

6. EIGENSCHAFTEN WÄSSRIGER LÖSUNGEN DER SCHWEFELSÄURE

In diesem Kapitel sollen einige Eigenschaften wässriger H_2SO_4 -Lösungen zusammengetragen werden, die für das Verständnis und die Interpretation der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente relevant sind. In den folgenden Abschnitten wird das Phasendiagramm (c, T) des Systems H_2SO_4 - H_2O beschrieben sowie die Existenzbereiche verschiedener kristalliner Hydrate $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ erläutert. Desweiteren wird der Zusammenhang zwischen Dampfdruck, Luftfeuchtigkeit und Gleichgewichtskonzentration dargelegt. Nach kurzen Einführungen zur Viskosität und zur Glasbildung in den Lösungen widmet sich der Abschnitt 6.6 ausführlich dem Auftreten von Phasenübergängen. Dabei wird u. a. die Unterkühlbarkeit der Schwefelsäurelösungen mit der homogenen Nukleation fester Phasen in Beziehung gestellt. Es folgt ein Überblick über den aktuellen Forschungsstand zu den Phasenübergängen. Am Ende des Kapitels werden Daten zu Dichte und Brechungsindex der H_2SO_4 -Lösungen angegeben. Abschließend wird die Ausbildung von Dissoziationsgleichgewichten beschrieben. Einige Eigenschaften auf molekularer Ebene werden in einem späteren Kapitel zu den Raman-Spektren der Sulfatgruppe erläutert.

6.1. Das Phasendiagramm des Systems H_2SO_4 - H_2O und die Hydrate der Schwefelsäure

Das (c, T) -Phasendiagramm des Systems H_2SO_4 - H_2O verzeichnet zu jeder H_2SO_4 -Konzentration c (in Gewichtsprozent = weight percent = wt%) die Schmelztemperatur T der bei dieser Konzentration stabilen Phase. Das Phasendiagramm bezieht sich immer auf Zustände im thermodynamischen Gleichgewicht. Im Fall der Schwefelsäure wird die Erstellung eines solchen Diagramms wegen der Existenz von sieben teils metastabilen Hydraten recht kompliziert. Gable, Betz und Maron haben 1950 eine sehr aufwendige Studie des H_2SO_4 -Phasendiagramms veröffentlicht ([Gable et al., 1950]). Die Autoren mischten jeweils eine feste Phase mit H_2SO_4 -Lösung und warteten unter Rühren bei konstanter Temperatur die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den beiden Phasen ab. Dann wurde die Konzentration der Lösung durch Titration bestimmt. Dieser Vorgang wurde für die stabilen Zustände in jedem einzelnen Temperaturpunkt wiederholt. Invariante Punkte wie Eutektika und Peritektika (s. u.) wurden mit Hilfe der bei diesen Übergängen umgesetzten latenten Wärme identifiziert. Eine spezielle Form dieser Thermal-Analyse wird weiter unten detailliert erläutert (DSC-Methode). Das Ergebnis dieser Studie ist als Phasendiagramm in der Abbildung 6.1 dargestellt¹.

¹Gable et al. geben die Konzentrationen der Lösungen in wt% SO_3 an. Die Umrechnung in wt% H_2SO_4 erfolgt mit Hilfe des Verhältnisses der molaren Massen ($98/80=1.225$), also $(x \text{ wt}\% \text{ SO}_3) \cdot 1.225 = y \text{ wt}\% \text{ H}_2\text{SO}_4$.

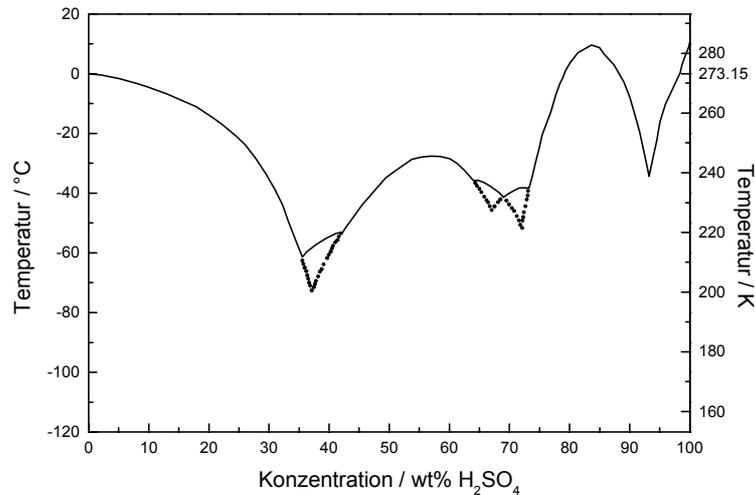


Abbildung 6.1: Das Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ nach [Gable et al., 1950].

Jeder Punkt (c, T) oberhalb der durchgezogenen Schmelzkurve im Phasendiagramm korrespondiert mit einer flüssigen Lösung entsprechender Konzentration und Temperatur. Punkte direkt auf der Schmelzkurve markieren Systeme, in denen eine Lösung der entsprechenden Konzentration und Temperatur mit einer festen Phase im Gleichgewicht ist. Die Dampfdrücke der miteinander im Gleichgewicht stehenden Komponenten sind dann gleich groß. Punkte unterhalb der Schmelzkurve entsprechen einem zumindest teilweise festen Phasengemisch (s. u.). Punktierete Linien im Phasendiagramm markieren metastabile Zustände (s. u.). Im folgenden wird der Verlauf der Schmelzkurve erklärt.

Das Eis des reinen Wassers ($= 0 \text{ wt}\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, also ganz links im Phasendiagramm) schmilzt bekanntlich bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Zugabe von Substanzen, die die Strukturbildung in Wasser vermindern, führt zur Absenkung der Schmelztemperatur. Solche Substanzen sind insbesondere Elektrolyte, die in Ionen dissoziieren, welche das Geflecht von Wasserstoffbrückenbindungen im Lösungsmittel Wasser stören. Dies trifft auch für die Schwefelsäure zu. Folgerichtig ist im Phasendiagramm bei von $0 \text{ wt}\%$ zunehmender H_2SO_4 -Konzentration eine stetige Abnahme der Schmelztemperatur zu beobachten.

Bei einer Konzentration von etwa $35.5 \text{ wt}\%$ und $T = 61.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ändert sich der Verlauf der durchgezogenen Schmelzkurve in Abb. 6.1, sie steigt wieder an. Der Anstieg der Schmelztemperatur setzt sich bis etwa $57.6 \text{ wt}\%$ fort, mit einem Sprung in der Steigung bei ca. $42 \text{ wt}\%$. Ähnliche Strukturen wiederholen sich auch im weiteren Verlauf des Phasendiagramms, ein weiteres lokales Maximum tritt bei etwa $84.5 \text{ wt}\%$ auf. Verursacht wird dieser Verlauf der Schmelztemperatur dadurch, daß im System $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ neben reinem Wassereis weitere thermodynamisch stabile feste Phasen existieren. Dies sind die eingangs bereits erwähnten Hydrate der Schwefelsäure, deren Zusammensetzungen sich formal als $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ schreiben lassen. Die Hydrate sind Kristalle, in denen jeweils einem H_2SO_4 -Molekül n H_2O -Moleküle in nächster Nachbarschaft zuzuordnen sind. Anders ausgedrückt ist jedes H_2SO_4 -Molekül n -fach hydratisiert. Das Monohydrat ($n = 1$) hat demnach beispielsweise eine stöchiometrische H_2SO_4 -Konzentration

von $98/(98+1 \cdot 18)$ wt% = 84.5 wt%.² Bei dieser Konzentration hat die Schmelzkurve ein lokales Maximum. Dem Maximum der Schmelzkurve bei etwa 57.6 wt% ist auf diese Weise das Tetrahydrat ($n = 4$) zuzuordnen ($98/(98+4 \cdot 18)$ wt% = 57.65 wt%). Weitere Hydrate sind das Dihydrat ($n = 2$), das Trihydrat ($n = 3$) und das Hemihexahydrat ($n = 6.5$, (meta-)stabil). Die Existenz eines Oktahydrates ($n = 8$) wird seit langer Zeit diskutiert, es scheint zu existieren, ist aber rein metastabil (s. u.). Die folgende Tabelle faßt Informationen über Schmelzpunkt und stöchiometrische Zusammensetzung der Hydrate zusammen. Thermodynamische Daten der Hydrate sind in [Giauque et al., 1960] angegeben.

| n | Name | c / wt% | T_s / °C | Kommentar |
|-----|------|-----------|------------|------------------------------|
| 8 | SAO | 40.5 | (-72) | metastabil, Übergang zu SAH? |
| 6.5 | SAH | 45.6 | -54 | (meta-)stabil, inkongruent |
| 4 | SAT | 57.6 | -28.4 | |
| 3 | SATr | 64.5 | -36.6 | metastabil, Übergang zu SAT |
| 2 | SAD | 73.1 | -39.5 | |
| 1 | SAM | 84.5 | +8.6 | |

Die Namensgebung folgt der üblichen (englischsprachigen) Konvention, z.B. SAT = Sulfuric Acid Tetrahydrate. Für das Trihydrat sind unterschiedliche Abkürzungen gebräuchlich.

Die Daten in der Tabelle wurden mit den zwei Ausnahmen SAO und SAH der Arbeit von Gable et al. entnommen ([Gable et al., 1950]). Das fragliche Oktahydrat SAO taucht dort noch nicht auf, das Hemihexahydrat SAH wird fälschlicherweise als Hexahydrat angegeben. Die Angabe des inkongruenten Schmelzpunktes von SAH stammt von Mootz und Merschentz-Quack ([Mootz und Merschentz-Quack, 1987]). Inkongruent bedeutet hier, daß der Schmelzpunkt nicht auf dem Maximum der Schmelzkurve des Hydrats liegt ([Gable et al., 1950]). In demselben Artikel berichten die beiden Autoren, daß sie sowohl stabiles als auch metastabiles SAH beobachtet haben. Proben des rein metastabilen SAO wurden mit Kristallzuchtmethoden erzeugt. Für beide Hydrate wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Mit dem Wissen um die Existenzbereiche der H_2SO_4 -Hydrate wird die Form der Schmelzkurve im Phasendiagramm verständlich. Die Abbildung 6.2 zeigt das um die Schmelzpunkte der Hydrate und eine mögliche Zuordnung der Mischphasengebiete ergänzte Phasendiagramm.

Die Schmelzkurve ist aus einer Schar nach unten geöffneter parabelförmiger Kurven zusammengesetzt, die jeweils die Schmelzkurven eines Hydrats bzw. von Eis darstellen. Dominierende feste Phasen sind Eis, SAT und SAM, die übrigen Hydrate kommen nur in relativ kleinen Bereichen des Phasendiagramms vor. Die Punkte, in denen sich je zwei der Parabeln schneiden, markieren die sogenannten Eutektika bzw. Peritektika. Eutektische Gemische bestehen aus je zwei festen Phasen, die im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Es sind stabile und metastabile Eutektika zu unterscheiden. Die metastabilen Eutektika sind durch die Schnittpunkte der punktierten Kurven gekennzeichnet. Dort sind die beiden festen Phasen des Eutektikums metastabil bzgl. einer anderen festen Phase, deren Schmelzkurve oberhalb des eutektischen Punktes liegt. Dies ist ein erster Hinweis auf die Unterkühlbarkeit der Lösungen der Schwefelsäure.

²Molare Masse H_2SO_4 = 98 g/mol, molare Masse H_2O = 18 g/mol.

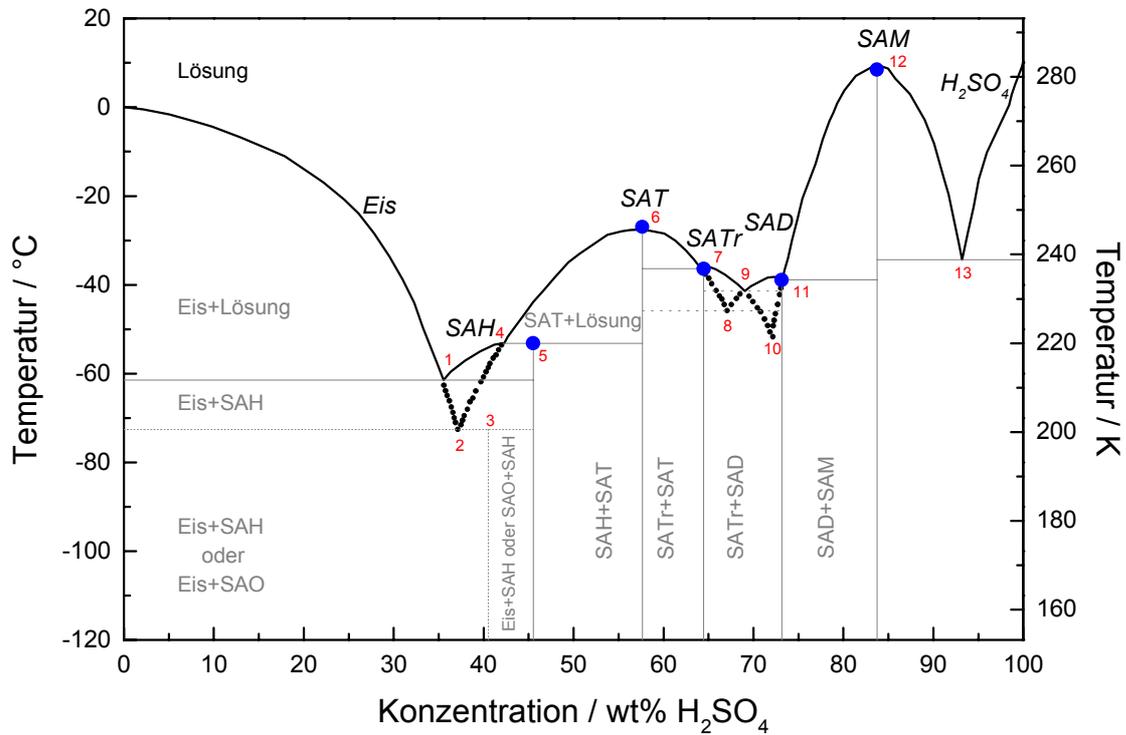


Abbildung 6.2: Phasendiagramm des Systems $H_2SO_4-H_2O$ nach [Gable et al., 1950]. Ausgefüllte Kreise: Schmelz- und Übergangspunkte nach [Gable et al., 1950], [Mootz und Merschenz-Quack, 1987] und [Zhang et al., 1993]. Kursiv: Zuordnung der Schmelzkurven. Die nummerierten Punkte werden in der untenstehenden Tabelle erläutert. Zuordnung der Mischphasengebiete nach Maßgabe der stöchiometrisch benachbarten stabilen Phasen. Erläuterungen im Text.

| Punkt# | c / wt% | T / °C | Art |
|--------|-----------|----------|------------------------------------|
| 1 | 35.7 | -62.0 | stabiles Eutektikum Eis+SAH |
| 2 | 37.5 | -73.1 | metastabiles Eutektikum Eis+SAT |
| 3 | 40.5 | -72.1 | SAO→SAH ? (siehe Text) |
| 4 | 42.4 | -53.7 | Peritektikum SAH←→SAT |
| 5 | 45.6 | -54.0 | inkongruenter Schmelzpunkt SAH |
| 6 | 57.6 | -28.4 | (kongruenter) Schmelzpunkt SAT |
| 7 | 64.7 | -36.6 | Peritektikum SAT←→SATr |
| 8 | 67.8 | -47.5 | metastabiles Eutektikum SAT+SAD |
| 9 | 69.7 | -42.7 | stabiles Eutektikum SATr+SAD |
| 10 | 72.4 | -52.8 | metastabiles Eutektikum SATr+SAM |
| 11 | 73.7 | -39.9 | Eutektikum SAD+SAM |
| 12 | 84.5 | +8.6 | (kongruenter) Schmelzpunkt SAM |
| 13 | 93.8 | -34.9 | stabiles Eutektikum SAM+ H_2SO_4 |

Die Lösungen mit der stöchiometrischen Zusammensetzung eines Eutektikums erstarren unterhalb der entsprechenden eutektischen Temperatur als zweiphasiges Gemisch aus Mikrokristalliten der beteiligten Feststoffe ([Atkins, 2001]). Alle übrigen Lösungen disproportionieren hingegen bei Unterschreitung ihres Schmelzpunktes in einen Feststoff und eine Lösung³ (siehe dazu auch Abschnitt 6.2.1).

