch die gewählten Bedingungen (z. B. mittels eines Trägergases mit bestimmter Temperatur und Feuchte) die Morphologie des gebildeten festen Partikel beeinflusst werden kann. In Abbildung 60 sind die Erkenntnisse von Leong noch einmal als Übersicht dargestellt.

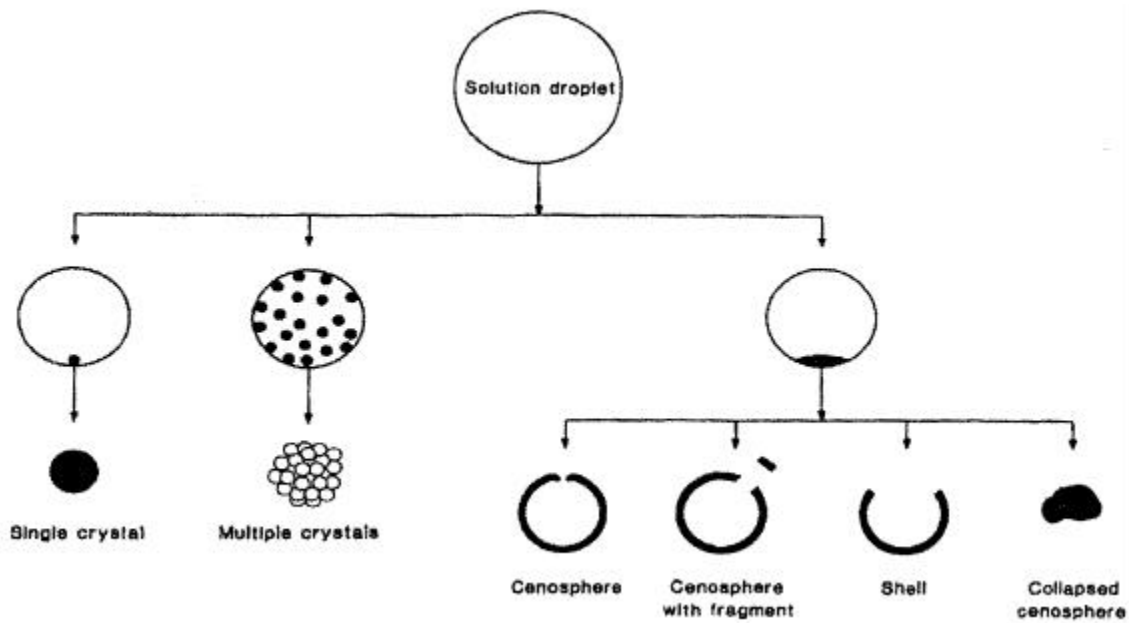


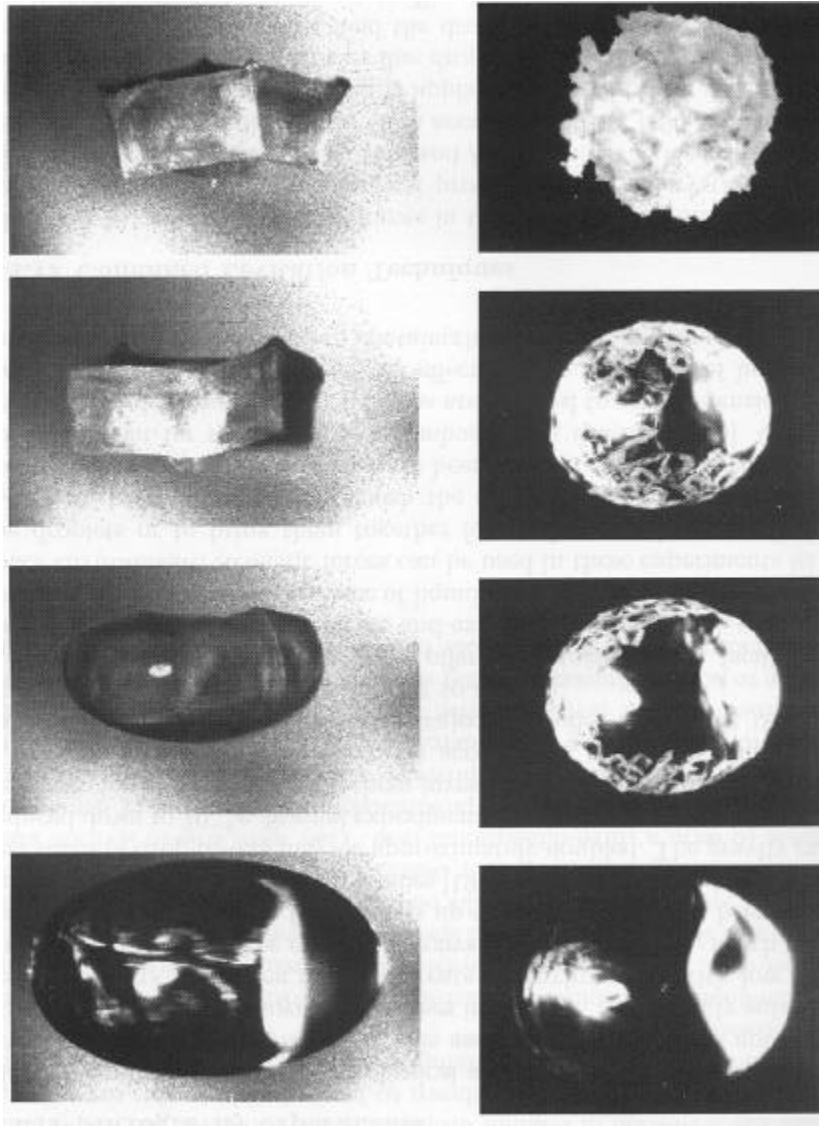
Abbildung 60: Modi der Bildung fester Partikel durch Verdampfung eines Lösungstropfens [Leong 1987]

Der linke Hauptast in Abbildung 60 steht für Verbindungen mit ausgeprägten Kristalleigenschaften. Die Einkristallbildung ist dann bevorzugt, wenn die Substanz gut löslich ist und die Konzentration der Lösung gering ist. Im Gegensatz dazu ist bei geringer Löslichkeit und hoher Konzentration (bezogen auf die Sättigungskonzentration) die multiple Kristallbildung wahrscheinlicher. Je geringer die Verdampfungsrate, welche wegen der geringeren maximalen Übersättigung mit einer niedrigeren Nukleationsrate einhergeht, um so weniger Kristalle werden gebildet. Partikel, die entweder nur aus einem oder aus sehr vielen Kristallen bestehen, sind näherungsweise sphärisch. Dagegen weichen Partikel, die aus einigen wenigen Kristallen bestehen, von der runden Form stark ab.

