

# **Glasbildung in Aerosolpartikeln der oberen Troposphäre**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

(Dr. rer. nat.)

im Fachbereich

„Atmosphärische und Physikalische Chemie“

Fakultät für Chemie

Universität Bielefeld

DÉBORA ANALÍA PEDERNERA DE NEUHAUS

geboren in Córdoba - Argentinien

Oktober 2008



Promotionsgesuch eingereicht am 29. Oktober 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Koop
2. Gutachterin: Prof. Dr. Katharina Kohse-Höinghaus

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Dezember 2008

Aus dieser Arbeit ist folgende Veröffentlichung entstanden:

Zobrist, B., Marcolli, C., Pedernera, D. A., and Koop, T.: Do atmospheric aerosols form glasses?, *Atmos. Chem. Phys.* **8**, 5221-5244 (2008)

*Gedruckt auf alterungsbeständigem Papier ISO 9706*



# Zusammenfassung

Im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte hat sich die Zusammensetzung atmosphärischer Aerosole stark verändert. Feldmessungen haben kürzlich gezeigt, dass atmosphärische Aerosolpartikel der oberen tropischen Troposphäre immer größere Mengen an organischen Substanzen enthalten. Gleichzeitig wurde in diesen Aerosolen eine Hemmung der Eiswolkenbildung beobachtet.

In dieser Arbeit wird ein neuer Mechanismus präsentiert, welcher die Eisnukleation, das Eiswachstum und die Wasseraufnahme in atmosphärischen Aerosolpartikeln unter den in der oberen Troposphäre herrschenden Bedingungen (wie etwa Temperaturen zwischen 180 und 200 K) verlangsamen oder verhindern kann: die Bildung glasartiger Aerosolpartikel.

Die Temperatur der Glasumwandlung,  $T_g$ , der homogenen Eisnukleation,  $T_{hom}$ , und des Eisschmelzens,  $T_m$ , diverser wässriger Systeme aus organischen und/oder anorganischen Substanzen wurde mittels dynamischer Kalorimetrie experimentell bestimmt. Die Substanzen Glucose, Levoglucosan, Glutarsäure, 1,4-Butandiol,  $H_2SO_4$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4HSO_4$ ,  $Ca(NO_3)_2$  und  $NaNO_3$  wurden dabei in verschiedenen Massenverhältnissen in binären und ternären wässrigen Lösungen untersucht.

Die aus diesen Messungen erhaltenen Phasendiagramme zeigen, dass wässrige Lösungen aus atmosphärisch relevanten anorganischen Substanzen wie  $H_2SO_4$  oder  $NH_4NO_3$  nur sehr niedrige  $T_g$ -Werte unterhalb 180 K aufweisen. Es ist daher zu erwarten, dass die entsprechenden atmosphärischen Aerosolpartikel im flüssigen oder im kristallinen Zustand vorliegen, nicht jedoch als Glas. Dagegen neigen wässrige Lösungen der untersuchten organischen Verbindungen zu einer Glasbildung.

Um diese im Labor experimentell bestimmten Daten auf die Atmosphäre anwenden zu können, wurden die Temperaturen  $T_g$ ,  $T_{hom}$  und  $T_m$  von der Konzentrationskala mit Hilfe von Messungen und entsprechenden Parametrisierungen in die Wasseraktivitätsskala umgewandelt.

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die Eisnukleation als auch das Eiswachstum in wässrigen organischen Aerosolpartikeln erheblich reduziert oder gar vollständig unterbunden werden können, was die beobachtete Hemmung der Eiswolkenbildung in der oberen tropischen Troposphäre erklären kann.



# Abstract

Over the last two decades the chemical composition of atmospheric aerosols has changed significantly. Recent field measurements have shown that atmospheric aerosol particles in the upper tropical troposphere contain increasing quantities of organic solutes. At the same time it has been observed that in those aerosols the formation of cirrus clouds is inhibited.

In this work a new process is presented, that might retard or even entirely impede ice nucleation, ice growth as well as the water uptake of atmospheric aerosol particles in the upper troposphere: the formation of glassy aerosol particles.

The glass transition temperatures,  $T_g$ , homogeneous ice nucleation temperatures,  $T_{hom}$ , and ice melting temperatures,  $T_m$ , of various aqueous organic, inorganic and mixed solutions were investigated with a differential scanning calorimeter. The following water-soluble compounds were investigated in binary and ternary aqueous solutions with different mass mixing ratios: glucose, levoglucosan, glutaric acid, 1,4-butanediol,  $H_2SO_4$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4HSO_4$ ,  $Ca(NO_3)_2$  and  $NaNO_3$ .

The results of these experiments are presented by means of state diagrams. They reveal that aqueous solutions containing atmospherically relevant inorganic solutes such as  $NH_4NO_3$  or  $H_2SO_4$  exhibit only very low  $T_g$ -values below 180 K. Therefore, it is expected that atmospheric aerosol particles of such inorganic solutions exist in the liquid or in the crystalline state, but not as glasses. In contrast, aqueous solutions of the investigated organic compounds tend to form glasses at atmospherically relevant temperatures.

In order to apply the laboratory data to the atmospheric situation, the measured phase transition temperatures  $T_g$ ,  $T_{hom}$  and  $T_m$  were transformed from the concentration scale to the water activity scale by parameterizing water activities determined experimentally.

The results show that both ice nucleation and ice growth in aqueous organic-enriched aerosol particles can be considerably reduced or even completely inhibited, which can explain the observed inhibition of cirrus cloud formation in the upper tropical troposphere.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Die irdische Atmosphäre . . . . .	1
1.2	Atmosphärische Aerosole . . . . .	4
1.3	Motivation und Ziel dieser Arbeit . . . . .	10
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>13</b>
2.1	Phasenumwandlungen in wässrigen Lösungen . . . . .	14
2.2	Kinetisch bedingte Phasenumwandlungen . . . . .	15
2.2.1	Homogene Eisnukleation . . . . .	15
2.2.2	Heterogene Eisnukleation . . . . .	19
2.2.3	Wasseraktivitätsbasierte Eisnukleationstheorie . . . . .	19
2.2.4	Glasbildung . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>33</b>
3.1	Probenvorbereitung . . . . .	33
3.2	Dynamische Kalorimetrie . . . . .	34
3.2.1	Funktionsprinzip des DSCs . . . . .	35
3.2.2	Kalibration des DSCs . . . . .	37
3.2.3	Typische Messprozedur . . . . .	39
3.2.4	Auswertung von DSC-Thermogrammen . . . . .	40
3.3	Experimentelle Bestimmung der Wasseraktivität . . . . .	43
3.3.1	Probenvorbereitung . . . . .	43
3.3.2	Funktionsprinzip des Wasseraktivitätsmeters . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>45</b>
4.1	Eisnukleation . . . . .	45
4.1.1	Glutarsäure . . . . .	45
4.1.2	Glucose . . . . .	53
4.1.3	Levoglucosan . . . . .	55
4.1.4	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> . . . . .	56

## INHALTSVERZEICHNIS

4.2	Glasbildung . . . . .	62
4.2.1	Glucose . . . . .	62
4.2.2	Levoglucosan . . . . .	66
4.2.3	Anorganische Substanzen . . . . .	67
4.2.4	Bestimmungsmethode der Temperatur $T_g'$ . . . . .	71
4.2.5	Ternäre wässrige Mischungen . . . . .	80
4.3	Phasenumwandlungen in der $a_w$ -Skala . . . . .	92
4.3.1	Die $a_w$ -Parametrisierungsmethode . . . . .	92
4.3.2	Anwendung der $a_w$ -Parametrisierungsmethode . . . . .	93
<b>5</b>	<b>Auswirkung der Glasbildung für die Atmosphäre</b>	<b>105</b>
<b>6</b>	<b>Schlussfolgerung und Ausblick</b>	<b>109</b>
<b>A</b>	<b>Die ZSR-Prozedur</b>	<b>123</b>
<b>B</b>	<b>Temperatur-Kalibrationsmethode</b>	<b>127</b>
<b>C</b>	<b>Temperatur-Kalibrationsprozedur</b>	<b>137</b>
C.1	Procedure . . . . .	137
C.2	TemperaturKalibrationDSC.ipf . . . . .	138
C.3	RunKalibration.ipf . . . . .	144
<b>D</b>	<b>Wasseraktivitätswerte bei 298.15 K</b>	<b>145</b>
<b>E</b>	<b>Messdaten der DSC-Experimente</b>	<b>149</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der irdischen Atmosphäre. . . . .	2
1.2	Das US-Standard-Atmosphärenprofil nach der Definition aus dem Jahr 1976. . . . .	3
1.3	Strukturformel von Glucose und Levoglucosan. . . . .	5
1.4	Massenspektrometrische Bestimmung der Aerosolzusammensetzung in der Arktis und in Finnland. . . . .	6
1.5	Organische Zusammensetzung der Aersosole in Brasilien in drei verschiedenen Jahresperioden. . . . .	8
1.6	Feldmessungen an der Tropopause über Costa Rica. . . . .	11
2.1	Der homogene Eisnukleationsratenkoeffizient in Wasser $J_{hom}$ als Funktion der Temperatur. . . . .	16
2.2	Die Änderung der Freien Enthalpie $\Delta G_{LS}$ für die Bildung eines Clusters als Funktion des Clusterradius $r$ bei konstanter Temperatur. . . . .	18
2.3	Graphische Darstellung der aktivitätsbasierten Eisnukleationstheorie nach Koop et al. [2000] für mikrometergroße wässrige Tropfen. . . . .	21
2.4	Der dekadische Logarithmus der dynamischen Viskosität $\eta$ als Funktion der inversen Temperatur skaliert mit der jeweiligen Glastemperatur $T_g$ . . . . .	26
2.5	Thermodynamische Darstellung von Phasenumwandlungen. . . . .	30
2.6	Einfluss der Abkühlrate auf die Glastemperatur. . . . .	31
2.7	Die Glastemperatur von binären wässrigen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen als Funktion des Massenbruchs des Gelösten. . . . .	31
3.1	Das dynamische Kalorimeter. . . . .	36
3.2	Thermogramm zur Stabilität der hergestellten Emulsionen und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. . . . .	40
3.3	DSC-Thermogramme für zwei wässrige Lösungen aus Glucose. . . . .	42
4.1	Phasendiagramm für wässrige binäre Glutarsäure-Lösungen. Messungen an Emulsionsproben. . . . .	47

4.2	DSC-Thermogramme für wässrige binäre Glutarsäure-Lösungen. Messungen an Emulsionsproben mit Konzentrationen rechts ( $w = 0.35$ ) und links ( $w = 0.06$ ) des eutektischen Punktes. . . . .	48
4.3	Schematische Darstellung der experimentellen Untersuchung der Eiskeim-Qualität von fester Glutarsäure. . . . .	50
4.4	Ergebnisse der Untersuchung der Eiskeim-Qualität von fester Glutarsäure.	52
4.5	Eisschmelzkurve und homogene Eisnukleationskurve für wässrige binäre Glucose-Lösungen. . . . .	54
4.6	Eisschmelz- und homogene Eisnukleationstemperaturen in wässrigen binären Glucose- und Levoglucosan-Lösungen. . . . .	56
4.7	Phasendiagramm für wässrige binäre $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen. . . . .	57
4.8	DSC-Abkühlkurve der wässrige $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen mit der Konzentration $w = 0.10$ (Bulk- und Emulsionsprobe). . . . .	58
4.9	DSC-Thermogramme im Abkühlmodus ( $\beta_{ab} = -10 \text{ K min}^{-1}$ ) für wässrige $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen (Emulsionsproben). . . . .	59
4.10	DSC-Thermogramme im Heizmodus für binäre wässrige $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen (Emulsionsproben). . . . .	61
4.11	Experimentell bestimmte Glastemperaturen von wässrigen binären Glucose-Lösungen. . . . .	63
4.12	Extrapolation der $T_g$ -Daten aus der Arbeit von Seo et al. [2004] auf eine Heizrate von $10 \text{ K min}^{-1}$ . . . . .	64
4.13	Die kalte Kristallisation in Bulk- und Emulsionsprobe der Glucose-Lösung mit der Konzentration $w = 0.60$ . . . . .	65
4.14	Experimentell bestimmte Glastemperatur in wässrigen binären Lösungen aus Levoglucosan und aus Glucose. . . . .	67
4.15	Glastemperatur in wässrigen binären Lösungen aus Glucose, Levoglucosan, $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , $\text{NaNO}_3$ , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und 1,4-Butandiol: experimentelle Daten und mathematische Anpassung nach Gordon und Taylor [1952]. . . . .	69
4.16	Die Temperatur $T'_g$ einer emulgierten wässrigen binären Glucose-Lösung mit der Konzentration $w = 0.10$ . . . . .	73
4.17	DSC-Thermogramm einer emulgierten wässrigen binären Glucose-Lösung mit der Konzentration $w = 0.50$ : Temper-Verfahren. . . . .	76
4.18	Experimentelle Bestimmung der Temperatur $T'_{g \text{ temp}}$ des binären Systems Glucose/ $\text{H}_2\text{O}$ mittels des Temper-Verfahrens. . . . .	77
4.19	Experimentelle Bestimmung der Temperatur $T'_{g \text{ temp}}$ des binären Systems Levoglucosan/ $\text{H}_2\text{O}$ mittels des Temper-Verfahrens. . . . .	79