In peritektischen Reaktionen geht eine feste Phase in eine andere feste Phase und flüssige Lösung über ([Martin, 2000]). Es fällt auf, daß die Schmelzkurve in einem Peritektikum nur zu einer Seite hin ansteigt. Die Tabelle unter der Abb. 6.2 faßt die Informationen zu dort nummerierten Eutektika, Peritektika und Schmelzpunkten zusammen (vgl. [Gable et al., 1950], Table II).

6.1.1. Das Auftreten des Oktahydrats SAO

Die Frage des spontanen Auftretens des Oktahydrats SAO in Gefrierexperimenten ist Gegenstand lang andauernder sowie aktueller Forschung. Giaque et al. glauben das Oktahydrat gebildet zu haben ([Giaque et al., 1960]). In einem Experiment von Imre et al. wurde in levitierten Einzeltröpfchen die Kristallisation des Oktahydrats SAO beobachtet ([Imre et al., 1997]). Krieger et al. haben hingegen in sehr ähnlichen Experimenten an einzelnen Tröpfchen keinerlei Anzeichen für die spontane Bildung von SAO selbst bei Temperaturen von -115 °C feststellen können ([Krieger et al., 2000a]). Hornung et al. meinen ein Eutektikum Eis+SAO bei 200.60 K und einen peritektischen Übergang von SAO zu SAT und flüssiger Lösung bei 201.03 K identifiziert zu haben ([Hornung et al., 1956]). Zhang et al. wiederum berichten von einer Umwandlung von SAO in SAH bei 201 K , die auch in Kalorimetrie-Experimenten beobachtet wurde ([Zhang et al., 1993]). Diese Experimente werden im Abschnitt 6.6.2 im Rahmen eines Überblicks über die aktuelle Forschung zu Phasenübergängen detailliert beschrieben. Insgesamt läßt sich hier festhalten, daß es bisher eine nicht eindeutig beantwortete Frage bleibt, unter welchen Bedingungen das SAO gebildet wird.

6.2. Die Mischphasengebiete

Im Gebiet unterhalb der Schmelzkurve ist in Abb. 6.2 eine mögliche Zuordnung der jeweils stabilen Phasengemische eingezeichnet. Da jede der möglichen festen Phasen genau einer stöchiometrischen Zusammensetzung entspricht, können nur bei diesen festen Konzentrationen reine Phasen auskristallisieren. Diese bestimmten Konzentrationen der festen Hydrate sind in Abb. 6.2 durch die senkrechten Linien markiert, die jeweils am Schmelzpunkt des entsprechenden Hydrats enden. Bei allen anderen Konzentrationen entstehen zwangsläufig Phasengemische. Die in der Abb. 6.2 vorgenommene Zuordnung der einzelnen durch die Schmelzpunkte (senkrechte Geraden) bzw. die Eutektika und Peritektika (waagerechte Geraden) unterteilten Regionen des Gebiets unterhalb der Schmelzkurven wurde so durchgeführt, daß jeweils die stöchiometrisch benachbarten Feststoffe als Kandidaten eingetragen wurden. In den direkt durch eine der Schmelzkurven begrenzten Regionen ist eine der beiden Phasen immer die flüssige Lösung.

³Diese Aussagen gelten wie alle im Phasendiagramm enthaltenen Informationen im thermodynamischen Gleichgewicht.

Es muß hier ausdrücklich betont werden, daß die in der Abb. 6.2 so vorgenommene Zuordnung der Mischphasengebiete rein auf thermodynamischen Gesichtspunkten basiert. Kinetische Aspekte, die im konkreten Experiment zu anderen als den angegebenen Phasengemischen führen können, wurden dabei nicht berücksichtigt. Welche festen Hydrate bei Unterschreitung ihrer Schmelztemperatur wirklich spontan auskristallisieren, ist aktueller Diskussionsgegenstand in der Literatur. Insbesondere über die Möglichkeit der spontanen Bildung des Oktahydrats SAO gibt es unterschiedliche Meinungen (s. o.). Diese Thematik wird im Abschnitt 6.6 über die Phasenübergänge in H_2SO_4 -Lösungen wieder aufgenommen.

6.2.1. Ein Gedankenexperiment: Abkühlung von 20 wt% H_2SO_4

Die mengenmäßige Aufteilung einer Probe auf die in Mischphasengebieten vorliegenden Phasen wird im folgenden in einem Gedankenexperiment illustriert. Dabei wird angenommen, daß das betrachtete System immer im thermodynamischen Gleichgewicht bleibt, denn nur für solche Situationen gilt das Phasendiagramm. Hier wird die zusätzliche Annahme gemacht, daß die Konzentration des gedachten Systems {Lösung+ feste Phasen} insgesamt konstant bleibt. Es wird außerdem davon ausgegangen, daß das SAO nicht zu berücksichtigen ist.

Alle im folgenden beschriebenen Überlegungen zu Kristallisationen fester Phasen sind ebenso wie das Phasendiagramm an sich statischer Natur. Damit ist gemeint, daß keine kinetischen Aspekte berücksichtigt werden. Es werden lediglich zu jeder Temperatur die thermodynamisch stabilen und jeweils reinen Phasen angegeben.

Kühlt man eine Lösung von z.B. 20 wt% H_2SO_4 von 20 °C ausgehend ab, dann bewegt man sich im Phasendiagramm vom Punkt (20 wt%, 20 °C) wegen der als konstant angenommenen Konzentration senkrecht nach unten, bis man bei ca. -14 °C die Schmelzkurve trifft. Die Schmelzkurve stellt in diesem Bereich die Stabilitätsgrenze zwischen den Phasengebieten {Lösung} und {Eis+Lösung} dar. Dort sollte ein Teil des Wassers als Eis auskristallisieren und eine konzentriertere Lösung zurücklassen. Bei weiterer Abkühlung unterschreitet man bei $T = -62$ °C die Temperatur des stabilen Eutektikums Eis+SAH. Dort kristallisiert SAH aus. Bei allen tieferen Temperaturen ist das gesamte Volumen fest und besteht zu konstanten Anteilen aus Eis bzw. SAH.

Macht man sich die Annahme zunutze, daß das Gesamtsystem immer im thermodynamischen Gleichgewicht ist, so kann man mit Hilfe des Phasendiagramms die Mengenverhältnisse der beteiligten Phasen berechnen. Im Temperaturbereich -14 °C $< T < -62$ °C gibt die Schmelzkurve zu jeder Temperatur die Konzentration derjenigen Lösung an, die mit Eis im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Kristallisiert in der betrachteten 20 wt%-Lösung Eis aus, so muß das Molverhältnis $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ der flüssig bleibenden Restlösung immer dem Molverhältnis in der bei der betrachteten Temperatur im Gleichgewicht mit Eis stehenden Lösung entsprechen. In der Abbildung 6.3 sind die Verhältnisse für den beschriebenen Fall dargestellt.

Die Abbildung 6.3 zeigt den für das Beispiel 20 wt% H_2SO_4 relevanten Ausschnitt des Phasendiagramms in der Form (Stoffmengenverhältnis $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$, T). In einer Lösung der Konzentration 20 wt% H_2SO_4 ist das Molverhältnis ≈ 0.046 . Zur Orientierung sind das stabile Eutektikum Eis+SAH (Punkt 1) und der inkongruente Schmelzpunkt von SAH (Punkt 5) wie in der Abb. 6.2 eingezeichnet und nummeriert.

Da sich die Konzentration und damit das Stoffmengenverhältnis $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ der

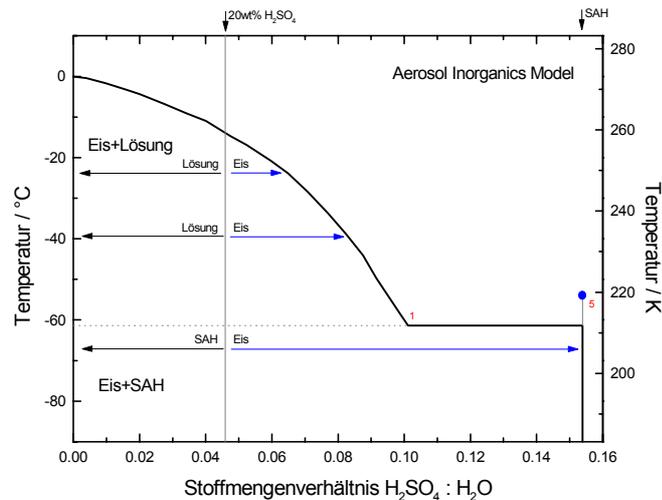


Abbildung 6.3: Zum Stoffmengenverhältnis der Phasengemische am Beispiel 20 wt% H_2SO_4 . Die mit 1 und 5 nummerierten Punkte entsprechen den Punkten im Phasendiagramm, Abb. 6.2. Die Pfeile und deren Beschriftung verdeutlichen das Hebelgesetz.

mit Eis im Gleichgewicht stehenden Lösung bei Abnahme der Temperatur erhöht (angedeutet durch die Pfeile in Abb. 6.3), muß zunehmend Wasser aus der Restlösung als Eis auskristallisieren, denn die Stoffmenge von H_2SO_4 in der Lösung ist konstant. Diesen Umstand drückt auch das sogenannte Hebelgesetz aus: Das Mengenverhältnis der jeweiligen Phasen -hier Eis und Lösung- ist gleich dem Kehrwert des Abstandsverhältnisses des jeweiligen "Phasenpunktes" (20 wt%, T) von den Phasengrenzlinien (Eis: 0 wt%, Lösung: Schmelzkurve). Dies ist durch die Beschriftung der Pfeile in Abb. 6.3 verdeutlicht. Ein kurzer mit "Eis" beschrifteter Pfeil bedeutet "wenig Eis".

Bei Unterschreitung der Temperatur des Eis+SAH-Eutektikums kristallisiert dann die gesamte Menge H_2SO_4 in Form von SAH aus. Die dazu nicht nötige Wassermenge wird zu Eis. Die Abbildung 6.4 gibt die nach dieser Methode berechneten Stoffmengenanteile in den verschiedenen Phasen wieder.

Berechnet wurden die Aufteilung des Wassers in Eis und Restlösung (= $H_2O(l)$) sowie unterhalb der eutektischen Temperatur die gebildete Menge SAH. Die durchgezogenen Kurven in Abb. 6.4 zeigen das Ergebnis der eigenen Berechnung nach der oben dargestellten Methode, die Symbole sind Resultat einer Modellrechnung mit dem "Aerosol Inorganics Model" (AIM, Model I) von Carslaw, Clegg, Brimblecombe und Massucci ([Carslaw et al., 1995], [Massucci et al., 1999]). Das AIM ist ein komplexes thermodynamisches Modell zur Berechnung der Zusammensetzung atmosphärischer Aerosolpartikel auf der Basis der Aktivitäten der beteiligten Ionen. Es ist im Internet zugänglich⁴. Ein kritischer Vergleich des AIM mit anderen thermodynamischen Modellen findet sich in [Zhang et al., 2000]. Wie aus der Abb. 6.4 hervorgeht, ist die Übereinstimmung zwischen dem Modell und der eigenen Berechnung nahezu perfekt. Die Richtigkeit der hier verwandten Methodik wird dadurch bestätigt. Das "Aerosol

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

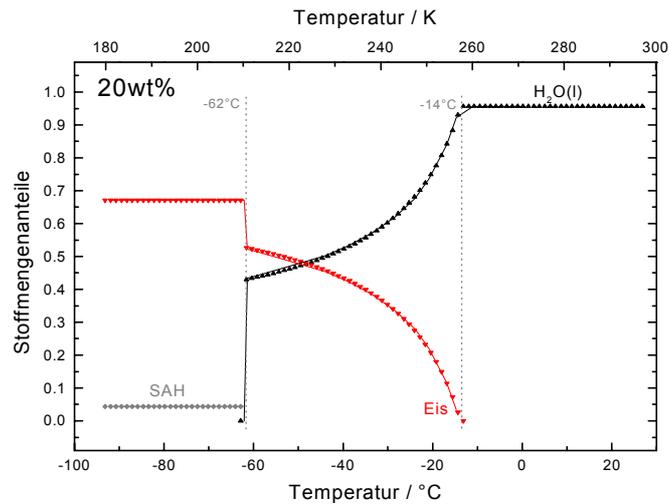


Abbildung 6.4: Berechnung der bei Abkühlung einer Lösung mit 20 wt% H₂SO₄ entstehenden Verteilung der Stoffmengenanteile auf die Phasen H₂O(l), Eis und SAH. Durchgezogene Linien: eigene Berechnung, Symbole: Ergebnis des "Aerosol Inorganics Model" von Clegg et al.

Inorganics Model" sieht die Kristallisation von SAO nicht vor.