Partikel, die aus einer großen Anzahl von Kristallen bestehen, sind im rechten Teil von Abbildung 60 gezeigt. Es handelt sich in der Regel um Substanzen, die keine ausgeprägten Kristalleigenschaften besitzen. Die nach dem Verdampfen des Wassers entstandenen Partikel sind charakterisiert durch glattere Oberflächen verglichen mit den Partikeln, die aus einem oder wenigen Kristallen bestehen. Die polykristallinen

Partikel liegen tendenziell als hohle Kugeln vor. Das liegt daran, dass die Konzentration an der Oberfläche am größten ist, da von dort ständig Lösungsmittelmoleküle abdampfen. Die Nukleation ist wegen dieses Konzentrationsgradienten an der Oberfläche am wahrscheinlichsten. Bei den polykristallinen Partikeln wird zwischen vier Unterkategorien unterschieden. Dabei handelt es sich bei zwei Gruppen um die oben genannten hohlen Kugeln (Cenosphere). Bei der dritten Gruppe wurde aufgrund schneller Verdampfungsrate und geringer Löslichkeit anstatt einer Kugel nur eine Schale ausgebildet. Der vierte Partikeltyp entsteht durch den Zusammenbruch einer hohlen Kugel.

In Abbildung 61 sind zwei Beispiele für Möglichkeiten der Kristallisation bei zwei verdampfenden, ursprünglich gesättigten NaCl-Lösungströpfchen bei Raumtemperatur gezeigt.