4.20	Experimentelle Bestimmung der Temperatur $T'_g$ des binären Systems $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	80
4.21	Die Glasstemperatur in ternären wässrigen Lösungen aus Glucose und $\text{H}_2\text{SO}_4$ : verschiedene Mischungsverhältnisse. . . . .	83
4.22	Die Glasstemperatur in ternären wässrigen Lösungen aus Glucose und einer anorganischen Substanz (Mischungsverhältnis $r = 1$ ): Messdaten und Vorhersage. . . . .	85
4.23	Die Glasstemperatur in ternären wässrigen Lösungen aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und einer zweiten Substanz (Mischungsverhältnis $r = 1$ ): Messdaten und Vorhersage. . . . .	86
4.24	Phasendiagramm des Systems Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ : Mischungsverhältnissen $r = 1$ und $r = 2$ . . . . .	88
4.25	Phasendiagramme der binären Systeme Glucose/ $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ und des ternären Systems Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	89
4.26	Bestimmung der Temperatur $T'_g$ des Systems Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ : Mischungsverhältnisse $r = 1$ und $r = 2$ . . . . .	90
4.27	Vorhersage der Glasstemperatur $T_g$ des Systems $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	91
4.28	$a_w(T; w)$ -Parametrisierung für das System Glucose/ $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	95
4.29	$T$ - $a_w$ -Phasendiagramm für das System Glucose/ $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	96
4.30	$a_w(T; w)$ -Parametrisierung für das System Levoglucosan/ $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	97
4.31	$T$ - $a_w$ -Phasendiagramm für das System Levoglucosan/ $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	98
4.32	$T$ - $a_w$ -Datensätze für das System $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	99
4.33	$a_w(T; w)$ -Parametrisierung für das System $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	100
4.34	$T$ - $a_w$ -Phasendiagramm für das System $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	101
4.35	$T$ - $a_w$ -Phasendiagramm für das ternäre System Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	102
4.36	$T$ - $a_w$ -Phasendiagramme der Systeme Glucose/ $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ und Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	103
5.1	Typische Trajektorie eines Luftpakets in der oberen Troposphäre in der $a_w$ -Skala. . . . .	106
5.2	Glaskurvenklassifizierung anhand der Trajektorie eines Luftpakets in der oberen Troposphäre. . . . .	107
B.1	Unkalibriertes DSC-Thermogramm für die Kalibriersubstanz Adamantan. . . . .	130
B.2	Unkalibriertes DSC-Thermogramm für die Kalibriersubstanz Cyclohexan. . . . .	130
B.3	Unkalibriertes DSC-Thermogramm für die Kalibriersubstanz Indium. . . . .	131
B.4	Unkalibriertes DSC-Thermogramm für die Kalibriersubstanz Wasser. . . . .	131

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

B.5	Die lineare Abhängigkeit der Temperatur $T_{onset}$ von der Scanrate $\beta$ für die Kalibriersubstanz Adamantan. . . . .	132
B.6	Die lineare Abhängigkeit der Temperatur $T_{onset}$ von der Scanrate $\beta$ für die Kalibriersubstanz Cyclohexan. . . . .	132
B.7	Die lineare Abhängigkeit der Temperatur $T_{onset}$ von der Scanrate $\beta$ für die Kalibriersubstanz Indium. . . . .	133
B.8	Die lineare Abhängigkeit der Temperatur $T_{onset}$ von der Scanrate $\beta$ für die Kalibriersubstanz Wasser. . . . .	133

# Tabellenverzeichnis

3.1	Verwendete Kalibriersubstanzen für die DSC-Temperatur-Kalibration . . .	38
4.1	Glastemperatur von binären wässrigen Lösungen nach den Arbeiten von Roos [1993] und Seo et al. [2004]. . . . .	64
4.2	Gordon-Taylor-Koeffizienten $k_2$ und $T_{g2}$ und ihre Standardabweichungen $\Delta k_2$ und $\Delta T_{g2}$ für die untersuchten binären wässrigen Lösungen. . . . .	71
4.3	Vergleich der $T'_g$ - und $w'$ -Werte des binären Systems Glucose/H <sub>2</sub> O: aus dieser Arbeit und aus der Literatur. . . . .	78
4.4	Untersuchte wässrige ternäre Lösungen und ihre Mischungsverhältnisse $r$ . . . . .	81
B.1	Auswertung der Kalibriermessungen: Adamantan und Cyclohexan . . . . .	134
B.2	Auswertung der Kalibriermessungen: Indium und Wasser. . . . .	135
B.3	Ergebnisse der linearen mathematischen Anpassung für $T_{onset}$ gegen $\beta$ : im Heizmodus ( $T_{(\beta=0) auf}$ und $\alpha_{auf}$ ) und im Abkühlmodus ( $T_{(\beta=0) ab}$ und $\alpha_{ab}$ ). . . . .	136
D.1	Experimentell bestimmte Wasseraktivitätswerte binärer wässriger Lösungen bei 298.15 K. . . . .	146
D.2	Experimentell bestimmte Wasseraktivitätswerte ternärer wässriger Lösungen bei 298.15 K (Massenverhältnis der gelösten Stoffe $r = 1$ ). . . . .	147
E.1	Phasenumwandlungstemperaturen in binären wässrigen Glutarsäure-Lösungen. . . . .	150
E.2	Phasenumwandlungstemperaturen in binären wässrigen NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -Lösungen. . . . .	151
E.3	Phasenumwandlungstemperaturen in binären wässrigen Lösungen aus Glucose. . . . .	152
E.4	Phasenumwandlungstemperaturen in binären wässrigen Levoglucosan-Lösungen. . . . .	153
E.5	Experimentell bestimmte Glastemperaturen in binären wässrigen Lösungen anorganischer Substanzen. . . . .	154

TABELLENVERZEICHNIS

E.6 Glastemperatur in binären wässrigen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen nach Kanno und Itoi [1984]. . . . . 155

E.7 Ergebnisse des Temper-Verfahrens:  $(\beta_{Temp})^{-1}$ -Abhängigkeit der Temperatur  $T'_{g\ temp}$  des binären System Glucose/ $\text{H}_2\text{O}$ . . . . . 155

E.8 Ergebnisse des Temper-Verfahrens:  $(\beta_{Temp})^{-1}$ -Abhängigkeit der Temperatur  $T'_{g\ temp}$  des binären Systems Levoglucosan/ $\text{H}_2\text{O}$ . . . . . 156

E.9 Experimentell bestimmte Glastemperaturen  $T_g$  in ternären wässrigen Lösungen aus Glucose und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Bulk- und Emulsionsproben). . . . . 156

E.10 Experimentell bestimmte Glastemperaturen  $T_g$  in ternären wässrigen Lösungen, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht beinhalten. Mischungsverhältnis  $r = 1$  und  $r = 2$  und Gesamtkonzentration  $w$ : in Bulk- und Emulsionsproben. . . . . 157

E.11 Experimentell bestimmte Temperaturen  $T_m, T_{hom}$  und  $T_g$  in ternären wässrigen Lösungen aus Glucose und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Emulsionsproben) bei den Mischungsverhältnis  $r = 1$  und  $r = 2$  als Funktion der Gesamtkonzentration  $w$ . . . . . 158

E.12 Ergebnisse des Temper-Verfahrens:  $(\beta_{Temp})^{-1}$ -Abhängigkeit der Temperatur  $T'_{g\ temp}$  des ternären Systems Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$  mit dem Mischungsverhältnis  $r = 1$ . . . . . 159

E.13 Parameter der mathematischen Anpassung  $a_w(T; w)$  für die binäre Systeme Glucose/ $\text{H}_2\text{O}$ , Levoglucosan/ $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$ . . . . . 159



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Die irdische Atmosphäre

Die irdische Atmosphäre ist die dünne Hülle, die die Erde umgibt und gegen den kalten und leeren Weltraum schützt. Ihre Hauptbestandteile sind Stickstoff (ca. 78%) und Sauerstoff (ca. 21%). Die restliche Masse der Atmosphäre (1%) besteht unter anderem aus Kohlenstoff–Wasserstoff–Verbindungen (wie z.B. Methan), Kohlenstoff–Sauerstoff–Verbindungen (wie z.B. Kohlendioxid), Stickstoff–Sauerstoff–Verbindungen (wie z.B. Stickoxide,  $\text{NO}_x$ ), Kohlenstoff–Wasserstoff–Sauerstoff–Verbindungen (wie z.B. Glucose,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , und Levoglucosan,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) und einigen Edelgasen (wie Argon, Helium und Neon). Der vertikale atmosphärische Temperaturgradient ermöglicht eine Unterteilung der Atmosphäre in vier verschiedene übereinanderliegende Domänen: die *Troposphäre*, die *Stratosphäre*, die *Mesosphäre* und die *Thermosphäre*. Dieses vertikale Schichtenprofil der Atmosphäre ist in Abbildung 1.1 gezeigt. Aufgrund seiner Orts- und Jahreszeitabhängigkeit wurde im Jahr 1976 ein durchschnittliches Standard-Atmosphärenprofil — das sogenannte US-Standard-Atmosphärenprofil [U.S. Government Printing Office, 1976] — für die mittleren Breiten festgelegt. Das US-Standard-Atmosphärenprofil ist der Abbildung 1.2 zu entnehmen. Der atmosphärische Druck sinkt exponentiell mit der Höhe über Normal-Null. Bei einer Höhe von ca. 80 km beträgt der atmosphärische Druck 0.01 hPa. Dies bedeutet, dass sich 99.999% der Atmosphärenmasse innerhalb der ersten 80 km befindet. Die Temperatur zeigt hingegen einen kurvenreichen Verlauf. In der Troposphäre sinkt die Temperatur bei steigender Höhe bis zur Tropopause (die obere Grenze der Troposphäre). In der Stratosphäre steigt die Temperatur aufgrund der UV-Sonnenstrahlungsabsorption durch die Ozonschicht bis das Temperatur-Maximum in der Stratopause erreicht wird. In der Mesosphäre sinkt die Temperatur erneut bis das zweite

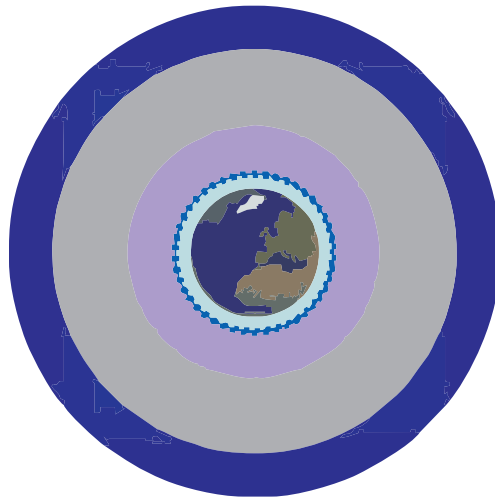


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der irdischen Atmosphäre. Die Reihenfolge der Atmosphärenschichten von innen nach außen: die Troposphäre (hellblau), die Stratosphäre (lila), die Mesosphäre (grau) und die Thermosphäre (dunkelblau). Der gestrichelte blaue Kreis bezeichnet die obere Troposphäre. Die sphärische Darstellung der Atmosphärenschichten beachtet nicht die Zeit- und Ortsabhängigkeit des atmosphärischen Profils.

Temperatur-Minimum in der Mesopause erreicht wird. In der Thermosphäre wird UV-Strahlung durch  $N_2$  und  $O_2$  absorbiert und eine erneute Temperaturerhöhung erfolgt [Jacob, 1999]. Während sich das Leben und das Wetter in der Troposphäre abspielen, finden zahlreiche photochemische Reaktionen, die den Erhalt des irdischen Lebens ermöglichen, in der Stratosphäre und in der Thermosphäre statt. Insbesondere spielt die obere Troposphäre eine entscheidende Rolle für die Bildung von eishaltigen Wolken (auch Zirren genannt), die durch unterschiedlichen Mechanismen unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen entstehen [DeMott, 2001]. Zirren bedecken etwa 20 bis 30% der Erdoberfläche und haben aus diesem Grund große Auswirkungen auf den Strahlungshaushalt der Erde [Liou, 1986]. Sie reflektieren einen Teil der Sonnenstrahlung und kühlen dadurch die darunter liegende Atmosphäre. Andererseits absorbieren sie die langwellige von der Erde emittierte Strahlung und wirken so erwärmend. Beide Effekte hängen von den Zirreneigenschaften ab, wie z. B. Wolken-Bedeckungsgrad, Wolkenhöhe, Temperatur, optische Dichte, Eiswassergehalt, Größe und Form der Eispartikel, sowie vom Sonnenstand, von der Albedo<sup>1</sup>, von der Temperatur und der Emissivität der Erdoberfläche und vom Feuchte-

<sup>1</sup>Die Albedo ist ein Maß für das Rückstrahlvermögen von reflektierenden Oberflächen (wie z.B. Wolken, Schnee und Eis). Sie wird bestimmt durch den Quotienten aus reflektierter zu einfallender Lichtmenge [Jacob, 1999].

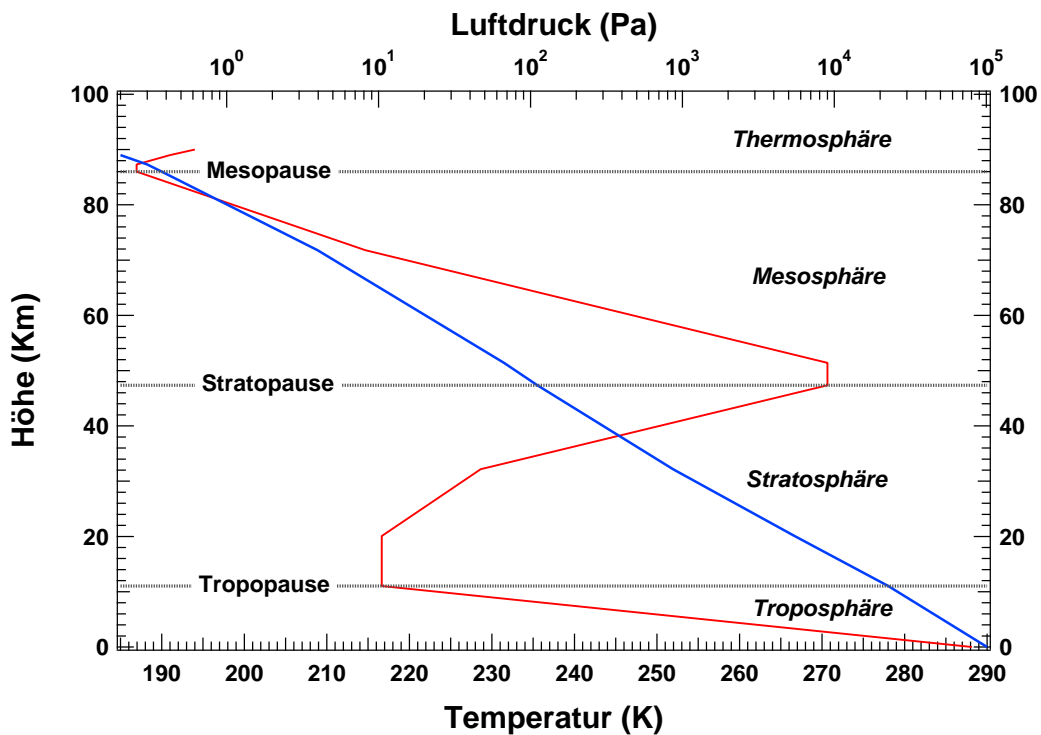


Abbildung 1.2: Das US-Standard-Atmosphärenprofil nach der Definition aus dem Jahr 1976. Gezeigt sind das Temperatur-Profil (rote Kurve) und das Luftdruck-Profil (blaue Kurve) für die ersten 90 km Höhe über Normal-Null. Die vier atmosphärischen Schichten sind in Kursivschrift angedeutet.

und Temperaturprofil der Atmosphäre [Meerkötter et al., 1999]. Die irdische Atmosphäre steht vor einer dramatischen Veränderung, die durch das schnelle Wachstum der Weltbevölkerung und ihrer steigenden Nachfrage nach Energie, Mobilität und Wohlstand verursacht wird. Die anthropogenen Emissionen von  $\text{CO}_2$ , von flüchtigen Kohlenwasserstoffen und von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) beeinflussen lebenswichtige Eigenschaften unserer Atmosphäre wie den Strahlungshaushalt der Erde, die Klimastabilität, die Luftqualität und die Schutzwirkung der Ozonschicht gegen die kurzwellige energiereiche UV-Strahlung. Diese Eigenschaften sind nicht nur durch die Hauptgase ( $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ ) bestimmt, sondern insbesondere durch Spurenstoffe (wie Ozon,  $\text{O}_3$ ), die häufig nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen (ppm-, ppb- und ppt-Bereiche<sup>2</sup>). Aus diesem Grund können bereits geringfügige Konzentrationsänderungen der Spurenstoffe durch die Wirkung auf das Klima von großer gesellschaftlicher Bedeutung sein [Feichter et al., 2007; IPCC, 2007].