Das beschriebene Gedankenexperiment ist aus mindestens drei Gründen in der Realität kaum so durchführbar. Zum einen tritt die Kristallisation in realen Proben meist bei deutlich tieferen Temperaturen als den vom Phasendiagramm vorhergesagten Schmelzpunkten ein. H₂SO₄-Lösungen lassen sich also stark unterkühlen, d. h. sie sind bei Temperaturen weit unter ihrem Schmelzpunkt noch flüssig. Eine flüssige Lösung mit 20 wt% H₂SO₄ wäre bei Temperaturen <-14 °C, die im Phasendiagramm unterhalb der Schmelzkurve liegen, bezüglich Eis unterkühlt. Kristallisierte die verbliebene Lösung bei -62 °C nicht als SAH aus, so wäre das System bei weiterer Abkühlung zusätzlich bezüglich SAH unterkühlt.

Die zweite unrealistische Annahme besteht darin, daß von der Kristallisation jeweils reiner fester Phasen Eis und SAH ausgegangen wird. Viel wahrscheinlicher wäre in einem realen Experiment ein Erstarren der eutektischen Mischung aus Eis und SAH bei Unterschreitung der entsprechenden Temperatur von -62 °C. Ein solcher eutektischer Feststoff ist zwar ein zweiphasiges System, er kristallisiert jedoch in Form einer nahezu homogenen Mischung von Mikrokristalliten ([Atkins, 2001], Seite 240).

Die dritte nicht automatisch verwirklichte Annahme in dem Gedankenexperiment ist die konstante Konzentration des Gesamtsystems. Die wässrige Lösung ist über ihren Wasserdampfpartialdruck an die Umgebung gekoppelt. Der folgende Abschnitt befaßt sich mit der sich einstellenden Gleichgewichtskonzentration. Die Unterkühlbarkeit und das Auftreten von Phasenübergängen sind Gegenstand des Abschnittes 6.6 weiter unten in diesem Kapitel.

6.3. Dampfdruck, Luftfeuchtigkeit und Gleichgewichtskonzentration

Im vorangegangenen Abschnitt über das Phasendiagramm der Schwefelsäurelösungen wurde in einem Gedankenexperiment der "Weg" einer 20 wt%-Lösung durch das Phasendiagramm bei Abkühlung beschrieben. Dabei wurde die Annahme gemacht, die Konzentration dieser Lösung bliebe immer konstant. Diese Annahme ist nicht ohne weiteres realisiert, denn die Lösung steht über ihren Wasserdampfpartialdruck mit der Umgebung im Kontakt⁵. Es wird immer soviel Wasser aus der Lösung verdampfen bzw. von der Lösung aus der umgebenden Atmosphäre aufgenommen, bis der Wasserdampfpartialdruck $p_{H_2O}^L(c, T)$ der Lösung dem Wasserdampfpartialdruck $p_{H_2O}(T)$ in der Umgebung entspricht. Dabei ändert sich zwangsläufig die Konzentration c der Lösung. Die sich im thermodynamischen Gleichgewicht einstellende Konzentration ist damit abhängig von der Luftfeuchtigkeit.

Im Fall der Aerosoltröpfchen bedeutet jede Abgabe bzw. Aufnahme von Wasserdampf natürlich eine Änderung der Tröpfchengröße. Der Kelvin-Effekt, also die Erhöhung des Dampfdruckes bei stark gekrümmter Oberfläche, beeinflusst nur die Gleichgewichtskonzentration von Tröpfchen mit Durchmessern $< 0.1 \mu\text{m}$ ([Seinfeld und Pandis, 1998], Seite 526f). Die hier untersuchten Tröpfchen haben Durchmesser von ca. 30-60 μm , sie sind also viel größer.

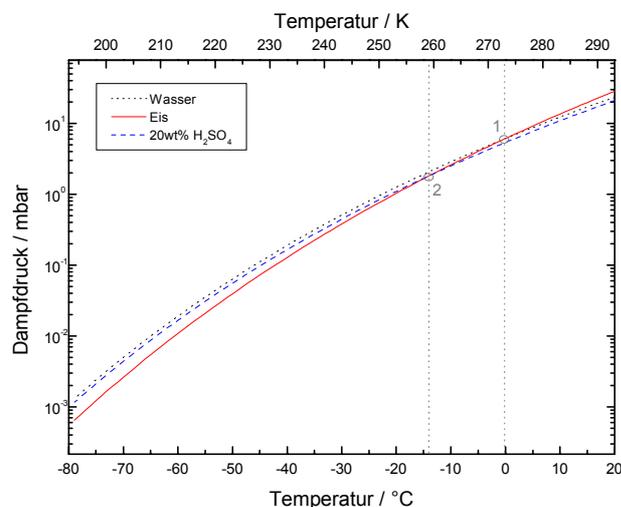


Abbildung 6.5: Sättigungsdampfdrücke über Wasser, Eis und 20 wt% H₂SO₄ als Funktion der Temperatur. Die Dampfdruckskala ist logarithmisch. Markierte Punkte sind 1: Schmelzpunkt von Eis in Wasser (0°C), 2: Schmelzpunkt von Eis in 20 wt% H₂SO₄ (-14°C).

Über einer beliebigen wässrigen Phase (z.B. Eis, Lösungen oder einfach Wasser) stellt sich im thermodynamischen Gleichgewicht ein bestimmter Wasserdampfpartialdruck ein, der als Sättigungsdampfdruck oder auch Gleichgewichtsdampfdruck bezeichnet

⁵Der Dampfdruck von H₂SO₄ ist vernachlässigbar gering ([Seinfeld und Pandis, 1998], Seite 526), so daß nur die Verdampfung/Aufnahme von Wasser zu berücksichtigen ist.

net wird. Tabazadeh et al. haben sowohl für den temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck über Wasser und Eis ([Tabazadeh et al., 1997a], Daten zu Eis: [Jancso et al., 1970]) als auch für den konzentrations- und temperaturabhängigen H_2O - Gleichgewichtsdampfdruck wässriger H_2SO_4 -Lösungen ([Tabazadeh et al., 1997b]) Parametrisierungen angegeben. Sie haben dazu das thermodynamische Modell von Clegg und Brimblecombe benutzt (AIM, s. o., [Clegg und Brimblecombe, 1995]). Die Übereinstimmung dieser Parametrisierung für den Wasserdampfpartialdruck der Lösungen mit einer weiteren von Luo et al. ist gut ([Luo et al., 1995]), in dieser Arbeit werden die Formeln von Tabazadeh et al. verwendet. Weitere Daten zum Dampfdruck der Lösungen sowie zu Dampfdrücken von Phasengemischen finden sich in einer Arbeit von Zhang et al. ([Zhang et al., 1993]).

Sättigungsdampfdrücke sind sehr stark temperaturabhängig. Die Abbildung 6.5 zeigt die Gleichgewichtsdampfdrücke von Wasser, Eis und 20 wt% H_2SO_4 auf einer logarithmischen Skala und als Funktion der Temperatur. Im dargestellten Temperaturbereich von 100 °C Breite überstreichen die Dampfdrücke vier bis fünf Größenordnungen. Die Dampfdrücke von (häufige Sprechweise: über) Wasser und 20 wt% H_2SO_4 sind von sehr ähnlicher Größe. Konzentriertere Lösungen haben geringere Dampfdrücke, sie sind sozusagen trockener (s. u.).

Die durchgezogene Kurve in Abb. 6.5 gibt den Sättigungsdampfdruck über Eis wieder. Die Kurve schneidet die Dampfdruckkurven von Wasser (Punkt 1, 0 °C) und von 20 wt% H_2SO_4 (Punkt 2, -14 °C). Bei diesen Temperaturen sind die entsprechenden Dampfdrücke gleich, die jeweiligen Phasen liegen im Gleichgewicht nebeneinander vor. Diese Punkte geben die Dampfdrücke am Schmelzpunkt von Eis in Wasser (Punkt 1) bzw. von Eis in 20 wt% H_2SO_4 (Punkt 2) an.

Die Abb. 6.5 läßt erkennen, daß die Angabe absoluter Dampfdrücke wegen der geringen Differenzen bei großer Dynamik unpraktisch ist. Deshalb werden in der Praxis meist Verhältnisse von Dampfdrücken verwendet, die als Sättigungsgrade bezeichnet werden. So ist zum Beispiel das Verhältnis der Dampfdrücke der Lösung und von Eis gleich dem Sättigungsgrad der Lösung bezüglich Eis. Bei Temperaturen oberhalb von Punkt 2 in Abb. 6.5 ist die Lösung mit 20 wt% gegenüber Eis untersättigt, bei tieferen Temperaturen hingegen übersättigt.

In analoger Weise wird auch der Wasserdampfpartialdruck in einem gegebenen Volumen als relative Luftfeuchtigkeit beschrieben. Die relative Luftfeuchtigkeit RH (engl. "relative humidity") ist definiert als das Verhältnis des tatsächlichen Wasserdampfpartialdruckes $p_{\text{H}_2\text{O}}(T)$ in der Luft zum Sättigungsdampfdruck des Wassers $p_{\text{H}_2\text{O}}^0(T)$ bei ein und derselben Temperatur T :

$$RH = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}(T)}{p_{\text{H}_2\text{O}}^0(T)} \quad (6.1)$$

Die relative Luftfeuchte ist gleich dem Sättigungsgrad der Luft bzgl. Wasser und gleich der sogenannten Aktivität des Wassers ("water activity"). Die relative Luftfeuchte wird häufig auch in Prozent als %RH angegeben:

$$\%RH = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}(T)}{p_{\text{H}_2\text{O}}^0(T)} * 100 \quad (6.2)$$

Bei $RH > 1$ kann Wasser aus der Luft kondensieren⁶. In gleicher Weise läßt sich eine relative Luftfeuchtigkeit $\%RH(\text{Eis})$ bezüglich Eis definieren.

Im Fall wässriger Lösungen hängt der H_2O -Gleichgewichtsdampfdruck nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration ab. Für die gleichzeitige zwei-dimensionale Darstellung beider Abhängigkeiten im System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ bieten sich Isobaren an. Um die absoluten Dampfdrücke mit Luftfeuchten in Beziehung zu setzen, werden hier zusätzlich "Isohumiden", also Linien gleicher relativer Luftfeuchte dargestellt: Mit den oben genannten Parametrisierungen der Gleichgewichtsdampfdrücke läßt sich zu jeder relevanten Konstellation (T , RH) die Konzentration der jeweils stabilen Lösung berechnen. Umgekehrt ließe sich fragen, welche relative Feuchte sich über einer Lösung (c , T) einstellt. Das Ergebnis einer solchen Berechnung ist in Abbildung 6.6 zusammen mit dem Phasendiagramm angegeben⁷ (vgl. [Colberg, 2001], [Martin, 2000]).

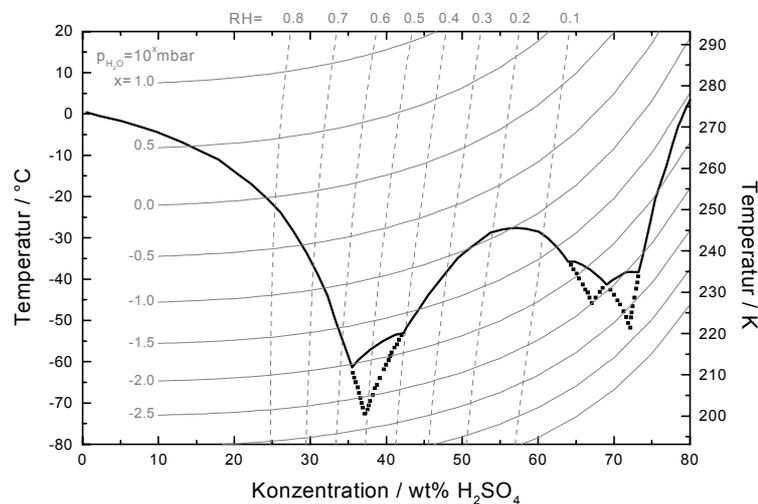


Abbildung 6.6: Dampfdruck und relative Feuchte über flüssigen H_2SO_4 -Lösungen. Die durchgezogenen Kurven sind Isobaren der Form $p = 10^x$ mbar, die gestrichelten fast senkrechten Linien sind Kurven gleicher relativer Luftfeuchtigkeit RH ("Isohumiden"). Das Phasendiagramm der Schwefelsäure ist zur Orientierung mit dargestellt. Im Gebiet unterhalb der Schmelzkurven beziehen sich die Angaben auf unterkühlte Lösungen.

Die Dampfdruck-Isobaren sind in der Form $p = 10^x$ mbar als durchgezogene Linien dargestellt. Der jeweilige Exponent x ist am linken Ende der Isobaren angegeben. Am Verlauf der Isobaren ist abzulesen, daß der Gleichgewichtsdampfdruck im oberen Konzentrationsbereich stärker von der Konzentration abhängt als im unteren. Die gestrichelten Linien gleicher relativer Luftfeuchtigkeit ("Isohumiden") verlaufen fast senkrecht. Im Fall einer idealen Lösung würden diese Linien exakt senkrecht verlaufen,

⁶ Ähnlich wie bei der Nukleation fester Phasen in Lösungen läßt sich Luft bzgl. Wasser übersättigen. Die homogene Kondensation aus dem Dampf tritt erst bei Feuchten deutlich über 100 %RH auf.

⁷ Der von Tabazadeh et al. angegebene Gültigkeitsbereich ihrer Formeln ist $185 \text{ K} < T < 260 \text{ K}$. In der Abb. 6.6 wurde zu höheren Temperaturen extrapoliert. Die zu erwartenden Fehler sind gering (siehe Kommentar zu Abb. 8.1).

Schwefelsäurelösungen weichen wegen eines temperaturabhängigen Dissoziationsgleichgewichtes (s. u.) vom idealen Verhalten ab ([Martin, 2000]). Dieser Darstellungsform sind sowohl die absoluten Dampfdrücke der Lösungen zu entnehmen als auch die Information, welche Konzentration sich bei gegebener Situation (T , RH) im Gleichgewicht einstellt. An den Kreuzungspunkten der "Isohumiden" mit den Isobaren läßt sich zusätzlich der Sättigungsdampfdruck über Wasser bei der entsprechenden Temperatur berechnen. Alle Angaben beziehen sich auf flüssiges Wasser bzw. flüssige Lösungen, die im Gebiet des Phasendiagramms unterhalb der Schmelzkurve unterkühlt sind.

Aus der Abbildung 6.5 ist z.B. zu lesen, daß einer typischen relativen Feuchte im Labor von $RH = 0.3$ bei Raumtemperatur eine Gleichgewichtskonzentration von 50 bis 55 wt% H_2SO_4 entspricht. Für die ersten Versuche zur Raman-Spektroskopie an einzeln levitierten Tröpfchen wurde in dieser Arbeit daher eine Konzentration von 53 wt% gewählt, um möglichst stabile Tröpfchen zu erhalten. Lösungen mit höheren Konzentrationen müßten unter typischen Laborbedingungen Wasser aufnehmen, um ins thermodynamische Gleichgewicht zu gelangen, Lösungen mit geringeren Konzentrationen dagegen müßten Wasser abgeben.