*Abbildung 61: Verdampfung eines akustisch levitierten Tropfens bestehend aus einer gesättigten NaCl-Lösung; Rechte Seite: Lösung anfanglich mit kleinen Kristallen verunreinigt, die als Kristallisationskeime fungieren;  $a_0 = 2 \text{ mm}$ ; Linke Seite: Kristallisation ohne ursprünglich vorhandenen Keime;  $a_0 = 2.5 \text{ mm}$  [Frohn 2000] S. 101]*

Bei NaCl handelt es sich um eine Verbindung mit ausgeprägten Kristalleigenschaften und hoher Löslichkeit in Wasser. Demzufolge ist der linke Teil in Abbildung 60 relevant.

Die beiden obersten Fotos wurden jeweils ca. einer Minute nach Levitationsbeginn aufgenommen. Im rechten Fall war der Tropfen von Anfang an mit kleinen Kristallen verunreinigt, die als Kristallisationskeime für mehrere verschiedene Kristalle dienten. Diese fingen an der Tropfenoberfläche an zu wachsen (zweites und drittes Bild rechts in

Abbildung 61). Am Ende bleibt ein polykristallines Salzpartikel übrig (Bild oben rechts in Abbildung 61), dessen Form deutlich von einer Kugel abweicht. Es ist demnach der Kategorie ‚multiple crystals‘ in Abbildung 60 zuzuordnen.

Dagegen sind im Tropfen der linken Serie (Abbildung 61) zunächst keine Keime enthalten. In diesem Fall verläuft die Kristallbildung entsprechend der schematischen Darstellung in Abbildung 60 anders, und zwar geht sie vom Inneren des Tropfens aus. Dort bildet sich zunächst durch homogene Nukleation ein Keim, der zu einem mehr oder weniger regulären Einkristall heranwächst.

### **4.3 Verdampfung**

Mit Hilfe der für Mikropartikel typischen Mie-Streuung und der darin auftretenden Resonanzen (MDRs, vgl. 2.2.3) können kinetische Studien zum Wachstum oder der Verdampfung von Mikrotropfen mit hoher Präzision vorgenommen werden. Die Geschwindigkeit des Masseverlustes durch Verdampfen hängt von den Eigenschaften der Tropfenoberfläche, dem Dampfdruck der Flüssigkeit im Tröpfchen und in der Umgebung ab. Zusätzlich können auch Tropfenbewegungen den Verdampfungsprozess beeinflussen.

Aus den ermittelten Verdampfungsraten kann dann der Dampfdruck des Tröpfchens unter den gegebenen Bedingungen abgeleitet werden. Allerdings sind häufig nicht alle dafür notwendigen Größen bekannt (vgl. Gleichung (90)). Deshalb müssen für diese Größen Annahmen gemacht werden, die natürlich entsprechend fehlerbehaftet sind<sup>42</sup>.

---

<sup>42</sup> Beispielsweise ist der Diffusionskoeffizient in der Dampfphase bei einer bestimmten Temperatur häufig nur durch Extrapolation erhältlich.



### 4.3.1 Theoretische Betrachtungen

Bei der Verdampfung eines Einkomponententropfens gilt im allgemeinen folgendes Gesetz [Frohn 2000]:

$$r^2 = r_0^2 - \mathbf{b}t \quad (89)$$

$r$  - Tropfenradius

$\mathbf{b}$  - Verdampfungskoeffizient

Der Verdampfungskoeffizient ist abhängig von der Tropfen- und Dampfdichte, dem Diffusionskoeffizient des Dampfes, dem Dampfdruck der Flüssigkeit im Tröpfchen und dem entsprechenden Partialdruck in der Gasphase. Er kann somit sowohl zeitlich konstant als auch variabel sein. Unter der Voraussetzung, dass sich der Dampfdruck des Tropfens beim Verdampfungsprozess nicht ändert und auch der entsprechende Partialdruck in der Gasphase zeitlich invariant ist, erhält man beim Auftragen von  $(r/r_0)^2$  gegen  $t/r_0^2$  entsprechend Gleichung (89) eine Gerade. Aus dem Anstieg läßt sich der Verdampfungskoeffizient ermitteln, der unabhängig von der Anfangsgröße ist [Frohn 2000].