<sup>2</sup>ppm (parts per million), ppb (parts per billion) und ppt (parts per trillion) sind jeweils die englischen Ausdrücke zu deutsch *Teile pro Million*, *Teile pro Milliarde* und *Teile pro Billion*.

1ppm =  $10^{-6}$ , 1ppb =  $10^{-9}$  und 1ppt =  $10^{-12}$

## 1.2 Atmosphärische Aerosole

Nicht nur Gase sondern auch flüssige und/oder feste schwebende Partikel sind in der Atmosphäre zu finden. Ein Stoffgemisch aus flüssigen und/oder festen Bestandteilen in Luft wird als *Aerosol* bezeichnet. Atmosphärische Aerosolpartikel weisen einen typischen Durchmesser zwischen 0.01 und 10  $\mu\text{m}$  auf. Während kleine Aerosolpartikel schnell durch Kondensation wachsen, sedimentieren größere Partikel zum Erdboden. Der atmosphärische Transport und die Kondensation von Gasen fördern die Bildung atmosphärischer Aerosole. Dabei gelangen sie auf unterschiedliche Weise in die Luft. Während *primäre* Aerosole direkt aus den Quellen emittiert werden (wie z.B. Aerosole aus Wüstenstäuben, Seesalz, Ruß und die aus Biomassenverbrennung stammenden organischen Aerosole), werden *sekundäre* Aerosole mittels Nukleation und Kondensation aus der Gasphase gebildet (wie z.B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Aerosolpartikel sind in der Lage, Wasser bei einer relativen Feuchte unterhalb von 100% aufzunehmen. Aerosole beeinflussen ihre Umgebung und spielen dabei eine entscheidende Rolle in der Entwicklung des globalen Klimas [IPCC, 2007]. Sie beeinflussen die Chemie der Atmosphäre, denn auf ihrer Oberfläche können heterogene chemische Reaktionen stattfinden. Außerdem beeinflussen sie die Sichtweite, denn sie absorbieren und streuen die Sonnenstrahlung, und können als Eis- oder als Wolkenkondensationskeime wirken. Der Einfluss hängt vom Wassergehalt und physikalischem Zustand der Aerosole ab. Die Wasser-Anlagerung wird durch die Feuchte der Umgebungsluft, die Temperatur und die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel bestimmt [Feichter et al., 2007; Zobrist et al., 2008].

Zahlreiche Feldmessungen [z.B. Yttri et al., 2007; Matta et al., 2003; Elbert et al., 2007; Decesari et al., 2006; Allan et al., 2006; Schnelle-Kreis et al., 2007; Denkenberger et al., 2007; Salma et al., 2008] haben bewiesen, dass die Aerosolzusammensetzung von Ort und Zeit ihrer Entstehung abhängt und stark durch Substanzen aus natürlichen und anthropogenen Quellen geprägt wird. So enthalten Aerosolpartikel aus der Biomassenverbrennung besonders hohe Konzentrationen an Zellulose-Derivaten wie beispielsweise Glucose oder Levoglucosan (s. Abbildung 1.3). Allan et al. [2006] haben die chemische Aerosolzusammensetzung und deren Größenverteilung in der arktischen Luft und über Finnland im Rahmen der Messkampagne QUEST 2 intensiv untersucht. Die durchgeführten massenspektrometrischen Messungen fanden von März bis April 2003 statt. Einige ihrer Ergebnisse sind in der Abbildung 1.4 dargestellt und können wie folgt zusammengefasst werden:

- Aerosole in der arktischen Luft (siehe Abbildung 1.4(a))

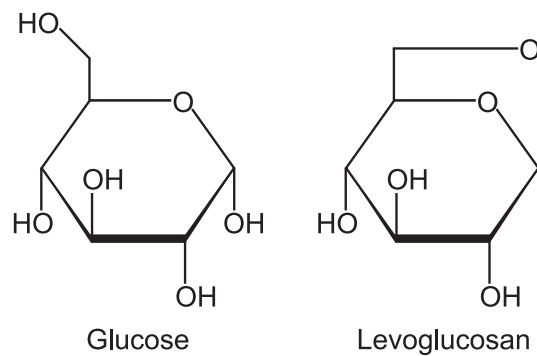


Abbildung 1.3: Strukturformel von Glucose und Levoglucosan.

- Aerosole mit einem aerodynamischen Durchmesser  $D$  von ca. 350 nm enthalten einen hohen Anteil an Sulfat und geringfügige Mengen an Nitrat, Ammonium und organischen Stoffen. Sie können als wässrige binäre sulfathaltige Systeme betrachtet werden.
- Aerosole mit einem aerodynamischen Durchmesser größer als 1000 nm oder kleiner als 200 nm enthalten äquivalente Mengen an Sulfat, Nitrat, Ammonium und organischen Stoffen. Sie können als wässrige Multikomponenten-Systeme betrachtet werden.
- Aerosole in der Luft über dem finnischen Festland (siehe Abbildung 1.4(b))
  - Aerosole mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner als 200 nm und größer als 1000 nm weisen einen relativ hohen Gehalt an organischen Stoffen auf.
  - Über den gesamten untersuchten Größenbereich können diese Aerosole als Multikomponenten-Systeme mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen betrachtet werden.

Die durchschnittliche Zusammensetzung von städtischen Aerosolen im Feinstaubbereich (PM<sub>10</sub>-Aerosolbereich<sup>3</sup>) besteht aus 31% organischen Komponenten, 28% Sulfat, 9% elementarem Kohlenstoff (Ruß), 8% Ammonium und 6% Nitrat [Parsons et al., 2006; Heintzenberg, 1989]. In den kontinentalen mittleren Breitengraden beträgt der organische Beitrag zwischen 10 und 50% der gesamten Aerosolmasse [Saxena und Hildemann, 1996], während dieser in den tropischen walddreichen Regionen bis auf 90% ansteigen kann [Andreae und Crutzen, 1997; Artaxo et al., 1990; Talbot et al., 1990].

<sup>3</sup>PM ist das Akronym für den englischen Begriff *particulate matter*. PM<sub>10</sub> bezeichnet Aerosolpartikel mit einem aerodynamischen Durchmesser kleiner als 10  $\mu\text{m}$ .

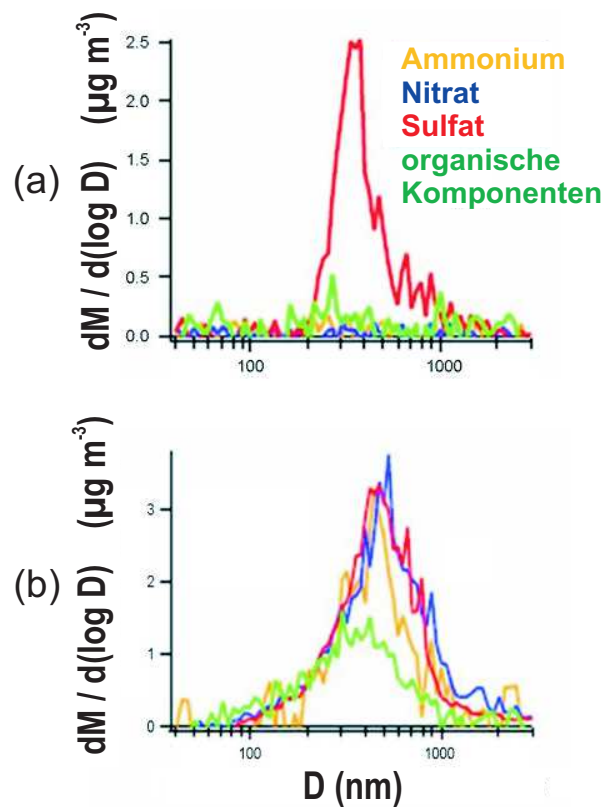


Abbildung 1.4: Massenspektrometrische Bestimmung der Aerosolzusammensetzung in der Arktis und in Finnland. (a) Aerosolmassenverteilung eines Luftpakets in der Arktis am 20. März 2003. (b) Aerosolmassenverteilung eines Luftpakets über Finnland am 29. März 2003. Daten aus Allan et al. [2006] entnommen und überarbeitet.

Sowohl natürliche als auch anthropogene Quellen tragen zur  $\text{NO}_x$ -Produktion bei. Blitze und die mikrobielle Bodenaktivität zählen zu den natürlichen  $\text{NO}_x$ -Quellen. Zu den anthropogenen  $\text{NO}_x$ -Quellen zählen die industrielle Verbrennung, die Biomassenverbrennung, die Stromerzeugung und der Verkehr. Im Jahr 1990 wurden 41.5 Tg Stickstoff<sup>4</sup> global emittiert, davon entstanden 8 Tg Stickstoff durch Biomassenverbrennung [Valks und Velders, 1999]. Laut Abschätzungen von Valks und Velders [1999] wird die globale Stickstoff-Emission im Jahr 2015 einen Wert von 59 Tg (davon 12 Tg Stickstoff aus der Biomassenverbrennung) erreichen.

Messungen einzelner Aerosolpartikel haben gezeigt, dass in der Troposphäre Mischun-

<sup>4</sup>1 Tg =  $10^{15}$  g.

gen aus organischem Material und Sulfaten vorkommen [Lee et al., 2002; Liu et al., 2003; Middlebrook et al., 1998; Murphy et al., 1998; Tolocka et al., 2005]. Andreae und Crutzen [1997] haben vorgeschlagen, dass die biogene Produktion organischer Aerosole etwa 30 bis 270 Tg pro Jahr beträgt. Dieser Wert ist in der Größenordnung vergleichbar mit der Produktion sulfathaltiger Aerosole aus biogenen und anthropogenen Quellen [Pandis et al., 1992]. Roelofs [2008] hat den potentiellen Einfluss von organischen aus den Ozeanen stammenden Aerosolen mittels des globalen Klimamodells ECHAM5-HAM untersucht. Seinen Ergebnissen nach werden etwa 75 Tg Kohlenstoff pro Jahr aus den Ozeanen emittiert — berücksichtigt wurden sowohl primäre organische Aerosole (POA) als auch sekundäre organische Aerosole (SOA). Kanakidou et al. [2005] haben die SOA-Produktion aus der kontinentalen Vegetation mit einem Modell auf etwa 12 bis 70 Tg SOA pro Jahr abgeschätzt.

Decesari et al. [2006] haben die chemische Zusammensetzung kohlenstoffhaltiger Aerosole in Amazonien (Bundesstaat Rondônia, Brasilien) mittels Massenspektroskopie (MS), kernmagnetischer Resonanz (NMR) und Chromatographie charakterisiert. Die Untersuchungen wurden im Rahmen der Messkampagne LBA-SMOCC (aus dem englischen Akronym für *Large Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia - Smoke, Aerosols, Clouds, Rainfall and Climate*) von September bis November 2002 durchgeführt. Abbildung 1.5 fasst einige Ergebnisse dieser Untersuchungen in Feinstäuben zusammen. Im Zeitraum von September bis November sind drei Perioden nach ihrer Luftfeuchtigkeit klassifiziert worden: eine trockene Periode (in rot), eine Übergangsperiode (in grau) und eine feuchte Periode (in grün). Die identifizierten und quantifizierten wasserlöslichen organischen Stoffe wurden in zehn Kategorien klassifiziert: Zucker, Anhydrozucker<sup>5</sup>, Zucker-Alkohol-Gemische, Methyl-Tetrole, Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Oxalsäure, aromatische Säuren und aromatische Aldehyde. Unter den Anhydrozuckern findet man Levoglucosan, Mannosan, Galactosan und Anhydroglucofuranose. Unter den Zuckern sind Fructose und Sucrose zu finden. Dabei wurden innerhalb des untersuchten Zeitraumes meistens starke Änderungen der organischen Aerosolzusammensetzung beobachtet — insbesondere bei den Anhydrozuckern, den Methyl-Tetrolen und den Dicarbonsäuren. Über den gesamten untersuchten Zeitraum weisen Levoglucosan und Glutarsäure jeweils die höchste bzw. die kleinste relative Konzentration in ihrer jeweiligen Kategorie auf. Die geringen relativen Konzentrationen an Tricarbonsäuren (unter 3%), an aromatischen Säuren (unter 7%) und an aromatischen Aldehyden (unter 3%) bleiben von September bis November relativ stabil.

<sup>5</sup>Intramolekulare Saccharidanhidride werden mit den Stellungszahlen der Hydroxylgruppen, die miteinander reagierten, und mit dem Präfix *Anhydro* bezeichnet. Der bekannteste Anhydrozucker ist die sehr beständige 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-Glucopyranose (auch Levoglucosan genannt) [Franzke, 1981].