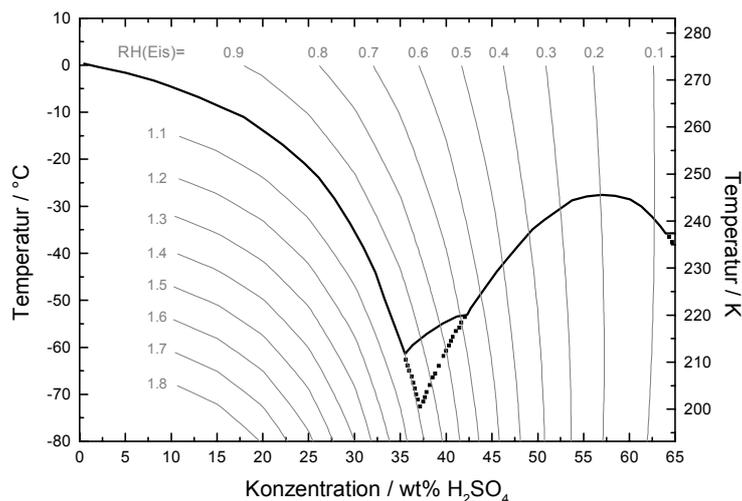


Abbildung 6.7: Dem Gleichgewichtsdampfdruck flüssiger H_2SO_4 -Lösungen entsprechende relative Luftfeuchtigkeit $RH(Eis)$ bezüglich Eis. Punkte (wt%, T) im Phasendiagramm zu $RH(Eis) = 1$ liegen genau auf der Schmelzkurve von Eis (bzw. deren Verlängerung zu tieferen Temperaturen). Im Gebiet unterhalb der Schmelzkurven beziehen sich die Angaben auf unterkühlte Lösungen.

Für die im nächsten Abschnitt folgenden Überlegungen zum "Weg" von Aerosoltröpfchen durch das Phasendiagramm bei Temperaturzyklen und zum Verständnis des Phasendiagramms an sich ist die Darstellung der relativen Luftfeuchtigkeit $RH(Eis)$ bezüglich Eis sehr instruktiv. Eine solche Darstellung ist in der Abbildung 6.7 gegeben (vgl. [Martin, 2000]). Genau auf der Schmelzkurve von Eis (ganz linker Ast des Phasendiagramms) entspricht der Gleichgewichtsdampfdruck der Lösungen genau dem Sättigungsdampfdruck von Eis, also gilt dort $RH(Eis) = 1$. Wie aus der Abbildung

zu ersehen ist, gilt dies auch für die Verlängerung der Eis-Schmelzkurve zu Temperaturen unterhalb des metastabilen Eutektikums Eis+SAT. Oberhalb der Schmelzkurve von Eis sind die flüssigen Lösungen bezüglich Eis untersättigt, darunter entsprechend übersättigt ($RH(\text{Eis}) > 1$). Nur in Situationen mit $RH(\text{Eis}) > 1$ ist Eis thermodynamisch stabil. Damit läßt sich aus Abb. 6.7 ablesen, daß im dargestellten Temperaturbereich die Kristallisation von Eis aus Lösungen mit H_2SO_4 -Konzentration > 37 wt% thermodynamisch auszuschließen ist. Hier muß aber beachtet werden, daß diese Aussage sich immer auf den flüssigen Anteil eines betrachteten Probenvolumens bezieht. Fällt aus einer Lösung mit anfänglich > 37 wt% H_2SO_4 z.B. das Tetrahydrat SAT aus, so verringert sich dadurch die H_2SO_4 -Konzentration der flüssigbleibenden *Restlösung*. Bei Temperaturen unterhalb des metastabilen Eutektikums von Eis und SAT (-62 °C) kann diese Verdünnung so weit gehen, daß der "Phasenpunkt" der noch flüssigen Restlösung in die Eis-Stabilitätsregion ($RH(\text{Eis}) > 1$) verschoben wird. Dann kann Eis entstehen, obwohl die *Gesamtkonzentration* der Probe über 37 wt% liegt.

Über die Kinetik der Wasserdampfaufnahme bzw. -abgabe eines Lösungströpfchens sagt sein Dampfdruck allein nichts aus. Um Wachstums- bzw. Verdampfungsraten berechnen zu können, sind zusätzliche Annahmen über den Wasserdampfaustausch notwendig. Für den hier relevanten Fall relativ großer Partikel bei Normaldruck lassen sich die Transportformeln aus dem sogenannten Kontinuumsregime verwenden. Herleitungen finden sich z.B. im Kapitel 11 von [Seinfeld und Pandis, 1998]. Die Änderungsraten (Konzentration, Partikeldurchmesser) hängen dabei typischerweise von Dampfdruckdifferenzen zwischen Tröpfchen und Umgebung ab. Sie sollten nach dem in diesem Abschnitt Gesagten bei tieferen Temperaturen kleiner sein als bei hohen, da die absoluten Dampfdrücke dann sehr niedrig sind.

6.3.1. "Wege durchs Phasendiagramm" in Experimenten mit Temperaturzyklen

Phasenübergänge in Aerosolen sowie in einzelnen Tröpfchen werden meist durch zyklische Veränderung der Temperatur (oder der relativen Luftfeuchtigkeit bei konstanter Temperatur) untersucht. Auch in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zu Phasenübergängen in einzelnen Schwefelsäuretröpfchen wurde die Temperatur ausgehend von Raumtemperatur erst gesenkt und dann wieder auf die Ausgangstemperatur angehoben. Wie im bisherigen Verlauf dieses Abschnitts dargestellt wurde, ist dabei eine Änderung der Lösungskonzentration der Tröpfchen zu erwarten, da sich deren H_2O -Dampfdruck an den der Umgebung anpaßt. Im folgenden soll erläutert werden, in welcher Weise die Konzentration in zwei typischen Arten von Experimenten von der Temperatur abhängt. Die beiden gewählten Experimente stellen dabei entgegengesetzte Extremformen dar. Alle im folgenden erwähnten Experimente anderer Arbeitsgruppen werden in einem Überblick über den Forschungsstand weiter unten in diesem Kapitel näher beschrieben.

Temperaturzyklen-Experimente Typ 1: Konstanter Wasserdampf- Partialdruck bzw. Sättigungsdampfdruck über Eis

Experimente des Typs 1 werden so durchgeführt, daß der Wasserdampfpartialdruck im Experimentiervolumen konstant einen bekannten Wert behält und das Gesamtsystem Tröpfchen+Dampf immer im thermodynamischen Gleichgewicht bleibt. Dieses

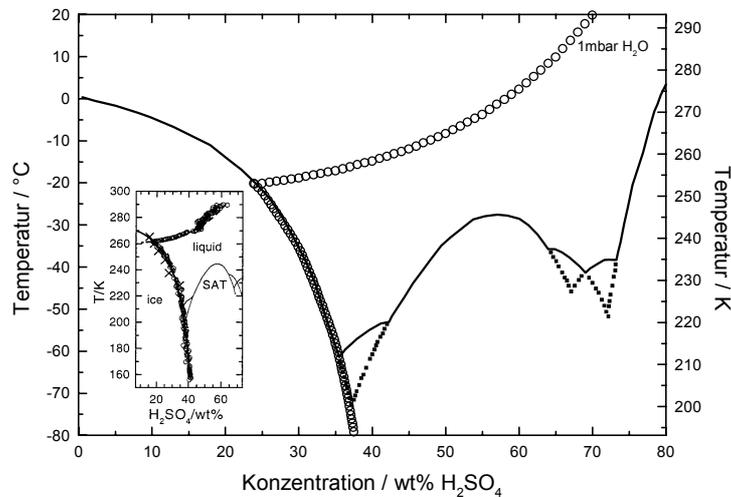


Abbildung 6.8: Temperaturabhängige Konzentration von H_2SO_4 -Lösungen, die mit einem Wasserdampfpartialdruck von 1 mbar bzw. dem Sättigungsdampfdruck über Eis im Gleichgewicht stehen. Einsatz unten links: Teilabb. aus [Krieger et al., 2000a]. Erläuterungen im Text.

Vorgehen entspricht den Verhältnissen der Stratosphäre. Dazu wird die Experimentierkammer mit einem genau konditionierten, d. h. befeuchteten Gasstrom durchströmt. Bei langsamer Absenkung der Temperatur bewegt sich das Tröpfchen (d. h. sein "Zustandspunkt" (c, T)) entlang einer Dampfdruckisobaren, wie sie in Abb. 6.6 dargestellt sind. Die Konzentration des Tröpfchens bzw. des Aerosols verringert sich, es nimmt also Wasser aus der Dampfphase auf. Sobald die Temperatur diejenige Temperatur unterschreitet, bei der die betrachtete Isobare die Eis-Schmelzkurve schneidet, kristallisiert im an den Wänden der Kammer niedergeschlagenen Wasserfilm Eis aus. Diese Temperatur ist der Eis-Frostpunkt unter den gewählten Bedingungen ([Koop et al., 1998]). Bei allen tieferen Temperaturen entspricht dann der Wasserdampfpartialdruck in der Kammer dem Sättigungsdampfdruck über Eis. Die Konzentration der Tröpfchen bewegt sich also entlang der Eis-Schmelzkurve bzw. entlang deren Verlängerung zu tieferen Temperaturen (vgl. Abb. 6.7).

Für das Beispiel $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ mbar ist der Weg der Tröpfchen in der Abbildung 6.8 skizziert. In dieser Abbildung ist ebenfalls eine experimentelle Realisierung eines solchen Weges dargestellt ([Krieger et al., 2000a]). Krieger et al. haben ein einzeln levitiertes Tröpfchen mit einem Durchmesser von rund $10 \mu\text{m}$ im Zeitraum von ca. einer Woche untersucht. Der lange Zeitraum ergibt sich aus den kleinen Abkühlraten, die zur Beibehaltung des Gleichgewichts eingestellt wurden. Einen sehr ähnlichen Verlauf haben Imre et al. in einem technisch vergleichbaren Experiment beobachtet ([Imre et al., 1997]).

Temperaturzyklen-Experimente Typ 2: Konstante H_2SO_4 - Konzentration durch geringes Wasserdampfangebot

Experimente des Typs 2 sind dagegen so angelegt, daß die Konzentration der untersuchten Lösungströpfchen in einem abgeschlossenen Gasvolumen möglichst konstant bleibt.

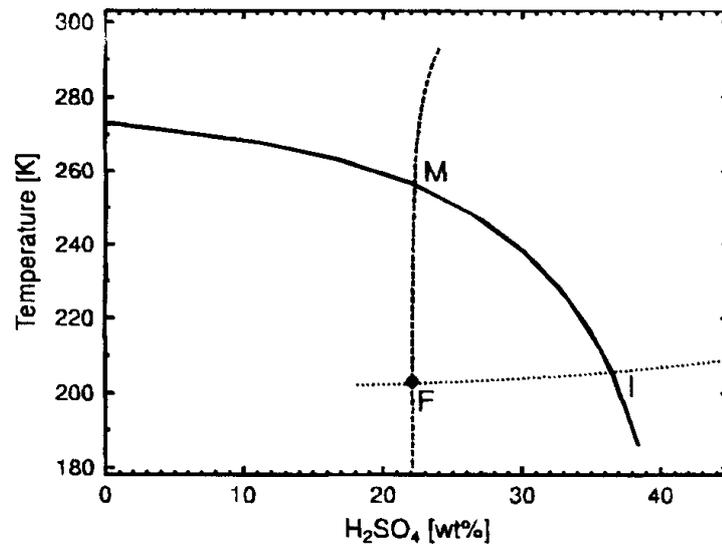


Abbildung 6.9: Experimenteller Konzentrationsverlauf von Koop et al. (berechnet) beim Abkühlen eines deponierten Aerosols (gestrichelte Linie). Durchgezogene Linie: Eis-Schmelzkurve. Gepunktete Linie: Dampfdruckisobare, die den experimentell gefundenen Eisgefrierpunkt F schneidet. M: Schmelzpunkt, I: Eis-Frostpunkt. Abb. aus [Koop et al., 1998].

Realisiert wird diese Vorgabe dadurch, daß die in Tröpfchen enthaltene Wassermenge immer sehr viel größer ist als die Wassermenge in der Dampfphase. Unter solchen Bedingungen kann sich die Konzentration der untersuchten Tröpfchen theoretisch nur soweit verringern, bis alles Wasser aus der Atmosphäre aufgenommen worden ist. Eine Erhöhung der Konzentration ist unmöglich, da die Gasphase im Gleichgewicht gerade soviel Wasser enthält, wie es dem Gleichgewichtsdampfdruck der Lösung entspricht.

Die Reinform eines solchen Experimentes wäre eine dicht abgeschlossene Flüssigkeitsmenge ohne Dampfphase. Da für Experimente mit Bezug zur Erdatmosphäre aber kleine Tröpfchen relevant sind, werden deponierte Aerosole aus sehr vielen Tröpfchen in kleinen Gasvolumina untersucht ([Martin et al., 1997], [Koop et al., 1998]). Auf diese Weise wird ein H₂O-Massenverhältnis Tröpfchen: Gasphase deutlich größer als 1:1 erreicht. In den beiden genannten Arbeiten erfolgte die Bestimmung der quasi konstanten Konzentration anhand der relativen Feuchte zu Beginn ([Martin et al., 1997]) bzw. anhand des Schmelzpunktes beim Auftauen ([Koop et al., 1998]). Ein von Koop et al. zu ihrem Experiment (Massenverhältnis >8.5:1) berechneter Konzentrationsverlauf ist in der Abbildung 6.9 wiedergegeben. Ausgehend von einer Konzentration von 24 wt% bei 293 K verringert sich die Konzentration der Tröpfchen bis zum Erreichen der Eis-Schmelzkurve am Punkt M um etwa 2 wt%, die Konzentration der unterkühlten Lösungströpfchen nimmt bis zum Auskristallisieren von Eis am Punkt F um weitere 0.15 wt% ab. Die Konzentration verändert sich also nur in recht engen Grenzen. Eine noch höhere Konstanz der Tröpfchenkonzentration (0.5 wt%) erreichten Martin et al. mit einem H₂O-Massenverhältnis von ca. 38:1 ([Martin et al., 1997]).