Der Verdampfungskoeffizient charakterisiert demnach den Verdampfungsprozess eines Tropfens einer reinen Flüssigkeit unter gegebenen Bedingungen. Bei den hier untersuchten Lösungen handelt es sich zwar um keine reinen Flüssigkeiten, sondern um  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen, die ihre Konzentration beim Verdampfen ändern. Trotzdem wurde innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches bei den verdünnten Lösungen ein konstanter Verdampfungskoeffizient gefunden (Abbildung 62).

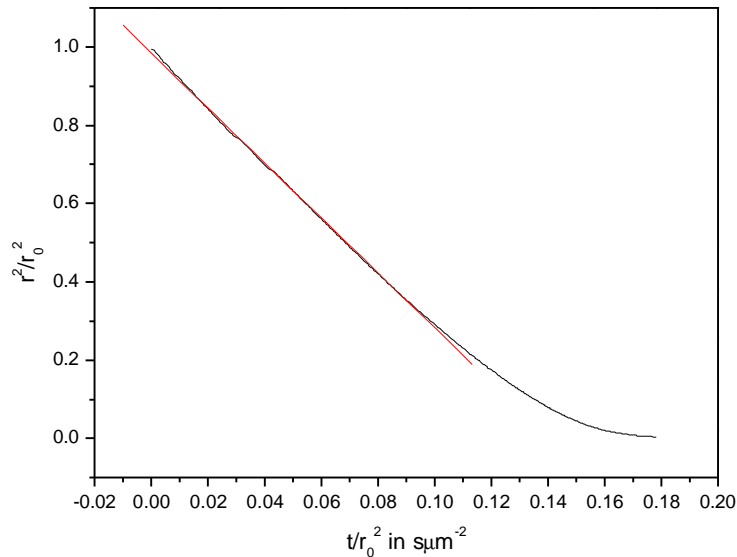


Abbildung 62: Auftragung von  $(r/r_0)^2$  über  $t/r_0^2$  zur Ermittlung des Verdampfungskoeffizienten  $b$  für ein wässriges  $MgCl_2$ -Tröpfchen mit der Anfangskonzentration von 0.7 wt% und einer Falltemperatur von  $-31.7^\circ C$ . Die rote Kurve entspricht einer linearen Anpassung mit einer Steigung von  $-7.01 \mu m^2/s$ .

Grundsätzlich führt eine Veränderung der Konzentration allerdings zu einem anderen Verdampfungskoeffizienten (Abbildung 63).

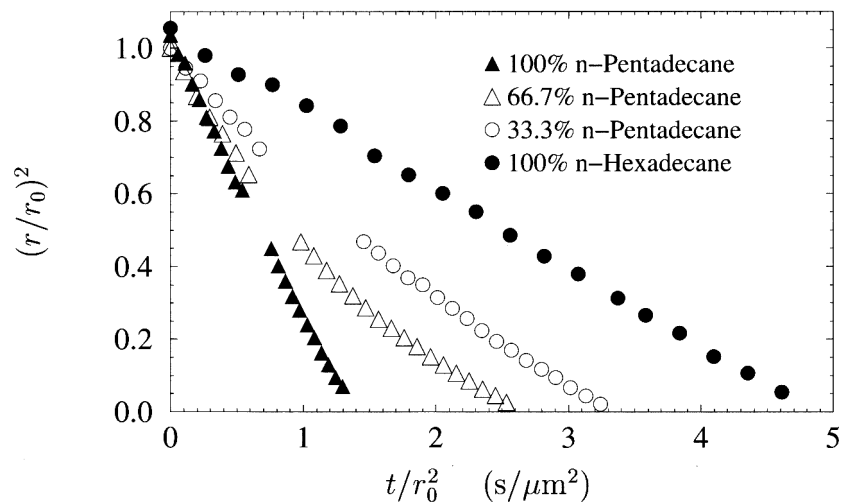


Abbildung 63: Auftragung von  $(r/r_0)^2$  gegen  $t/r_0^2$  für 4 Tropfen bestehend aus binären Mischungen zweier Flüssigkeiten in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen [Frohn 2000]

Auch unterschiedliche Flüssigkeiten haben erwartungsgemäß unterschiedliche Verdampfungskoeffizienten [Frohn 2000].