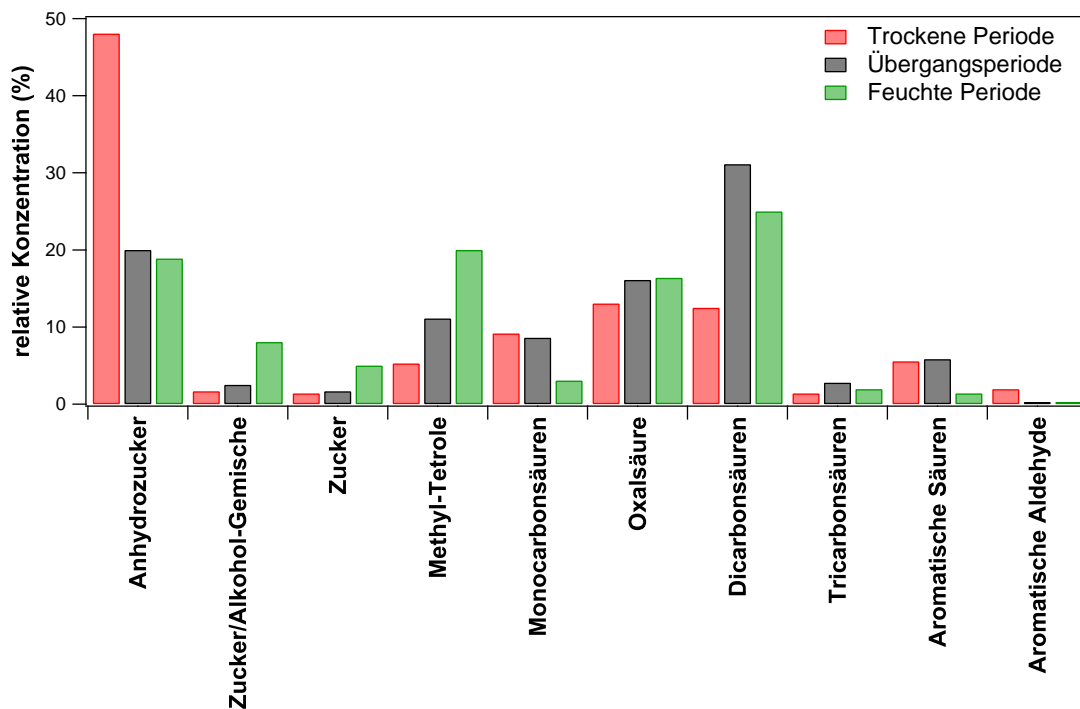


Abbildung 1.5: Organische Zusammensetzung der Aerosole in Brasilien in drei verschiedenen Jahresperioden: Trockene Periode (rot), Übergangsperiode (grau) und Feuchte Periode (grün). Aus Decesari et al. [2006] entnommen und überarbeitet.

Äußerst schwierig ist die quantitative Bestimmung von globalen Aerosol-Emissionen und die Differenzierung ihrer Quellen. Etwa 82 Tg organische Feinstaub-Aerosole wurden 1996 nach den Einschätzungen von Liousse et al. [1996] weltweit emittiert, davon stammen 44.6 Tg aus der Verbrennung von Biomassen (wie z.B. Wäldern, landwirtschaftlichen Flächen und Hausbränden) und 28.5 Tg aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Eine ausführliche und umfangreiche Zusammenfassung des aktuellen Fachwissens bezüglich der organischen Aerosole findet man in den wissenschaftlichen Arbeiten von Jacobson et al. [2000] und Kanakidou et al. [2005]. Insbesondere im Hinblick auf den Einfluss von organischen Aerosolen auf die Modellierung und Vorhersage des globalen Klimas ist die letztgenannte Arbeit von enormer Bedeutung.

Wälder sind für das Klima und die biologische Vielfalt auf unserem Planeten lebenswichtig und unverzichtbar. Allerdings werden jedes Jahr weltweit zwischen 60000 und 140000 km<sup>2</sup> Waldfläche von Bränden vernichtet — eine Fläche bis zu viermal so groß wie Nordrhein-Westfalen. Laut Angaben des World Wide Fund For Nature (WWF) [WWF-



Schweiz, 2008] verläuft die Zerstörung tropischer Wälder dramatisch: in jeder Sekunde wird Wald von der Fläche eines Fußballfeldes<sup>6</sup> abgebrannt oder kahl geschlagen. Oft sind die Waldbrände von Menschen verursacht, teils aus Nachlässigkeit, teils absichtlich mit dem persönlichen Ziel eines wirtschaftlichen Gewinns. Im Mittelmeerraum und in Indonesien werden jeweils ca. 95 und 80% der Brände von Menschen ausgelöst.

Bäume nehmen das klimaschädliche CO<sub>2</sub> aus der Luft auf, speichern den Kohlenstoff in ihrem Holz und geben den Sauerstoff wieder ab. Die leistungsfähigsten grünen Lungen der Erde sind die Bäume der tropischen Wälder in Südamerika, Asien und Afrika. Die CO<sub>2</sub>-Speicherkapazität der Waldvegetation in den höheren Breiten entspricht nur zwei Drittel derjenigen tropischer Wälder. Allerdings werden ausgerechnet die tropischen Wälder in großem Ausmaß abgebrannt und abgeholzt. Die Vergrößerung landwirtschaftlich genutzter Flächen durch Entwaldung ist ein verbreitetes Verfahren in südamerikanischen Ländern wie Brasilien, Argentinien, Paraguay und Bolivien. Zwischen 2001 und 2004 wurden 36000 km<sup>2</sup> Ackerland durch diese Methode gewonnen [Carabajal Benitez et al., 2006]. Ferner wurden 12000 km<sup>2</sup> subtropischer Wälder des argentinischen Chaco-Gebiets in den letzten drei Jahrzehnten vernichtet [Zak et al., 2004]. Dieser gewaltige Verlust an Waldflächen zugunsten der Landwirtschaft entspricht einer Rate von 2.2% pro Jahr. Werden tropische Waldgebiete in Ackerland umgewandelt, kann die tropische Vegetation immer weniger zur Balance des natürlichen Klimakreislaufs beitragen. Diese geplante verantwortungslose langfristige Zerstörung erfolgt immer häufiger, um Platz für andere Nutzung wie z.B. neue Siedlungen, Viehweiden oder Plantagen zur Soja- und Biokraftstoffproduktion zu schaffen.

Schauer et al. [2001] haben die Verbrennung von Tannen-, Eichen- und Eukalyptushölzern im Labor untersucht, um deren organisches Emissionsprofil zu ermitteln. Dabei haben sie festgestellt, dass Levoglucosan mit einem Anteil von 18 bis 30% das wichtigste (organische) Verbrennungsprodukt in Feinstäuben der oben genannten Holzarten ist, gefolgt von Ethen, Acetylen und Benzol. Die von Schauer et al. [2001] geschätzten mittleren Emissionsraten dieser vier chemischen Verbindungen betragen jeweils 1315, 1120, 702 und 383 mg pro kg verbrannten Holzes. Es ist wichtig zu erwähnen, dass levoglucosanhaltige Aerosole hauptsächlich aus der Biomassenverbrennung in den trockenen Perioden tropischer Regionen stammen [Decesari et al., 2006]. Aus diesem Grund wurde die Verbrennung von tropischen Gräsern im Labor untersucht [Oros et al., 2006], wobei meistens Produkte aus der Cellulose-Pyrolyse (u.a. Levoglucosan) beobachtet wurden.

Aufgrund der enormen Vielfalt bioorganischer Substanzen, die in Aerosol- und Wolkenpartikeln in den letzten Jahrzehnten detektiert worden sind [Saxena und Hildemann,

---

<sup>6</sup>Die Fläche eines Fußballfeldes nach der FIFA-Normierung entspricht 7140 m<sup>2</sup>.

1996], ist der Einfluss von organischen und biogenen Stoffen auf Wolkenbildungsprozesse von steigender aktueller Bedeutung [IPCC, 2007; Murray, 2008; Zobrist et al., 2008]. Da in den tropischen Regionen eine starke vertikale atmosphärische Konvektion durch die aufsteigenden warmen Luftmassen stattfindet, beobachtet man in tropischen Aerosolen einen hohen Anteil an wasserlöslichen Substanzen aus der Biomassenverbrennung [Svenningsson et al., 2006]. Solche organischen wasserlöslichen Stoffe können die Eisnukleation in flüssigen wässrigen Aerosolpartikeln sowohl beschleunigen als auch verhindern [Peter et al., 2006; Zobrist et al., 2008, 2006].

### 1.3 Motivation und Ziel dieser Arbeit

Jüngste Feldmessungen an der tropischen Tropopause zeigen ein hohes Sättigungsverhältnis<sup>7</sup> über Eis mit Werten von  $S$  weit über 1.7 (s. Abbildung 1.6), wobei gleichzeitig nur winzige Eismengen oder gar kein Eis festgestellt wurden [Jensen et al., 2005; Gao et al., 2004].

Dies ist in soweit verwunderlich, als dass Modelle zur Wolkenbildung in der Nähe der Tropopause für die homogene Eisnukleation eine Übersättigungsschwelle von ca. 0.65 annehmen, welche auf experimentellen Gefrierstudien von wässrigen Aerosolen basieren [Jensen et al., 2005]. Das bedeutet, dass sich bei Werten von  $S \geq 1.65$  in der übersättigten Luft spontan Eis bilden sollte. Momentan ist jedoch nicht geklärt, warum unter den beobachteten Bedingungen keine Eisbildung einsetzt [Peter et al., 2006]. Eine diskutierte Möglichkeit ist, dass organische Aerosolkomponenten dazu beitragen, dass die Eisnukleation inhibiert wird. Dies wird bisher aber nur indirekt durch theoretische Studien [Kaercher und Koop, 2005] und Feldmessungen aus der unteren Troposphäre [DeMott et al., 2003; Cziczo et al., 2004] unterstützt. Die Anwesenheit hoher Konzentrationen an organischen Komponenten in Aerosolpartikeln der oberen Troposphäre (s. Abschnitt 1.2) könnte deshalb zur Inhibierung der homogenen Eisnukleation führen.

Da die Wirkung wasserlöslicher organischer Stoffe auf die Bildung von Zirren derzeit aber nur unvollständig verstanden ist, sind experimentelle Studien zur homogenen Eisnukleation mit Stoffen erforderlich, die repräsentativ für natürlich vorkommende bioorganische Aerosole sind. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit Gefrierstudien in wässrigen Mischungen mit Glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ), Levoglucosan ( $C_6H_{10}O_5$ ) und Glutarsäure ( $HOOC-(CH_2)_3-COOH$ ) durchgeführt. Da Glucose ein wichtiger Stoff in tropischen Aerosolpartikeln ist, für den es zahlreiche Literatur-Daten gibt, wurde Glucose als

---

<sup>7</sup>Das Sättigungsverhältnis,  $S$ , ist im Kapitel 2 Abschnitt 2.2.1 definiert.

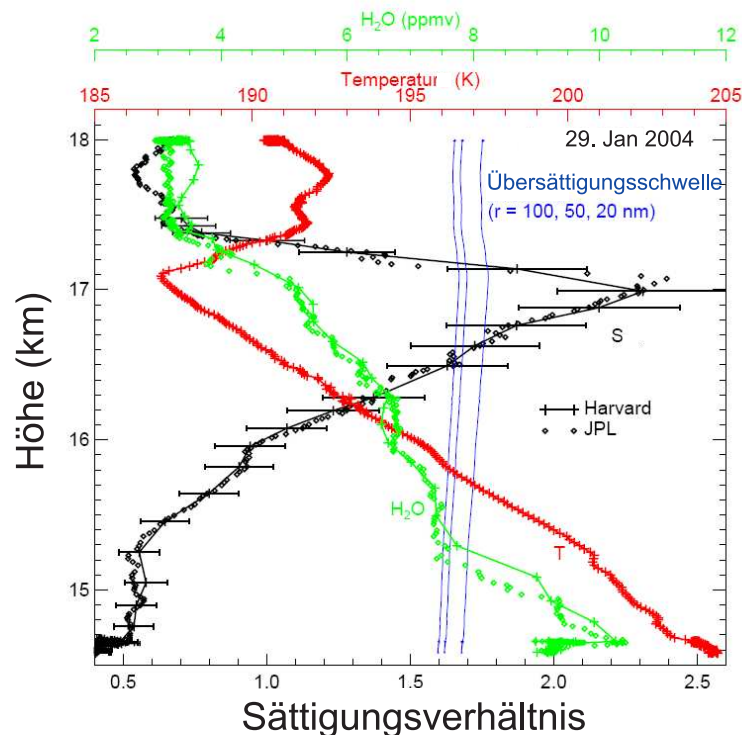


Abbildung 1.6: Feldmessungen in der Tropopause über Costa Rica. Das Sättigungsverhältnis (Messwerte und Profil) ist in schwarz dargestellt, die Temperatur in rot und die Wasserdampf-Konzentration in grün. Die blauen Kurven stellen die Übersättigungsschwelle für Tropfen mit Radien von 100, 50 und 20 nm dar (Parametrisierung aus Koop et al. [2000]). Die Messungen wurden von der NASA am 29. Januar 2004 mit dem Flugzeug WB-57 durchgeführt. Aus Jensen et al. [2005] entnommen und überarbeitet.

Referenz-Substanz für die Validierung unserer Messmethode ausgewählt. Levoglucosan — das häufigste Produkt bei der Biomassenverbrennung — entsteht bei der thermischen Zersetzung von Zuckern und Polysacchariden, bei der Glucosereversion und der alkalischen Glucosidhydrolyse [Franzke, 1981]. Glutarsäure ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ ) ist die längste noch gut wasserlösliche Dicarbonsäure seiner Art und wird ebenfalls in Aerosolen beobachtet [Decesari et al., 2006].

Die Wirkung ausgewählter wasserlöslicher organischer Stoffe auf die Eisnukleation wird im Rahmen dieser Arbeit mittels emulgierter wässriger Lösungen kalorimetrisch untersucht. Im Laufe dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass auch ein zweiter Prozess Einfluss auf die Eisnukleation und auf das Eiswachstum haben kann, nämlich die Bildung von Aerosolen im Glaszustand.

## *Kapitel 1 Einleitung*

Im Kapitel 2 werden die Theorien zur homogenen Eiskernung und Eiskristallbildung ausführlich beschrieben. Die Methoden der dynamischen Kalorimetrie und der Emulsionsherstellung werden im Kapitel 3 erläutert. Anschließend werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen und ihre Auswirkung für die Atmosphäre jeweils in den Kapiteln 4 und 5 dargestellt und diskutiert.