Koop et al. beschreiben noch einen zweiten von der Kühlrate abhängigen Effekt, der die Konzentration einzelner Tröpfchen eines Ensembles verändern kann. Kristallisiert

nur in einem Teil der Tröpfchen Eis aus, so nimmt deren Wasserdampf-Partialdruck ab. Dies führt zu einem Wassertransfer von den noch flüssigen zu den schon gefrorenen Tröpfchen, wobei die H_2SO_4 -Konzentration der flüssigen Tröpfchen steigt und die Eispartikel anwachsen. Im Grenzfall einer infinitesimalen Kühlrate bleiben die flüssigen Tröpfchen immer im Gleichgewicht mit Eis, ihr "Phasenpunkt" bewegt sich also auf der Eis-Schmelzkurve bzw. auf deren Verlängerung zu tieferen Temperaturen (vgl. Abb. 6.7 und Abb. 6.8). In diesem Fall geht also das Experiment in den oben dargestellten Typ 1 über. Um diesen Effekt zu unterbinden, wählten Koop et al. in ihrem Experiment Kühlraten von mindestens 10 K/min ([Koop et al., 1998]). Dadurch wurde ein praktisch gleichzeitiges Kristallisieren von Eis in allen Tröpfchen des Ensembles sichergestellt.

Temperaturabhängige H_2SO_4 -Konzentration in den Experimenten der vorliegenden Arbeit

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente stellen eine Zwischenform zwischen den beiden dargestellten Experimenttypen 1 und 2 dar (siehe Abschnitte 8.1.3 und 9.4). Das jeweils untersuchte Tröpfchen befindet sich in einem abgeschlossenen Volumen, dessen Wasserdampfpartialdruck teilweise durch ein H_2SO_4 -Lösungsreservoir kontrolliert wird. Dieses Reservoir wird aus Tröpfchen gebildet, die vor einem Experiment eingespritzt, aber nicht gefangen oder verworfen wurden. Sie sammeln sich auf dem Boden der Fallenkammer. Relative Änderungen der Konzentration können anhand der beobachteten Tröpfchengrößen abgeschätzt werden. Als Fixpunkt wird zur Bestimmung der Konzentration der festen Partikel ihr Schmelzpunkt herangezogen.

6.4. Viskosität und Diffusion

Die Viskosität wässriger Schwefelsäurelösungen ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit von Interesse, da die Geschwindigkeiten von Transportprozessen in den Lösungen maßgeblich von ihr abhängen. Diffusiver Transport von Molekülen bzw. Ionen ist insbesondere im Zusammenhang mit der Nukleation und Kristallisation⁸ der festen Phasen in flüssigen Lösungen relevant. Die sogenannte Stokes-Einstein-Beziehung verbindet die Diffusionskonstante D einer molekularen Spezies mit der Viskosität η der umgebenden Lösung:

$$D = C \frac{T}{\eta} \quad (6.3)$$

Darin ist T die Temperatur und C eine Konstante, für die gilt $C \approx k_B/d_m$, wobei d_m der molekulare Durchmesser der diffundierenden Spezies und k_B die Boltzmann-Konstante ist ([Carleton et al., 1997]).

Williams und Long haben Viskositäten wässriger Schwefelsäurelösungen gemessen und geben eine Parametrisierung für den Konzentrationsbereich 30 bis 80 wt% und Temperaturen zwischen 200 und 300 K an ([Williams und Long, 1995]). Sie ist von der

⁸Zur Definition der Nukleation und zu ihrer Unterscheidung von der Kristallisation sei auf Abschnitt 6.6 verwiesen.

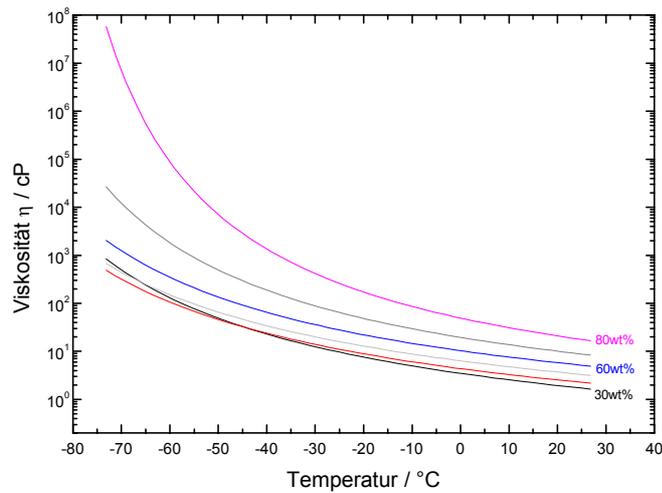


Abbildung 6.10: Viskositäten wässriger H_2SO_4 -Lösungen als Funktion der Temperatur, berechnet nach der Parametrisierung von Williams und Long. Konzentrationen: 30 bis 80 wt% in Schritten von 10 wt%.

Form

$$\eta(w) = A(w)T^{-1.43} \exp \left[\frac{425}{T - T_0(w)} \right] \quad (6.4)$$

Darin ist w die Konzentration der Lösung in wt% und T die Temperatur in Kelvin. Das Ergebnis ist die Viskosität η in Centipoise (cP). $A(w)$ und $T_0(w)$ sind durch Polynome zweiten Grades in w gegeben:

$$A = 279.4 - 8.8w + 0.358w^2 \quad (6.5)$$

$$T_0 = 203 - 2.63w + 0.0287w^2 \quad (6.6)$$

Die Größe T_0 hat zwar die Dimension einer Temperatur, ist aber nach Aussage der Autoren ohne physikalische Bedeutung. Insbesondere ist dies nicht -wie in der Literatur vorgeschlagen- die Glaspunktstemperatur (siehe nächster Abschnitt). Dennoch sind die nach Gleichung (6.6) berechneten Werte für T_0 den Glaspunktstemperaturen durchaus vergleichbar, wenn sie auch tendenziell tiefer liegen. Wie aus Gleichung (6.4) hervorgeht, divergiert die berechnete Viskosität für $T = T_0$.

In der Abbildung 6.10 sind mit obiger Parametrisierung berechnete Viskositäten für fünf verschiedene H_2SO_4 -Konzentrationen im zulässigen Temperaturbereich dargestellt. Williams und Long geben die Genauigkeit mit $\pm 20\%$ an. Die Viskosität der Lösungen steigt demnach mit zunehmender Konzentration, vor allem aber mit abnehmender Temperatur stark an. Zu den sehr hohen Werten für die 80 wt%-Lösung ist anzumerken, daß der Glaspunkt von 80 wt% H_2SO_4 bei etwa -96 °C liegt. Der nach Gleichung (6.6) berechnete Wert für T_0 beträgt -96.7 °C. Nach Williams und Long ist diese Übereinstimmung jedoch rein zufällig (s. o.).

Ein hier wichtiges Beispiel für einen Prozeß, dessen Geschwindigkeit von der Viskosität der Lösung beeinflußt wird, ist die Kristallisation. Die Geschwindigkeit, mit der die Kristallisation der Probe nach der Nukleation einer festen Phase in einer unterkühlten Lösung vonstatten geht, spiegelt die Geschwindigkeit des Transports von Molekülen bzw. Ionen durch die Flüssigkeit zum wachsenden Kristall wieder. Teets hat in einer Studie Kristallwachstumsraten unter anderem in vier verschiedenen Schwefelsäurelösungen mit Konzentrationen zwischen 9.5 und 31 wt% untersucht ([Teets, jr., 1997]). Die absoluten Werte unterschieden sich dabei je nach Konzentration erheblich. Je höher die Konzentration der Lösung war, desto geringer waren die maximal erreichten Geschwindigkeiten des Kristallwachstums. Eine solche Abhängigkeit ist wegen der mit der Konzentration stark ansteigenden Viskosität zu erwarten. Die Faktoren, die die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmen, werden im Abschnitt 6.6 anhand der Abb. 6.12 eingehender beschrieben.

6.5. Übergang zum amorphen Glas

Es ist bekannt, daß Schwefelsäurelösungen mit Konzentrationen >10 wt% bei ausreichend tiefen Temperaturen glasartig erstarren können. Nach Tomikawa und Kanno (s. u.) erfolgt der Übergang zum Glas bei einer Viskosität von etwa 10^{15} cP. Die Temperatur, bei der der Übergang von der Flüssigkeit zum amorphen Glas erfolgt, wird als Glaspunkt bezeichnet.

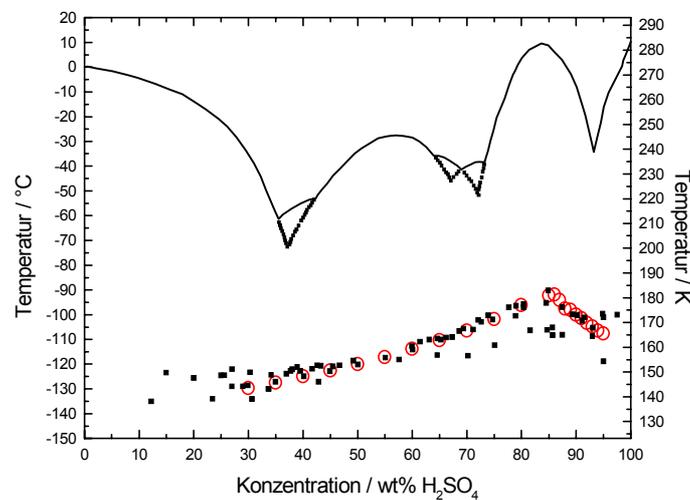


Abbildung 6.11: Glaspunkte wässriger H_2SO_4 -Lösungen. Quadrate: abgelesen aus [Koop et al., 1997b] (dort aus zwei Quellen zitiert), Fig. 3, offene Kreise: Daten von Kanno, cf. [Tomikawa und Kanno, 1998].

Dieser Übergang macht sich in Änderungen der thermodynamischen Eigenschaften des Systems (z.B. molares Volumen, Enthalpie, Entropie, Entropie, Wärmekapazität, Viskosität etc.) bemerkbar. Da die Wärmekapazität beim Übergang zum Glas im Gegensatz zur Kristallisation bzw. dem Schmelzen immer einen endlichen Wert hat, ist die Glasbildung ein Phasenübergang zweiter Ordnung.

In der Abbildung 6.11 sind kalorimetrische Meßdaten zu Glaspunkten wässriger H_2SO_4 -Lösungen wiedergegeben ([Koop et al., 1997b], [Tomikawa und Kanno, 1998])⁹. Die Glasübergangstemperaturen wurden beim Erwärmen von Proben der Lösungen bestimmt, welche zuvor in flüssigen Stickstoff eingebracht worden waren, wobei sie glasartig erstarrten (siehe z. B. [Vuillard, 1954], [Tomikawa und Kanno, 1998]). Sie geben also die Temperaturen wieder, bei denen das Glas endotherm in die Flüssigkeit übergang. Strenggenommen hängt der gemessene Glaspunkt von der Kühlrate ab, die das System beim Abkühlen erfährt ([Koop et al., 1997], Ref. 42). In den Arbeiten, aus denen die Daten der Abbildung 6.11 entnommen wurden, fehlen Angaben zu den zugehörigen Kühlraten. Tomikawa und Kanno geben für eigene Experimente Kühlraten um 10^3 K/min an.

In Anbetracht der nicht ganz einfachen experimentellen Bestimmung des Glaspunktes ist die Übereinstimmung der verschiedenen Datensätze gut. Laut Tomikawa und Kanno wird allgemein angenommen, daß die Glaspunktstemperatur mit zunehmender Viskosität der Lösungen steigt. Dem entspricht die Zunahme der Glaspunktstemperaturen in Abb. 6.11 für Konzentrationen <80 wt%. Der Rückgang der Glasübergangstemperaturen bei weiterer Konzentrationssteigerung ist höchstwahrscheinlich auf die nur in diesem Konzentrationsbereich vorhandenen undissoziierten H_2SO_4 -Moleküle zurückzuführen ([Tomikawa und Kanno, 1998], zur Dissoziation siehe den Abschnitt 6.8 weiter unten in diesem Kapitel).

6.6. Unterkühlung, Nukleation, Phasenübergänge

Als wesentlicher Bestandteil dieses Kapitels werden hier grundlegende Konzepte zur Neubildung fester Phasen in unterkühlten Schwefelsäurelösungen dargestellt. Dabei wird vielfach auf vorbereitende Abschnitte weiter oben in diesem Kapitel zurückgegriffen.

Es ist seit langem bekannt, daß wässrige H_2SO_4 -Lösungen selbst bei Temperaturen weit unterhalb ihres nach dem Phasendiagramm (siehe Abb. 6.2) zu erwartenden Schmelzpunktes flüssig bleiben können. Eine solche flüssige Lösung ist bezüglich mindestens einer festen Phase unterkühlt. Gleichbedeutend kann dies auch so formuliert werden, daß die Lösung bezüglich der entsprechenden festen Phase(n) übersättigt ist (vgl. Abb. 6.7). Ihr Wasserdampfpartialdruck ist also höher als der der entsprechenden festen Phase(n).

Der Grund für das Auftreten einer Unterkühlung ist eine kinetische Hinderung der Phasen Neubildung. Der Übergang von der Flüssigkeit zum Festkörper ist ein Übergang von einem weitgehend ungeordneten in einen auf molekularer Ebene geordneten Zustand. Dazu muß ein Keim der neuen festen Phase entstehen, dessen Bildung zuerst mit einer Erhöhung der Gibbsschen Freien Energie des Systems verbunden ist. Nur wenn der Keim eine gewisse kritische Größe überwindet, ist sein weiteres Wachstum mit einer Verminderung der Freien Energie des Systems verbunden. Die genaue formale Beschreibung der Bildungswahrscheinlichkeiten solcher kritischer Keime ist Gegenstand der sogenannten Nukleationstheorie.

Im Gegensatz zum bisher diskutierten Fall der Phasenübergänge flüssig \longleftrightarrow fest

⁹In den genannten Arbeiten wurden für die gezeigten Daten Quellen zitiert, die nicht direkt zugänglich waren.

tritt nach allgemein akzeptierter Auffassung beim umgekehrten Vorgang des Schmelzens in den hier relevanten Systemen keine Überwärmung auf ([Martin, 2000]). In dieser Richtung stellt der Phasenübergang einen Übergang vom geordneten zum ungeordneten Zustand dar, der bereitwillig und ohne kinetische Barrieren vollzogen wird. Aus diesem Grunde geben Phasendiagramme praktisch allgemeinverbindliche *Schmelztemperaturen* wieder, die von den entsprechenden festen Phasen nicht überschritten werden können. Vorausgesetzt ist dabei, daß dem System ausreichend Zeit gelassen wird. Die *Gefrier-temperaturen* sind hingegen der von der Nukleationstheorie erfaßten Statistik unterworfen, über sie können keine allgemeinen Aussagen nach Art des Phasendiagramms gemacht werden.