Um den Verdampfungskoeffizienten näher spezifizieren zu können, soll im folgenden etwas tiefer in die Theorie zur Verdampfung eingedrungen werden.

Der für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Verdampfungsexperimente relevante Fall ist das sogenannte *continuum regime*. Betrachtet wird ein Einkomponententropfen, der in eine N<sub>2</sub>-Umgebung bei Normaldruck verdampft. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle in der Gasphase ist dann viel kleiner als die Tropfengröße. Für den Fall, dass der Tropfen ungefähr die gleiche Temperatur wie seine Umgebung hat und dass diese deutlich unterhalb des Siedepunktes liegt, ist der Verdampfungsprozess kontrolliert durch die Gasphasendiffusion. Unter der Annahme, dass der Dampfdruck in der unmittelbaren Umgebung des Tröpfchens Null ist, kann die Verdampfungsrate aus der modifizierten Maxwell-Gleichung [Tang 1991] berechnet werden:

$$\frac{da^2}{dt} = -\frac{8D_vMp}{rRT} . \quad (90)$$

$a$  - Tropfendurchmesser

$D_v$  - Diffusionskoeffizient in der Dampfphase

$p$  - Dampfdruck des Tröpfchens

$r$  - Dichte des Tröpfchens

$M$  - Molare Masse

Bei der Berechnung des Dampfdrucks mit Hilfe von Gleichung (90) bereitet häufig der Wert von  $D_v$  Schwierigkeiten. Er ist experimentell schwer zugänglich und zudem stark temperaturabhängig. Von Tang et al. wurde deshalb die folgende Annahme getroffen [Tang 1991]:

$$\frac{D_v}{D_0} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^2 . \quad (91)$$

$D_0$  - Diffusionskoeffizient bei einer Referenztemperatur  $T_0$

Gleichung (90) gilt allerdings nur, wenn der Partialdruck der entsprechenden Verbindung in der Tröpfchenumgebung Null ist. Das war bei unserem Experiment allerdings nicht der Fall. Statt dessen ist davon auszugehen, dass in der von uns verwendeten Falle bei den gewählten Temperaturen (zwischen  $-30^{\circ}\text{C}$  und  $-55^{\circ}\text{C}$ ) Sublimationsdampfdruck von Eis in der Falle vorherrschte.

Aus Gleichung (90) wird dann:

$$\frac{da^2}{dt} = -\frac{8D_v M(p - p_s)}{rRT} . \quad (92)$$

$p_s$  - Sublimationsdampfdruck von Eis

Beim Vergleich von Gleichung (89) und (92) fällt sofort deren formale Verwandtschaft auf. Der Verdampfungskoeffizient kann somit ausgedrückt werden als:

$$\mathbf{b} = -\frac{2D_v M p}{rRT} \quad (93)$$

Wenn sich sowohl die Dichte als auch der Dampfdruck des Tropfens beim Verdampfen nicht ändern, ist die Verdampfungsrage in Gleichung (92) eine Konstante und die Änderung der Tropfenoberfläche ist eine lineare Funktion der Zeit. In einem bestimmten Konzentrationsbereich wurde bei einer niedrigen Anfangskonzentration auch bei den  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen eine lineare Abhängigkeit der Tropfenoberfläche von der Zeit festgestellt:

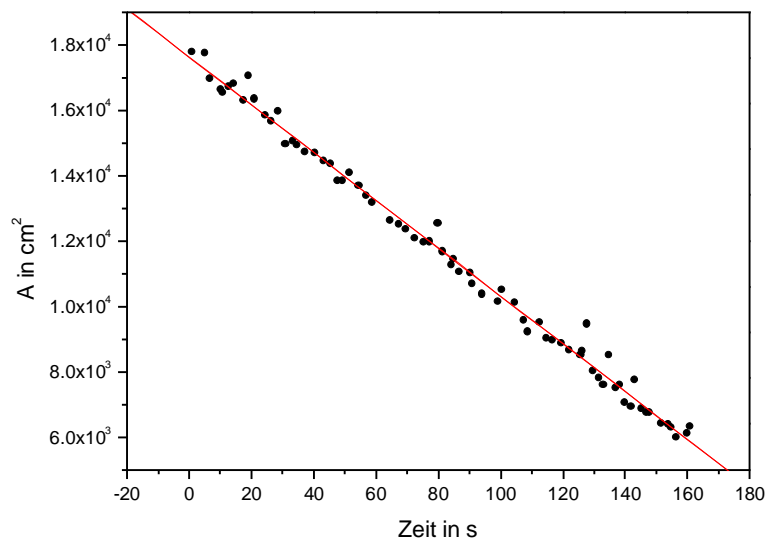


Abbildung 64: Änderung der Tropfenoberfläche<sup>43</sup> als Funktion der Zeit für ein wässriges  $\text{MgCl}_2$ -Tröpfchen mit  $c(t=0) = 0.7 \text{ wt\%}$  und  $T = -31.7 \text{ °C}$ . Die rote Kurve entspricht einer linearen Anpassung mit einer Steigung  $dA/dt = 7.31 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  und einem Achsenabschnitt von  $1.76 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Die für die Verdampfung notwendige Verdampfungswärme geht auf Kosten der Inneren Energie des Tropfens. Da die Verdampfung an der Oberfläche des Tropfens stattfindet, kommt es dort zu einer Temperaturabnahme und damit zu einem Wärmefluss vom Tropfeninneren zur Oberfläche. Das führt zu einer Abkühlung des gesamten Tropfens.

---

<sup>43</sup>  $A = \pi d^2$ ; d aus Anzahl der Streifen im winkelabhängigen Streulicht

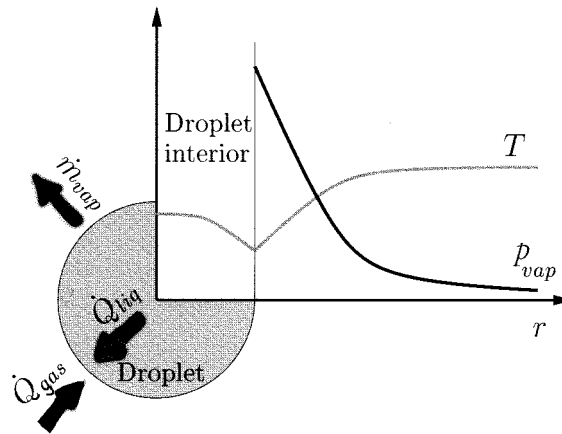


Abbildung 65: Schematische Darstellung des Massen- und Wärmeflusses bei einem verdampfenden Tropfen mit daraus resultierendem radialen Temperatur- und Dampfdruckprofil [Frohn 2000]

Für reines Wasser wurde ein Wert von 0.17 K [Stöckel 2001] für tiefe Temperaturen (-30 °C bis -40°C) mit Hilfe folgender Formel berechnet [Stöckel 2001]:

$$\Delta T = T - T_{\infty} = -\frac{\mathbf{r} \cdot \Delta_v H \cdot D}{\mathbf{I} \cdot M} \quad (94)$$

$\mathbf{r}$  - Dichte

$\Delta_v H$  - Verdampfungsenthalpie

$D$  - Diffusionskoeffizient

$\mathbf{I}$  - Wärmeleitfähigkeit

$M$  - molare Masse

Es gestaltet sich allerdings schwierig, einen entsprechenden Wert für  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen abzuschätzen, da die Werte für  $\Delta_v H$  und  $\mathbf{I}$  für tiefe Temperaturen nicht verfügbar sind.