# Kapitel 2

## Theorie

Im Vergleich zu anderen Flüssigkeiten zeigt Wasser einige ungewöhnliche Eigenschaften. Die bekanntesten Anomalien des Wassers sind das Dichte-Maximum bei  $\sim 277$  K und die Volumenzunahme bei der Phasenumwandlung vom flüssigen zum festen Zustand. Außerdem bildet Wasser mehr Kristall-Strukturen als alle anderen bekannten Stoffe — acht von dreizehn entstehen bei einem Druck über 2 kbar [Hobbs, 1974; Kohl et al., 2000]. Wassermoleküle wechselwirken miteinander durch Wasserstoffbrückenbindungen und bilden ein Netzwerk mit lokaler tetraedrischer Symmetrie — was die strukturelle Vielseitigkeit des Wassers erklärt. Seit Jahrzehnten interessieren sich Wissenschaftler daher für die Phasenumwandlungen des Wassers. Wie auch alle anderen Flüssigkeiten kann Wasser unter seinem Schmelzpunkt (273.15 K) flüssig bleiben. Unter solchen Bedingungen spricht man von *unterkühltem Wasser*. Unterkühlte Flüssigkeiten sind metastabil gegenüber dem kristallinen Zustand. Diese Metastabilität kann durch die Entstehung der festen Phase aufgehoben werden — im Fall des unterkühlten Wassers erfolgt die Eisnukleation. Aber Eisnukleation ist nicht immer die einzige mögliche Folge einer Unterkühlung. Bei hohen Konzentrationen bzw. bei sehr niedrigen Temperaturen und hohen Abkühlraten kann aus der Flüssigkeit ein Glas entstehen [Debenedetti, 1996; Angell, 2002; Franks, 1993]. Diese Umwandlung vom flüssigen Zustand in den glasförmigen Zustand kann nur stattfinden, wenn die Eisnukleation während des Abkühlvorgangs verhindert wird.

Wasserhaltige atmosphärische Aerosole sind diversen Typen von Phasenumwandlungen ausgesetzt, die nicht immer unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgen. Aus diesem Grunde wird nachfolgend (siehe Abschnitt 2.2) ein besonderes Augenmerk auf die kinetisch bedingten Phasenumwandlungen gerichtet.

## 2.1 Phasenumwandlungen in wässrigen Lösungen

Der physikalische Zustand eines Materials ist durch seine Phase definiert. Wechselt ein Material seinen physikalischen Zustand, spricht man von einer *Phasenumwandlung*. In der Atmosphäre findet man Wasser üblicherweise in verschiedenen physikalischen Zuständen: als Dampf in der Luft, als flüssiges Wasser in den Wolken der unteren Troposphäre, und als Eis im Schnee, in polaren stratosphärischen Wolken und in Zirren. Eis kann durch Abscheidung (Deposition) auf Staubpartikel direkt aus der Gasphase oder durch das Gefrieren von Wasser aus der flüssigen Phase entstehen. In beiden Situationen erfolgt die Initiierung der Eisphase durch die Nukleation eines kritischen Clusters. In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf der Bildung von Eis aus wässrigen Lösungen. Im thermodynamischen Gleichgewicht koexistieren eine Flüssigkeit und ihre kristalline feste Phase bei der Schmelztemperatur,  $T_m$ , miteinander. Oberhalb von  $T_m$  ist die Flüssigkeit die thermodynamisch stabile Phase, unterhalb von  $T_m$  der Kristall.

Ein Diagramm, das die stabilen Phasen eines Stoffes oder Stoffgemisches unter verschiedenen Bedingungen (wie z.B. der Zusammensetzung, der Temperatur oder dem Druck) zeigt, wird als *Phasendiagramm* bezeichnet. Phasendiagramme liefern wichtige Informationen über verschiedene Prozesse — sowohl unter thermodynamischen als auch unter kinetischen Bedingungen. Somit kann z.B. vorhergesagt werden, ob sich eine Wolke unter gegebenen Bedingungen bilden kann. In der Meteorologie werden atmosphärische Prozesse eines Luftpakets mittels aerologischer thermodynamischer Diagramme erfasst. Solche Diagramme basieren auf Sätzen von Temperatur-, Dampfdruck- und relativen Feuchte-Messdaten eines atmosphärischen Systems<sup>1</sup> und ermöglichen eine geeignete Beschreibung atmosphärischer Prozesse [Iribarne und Godson, 1973]. Die relative Feuchte (*engl: relative humidity, RH*) ist eine wichtige Kenngröße für atmosphärische Vorgänge, denn sie bezeichnet das Verhältnis des momentanen Wasserdampfgehalts in der Atmosphäre zum maximal in thermodynamischen Gleichgewicht möglichen Wasserdampfgehalt bei derselben Temperatur. Die *RH* lässt unmittelbar erkennen, in welchem Grade die Luft mit Wasserdampf gesättigt ist. Aus diesem Grund ist die Beschreibung von Phasenumwandlungen in atmosphärisch relevanten wässrigen Lösungen durch die Temperatur und die relative Feuchte von großer Bedeutung. In den folgenden Abschnitten werden die für die obere Troposphäre relevanten kinetisch bedingten Phasenumwandlungen beschrieben: die homogene Eisnukleation, die heterogene Eisnukleation und die Glasbildung.

---

<sup>1</sup>Feuchte Luft ist in der Regel das System, das durch aerologische Diagramme beschrieben wird. Es gibt fünf aerologische Diagramme: das Clapeyron-, das Refsdal-, das Stüve-Diagramm, das Tephigramm und das Emagramm [Iribarne und Godson, 1973, Seite 90].

## 2.2 Kinetisch bedingte Phasenumwandlungen

Das eisfreie Unterkühlen von größeren Volumina flüssigen Wassers unter 273.15 K ist nicht unmöglich. Allerdings können kleinere Wassertropfen stärker unterkühlt werden als größere, siehe Abbildung 2.1 [Koop, 2004]. Dies gilt auch für wässrige Lösungen bzw. wässrige flüssige Aerosolpartikel. Jedoch entscheiden nicht nur die Größe und die Zusammensetzung der Aerosole über das Ausmaß der Unterkühlung, sondern auch die Abkühlrate — je höher die Abkühlrate, desto größer die Unterkühlung (siehe Abbildung 2.1). Damit die Eisnukleation und das darauffolgende Eiswachstum in den Aerosolpartikeln erfolgen können, muss eine kinetische Barriere überwunden werden: die Bildung eines kritischen Clusters [Hobbs, 1974; Martin, 2000]. Die Bildung einer neuen Phase auf Kosten der metastabilen Originalphase (die unterkühlte flüssige Phase) erfolgt nicht kontinuierlich sondern spontan und stochastisch, denn sie ist das Ergebnis zeitlicher und örtlicher Schwankungen der Dichte und anderer thermodynamischer Parameter in der unterkühlten metastabilen Originalphase. Wenn geeignete fremde Partikel in der wässrigen Lösung die Eisnukleation beeinflussen, spricht man von *heterogener Eisnukleation*. Andernfalls spricht man von *homogener Eisnukleation*. Wenn ein atmosphärisches Luftpaket in die kälteren Regionen der Troposphäre aufsteigt, fällt dessen Temperatur und dessen Luftfeuchtigkeit überschreitet gleichzeitig den Gleichgewichtsfeuchtigkeitswert über Eis. Dies kann zur Entstehung von Eiskernen führen. Zirren entstehen häufig durch die homogene Eisnukleation [Pruppacher und Klett, 1997]. Die homogene Eisnukleation und die heterogene Eisnukleation sind Phasenumwandlungen erster Ordnung, die auf dem gleichen physikalischen Konzept basieren. Sie werden in den nachfolgenden Abschnitten im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie beschrieben [Hobbs, 1974; Pruppacher und Klett, 1997].

### 2.2.1 Homogene Eisnukleation

Stochastische molekulare Bewegungen in unterkühltem Wasser führen zu strukturellen Schwankungen durch die ständige Bildung und Auflösung von winzigen Clustern innerhalb der flüssigen Phase. Sobald die Größe eines Clusters die kritische Größe überschreitet, wächst der nun thermodynamisch begünstigte Cluster zu einem mikroskopischen Eiskristall. Den Prozess der Bildung eines überkritischen großen Clusters nennt man Eisnukleation. Turnbull und Fisher [1949] haben den Prozess der homogenen Eisnukleation wie folgt beschrieben.

Bei der Bildung eines Clusters, der ein Volumen  $v$  und eine Oberfläche  $A$  hat, kann die

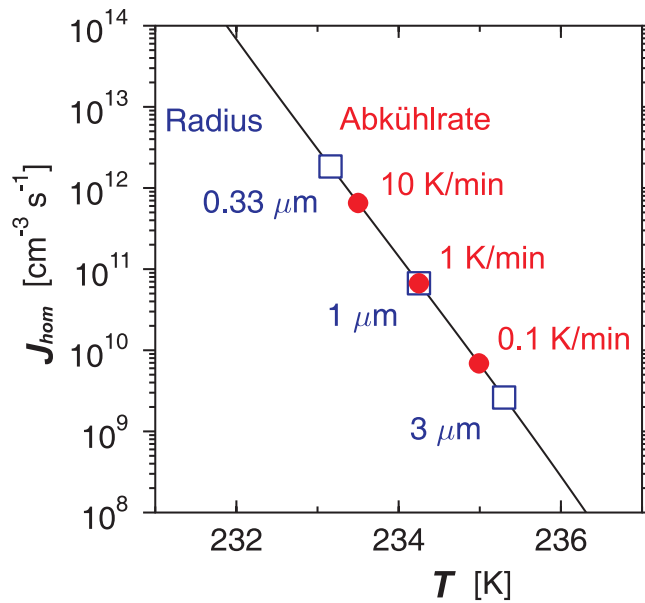


Abbildung 2.1: Der homogene Eisnukleationsratenkoeffizient in Wasser  $J_{hom}$  als Funktion der Temperatur (schwarze Linie nach Pruppacher [1995]). Gegeben sind die mittleren Gefriertemperaturen von Wassertropfen unter verschiedenen Bedingungen. Quadrate bezeichnen Tropfen unterschiedlicher Größe bei einer Abkühlrate von  $1 \text{ K min}^{-1}$ . Rote Kreise bezeichnen Tropfen mit einem Radius von  $1 \mu\text{m}$ , die mit verschiedenen Abkühlraten abgekühlt wurden. Aus der Arbeit von Koop [2004] entnommen und überarbeitet.

Änderung in der Freien Enthalpie,  $\Delta G_{LS}$ , durch die Gleichung 2.1 beschrieben werden

$$\Delta G_{LS} = n_S(\mu_S - \mu_L)v + \sigma_{LS}A \quad , \quad (2.1)$$

wobei  $n_S$  die Anzahl an Molekülen pro Eisvolumeneinheit,  $\mu_S$  und  $\mu_L$  jeweils die chemischen Potentiale pro Molekül im Eis und in unterkühltem Wasser und  $\sigma_{LS}$  die Grenzflächenenergie zwischen Wasser und Eis darstellen. Außerdem gilt [Atkins und de Paula, 2006]

$$\mu_S - \mu_L = -kT \ln \left( \frac{p_L}{p_S} \right) \quad , \quad (2.2)$$

wobei  $p_L$  and  $p_S$  jeweils die gesättigten Dampfdrücke der flüssigen Phase und des Eises bei gleicher Temperatur  $T$  und  $k$  die Boltzmann-Konstante darstellen. Das Sättigungsverhältnis,  $\mathcal{S}$ , ist durch den Quotienten aus dem Dampfdruck der flüssigen Phase  $p_L$  und dem Dampfdruck der festen Phase  $p_S$  definiert:

$$\mathcal{S} = \frac{p_L}{p_S} \quad . \quad (2.3)$$



Unter der Annahme eines sphärischen Clusters des Radius  $r$  kann die Gleichung 2.1 wie folgt geschrieben werden

$$\Delta G_{LS} = -\frac{4}{3}\pi r^3 n_S kT \ln\left(\frac{p_L}{p_S}\right) + 4\pi r^2 \sigma_{LS} . \quad (2.4)$$

Erwähnenswert ist, dass die Größen  $n_S$ ,  $\mu_S$ ,  $\mu_L$ ,  $v$ ,  $\sigma_{LS}$ ,  $p_L$ ,  $p_S$  und damit auch  $\Delta G_{LS}$  temperaturabhängig sind. Nach dem zweiten thermodynamischen Gesetz läuft der Prozeß der Eisnukleation spontan oder freiwillig ab, wenn  $\partial\Delta G/\partial r < 0$ . Die Ableitung von  $\Delta G_{LS}$  nach  $r$  bei konstanter Temperatur ist:

$$\frac{\partial}{\partial r} \Delta G_{LS} = -4\pi r^2 n_S kT \ln\left(\frac{p_L}{p_S}\right) + 8\pi r \sigma_{LS} . \quad (2.5)$$

Da  $\sigma_{LS}$  immer positiv ist, ist der zweite Term in der Gleichung 2.5 auch immer positiv, und der erste Term entscheidet ob ein Cluster gebildet wird ( $\partial\Delta G_{LS}/\partial r < 0$ ) oder nicht ( $\partial\Delta G_{LS}/\partial r \geq 0$ ). Wenn  $p_L$  kleiner als  $p_S$  ist, wird der erste Term in der Gleichung 2.5 auch positiv. In diesem Fall ist  $\partial\Delta G_{LS}/\partial r$  eine positive Größe (siehe die durchgezogene Linie in Abbildung 2.2) und die Eisnukleation kann nicht spontan stattfinden. Erst wenn  $p_L$  größer als  $p_S$  ist **und** der Cluster einen kritischen Radius erreicht, kann die homogene Eisnukleation erfolgen (siehe die gepunktete Linie in Abbildung 2.2). Der kritische Radius,  $r_{hom}$ , ist eine positive Größe und kann durch  $\partial\Delta G_{LS}/\partial r = 0$  berechnet werden:

$$r_{hom} = \frac{2\sigma_{LS}}{n_S kT \ln\left(\frac{p_L}{p_S}\right)} . \quad (2.6)$$

Die entsprechende kritische Freie Enthalpie,  $\Delta G_{hom}$ , beträgt

$$\Delta G_{hom} = \Delta G_{LS}(r = r_{hom}) = \frac{16\pi\sigma_{LS}^3}{3[n_S kT \ln\left(\frac{p_L}{p_S}\right)]^2} . \quad (2.7)$$

Mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung kann die Anzahl der gebildeten kritischen Cluster,  $n_{GG}$ , in der flüssigen Phase pro Volumen im Gleichgewicht durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$n_{GG} = n_L \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}}{kT}\right) , \quad (2.8)$$

wobei  $n_L$  die Anzahl der Moleküle pro Volumen der flüssigen Phase ist. Damit die kritischen Cluster wachsen können, muss eine bestimmte Aktivierungsenergie  $\Delta g$  überwunden werden, so dass ein Wassermolekül aus der flüssigen Phase über die Wasser-Eis-Grenzfläche in den Cluster hineindiffundieren kann. Turnbull und Fisher [1949] zeigten, dass der zugehörige Fluss,  $\mathcal{F}$ , wie folgt beschrieben werden kann:

$$\mathcal{F} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right) , \quad (2.9)$$