Bevor einiges zur homogenen Nukleation in H_2SO_4 -Lösungen gesagt und ein Überblick über den aktuellen Forschungsstand zu Phasenübergängen in diesem System gegeben wird, sei hier eine von Koop et al. formulierte allgemeine Beschreibung der Verhältnisse in diesen unterkühlten Lösungen wiedergegeben ([Koop et al., 1997b]).

Wie ebenfalls allgemein akzeptiert (siehe z.B. [Pruppacher und Klett, 1978]), läßt sich der Phasenübergang flüssig \rightarrow fest als zweiteiliger Prozeß auffassen. Wie oben skizziert, muß zuerst ein Keim der neuen festen Phase gebildet werden, damit im zweiten Schritt die gesamte Probe durchkristallisieren kann.

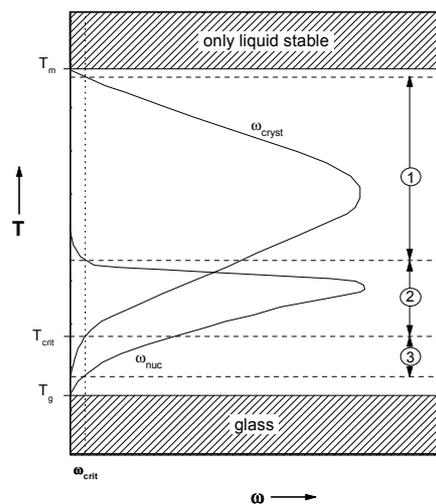


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeiten der Kristallwachstumsrate ω_{cryst} und der Nukleationsrate ω_{nuc} in wässrigen Säurelösungen nach [Koop et al., 1997b]. Erläuterungen im Text.

Nach Koop et al. haben die Raten der beiden Einzelschritte Nukleation und Kristallisation ein unterschiedliches Temperaturverhalten. Beide erreichen bei gegebener Konzentration der Lösung bei bestimmten -jedoch unterschiedlichen- Temperaturen einen maximalen Wert. Dies ist in der Abbildung 6.12 skizziert. Die Abbildung wurde nach Fig. 2 aus [Koop et al., 1997b] neu gezeichnet. Sie bezieht sich in der zitierten Arbeit auf die Verhältnisse im ternären System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$. Die dargestellten Raten ω werden üblicherweise auf die Zeit und das Volumen bezogen.

Ausgehend von der Schmelztemperatur T_m nimmt die Kristallwachstumsrate ω_{cryst} mit abnehmender Temperatur von Null ausgehend zu. Dies entspricht dem von Teets

in der oben beschriebenen Studie gefundenen Verhalten (vgl. Abb. ??). Bei noch tieferen Temperaturen macht sich die stark ansteigende Viskosität der Lösung bemerkbar (vgl. Abb. 6.10), so daß die Kristallwachstumsrate wieder abnimmt und bei Annäherung an die Glasatemperatur T_g (Abb. 6.11) gegen Null geht. Dieses Verhalten wurde im Rahmen meiner Diplomarbeit auch beobachtet und ist dort beschrieben worden ([Vortisch, 1998]).

Bis die Nukleationsrate ω_{nuc} einen signifikanten Wert erreicht, muß hingegen eine deutliche Unterkühlung unter die Schmelztemperatur T_m auftreten. Bei weiterer Temperaturabnahme steigt die Nukleationsrate schnell an, um dann nach Durchlaufen eines Maximums wie die Kristallwachstumsrate Richtung Glaspunkt wieder gegen Null zu gehen.

Entsprechend diesem Verhalten der beiden Raten ist die Temperaturskala in Abb. 6.12 in drei Bereiche unterteilt. Im Bereich (1) hat die Kristallwachstumsrate ω_{cryst} bereits ihre kritische Untergrenze ω_{crit} überschritten, die Nukleationsrate ω_{nuc} jedoch noch nicht, es kommt nicht zur Phasenneubildung. Im Bereich (2) ist die Nukleationsrate ausreichend groß und die Kristallwachstumsrate noch nicht wieder zu klein. In diesem Temperaturbereich kann die Neubildung einer festen Phase mit anschließender Durchkristallisation der Probe in endlicher Zeit beobachtet werden. Im dritten Bereich ist die Nukleationsrate zwar noch ausreichend groß, so daß ein kritischer Keim der neuen Phase mit einiger Wahrscheinlichkeit gebildet werden kann. Jedoch ist im Bereich (3) die Kristallwachstumsrate so klein, daß ein vollständiges Kristallisieren der Probe bei diesen Temperaturen nicht zu erwarten ist.

6.6.1. Raten der homogenen Nukleation

Je nachdem, ob bei der Neubildung der festen Phase andere feste Oberflächen zur Verfügung stehen oder nicht, wird zwischen heterogener und homogener Nukleation unterschieden. Eine solche andere feste Oberfläche führt gleich mehrere neue Freiheitsgrade in das Problem ein, da z.B. die Größe dieser fremden Partikel, ihre Oberflächenbeschaffenheit und die Benetzbarkeit der Oberfläche zu berücksichtigen sind. Die heterogene Nukleation entzieht sich daher einer systematischen Untersuchung weitgehend. Befindet sich die untersuchte Flüssigkeit beim Gefrieren in Kontakt mit einer fremden Oberfläche, kann die gefundene Kristallisationstemperatur nicht ohne weiteres als unabhängige Eigenschaft dieser Flüssigkeit bei der entsprechenden Temperatur betrachtet werden.

Hingegen ist die homogene Nukleation, also die Neubildung einer festen Phase in unterkühlten Flüssigkeiten in Abwesenheit fremder Oberflächen, vielfach untersucht worden. Eine gute Einführung in dieses Thema bietet das Buch von Pruppacher und Klett ([Pruppacher und Klett, 1978]). Um den Kontakt mit fremden Oberflächen zu vermeiden, bietet sich die Untersuchung kleiner berührungsfrei levitierter Flüssigkeitströpfchen als Methode an. Dieser Ansatz wird seit mehreren Jahren erfolgreich in unserer Arbeitsgruppe verfolgt. Einige Diplom- und Doktorarbeiten wurden zu diesem Thema bereits von Gruppenmitgliedern verfaßt ([Vortisch, 1998], [Krämer, 1998], [Anhalt, 2001], [Stöckel, 2001]). Darüber hinaus wurden die Ergebnisse unserer Experimente mehrfach veröffentlicht ([Krämer et al., 1996], [Krämer et al., 1999], [Vortisch et al., 2000]).

Die klassische Theorie der homogenen Nukleation wurde bereits in [Vortisch, 1998] ausführlich beschrieben. Für die Details dieser Theorie soll hier ein Verweis auf die genannte Arbeit sowie die Dissertationsschrift von Peter Stöckel ([Stöckel, 2001]) genügen.

Im wesentlichen beruht die Formulierung dieser Theorie auf einer thermodynamischen Berechnung der chemischen Potentiale von flüssiger und fester Phase. Im nächsten Schritt wird der Gewinn an Freier Energie in Abhängigkeit vom Keimradius formuliert. Es folgen statistische Erwägungen der Populationsdichte jener Keime, welche mindestens die zum Weiteranwachsen benötigte kritische Größe haben. Schwierigkeiten in der Anwendung der Theorie zur Vorhersage von Gefrierereignissen entstehen aus der Verwendung makroskopischer Größen wie der Dichte für Gebilde aus wenigen hundert Molekülen bzw. aus der fehlenden temperaturabhängigen Meßbarkeit benötigter Größen wie der Grenzflächenspannung. Eine Unsicherheit der Grenzflächenspannung Eis-Lösung um einen Faktor 2 kann bereits zu berechneten Nukleationsraten führen, die um 10 Größenordnungen differieren ([Carleton et al., 1997]).

Die Theorie der homogenen Nukleation beschreibt nur den Nukleationsschritt selbst. Ob und wie schnell eine Probe nach erfolgter Neubildung eines kritischen Keims der festen Phase durchkristallisiert, liegt außerhalb ihres Aussagebereichs. Die Rate der Nukleation wird pro Volumen und Zeiteinheit angegeben und mit J bezeichnet. Die übliche Einheit ist $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Die Rate ist stark temperaturabhängig (s. u.). Die Einbeziehung des Volumens wird genutzt, wenn in größeren Tröpfchen gemessene Nukleationsraten auf das Sub- μm -Aerosol der Stratosphäre extrapoliert werden. Bleibt z.B. ein $20\mu\text{m}$ -Tröpfchen eine Stunde lang flüssig (d. h. keine Nukleation), so entspräche das einer Obergrenze für die Nukleationsrate, nach der ein $1\mu\text{m}$ -Tröpfchen gleicher Zusammensetzung bei der gleichen Temperatur ein Jahr flüssig bliebe ([Carleton et al., 1997]).

Zur Ableitung von Nukleationsraten aus in kleinen Tröpfchen beobachteten Gefrierereignissen wird standardmäßig die zusätzliche Annahme gemacht, daß ein einziger Keim das Gefrieren eines Tröpfchens auslöst. Als "Schutz" vor weiteren kritischen Keimen wird die bei der Kristallisation freiwerdende latente Wärme angesehen, die die Temperatur des Tröpfchens vorübergehend erhöht ([Anhalt, 2001]) und so die Wahrscheinlichkeit für weitere Nukleationsereignisse deutlich reduziert. Weiter ist die Ableitung von Nukleationsraten dann besonders präzise möglich, wenn die Parameter (Temperatur, Viskosität) eines Experiments einer Situation im Bereich (2) in Abb. 6.12 entsprechen.

In der Abbildung 6.13 werden in unserer Gruppe gemessene Nukleationsraten fester Phasen in einzelnen Schwefelsäuretröpfchen den Arbeiten anderer Gruppen gegenübergestellt. Unsere Messungen wurden in [Krämer et al., 1999] und [Vortisch et al., 2000] ausführlich beschrieben. Einzelne Tröpfchen der angegebenen Konzentrationen im Bereich 0 bis 57.6 wt% wurden in eine gekühlte elektrodynamische Falle eingeschossen, Nukleation und Kristallisation wurden über das an den Tröpfchen elastisch gestreute Licht verfolgt. Die durch die offenen Symbole dargestellten Nukleationsraten wurden aus insgesamt 1204 Einzelereignissen berechnet. Die meisten Tröpfchen (536) wurden bei reinem Wasser untersucht, die wenigsten bei 30 bzw. 40 wt% (18 bzw. 4 Tröpfchen). Bei den übrigen Konzentrationen rangierten die Ereignisanzahlen zwischen 104 und 258. Diese Anzahlen hängen direkt mit dem oben über die idealen Bedingungen solcher Experimente Gesagten (Abb. 6.12) zusammen.

Die Angabe konzentrationsabhängiger Nukleationsraten bringt die Aufgabe mit sich, die zugehörige Temperaturabhängigkeit übersichtlich darzustellen. Wir haben dazu für die Abb. 6.13 die gemessenen Raten auf Zehnerpotenzen inter- bzw. teilweise leicht extrapoliert. Die Zehnerpotenzen sind in der Legende angegeben ($10\text{E}4 = 10^4$), sie liegen im Bereich 10^4 bis $10^8 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Von dem Bereich 30...40 wt% abgesehen, folgen

rade der stöchiometrischen Zusammensetzung des Tetrahydrats SAT entspricht. Man könnte dort also eine bereitwillige Nukleation von SAT erwarten. Dem steht im untersuchten Temperaturbereich aber die hohe Viskosität der Lösung entgegen (vgl. Abb. 6.12, Bereich (3)). Zu einem qualitativ ähnlichen Ergebnis kommen Luo et al. in einer theoretischen Studie ([Luo et al., 1994]). Die dort angegebenen Zahlenwerte für die Nukleationsrate erscheinen jedoch angesichts experimenteller Befunde unrealistisch. Ein Vergleich mit einer ähnlich Arbeit von Larsen ([Larsen, 1994]) zeigt ebenfalls Diskrepanzen. Dies ist zum einen als Auswirkung der oben beschriebenen Schwierigkeiten der Theorie durch unzugängliche Parameter zu werten, zum anderen spielt hier wahrscheinlich die Tatsache hinein, daß nicht von vornherein zu sagen ist, welche Hydrate bei welchen Bedingungen nukleieren.

Zum Vergleich sind in der Abb. 6.13 neben unseren Ergebnissen Daten aus Arbeiten anderer Gruppen angegeben. Carleton et al. haben eine der unseren sehr ähnliche Technik verwendet ([Carleton et al., 1997]). Sie fingen einzelne Tröpfchen in einer Falle ein und kühlten sie mit der Falle ab. Acht der neun untersuchten Tröpfchen blieben im überstrichenen Temperaturbereich flüssig. Die Symbole (\blacktriangledown) und (\blacklozenge) markieren Obergrenzen der Nukleationsrate wie angegeben. Diese Obergrenzen sind mit unseren Ergebnissen prinzipiell vereinbar, wir würden nach unseren Daten jedoch bei den Temperaturen und Konzentrationen der Experimente von Carleton et al. viel geringere Nukleationsraten erwarten.

Bertram et al. haben ein Aerosol mit typischen Tröpfchendurchmessern um $0.2\mu\text{m}$ mittels FTIR-Spektroskopie im Bereich der Eis-Schmelzkurve untersucht ([Bertram et al., 1996]). Die Konzentration der Lösungsströpfchen wurde aus den aufgenommenen FTIR-Spektren bestimmt, sie ist den Autoren zufolge mit einem Fehler von $\pm 7\text{ wt}\%$ behaftet. Ihren in Abb. 6.13 durch die gestrichelte Kurve dargestellten "kritischen Gefrier-temperaturen" entsprechen Nukleationsraten im Bereich 10^{11} (240 K) bis $10^{13}\text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (170 K). Diese Werte sind um viele Zehnerpotenzen höher als die nach unseren Daten bei diesen im Vergleich zu unseren Experimenten höheren Temperaturen zu erwartenden Nukleationsraten. Diese großen Differenzen können zumindest teilweise durch den angegebenen großen Fehler der Konzentrationsbestimmung und die Verwendung von bei Raumtemperatur bestimmten optischen Parametern erklärt werden.