#### 4.3.2 Verdampfung von Elektrolytlösungströpfchen

Wird ein Elektrolyttröpfchen in eine Umgebung gebracht, in der der Dampfdruck des Lösungsmittels kleiner als der des Tröpfchens ist, verdampft es. Weil die Konzentration dadurch zunimmt, verringert sich der Dampfdruck des Tropfens. Er verdampft bis sein Dampfdruck mit

dem Dampfdruck der Umgebung übereinstimmt, es sei denn, es kommt vorher zur zur Kristallisation. Diese setzt frühestens ein, wenn die Sättigungskonzentration des Salzes erreicht wurde. Im Falle levitierter Tropfen findet Kristallisation meist erst bei einem bestimmten Übersättigungsgrad statt. Dieser steigt beim weiteren Verdampfen, da sich der Tropfen aufkonzentriert. Die feste Phase fällt dann zu einem im Einzelfall nicht genau festlegbaren Zeitpunkt<sup>44</sup> aus. Das Kristallwachstum findet entweder an Kristallisationskeimen (Bildung entweder durch homogene Nukleation oder durch Beimpfung der Lösung) des eigenen Materials oder an „Fremdoberflächen“ statt (siehe Abschnitt 4.2.4). Befinden sich auf diese Weise entstanden feste Partikel im Tropfen, kann die Verdampfung nicht mit Gleichung (89) bzw. (92) beschrieben werden.

#### **4.4 Der Einfluß der Ladung auf die Thermodynamik von Tröpfchen**

Um Flüssigkeitstropfen in einer elektrodynamischen Falle fangen zu können, müssen sie vorher elektrisch aufgeladen werden. Für die Beurteilung der Meßergebnisse ist es daher notwendig, den Einfluß der Ladung auf die jeweilige Meßgröße zu kennen. Auch für die Übertragbarkeit der im Experiment gewonnenen Resultate auf atmosphärisch relevante Prozesse ist die Untersuchung des Einflusses der auf dem Tropfen befindlichen Ladungen wichtig. Es kann davon ausgegangen werden, dass alle in der Atmosphäre befindlichen Aerosole Ladungen tragen, die ihrerseits in der Atmosphäre ablaufende physikalische Prozesse (z. B. Verdampfen) beeinflussen können.

Die Ladungen sitzen infolge der abstoßenden Coulomb-Kräfte auf der Oberfläche des Tropfens. Im Inneren des Partikels kann demzufolge von einem feldfreien Raum ausgegangen werden [Cohen 1987a]. Die Existenz von Ladung auf der Oberfläche kann das Phasengleichgewicht zwischen

---

<sup>44</sup> Es handelt sich hierbei um einen statistischen Prozess.

dem Tropfen und der umgebenden Dampfphase beeinflussen [Cohen 1987a]:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2q^2 M (\epsilon - 1)}{p r \epsilon R T a^4}. \quad (95)$$

$\epsilon$  - Dielektrizitätskonstante der Lösung

$M$  - molare Masse von Wasser

$r$  - Dichte der Lösung

$a$  - Partikeldurchmesser

$q$  - Ladung

Für das Einfangen des Tropfens reicht es aus, wenn etwa eines von 1000 Molekülen auf der Oberfläche eine Überschußladung trägt [Krämer 1998], welches einer Überschußladung von ca.  $2 \cdot 10^5$  Elementarladungen auf der Tropfenoberfläche entspricht. Diese ionisierten Moleküle wechselwirken mit ihrer Umgebung stärker als die neutralen Spezies, infolgedessen liegt ihre Austrittsarbeit entsprechend höher. Aus diesem Grund verlassen beim Verdampfen fast ausschließlich neutrale Moleküle den Flüssigkeitsverbund. Demnach nimmt während des Verdampfens die spezifische Ladung, der Quotient aus Ladung und Masse, stetig zu. Eine zu große Ladungsdichte kann also dazu führen, dass die Verdampfungsrate verringert wird. Allerdings spielt dieser Effekt bei der oben erwähnten Ladungsmenge erst bei sehr kleinen Tropfen ( $< 2 \mu\text{m}$ ) eine Rolle [Krämer 1998] und kann bei unseren Messungen vernachlässigt werden.

Darüber hinaus können Oberflächenladungen auch Nukleationsprozesse im Tropfen beeinflussen, da es grundsätzlich möglich ist, dass die Struktur der unterkühlten Elektrolytlösung in der Nähe der Oberfläche verschieden ist vom Inneren des Tropfens. Krämer et. al. [Krämer 1998; Krämer 1999] haben die Nukleation in Abhängigkeit von der Ladung von Flüssigkeitströpfchen untersucht und keinerlei Einfluß auf die Nukleationsrate festgestellt.