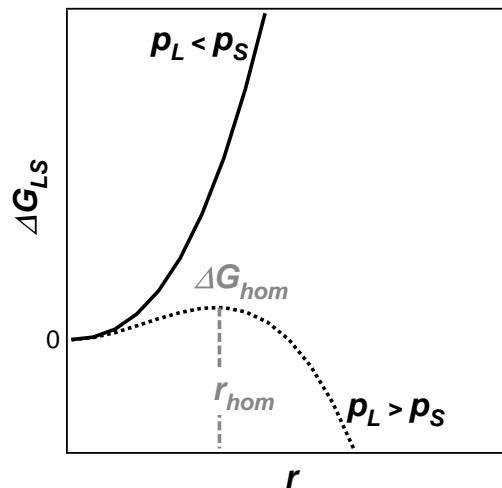


Abbildung 2.2: Die Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G_{LS}$  für die Bildung eines Clusters als Funktion des Clusterradius  $r$  bei konstanter Temperatur. Die schwarze durchgezogene Linie bezeichnet die Freie Enthalpie für den Fall  $p_L < p_S$ . Die schwarze gepunktete Linie bezeichnet die Freie Enthalpie für den Fall  $p_L > p_S$ .  $\Delta G_{LS}$  erreicht ihren Maximalwert  $\Delta G_{hom}$ , bei dem Radius des kritischen Clusters  $r_{hom}$ , welcher den Beginn der homogene Eisnukleation charakterisiert.

wobei  $h$  die Planck-Konstante ist. Das Produkt aus  $n_{GG}$  und  $\mathcal{F}$  ergibt den homogenen Eisnukleationsratenkoeffizient,  $J_{hom}$ :

$$J_{hom} = n_L \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}}{kT}\right) \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right) . \quad (2.10)$$

Damit setzt sich die homogene Eisnukleationsrate,  $\omega_{hom}$ , in einer Probe des Volumens  $V_{Probe}$  aus dem Produkt von  $V_{Probe}$  und  $J_{hom}$  zusammen [Koop, 2004]:

$$\omega_{hom} = V_{Probe} \cdot J_{hom} . \quad (2.11)$$

$J_{hom}$  und damit auch  $\omega_{hom}$  sind stark temperaturabhängige Größen. Zwischen 236 K und 232 K steigt der  $J_{hom}$ -Wert um 6 Größenordnungen von  $10^8$  auf  $10^{14} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  (siehe Abbildung 2.1). Damit lassen sich kleinere Wassertropfen bei einer konstanten Abkühlrate stärker unterkühlen als größere Tropfen.

### 2.2.2 Heterogene Eisnukleation

Atmosphärische Aerosolpartikel enthalten häufig feste unlösliche Partikel wie z.B. Ruß oder Mineralstaub [Murphy und Thomson, 1997a,b; Noble und Prather, 1996]. Geeignete wasserunlösliche Partikel in unterkühltem Wasser bieten den Wassermolekülen eine geordnete Oberfläche,  $A_{Keim}$ , so dass die Clusterbildungsfrequenz steigt. Sie erniedrigen das für die homogene Eisnukleation benötigte Sättigungsverhältnis  $S$  und begünstigen auf diese Weise die heterogene Eisnukleation. Die Änderung der Freien Enthalpie der heterogenen Eisnukleation ist um einen Faktor  $f(\theta)$  mit  $0 \leq f(\theta) \leq 1$  kleiner als die der homogenen Eisnukleation:

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} \cdot f(\theta) \quad . \quad (2.12)$$

Seinfeld und Pandis [1998] haben diesen Faktor als Funktion des Kontaktwinkels  $\theta$  bestimmt:

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad , \quad (2.13)$$

wobei  $\cos \theta$  anhand der Grenzflächenspannungen zwischen der flüssigen Phase und dem Keim ( $\sigma_{LK}$ ), zwischen der flüssigen Phase und dem Eis ( $\sigma_{LS}$ ), und zwischen dem Eis und dem Keim ( $\sigma_{LK}$ ) beschrieben werden kann:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{LK} - \sigma_{SK}}{\sigma_{LS}} \quad . \quad (2.14)$$

Analog zur homogenen Eisnukleation kann der heterogene Eisnukleationsratenkoeffizient,  $J_{het}$ , wie folgt beschrieben werden:

$$J_{het} = n_S \exp\left(-\frac{\Delta G_{het}}{kT}\right) \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right) \quad . \quad (2.15)$$

$n_S$  stellt die Anzahl der Wassermoleküle auf der Wasser-Keim-Grenzfläche pro Flächeneinheit dar. Die heterogene Eisnukleationsrate ist dann

$$\omega_{het} = A_{Keim} \cdot J_{het} \quad . \quad (2.16)$$

Unterkühltes Wasser, das feste unlösliche Partikel enthält, gefriert meistens durch heterogene Eisnukleation bei einer Temperatur  $T_{het}$ , die größer ist als die Temperatur der homogenen Eisnukleation,  $T_{hom}$ , denn es gilt allgemein  $T_{het} \geq T_{hom}$ .

### 2.2.3 Wasseraktivitätsbasierte Eisnukleationstheorie

Gelöste Substanzen beeinflussen die physikalischen Eigenschaften von wässrigen Lösungen, wie beispielsweise ihren Schmelzpunkt und ihre homogene Eisnukleationstemperatur. Die Effekte eines gelösten Stoffes oder eines mechanisch ausgeübten Druckes auf

die kinetisch bedingte homogene Eisnukleation in metastabilen wässrigen Flüssigkeiten blieben mehrere Jahrzehnte ungelöst — insbesondere bei moderaten bis hohen Konzentrationen, bei denen die Idealität der Lösungen nicht mehr gegeben ist. Anhand von umfangreichen experimentellen Daten haben Koop et al. [2000] eine thermodynamische Theorie präsentiert, die die homogene Eisnukleation in (metastabilen) unterkühlten wässrigen Lösungen auf der Basis der Wasseraktivität der Lösung beschreibt und vorhersagt. Darüber hinaus hat die Natur der gelösten Substanz keinen Einfluss auf die Temperatur der homogenen Eisnukleation, sondern nur die Wasseraktivität der Lösung. Die Wasseraktivität,  $a_w$ , einer wässrigen Lösung der Konzentration<sup>2</sup>  $w$  ist durch das folgende Verhältnis definiert:

$$a_w(T, w) = \frac{p_{\text{Lösung}}(T, w)}{p_{\text{Wasser}}(T)} \quad , \quad (2.17)$$

wobei  $p_{\text{Lösung}}(T, w)$  und  $p_{\text{Wasser}}(T)$  jeweils den Wasserdampfdruck der Lösung und den Wasserdampfdruck von reinem Wasser bei der Temperatur  $T$  darstellen. Am Schmelzpunkt  $T_m$  befinden sich die wässrige Lösung und Eis im Gleichgewicht miteinander, und somit gilt:

$$p_{\text{Lösung}}(T_m) = p_{\text{Eis}}(T_m) \quad . \quad (2.18)$$

Das Einsetzen von Gleichung 2.18 in Gleichung 2.17 ergibt einen Ausdruck für die Wasseraktivität einer *beliebigen* Lösung bei ihrer Schmelztemperatur:

$$a_w(T_m) = \frac{p_{\text{Eis}}(T_m)}{p_{\text{Wasser}}(T_m)} \quad . \quad (2.19)$$

Nach Koop et al. [2000] kann die Wasseraktivität einer *beliebigen* Lösung bei der Schmelztemperatur durch die folgende Parametrisierung berechnet werden:

$$a_w(T_m) = \exp \left( \frac{210368 + 131.438 \cdot T_m - 3323730(T_m)^{-1} - 41729.1 \cdot \ln T_m}{R T_m} \right) \quad , \quad (2.20)$$

wobei die Schmelztemperatur  $T_m$  in Kelvin angegeben ist. Die Gleichung 2.20 gilt für den Temperaturbereich  $150 \text{ K} < T_m < 273 \text{ K}$ .  $R$  stellt die Gaskonstante dar und ist in  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  angegeben.

Da die experimentelle Bestimmung der Wasseraktivität einer unterkühlten wässrigen Lösung extrem schwierig ist, haben Koop et al. [2000] die Wasseraktivität zahlreicher wässriger Lösungen oberhalb ihrer Schmelztemperatur nach ihrer Temperaturabhängigkeit untersucht. Es wurde nur eine sehr geringfügige Temperaturabhängigkeit festgestellt. Oft kann diese Tendenz auch auf Bereiche unterhalb der Schmelztemperatur extrapoliert werden, so dass bei der Temperatur der homogenen Eisnukleation  $T_{\text{hom}}$

$$a_w(T_{\text{hom}}) \simeq a_w(T_m) \quad (2.21)$$

<sup>2</sup>Im Rahmen dieser Arbeit wird die Konzentration stets als Massenbruch angegeben.

angenommen werden kann.

Abbildung 2.3 zeigt die Schmelzkurve (gepunktete Linie) und die homogene Eisnukleationskurve (durchgezogene Linie) nach der aktivitätsbasierten Eisnukleationstheorie. Der horizontale Abstand zwischen beiden Linien,  $\Delta a_w$ , ist konstant und beträgt für Mikrometer-große Proben 0.305 innerhalb des gültigen Temperaturbereichs ( $150\text{K} < T < 273\text{K}$ ). In der Abbildung ist zu beachten, dass die Wasseraktivität von links nach rechts von 1 (reines Wasser) bis 0 (reines Gelöste) abnimmt. Der Abbildung 2.3 ist zu entnehmen, dass Mikrometergroße Tropfen aus reinem Wasser (d.h. für  $a_w = 1$ ) homogen bei 235 K gefrieren.

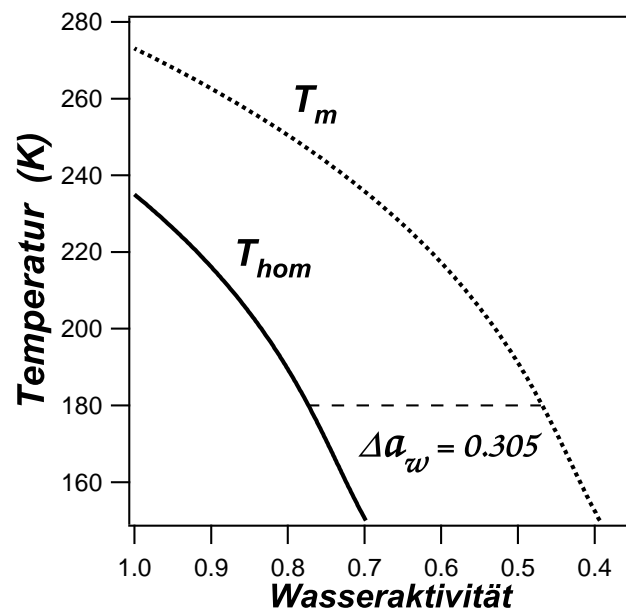


Abbildung 2.3: Graphische Darstellung der aktivitätsbasierten Eisnukleationstheorie nach Koop et al. [2000] für Mikrometergroße wässrige Tropfen. Die gepunktete Linie stellt die Schmelzkurve  $T_m$  dar und die durchgezogene Linie die homogene Eisnukleationskurve  $T_{hom}$  einer beliebigen wässrigen Lösung. Der horizontale Abstand zwischen beiden Linien,  $\Delta a_w$ , beträgt 0.305.

### Die relative Feuchte

Wenn sich ein unterkühltes flüssiges Aerosolpartikel im Gleichgewicht mit seiner gasförmigen Umgebung befindet, gilt

$$p_{\text{Lösung}} = p_{\text{Gas}} \quad , \quad (2.22)$$

wobei  $p_{Gas}$  der Partialdruck des Wassers in der Gasphase ist. Im Gleichgewicht entspricht die Wasseraktivität der relativen Feuchte der Umgebung,  $RH$ :

$$a_w(T) \stackrel{(2.17)}{=} \frac{p_{Lösung}(T)}{p_{Wasser}(T)} \stackrel{(2.22)}{=} \frac{p_{Gas}(T)}{p_{Wasser}(T)} \stackrel{Def.}{=} RH . \quad (2.23)$$

Mit der oben beschriebenen Eisnukleationstheorie ist es nun möglich, die Temperatur der homogenen Eisnukleation atmosphärischer Aerosole anhand der relativen Feuchte der Umgebungsluft vorherzusagen. Sie beschreibt außerdem den homogenen Eisnukleationsratenkoeffizient  $J_{hom}$  wie folgt (siehe Gleichung 7 von Koop et al. [2000]):

$$\log J_{hom} = -906.7 + 8502 \Delta a_w - 26924 (\Delta a_w)^2 + 29180 (\Delta a_w)^3 \quad (2.24)$$

wobei  $0.26 < \Delta a_w < 0.34$ .

Somit ist die Wasseraktivität einer Lösung *der* geeignete thermodynamische Parameter in der Beschreibung und Vorhersage der homogenen Eisnukleation in wässrigen Lösungen.

## Bestimmung der Wasseraktivität einer wässrigen Lösung

Die Bestimmung der Wasseraktivität einer wässrigen Lösung kann mittels experimenteller Messmethoden oder rechnerisch anhand von bekannten Vorhersagemethoden abgeschätzt werden. Allerdings sind alle diese Methoden jeweils nur unter bestimmten Bedingungen anwendbar. Mit einem Taupunkt-Aktivitätsmeter zum Beispiel ist die Bestimmung der Wasseraktivität nur in einem begrenzten Temperaturbereich oberhalb von 273 K möglich. Insbesondere ist der metastabile Temperaturbereich wässriger Lösungen für experimentelle Wasseraktivitätsmessungen sehr schwer zugänglich. Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, kann die Wasseraktivität einer wässrigen Lösung oft jedoch anhand ihrer Schmelztemperatur recht gut vorhergesagt werden.