Am augenscheinlich besten ist die Übereinstimmung unserer Nukleationsraten mit den "kritischen Eis-Nukleationstemperaturen" von Koop et al. (durchgezogene Linie in Abb. 6.13, [Koop et al., 1998]). In dieser Arbeit wurde das Gefrieren vieler Tröpfchen gleichzeitig auf dem hydrophob beschichteten und kühlbaren Objektträger eines optischen Mikroskops in Temperaturzyklen untersucht. Die Konzentration der Tröpfchen wurde anhand der Schmelzpunkte sehr genau bestimmt. Dieser Aspekt der Studie wurde bereits weiter oben im Abschnitt 6.3.1 beschrieben (vgl. Abb. 6.9). Die Durchmesser der Tröpfchen lagen zwischen 3.6 und $12.1\mu\text{m}$, die durchgezogene Linie gibt den Median der visuell ermittelten Gefrier-temperaturen wieder. Der Gefriervorgang spielte sich immer in Zeiträumen $\leq 1\text{ s}$ ab¹⁰. Da jedoch Nukleations- und Durchkristallisations-Zeiten nicht getrennt erfaßt wurden, ist eine direkte Umrechnung der Daten von Koop et al. in "echte" Nukleationsraten und damit der direkte Vergleich mit unseren Daten nicht möglich. Jedoch ist bis etwa $25\text{ wt}\%$ ein unseren Daten sehr ähnlicher Trend zu erkennen, oberhalb von $27\text{ wt}\%$ konnten Koop et al. jedoch keine homogene Eisnukleation mehr

¹⁰Mitteilung von Thomas Koop auf Anfrage (1999).

feststellen. In diesem Konzentrationsbereich wurden Experimente mit einzelnen relativ großen Tröpfchen (Durchmesser $135\ \mu\text{m}$) durchgeführt. Tiefste Temperaturen der beim Abkühlen flüssig gebliebenen Tröpfchen im Konzentrationsbereich 30 bis 36 wt% sind in der Abb. 6.13 durch ausgefüllte Kreise markiert. Diese Tröpfchen kristallisierten erst beim Aufwärmen bei Temperaturen zwischen 165 und 172 K. Der Effekt der Kristallisation beim Erwärmen wird weiter unten im Rahmen eines Forschungsüberblicks kurz erläutert.

Dieser Vergleich verschiedener methodischer Ansätze zur experimentellen Bestimmung von Raten der homogenen Nukleation in wässrigen Schwefelsäurelösungen verdeutlicht, wie schwierig ein einheitliches und vor allem quantitativ zufriedenstellendes Bild zu erhalten ist. Dies spiegelt sich auch in den großen Diskrepanzen der erwähnten theoretischen Studien wieder. Die stochastische Natur des Nukleationsvorganges und die beschriebenen Probleme mit nicht direkt zugänglichen bzw. von Raumtemperatur weit extrapolierten Parametern können für diese Schwierigkeiten zumindest teilweise als Ursachen genannt werden. Weiter ist anzumerken, daß die Frage, unter welchen Bedingungen welche Hydrate gebildet werden, in der theoretischen Beschreibung möglicherweise unzureichend berücksichtigt wird. Allgemein wird davon ausgegangen, daß unterhalb der Eis-Schmelzkurve, also bei H_2SO_4 -Konzentrationen $<37\ \text{wt}\%$, Eis auskristallisiert, unterhalb der SAT-Schmelzkurve hingegen SAT. Der folgende Abschnitt wird zeigen, daß diese Annahmen das Problem nur unzureichend erfassen.

6.6.2. Phasenübergänge: Überblick über den aktuellen Forschungsstand

In diesem Abschnitt soll ein möglichst repräsentativer Überblick über die aktuelle experimentelle Forschung zu Phasenübergängen im System $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ gegeben werden. Die Auswahl der im folgenden zitierten Arbeiten wurde so getroffen, daß möglichst alle relevanten Techniken erfaßt werden. Sie erhebt dabei aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Frage, welche Hydrate der Schwefelsäure unter den jeweils gewählten Bedingungen tatsächlich gebildet wurden. Es wird sich zeigen, daß dies in den selteneren Fällen die nach der eingangs dieses Kapitels rein aus thermodynamischen Erwägungen getroffenen Zuordnung der Mischphasengebiete erwarteten Phasen sind (vgl. Abb. 6.2). Die Tabelle 6.1 faßt die im folgenden diskutierten Studien zusammen. Einige Aspekte einzelner Arbeiten wurden in vorbereitenden Abschnitten dieses Kapitels bereits dargestellt.

Die zitierten Arbeiten zu Phasenübergängen in wässrigen Schwefelsäurelösungen ergeben in der Summe folgendes Bild. Alle Autoren, die Lösungen mit überstehenden Gasvolumina untersuchten, diskutieren die Frage der Anpassung der H_2SO_4 -Konzentration an den H_2O -Partialdruck. Bei Experimenten, in denen die Lösungen in Kontakt mit festen Oberflächen stehen, wird wegen der heterogenen Nukleation das Einsetzen der Kristallisation im allgemeinen bei vergleichsweise geringen Unterkühlungen beobachtet. Einige der Untersuchungen zeigen, daß selbst bei kleinen Volumina die vollständige Kristallisation lange dauern kann ([Clapp et al., 1997], [Martin et al., 1997]). Desweiteren wird der Prozeß der Kristallisation von Proben beim Aufwärmen beschrieben, in denen sich beim Abkühlen zwar Kristallkeime gebildet haben, die jedoch wegen der hohen Viskosität nicht zur Kristallisation des ganzen Volumens führten (z.B. [Beyer et al., 1994]).

Zur Identifikation der gebildeten festen Phasen werden Schmelz- bzw. Übergangstemperaturen und spektroskopische Methoden (meist IR) verwendet. Beide Methoden

| Nr. | Methode | feste Phasen | Ref. |
|-----|------------------------------|----------------|----------------------------|
| 1 | Film + FTIR | SAT | [Middlebrook et al., 1993] |
| 2 | DSC, bulk IR | alle | [Zhang et al., 1993] |
| 3 | bulk | - | [Beyer et al., 1994] |
| 4 | Aerosol + FTIR | SAT | [Anthony et al., 1995] |
| 5 | Aerosol + FTIR | Eis, Glas | [Bertram et al., 1996] |
| 6 | lev. Tröpfchen | SAO | [Imre et al., 1997] |
| 7 | Kalorimetrie | SAT, SAH | [Koop et al., 1997b] |
| 8 | lev. Tröpfchen | Eis | [Carleton et al., 1997] |
| 9 | Aerosol + FTIR | Eis | [Clapp et al., 1997] |
| 10 | dep. Aerosol+ FTIR | Eis, SAT, Glas | [Martin et al., 1997] |
| 11 | lev. Tröpfchen, bulk + Raman | Eis, SAH, SAT | [Colberg, 1997] |
| 12 | dep. Aerosol+ Optik | Eis | [Koop et al., 1998] |
| 13 | lev. Tröpfchen + Raman | keine | [Krieger et al., 2000a] |

Tabelle 6.1: Liste der im Rahmen des Forschungsüberblicks zu Phasenübergängen zitierten Arbeiten.

lassen Fragen offen. Thermische Analysen haben dabei das gemeinsame Problem, daß bei $T \approx 200\text{-}201\text{ K}$ sowohl das metastabile Eutektikum Eis+SAT als auch die peritektische Umwandlung von SAO in SAH oder SAT liegen ([Koop et al., 1997b]). Eindeutige spektroskopische Signaturen des Oktahydrates SAO wurden bisher nicht veröffentlicht.

Bezüglich der gebildeten festen Phasen läßt sich das Phasendiagramm bei etwa 37 wt% -der Konzentration des metastabilen Eutektikums Eis+SAT- in zwei Bereiche aufteilen. Der Bereich geringer Konzentrationen bis etwa 37 wt% ist der Eis-Stabilitätsbereich (vgl. Abb. 6.7). In den beschriebenen Experimenten bildet sich in den Lösungen $<30\text{ wt}\%$ auch tatsächlich Eis, und zwar bei Temperaturen, die etwa bei einer konstanten Unterkühlung unter der Eis-Schmelzkurve liegen (vgl. Abb. 6.13). Wie groß diese Unterkühlung genau ist, hängt wegen der stochastischen Natur des Nukleationsprozesses vom angelegten Kriterium (z. B. Obergrenze der Nukleationsrate) ab. Die Frage, was nach der Nukleation von Eis mit der konzentrierteren Restlösung geschieht, wird oft nicht beantwortet. Martin et al. beschreiben hier die Bildung von SAT aus 30 wt%-Lösung unterhalb des metastabilen Eutektikums Eis+SAT, laut Zhang et al. kristallisierten Eis und SAO in 20 wt%, wobei SAO nicht zweifelsfrei identifiziert wurde.

Sehr viel uneindeutiger sind die experimentellen Befunde im Bereich der Konzentrationen $>37\text{ wt}\%$. Viele der beschriebenen Studien finden bei Temperaturen $>185\text{ K}$, die für die Stratosphäre relevanten sind, überhaupt keine Kristallisation oder nur sehr geringe Nukleationsraten. Martin et al. berichten von der Bildung amorpher Gläser. Nach Koop et al. ist die Kristallisation eines bestimmten Hydrats dann besonders schnell, wenn die Lösungskonzentration in der Nähe der Stöchiometrie des Hydrats liegt und die Unterkühlung groß ist ([Koop et al., 1997b]). Darüber hinaus verläuft die Bildung eutektischer Mischungen oft deutlich schneller als die getrennte Kristallisation der reinen Hydrate. Dies wird nachvollziehbar dadurch begründet, daß zur Bildung eutektischer Mischungen sehr viel weniger Diffusion von Molekülen bzw. Ionen durch die flüssige Restlösung notwendig ist.

Die Hydrate SAH und SAT wurden sowohl spektroskopisch als auch kalorimetrisch

identifiziert. Sie wurden jedoch teilweise unter Bedingungen gefunden, bei denen ihr Auftreten nach dem Phasendiagramm nicht zu erwarten ist, wenn die Zuordnung der Mischphasengebiete wie in Abb. 6.2 nach dem Kriterium der "stöchiometrischen Nachbarschaft" getroffen wird. Voll bestätigt wird diese Zuordnung von keiner der beschriebenen Arbeiten. Middlebrook et al. berichten zum Beispiel über die Existenz von SAT in Lösungen, die höhere Konzentrationen als das Konzentrationsintervall der SAT-Schmelzkurve hatten ([Middlebrook et al., 1993]).

In vier der 13 vorgestellten Artikel wird die Bildung des metastabilen Oktahydrates SAO behauptet ([Zhang et al., 1993], [Imre et al., 1997]) oder als Möglichkeit erörtert ([Koop et al., 1997b], [Clapp et al., 1997]). Letztlich legt jedoch keiner der Autoren einen über alle Zweifel erhabenen Beweis vor. Dem Ergebnis von Imre et al. wird sogar durch ein praktisch identisches Experiment direkt widersprochen ([Krieger et al., 2000a]). Ein solcher Beweis ist eigentlich nur spektroskopisch zu erbringen. Sehr vielversprechend ist dabei die Raman-Spektroskopie ([Colberg, 1997]).

6.7. Brechungsindex und Dichte

Für die Auswertung des winkelaufgelöst aufgenommenen elastischen Streulichtes der untersuchten Tröpfchen werden Daten zum Brechungsindex m wässriger Schwefelsäurelösungen als Funktion von Konzentration und Temperatur benötigt¹¹. Desweiteren sind für Abschätzungen zur Größenentwicklung Daten zur Dichte solcher Lösungen notwendig. Mit dem Begriff "Brechungsindex" wird in dieser Arbeit immer der Realteil desselben bezeichnet, da für die hier relevanten Fälle der Imaginärteil zu vernachlässigen ist (s. u.).

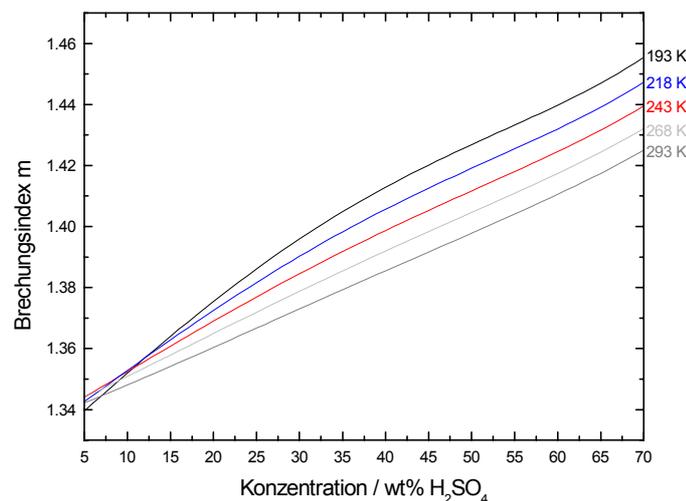


Abbildung 6.14: Mit dem Modell von Krieger et al. berechnete Brechungsindizes ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$) als Funktion der H_2SO_4 -Konzentration für fünf verschiedene Temperaturen.

¹¹Der Brechungsindex wird hier wie im Kapitel zur Mie-Theorie mit m bezeichnet, um Verwechslungen mit dem Partialwellenindex n zu vermeiden.

Zum Brechungsindex liegen eine Arbeit von Beyer et al. ([Beyer et al., 1996], UV-Wellenlängen) sowie eine aktuelle und sehr ausführliche Studie von Krieger et al. vor ([Krieger et al., 2000b]). Weitere Daten zu den optischen Eigenschaften der H_2SO_4 -Lösungen sind in einem Artikel von Palmer und Williams zu finden ([Palmer und Williams, 1975]). Nach diesen Autoren beträgt der Imaginärteil des Brechungsindex in wässrigen Schwefelsäurelösungen hier relevanter Konzentrationen im Sichtbaren weniger als $1 \cdot 10^{-7}$. Die beiden erstgenannten Arbeiten enthalten mathematische Modelle zur Extra- bzw. Interpolation der Brechungsindizes, die auch die Dichte der jeweiligen Lösungen berechnen. Der Modellansatz wird im folgenden erläutert. Weitere Daten zur Dichte finden sich in [Myhre et al., 1998], [Das et al., 1997] und [Weast et al., 1988].