Die Berechnung der Wasseraktivität eines Multikomponenten-Systems kann mittels der Zdanovskii-Stokes-Robinson-Methode [Zdanovskii, 1936; Stokes und Robinson, 1966] erfolgen. Stokes und Robinson [1966] haben ein Modell zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen dem Lösemittel Wasser und den gelösten nicht elektrolytischen Stoffen entwickelt. Das sogenannte ZSR-Modell dient zur Vorhersage der Wasseraktivität einer semiidealen<sup>3</sup> wässrigen Multikomponenten-Mischung mittels der bereits bekannten

---

<sup>3</sup>Der Begriff *semiideale Lösung* wurde von Scatchard [1921] eingeführt. Unter einer semiidealen Lösung versteht man, dass alle Abweichungen vom idealen Verhalten mit chemischen Reaktionen zwischen den gelösten Stoffen in Verbindung gebracht werden können. Nachdem die chemische Reaktion ihr Gleichgewicht erreicht hat, gleicht die Aktivität jeder Spezies in der Lösung ihrem Molenbruch.

Wasseraktivitäten der zugehörigen binären Lösungen. Das ZSR-Modell eignet sich besonders gut für wässrige Lösungen aus nicht elektrolytischen aber sehr gut löslichen Stoffen, wie z.B. Zucker, die über polare Gruppen verfügen und durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen wechselwirken. Die mittlere Hydratationszahl,  $\bar{h}$ , stellt die mittlere Anzahl an Wassermolekülen in der Hydrathülle dar. Für semiideale Lösungen ist

$$\bar{h} = \frac{55.51}{m} - \frac{a_w}{1 - a_w} , \quad (2.25)$$

wobei  $m$  die Molalität des gelösten Stoffes in der Lösung ist. Da  $m$  und  $a_w$  zusammenhängen, ist  $\bar{h}$  nur von der Wasseraktivität der Lösung abhängig.  $\bar{h}$  sinkt bei steigender Konzentration des gelösten Stoffes. Unter der Annahme, dass ein Molekül des reinen<sup>4</sup> Stoffes,  $S_0$ ,  $n$  Wasserbindungsstellen besitzt, und, dass die Hydratationsgleichgewichte schrittweise stattfinden, gilt dann:



wobei  $i = 1, 2, \dots, n$  ist und  $S_1$  das Monohydrat darstellt. Die Gleichgewichtskonstante  $K_i$  für die Hydratationsreaktion 2.26 hängt vom Massenbruch  $w_i$  des Hydrats  $S_i$  und von der Wasseraktivität der Lösung ab:

$$K_i = \frac{w_i}{w_{i-1} \cdot a_w} . \quad (2.27)$$

Stokes und Robinson [1966] haben die Hydratationszahl berechnet und den folgenden Ausdruck erhalten:

$$\bar{h} = \frac{\sigma}{\Sigma} , \quad (2.28)$$

wobei

$$\Sigma = 1 + K_1 a_w + K_1 K_2 a_w^2 + \dots + K_1 K_2 \dots K_n a_w^n \quad (2.29)$$

und

$$\sigma = \frac{d \Sigma}{d \ln(a_w)} . \quad (2.30)$$

---

<sup>4</sup>ohne Hydrathülle.

Es werden folgende wässrige Lösungen betrachtet, deren Wasseraktivitäten *den gleichen Wert in  $a_w$  besitzen:*

1. eine wässrige binäre Lösung des Stoffes  $B$ , mit der Molalität  $M_B$  und der Wasseraktivität  $a_w$ ,
2. eine wässrige binäre Lösung des Stoffes  $C$ , mit der Molalität  $M_C$  und der Wasseraktivität  $a_w$ ,
3. eine wässrige ternäre Lösung der Stoffe  $B$  und  $C$ , mit der Molalität  $m$  und der Wasseraktivität  $a_w$ . Die Molalitäten des Stoffes  $B$  und des Stoffes  $C$  in der ternären Lösung sind jeweils  $m_B$  und  $m_C$ .  $\bar{h}_B$  und  $\bar{h}_C$  sind jeweils die mittleren Hydratationszahlen der Stoffe  $B$  und  $C$  in der ternären Lösung.

Für die wässrige binäre Lösungen gilt:

$$\frac{55.51}{M_B} = \frac{a_w}{1 - a_w} + \bar{h}_B \quad (2.31)$$

und

$$\frac{55.51}{M_C} = \frac{a_w}{1 - a_w} + \bar{h}_C \quad (2.32)$$

Für die wässrige ternäre Lösung gilt:

$$\frac{55.51}{m_B + m_C} = \frac{a_w}{1 - a_w} + \frac{m_B \bar{h}_B + m_C \bar{h}_C}{m_B + m_C} \quad (2.33)$$

Aus den Gleichungen 2.31, 2.32 und 2.33 erhält man:

$$\boxed{\frac{m_B}{M_B} + \frac{m_C}{M_C} = 1} \quad (2.34)$$

Mit Hilfe der folgenden Beziehungen:

$$X_B = \frac{m_B}{m} \quad (2.35)$$

und

$$X_C = \frac{m_C}{m} \quad (2.36)$$

kann Gleichung 2.34 zu Gleichung 2.37 umgeformt werden:

$$\boxed{\frac{1}{m} = \frac{X_B}{M_B} + \frac{X_C}{M_C}} \quad (2.37)$$

$X_B$  und  $X_C$  stellen jeweils den Massenbruch der gelösten Stoffe  $B$  und  $C$  in den jeweiligen binären Lösungen dar. Gleichungen 2.34 und 2.37 sind gültig, solange es keine



Wechselwirkungen zwischen den gelösten Stoffen gibt. Da angenommen wurde, dass die Wasseraktivitäten der drei betrachteten Lösungen den gleichen Wert besitzen, kann die Wasseraktivität der ternären Lösung anhand der bereits bekannten Wasseraktivitäten der jeweiligen binären Lösungen bestimmt werden. Diese Vorhersage erfolgt auf eine indirekte Weise mittels Gleichung 2.37 durch die Berechnung der Molalität  $m$  bei gegebener Wasseraktivität. Die vorhergesagten Wasseraktivitäten sind meistens in guter Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Wasseraktivitäten [Clegg et al., 2003; Salcedo, 2006; Riechers, 2007].

Gleichungen 2.34 und 2.37 können außerdem auf Multikomponenten-Lösungen verallgemeinert werden [Clegg et al., 2003]:

$$\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i} = 1 \quad (2.38)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{M_i} = \frac{1}{m} \quad (2.39)$$

Das ZSR-Modell wird in Rahmen dieser Arbeit für die Berechnung der Wasseraktivität von ternären Lösungen auf der Basis der bekannten Wasseraktivitäten der zugehörigen binären Lösungen angewendet. Zu diesem Zweck wurde eine Prozedur entwickelt, die im Anhang A explizit für das System Glucose-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Wasser beschrieben wird.

### 2.2.4 Glasbildung

Gläser sind Materialien, die sich mechanisch wie Festkörper verhalten, jedoch nicht die typische Fernordnung eines Kristalls besitzen. Die weit verbreitetste Herstellungsmethode für Gläser ist die rapide Abkühlung einer viskosen unterkühlten Flüssigkeit, wodurch eine Kristallisation oft verhindert werden kann. Fensterglas ist das bekannteste Beispiel eines amorphen Festkörpers. Optische Fasern und Nanodrähte werden aus reinen amorphen Stoffen hergestellt [Chiriac und Óvári, 2002]. Auch in Solarzellen findet man glasartige Bestandteile [Franke et al., 2008; Geyer et al., 2008]. Sogar ein großer Teil des Wassers liegt unter astrophysikalischen Bedingungen wie z.B. in Kometen in einem amorphen Zustand vor [Jenniskens und Blake, 1994, 1996]. Die Temperatur, bei der die quasi-reversible Umwandlung einer glasartigen Substanz in eine viskose Flüssigkeit stattfindet, wird als Glastemperatur,  $T_g$ , bezeichnet. Da die Viskosität von Flüssigkeiten,  $\eta$ , stark temperaturabhängig ist, kann die Glastemperatur auch als die Temperatur definiert werden, bei der die dynamische Viskosität  $10^{13}$  Poise beträgt [Debenedetti und Stillinger,

2001]. Bei vielen Materialien weist die Viskosität ein Arrhenius-Verhalten auf, d.h.

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E}{kT} \quad , \quad (2.40)$$

wobei  $\eta_0$  und  $E$  temperaturunabhängige Größen sind. Einige Flüssigkeiten zeigen jedoch in der Nähe ihrer Glasumwandlung eine ausgeprägte Abweichung vom Arrhenius-Verhalten:

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{DT_0}{T - T_0} \quad , \quad (2.41)$$

wobei  $\eta_0$ ,  $D$  und  $T_0$  temperaturunabhängige Größen sind. Gleichung 2.41 ist als Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung (VTF) bekannt [Vogel, 1921; Fulcher, 1925; Tammann und Hesse, 1926]. Angell [2002] hat eine nützliche Klassifizierung von Flüssigkeiten nach dem Verhalten der Viskosität eingeführt:

- Die Viskosität von *starken* Flüssigkeiten kann durch die Gleichung 2.40 beschrieben werden.
- Die Viskosität von *fragilen* Flüssigkeiten kann dagegen durch die Gleichung 2.41 beschrieben werden.

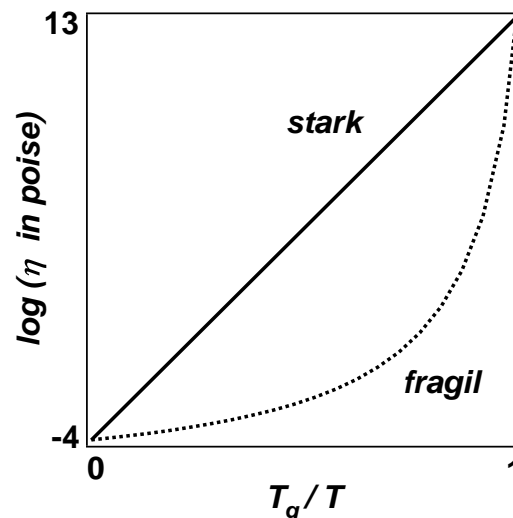


Abbildung 2.4: Der dekadische Logarithmus der dynamischen Viskosität  $\eta$  als Funktion der inversen Temperatur skaliert mit der jeweiligen Glastemperatur  $T_g$ . Die durchgezogene Linie stellt das Verhalten starker Flüssigkeiten dar. Die gepunktete Linie stellt das Verhalten fragiler Flüssigkeiten dar.

Der oben gennante Unterschied zwischen starken und fragilen Flüssigkeiten ist in Abbildung 2.4 präsentiert. Der dekadische Logarithmus der dynamischen Viskosität,  $\log(\eta)$ , ist als Funktion der inversen Temperatur dargestellt. Dabei ist die Temperatur der Flüssigkeit

mit der jeweiligen Glastemperatur skaliert. Die durchgezogene Linie stellt das Verhalten starker Flüssigkeiten dar (Arrhenius-Verhalten), die gepunktete das fragiler Flüssigkeiten (VTF-Verhalten).

Die Glastemperatur einer Probe ist eine wichtige Kenngröße für ihre Lagerungsstabilität, insbesondere wenn die Probe bei Temperaturen unter 273 K eisfrei gehalten werden soll [Katkov und Levine, 2004]. Der Glaszustand ist entscheidend in der Herstellung und Lagerung von Kosmetika sowie von Arznei- und Nahrungsmitteln. Er sorgt für die Stabilität von biochemischen Produkten [Craig et al., 1999] und für das Überleben von Pflanzen, Insekten und Fischen unter extrem kalten Bedingungen. Kinetik und Thermodynamik liegen der Glasumwandlung zugrunde, denn die Glastemperatur einer Lösung ist von der Abkühlrate und von ihrer thermischen Vorgeschichte abhängig [Debenedetti, 1996]. Bei der Glastemperatur zeigen die Enthalpie,  $H$ , die Entropie,  $S$ , und die isobare Wärmekapazität,  $c_p$ , eines Stoffes eine charakteristische Änderung, siehe Abbildung 2.5. Wenn eine Flüssigkeit abgekühlt wird und die Nukleation auch unter ihrer Schmelztemperatur  $T_m$  unterdrückt wird (grüne Linie in Abbildung 2.5a), sinken die Enthalpie und die Entropie kontinuierlich und oft nahezu linear. Unterhalb der Temperatur  $T_g$  (rote Linie in Abbildung 2.5a) erfolgt diese Abnahme mit einer kleineren Steigung, vergleichbar mit der eines Festkörpers (blaue Linie in Abbildung 2.5a). Die Temperatur, bei der die Änderung in der Steigung der Entropie und der Enthalpie kontinuierlich erfolgt, wird als die Glastemperatur  $T_g$  bezeichnet. Im Gegensatz zur Kristallisation wird bei der Glasumwandlung — aufgrund der stark abnehmenden molekularen Mobilität — weder eine Enthalpieänderung beobachtet noch findet eine diskontinuierliche Reorganisation der Moleküle statt. Da die isobare Wärmekapazität durch die Gleichung

$$c_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p \quad (2.42)$$

definiert ist, entspricht die Steigung der Kurve  $H(T)$  bei konstantem Druck der isobaren Wärmekapazität. Somit ergeben sich markante Unterschiede zwischen der isobaren Wärmekapazität des Glases,  $c_{p,Glas}$ , der unterkühlten Flüssigkeit,  $c_{p,Flüssigkeit}$ , und des Festkörpers,  $c_{p,Kristall}$ , eines Stoffes:

$$c_{p,Glas} < c_{p,Flüssigkeit}$$

$$c_{p,Kristall} < c_{p,Flüssigkeit} \quad ,$$

wobei typischerweise  $c_{p,Glas} \simeq c_{p,Kristall}$  ist.

Da während des Schmelzvorgangs bei  $T_m$  Wärme durch den Kristall absorbiert wird, nimmt seine Wärmekapazität  $c_{p,Kristall}$  einen unendlichen Betrag an (siehe den blauen senkrechten Pfeil in Abbildung 2.5b).

Je langsamer eine Flüssigkeit abgekühlt wird, desto mehr Zeit steht für die Reorientierung der Moleküle zur Verfügung, und desto niedriger ist die Temperatur der Glasumwandlung [Debenedetti und Stillinger, 2001]. In Abbildung 2.6 wird die Glas temperatur eines Stoffes für zwei verschiedene Abkühlraten  $\beta_1$  und  $\beta_2$  schematisch dargestellt.

Die physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers werden aus diesem Grund von der Herstellungsart kinetisch beeinflusst:

1. Bei niedrigen bzw. moderaten Abkühlraten entsteht in der Regel ein Kristall. Eine plötzliche Wärmefreigabe und eine diskontinuierliche Änderung des Volumens zeichnen den Prozess aus.
2. Bei rapiden Abkühlraten entsteht oftmals ein Glas. Dieser Prozess zeigt keine Diskontinuität in der Wärmefreigabe oder im Volumen, jedoch in seiner Wärmekapazität.