Die Lorentz-Lorenz-Gleichung verbindet die Massendichte einer Substanz mit ihrem Brechungsindex m ([Beyer et al., 1996]):

$$B = \frac{M}{\rho} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) \quad (6.7)$$

Darin ist B eine Konstante, M die molare Masse und ρ die Dichte. Krieger et al. formulieren die Beziehung (6.7) wie folgt:

$$m^2 = \frac{1 + 2a}{1 - a} \quad (6.8)$$

Darin ist a die Refraktivität der Lösung. Ein Vergleich der Gleichungen (6.7) und (6.8) ergibt $a = B \frac{\rho}{M}$. Die Refraktivität a wird ausgedrückt als Summe der molaren Refraktivitäten A mal Stoffmengenkonzentration $N = \frac{\rho}{M}$ der beteiligten Moleküle, hier H_2SO_4 (Index s) und H_2O (Index w):

$$a = N_s A_s + N_w A_w \quad (6.9)$$

Die molare Refraktivität ist ein Maß für die mittlere Polarisierbarkeit der Moleküle der Lösung im elektrischen Feld der Lichtwelle. Es wird angenommen, daß die molare Refraktivität im vorliegenden Fall stark von der Lichtwellenlänge λ , schwach von der Konzentration ($W_s =$ Gewichtsanteil H_2SO_4 ("weight fraction")) und praktisch nicht von der Temperatur T abhängt. Die Temperaturabhängigkeit wird allein der Stoffmengenkonzentration

$$N_i(T) = \rho(T) \frac{W_i}{M_i} \quad (6.10)$$

und damit der Massendichte ρ zugeschrieben. Mit der weiteren Annahme, daß die molare Refraktivität des Wassers in den Lösungen gleich der molaren Refraktivität in reinem Wasser ist, berechnen Krieger et al. die molaren Refraktivitäten von Lösungen aus gemessenen Brechungsindizes. Diese werden zusammen mit Dichtedaten parametrisiert und zur Berechnung von Brechungsindizes in weiten Wellenlängen-, Konzentrations- und Temperaturbereichen eingesetzt.

Die gute Konsistenz zwischen Modell und Messungen sowie die Übereinstimmung mit Messungen anderer Gruppen geben Vertrauen in das Modell. Die Computerprogrammversion der Autoren wurde in der Programmiersprache FORTRAN geschrieben ([Krieger et al., 2000b]). Sie wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nach C übersetzt und in eine Programmbibliothek (DLL) integriert, die aus LabView aufzurufen ist.

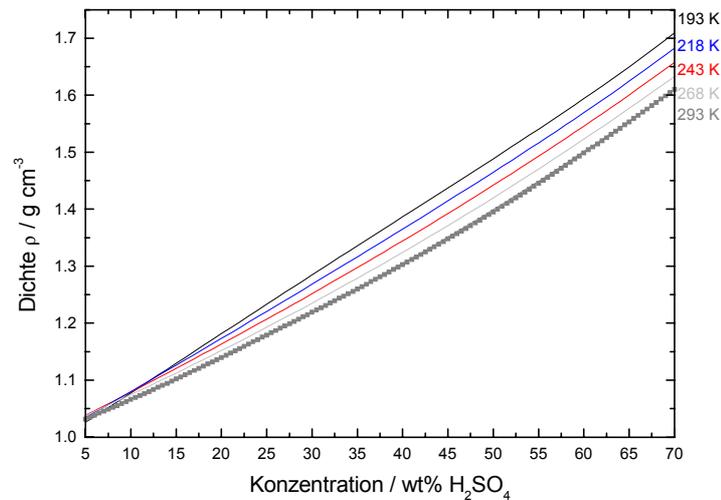


Abbildung 6.15: Nach dem Modell von Krieger et al. berechnete Lösungsdichten als Funktion der H_2SO_4 -Konzentration für fünf verschiedene Temperaturen (durchgezogene Kurven). Für $T = 295$ K stellen die Quadrate die Tabellenwerte aus [Weast et al., 1988] dar.

Die Abbildung 6.14 zeigt auf diese Weise berechnete Brechungsindizes ($\lambda = 514.5$ nm) im Konzentrationsbereich 5-70 wt% für fünf verschiedene Temperaturen.

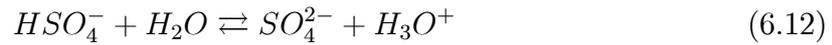
Der Brechungsindex steigt also etwa linear mit der Konzentration und sinkt im allgemeinen mit zunehmender Temperatur. Nur bei tiefen Temperaturen wird im unteren Konzentrationsbereich eine stärkere Konzentrationsabhängigkeit berechnet.

Der im Modell enthaltene Teil zur Berechnung der Dichten wurde herausgelöst und getrennt zur Berechnung von Lösungsdichten verwendet. Dies ist nach persönlicher Mitteilung von U. Krieger zulässig. Bei Raumtemperatur ist die Übereinstimmung mit den Dichtedaten aus [Weast et al., 1988] sehr gut (Abweichung $< 0.3\%$, siehe Abb. 6.15). Da die angegebene Genauigkeit der Brechungsindizes im abgedeckten Temperaturbereich 0.15% beträgt, sollten die mit dem Modell berechneten Dichten auch bei anderen Temperaturen als Raumtemperatur ausreichend genau sein. In der Abbildung 6.15 sind die berechneten Lösungsdichten im gleichen Konzentrationsbereich und für die gleichen Temperaturen wie die Brechungsindizes in Abb. 6.14 dargestellt. Für $T = 295$ K sind zum Vergleich die Tabellenwerte aus [Weast et al., 1988] mit angegeben (s. o.). Auch hier ist wie bei den Brechungsindizes zu beobachten, daß die für die verdünnteren Lösungen berechneten Werte mit abnehmender Temperatur nicht steigen, sondern fallen.

6.8. Dissoziation

In diesem Abschnitt wird die Dissoziation des Schwefelsäuremoleküls H_2SO_4 in wässriger Lösung beschrieben. Schwefelsäure dissoziiert in zwei Stufen:





Dabei werden Sulfationen SO_4^{2-} und Hydrogensulfationen HSO_4^- gebildet. Bei Lösungskonzentrationen $< 80 \text{ wt}\%$ liegt das Gleichgewicht des ersten Schrittes vollständig auf der rechten Seite, d. h. in diesen Lösungen ist praktisch keine molekulare Schwefelsäure vorhanden (s. u.). Die Dissoziationskonstante des zweiten Schrittes beträgt nach Seinfeld und Pandis $K_2 = 1.2 \text{ mol/l}$ ([Seinfeld und Pandis, 1998], Seite 388) bzw. $K_2^* = 1.01 \text{ mol/kg}$ (ibid., Seite 528).

Young et al. geben Ionenkonzentrationen für H_2SO_4 -Lösungen bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ an, die aus Raman-Spektren abgeleitet wurden ([Young et al., 1959]). Sehr ähnliche Werte finden sich auch in [Chen und Irish, 1971]. Die Abbildung 6.16 zeigt von Young et al. gemessene Konzentrationen der Spezies SO_4^{2-} , HSO_4^- und H_2SO_4 , die durch die Einwaagekonzentration c_0 der Lösung geteilt wurden ($c_0 = c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{HSO}_4^-) + c(\text{H}_2\text{SO}_4)$)¹². Die Abszissenwerte in Gewichtsprozent beziehen sich wie immer auf die Einwaagekonzentration c_0 der Lösung und nicht auf die Konzentration undissoziierter Schwefelsäuremoleküle.

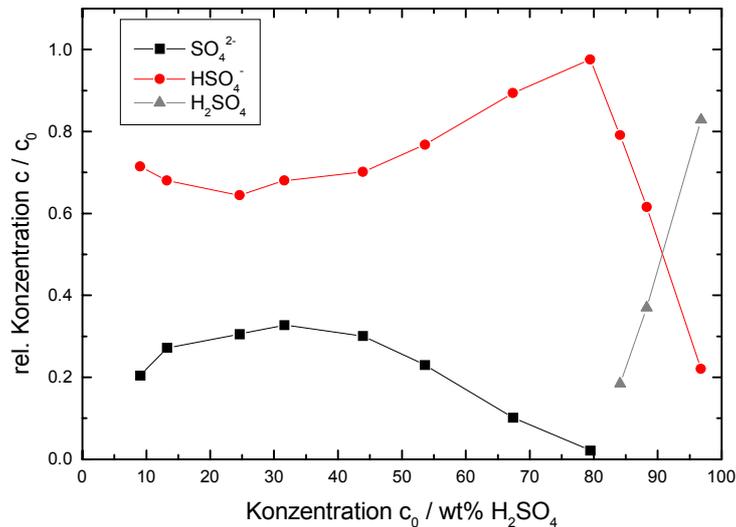


Abbildung 6.16: Abhängigkeit der relativen Konzentrationen c/c_0 der Spezies SO_4^{2-} , HSO_4^- und H_2SO_4 in wässrigen Schwefelsäurelösungen von der Konzentration c_0 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Daten aus [Young et al., 1959].

Die Abb. 6.16 ist bei Konzentrationen c_0 um $80 \text{ wt}\%$ in zwei Bereiche zu unterteilen. Sulfationen treten praktisch nur bei $c_0 < 80 \text{ wt}\%$ auf. Die insgesamt geringe relative Konzentration der SO_4^{2-} -Ionen hat ein Maximum bei etwa $31 \text{ wt}\%$ Lösungskonzentration. Dementsprechend hat die relative Konzentration der HSO_4^- -Ionen etwa bei dieser Konzentration c_0 ein Minimum. Bei mittleren Konzentrationen c_0 der Lösung dissoziiert also mehr Hydrogensulfat als bei hohen oder geringen Konzentrationen. Die Dissoziationskonstante der zweiten Dissoziationsstufe K_2 bzw. K_2^* kann demnach nicht

¹²In der zitierten Arbeit ist die Abszisse in mol/l angegeben. Sie wurde hier in Gewichtsprozent umgerechnet, um eine einheitliche Darstellungsform der Lösungseigenschaften zu erhalten. Aufgrund experimenteller Ungenauigkeiten addieren sich die relativen Einzelkonzentrationen nicht ganz genau zu 1. Es wurden nur Daten berücksichtigt, die mind. 90% c_0 erfassen.

wirklich konstant sein, sondern sie muß von der Konzentration c_0 abhängen. Wenn die molekulare Schwefelsäure im unteren Konzentrationsbereich wirklich vollständig dissoziiert ist, müßte die relative Konzentration der Hydrogensulfationen mit einer echten Konstanten des zweiten Dissoziationsschrittes monoton mit der Lösungskonzentration c_0 ansteigen.

Undissoziierte H_2SO_4 -Moleküle treten nur im oberen Konzentrationsbereich $c_0 > 80$ wt% auf. Dort sind hingegen praktisch keine Sulfatmoleküle vorhanden, da die dazu nötige Dissoziation durch Wassermangel unterdrückt wird, bzw. weil Sulfat, obwohl nur eine sehr schwache Base, durch die im Überschuß vorhandenen Protonen sofort protoniert wird. Rein rechnerisch entfällt bei Konzentrationen $c_0 > 84.6$ wt% weniger als ein Wassermolekül auf ein H_2SO_4 -Molekül. Daher nimmt auch die Konzentration der Hydrogensulfationen im Bereich hoher Konzentrationen wieder ab. Statt dessen treten zusätzliche Ionen in Erscheinung (etwa H_2SO_7^- oder H_3SO_4^+ , [Holleman und Wiberg, 1985]). Dieser Bereich hoher Konzentrationen wird im Kapitel zum Raman-Spektrum der Sulfatgruppe noch einmal diskutiert.

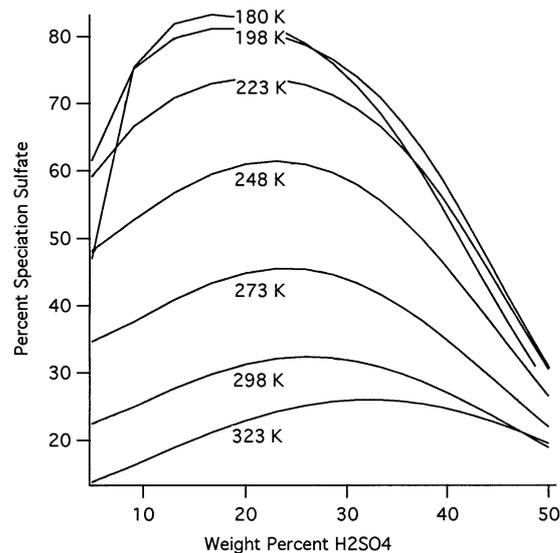


Abbildung 6.17: Konzentrationsabhängigkeit des Dissoziationsgrades wässriger H_2SO_4 -Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: Berechneter prozentualer Anteil des Sulfations. Korrigierte und bearbeitete Version der Abb. 4(b) aus [Martin et al., 1997] (siehe Erläuterungen).

Das Dissoziationsgleichgewicht hängt von der Temperatur ab. Seinfeld und Pandis geben eine Parametrisierung für die molale Dissoziationskonstante K_2^* als Funktion der Temperatur an. Dieser Parametrisierung zufolge steigt die molale Dissoziationskonstante bei Abnahme der Temperatur von 25°C auf -80°C um etwa den Faktor acht. Demnach ist eine mit abnehmender Temperatur stark zunehmende Dissoziation zu erwarten. Die Autoren nennen den Gültigkeitsbereich und die Genauigkeit ihrer Parametrisierung nicht. Deshalb können hier darüber keine Aussagen gemacht werden.

Martin et al. haben die Temperaturabhängigkeit des prozentualen Sulfatanteils wässriger H_2SO_4 -Lösungen mit dem thermodynamischen Modell aus [Carslaw et al.,

1995] berechnet ([Martin et al., 1997]). Ihr Ergebnis ist in der Abbildung 6.17 wiedergegeben¹³. Wie von Seinfeld und Pandis beschrieben, nimmt die Dissoziation von HSO_4^- und damit die Bildung von Sulfat dieser Berechnung nach mit abnehmender Temperatur zu. Dabei verschiebt sich die H_2SO_4 -Konzentration mit dem höchsten Sulfatanteil von etwas über 30 wt% bei 323 K (ca. 25% Sulfat) zu ca. 15 wt% bei 180 K (> 80% Sulfat). Bei 50 wt% liegt der Sulfatanteil hingegen bei allen Temperaturen unter 35%. Die Raumtemperatur-Kurve (298 K) in Abb. 6.17 ist den aus Raman-Spektren abgeleiteten relativen Sulfatkonzentrationen (Abb. 6.16) recht ähnlich.

Zu dieser Berechnung ist eine kritische Bemerkung zu machen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgezeichneten Raman-Spektren belegen eindeutig, daß auch Schwefelsäurelösungen mit Konzentrationen zwischen 40 und 60 wt% bei Temperaturen < 230 K nahezu vollständig dissoziieren. Dies wird auch durch andere Studien bestätigt, die im Kapitel über das Raman-Spektrum der Sulfat-Gruppe beschrieben werden ([Kanno, 1990], [Tomikawa und Kanno, 1998]). Nach der in Abb. 6.17 dargestellten Berechnung wäre ein solches Verhalten nicht zu erwarten.

¹³Scot T. Martin weist auf seiner Website auf einen Fehler in der entsprechenden Abbildung (fig. 4(b)) hin. In der Abbildung 6.17 ist die ebenfalls auf der Website bereitgestellte korrigierte Version dieser Abbildung wiedergegeben. Dazu wurden hier die im Original der korrigierten Version zusätzlich gezeigten ursprünglichen (falschen) Kurven entfernt.