Verschiedene Messverfahren werden für die Bestimmung der Glas temperatur eines Materials angewendet. Die dynamische Differenzkalorimetrie (*engl.: differential scanning calorimetry, DSC*) besitzt in der chemischen Industrie und in der Materialwissenschaft vielfache Anwendungen und wird routinemäßig eingesetzt, um Materialien nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zu charakterisieren. Diese kalorimetrische Methode ist sehr sensibel und somit geeignet für die Bestimmung von Phasenumwandlungen in winzigen Proben (Volumen ca.  $3 \mu\text{l}$ ) — sowohl in flüssigen als auch in festen Proben. Die DSC-Methode ist die meist angewendete Methode für die Bestimmung der Glas temperatur eines Stoffes oder eines Stoffgemisches und wird im Rahmen dieser Arbeit für die Charakterisierung von wässrigen Lösungen verwendet. Die DSC-Methode wird im Kapitel 3 detailliert beschrieben.

### Parametrisierung der Glas temperatur

Die Glas temperatur einer Lösung ist von der Konzentration des Gelösten abhängig. Für wässrige Lösungen gilt im allgemeinen, dass je größer die Konzentration des Gelösten in der Lösung ist, desto größer die Glas temperatur der Lösung. Als Beispiel wird in Abbildung 2.7 die Glas temperatur binärer wässriger Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Calciumnitrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) gezeigt, wobei  $w$  der Massenbruch von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  in der Lösung ist.

Auf der Basis von experimentellen und theoretischen Untersuchungen an nicht-kristallinen Copolymer-Mischungen haben Gordon und Taylor [1952] eine Parametrisierung für

die Glastemperatur von Mischungen hergeleitet, welche die Glastemperatur der Mischung in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung vorhersagt. Die Gordon-Taylor-Parametrisierung kann wie folgt beschrieben werden:

$$T_g(w_2) = \frac{w_1 T_{g1} + \frac{1}{k_2} w_2 T_{g2}}{w_1 + \frac{1}{k_2} w_2} . \quad (2.43)$$

$w_1$  ist der Massenbruch des Lösungsmittels in der binären Lösung,  $w_2$  ist der Massenbruch des Gelösten in der binären Lösung ( $w_1 + w_2 = 1$ ),  $T_{g1}$  ist die Glastemperatur des reinen Lösungsmittels,  $T_{g2}$  ist die Glastemperatur des reinen Gelösten und  $k_2$  ist eine Konstante, die von der Mischung abhängt. Die Komponente mit der niedrigsten  $T_{gi}$  (wobei  $i = 1$  oder  $2$ ) wird in der Polymer-Chemie als Weichmacher<sup>5</sup> bezeichnet. Die Parametrisierung nach Gordon und Taylor [1952] bietet ein voraussagendes Hilfsmittel an, mit dem der Einfluss unterschiedlicher Konzentrationen des Weichmachers auf die Glastemperatur der Lösung quantifiziert werden kann. In wässrigen Lösungen ist Wasser der Weichmacher. Für wässrige Lösungen wird generell für  $T_{g1}$  ein Wert von 136 K angenommen, welcher dem experimentell bestimmten Glaspunkt von reinem Wasser entspricht [Johari et al., 1987; Kohl et al., 2005].

Katkov und Levine [2004] haben vorgeschlagen, dass die Glastemperatur  $T_g$  einer ternären Lösung durch eine erweiterte mathematische Parametrisierung nach Gordon und Taylor [1952] vorhersagt werden kann. Dies wird auf der Basis der *für die binären Lösungen bereits bekannten Gordon-Taylor-Koeffizienten*,  $k_2$  und  $k_3$ , mittels der folgenden Gleichung beschrieben:

$$T_g(w_2, w_3) = \frac{w_1 T_{g1} + \frac{1}{k_2} w_2 T_{g2} + \frac{1}{k_3} w_3 T_{g3}}{w_1 + \frac{1}{k_2} w_2 + \frac{1}{k_3} w_3} , \quad (2.44)$$

wobei die Indices 1, 2 und 3 jeweils das Lösungsmittel, die Substanz<sub>2</sub> und die Substanz<sub>3</sub> bezeichnen, mit  $w_1 + w_2 + w_3 = 1$ . Wie man in Gleichung 2.44 sehen kann, ist die Bestimmung der binären Parameter  $k_2$ ,  $T_{g2}$  der Substanz<sub>2</sub> bzw.  $k_3$ , und  $T_{g3}$  der Substanz<sub>3</sub> von entscheidender Bedeutung für die  $T_g$ -Vorhersage einer ternären Mischung. Die Gültigkeit dieser Vorhersage wird für diverse wässrige ternäre Lösungen im Kapitel 4 überprüft.

---

<sup>5</sup>Die Hauptfunktion eines Weichmachers ist die Reduktion des Elastizitätsmodulus eines Polymers durch die Reduktion seiner Glastemperatur [Fried, 2003]

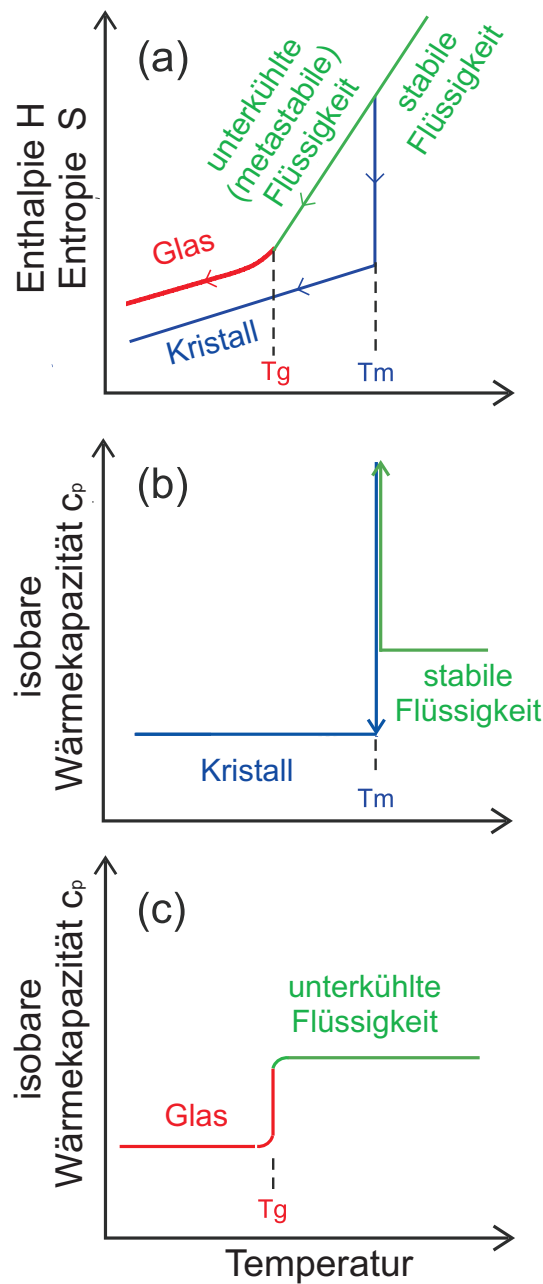


Abbildung 2.5: Thermodynamische Darstellung von Phasenumwandlungen. (a) Temperaturabhängigkeit der Enthalpie und der Entropie eines Stoffes im flüssigen, kristallinen und amorphen Zustand. (b) Temperaturabhängigkeit der isobaren Wärmekapazität für die Kristall-Flüssigkeit-Phasenumwandlung. (c) Temperaturabhängigkeit der isobaren Wärmekapazität für die Glasumwandlung. Aus der Arbeit von Zobrist et al. [2008] entnommen und überarbeitet.

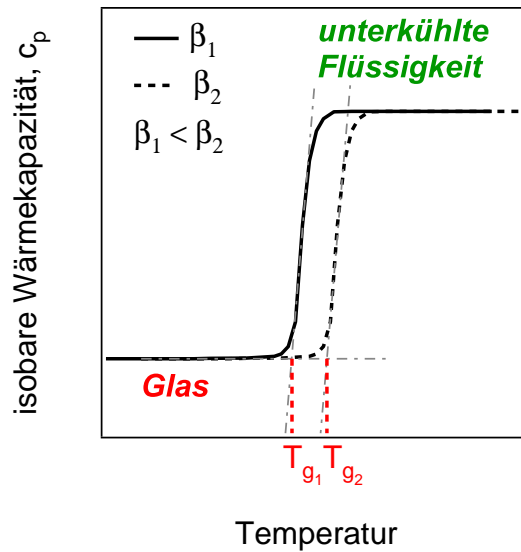


Abbildung 2.6: Einfluss der Abkühlrate auf die Glasstemperatur.  $T_{g1}$  und  $T_{g2}$  stellen jeweils die Glasstemperatur der Lösung bei den Abkühlraten  $\beta_1$  und  $\beta_2$  dar: wenn  $\beta_1 < \beta_2$ , dann  $T_{g1} < T_{g2}$ . Die grauen Linien dienen zur graphischen Auswertung der Glasstemperatur.

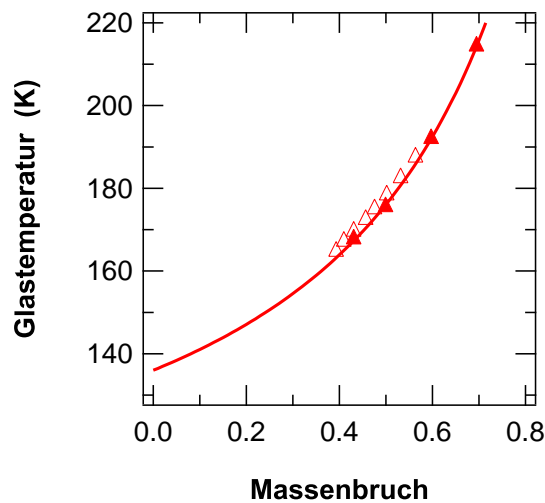


Abbildung 2.7: Die Glasstemperatur von binären wässrigen  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen als Funktion des Massenbruchs des Gelösten. Die gefüllten Dreiecke sind Messdaten aus dieser Arbeit. Die offenen Dreiecke sind Daten aus der Arbeit von Angell et al. [1981]. Die durchgezogene Linie wurde mit Hilfe der Gordon-Taylor-Gleichung 2.43 berechnet und bezieht sich auf die Messdaten dieser Arbeit (geschlossene Dreiecke).





# Kapitel 3

## Experimenteller Teil

### 3.1 Probenvorbereitung

Experimentelle Untersuchungen der Glasbildung und der homogenen Eisnukleation in unterkühlten wässrigen Lösungen sind in reinen großen<sup>1</sup> Tropfen sehr schwierig. Wie bereits im Abschnitt 2.2.2 beschrieben, können fremde Partikel in der Lösung die unerwünschte heterogene Eisnukleation in der ganzen Probe auslösen. Um dies zu vermeiden wurden große flüssige Proben (*Bulk-Proben*) in zahlreiche kleine Proben (*Emulsion*) umgewandelt, so dass nur wenige kleine Proben fremde Partikel enthalten, die die heterogene Eisnukleation auslösen können. Die restlichen kleinen Proben gefrieren homogen oder bilden Gläser. Aus diesem Grund wurden die zu untersuchenden Lösungen meistens als Emulsion für die DSC-Kalorimetrie präpariert. Die Untersuchung der Glasbildung mittels Bulk-Proben ist nur in sehr viskosen Lösungen möglich (z.B. in hochkonzentrierten wässrigen binären Lösungen aus Glucose).

Sämtliche wässrige Lösungen wurden gravimetrisch angesetzt, wobei dreifach destilliertes Wasser als Lösungsmittel verwendet wurde. Die Konzentration des gelösten Stoffes in der wässrigen Lösung wird stets als Massenbruch  $w$  angegeben. Die untersuchten Lösungskonzentrationen beschränken sich typischerweise auf dem Löslichkeitsbereich jeder Substanz auf einer Temperatur von ca. 298.15 K. Glucose und Levoglucosan stellen eine Ausnahme dazu dar, denn bei erhöhten Badtemperaturen von ca. 373 K lassen sich hochkonzentrierten binären wässrigen Lösungen aus Glucose bzw. Levoglucosan jeweils mit einem Massenbruch bis zum 0.95 bzw. 0.76 ansetzen, welche nach einer Abkühlung auf 298.15 K als stabile übersättigte Lösungen bleiben.

---

<sup>1</sup>mit einem Durchmesser  $D > 10 \mu\text{m}$

Im Rahmen dieser Arbeit wird zwischen einer *Bulk-Probe* und einer *Emulsion* unterschieden. Wird die zu untersuchende Lösung ohne weitere Behandlung direkt in einen 10  $\mu\text{l}$ -Aluminium-Tiegel gefüllt, spricht man von einer *Bulk-Probe*. Wird die zu untersuchende Lösung mit einer nicht-wässrigen<sup>2</sup> Lösung und mit einem Tensid mechanisch dispergiert, so dass kleine<sup>3</sup> wässrige Tropfen in einer nicht-wässrigen Matrix entstehen, spricht man von einer *Emulsion* — auch emulgierte Probe genannt. Diese Art von Emulsion wird in der Literatur als *Wasser-in-Öl-Emulsion* oder als *inverse Emulsion* bezeichnet [Sjoblom, 2005; McClements, 2004; Becher, 2001].

In der vorliegenden Arbeit wurde die nicht-wässrige Lösung aus Methylcyclopentan ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) und Methylcyclohexan ( $\text{C}_7\text{H}_{14}$ ) in äquivalenten Volumina angesetzt. Als Tensid wurde Sorbitan Monostearat (Handelsname *Span60* der Firma *Merck*) benutzt. Das Tensid wurde bei 313.15 K in der nicht-wässrigen Lösung gelöst. Die entstandene Lösung, die keine Phasenumwandlung innerhalb des Temperaturbereichs von 150 K bis 310 K aufweist, wird als *Öl-Phase* bezeichnet. Ihre Tensid-Konzentration beträgt  $w = 0.07$ .

Die Emulsionen wurden nach der folgenden Methode hergestellt:

1. 2 ml wässrige Lösung und 2ml Öl-Phase (Volumenverhältnis 1 zu 1) wurden in ein Reagenzröhrchen aus Polypropylen gefüllt.
2. Die Mischung wurde 10 Minuten lang bei 22000 UpM dispergiert<sup>4</sup>. Das verwendete Hochleistungsdispergiergerät *T25 basic ULTRA-TURRAX* der Firma *ICA* ermöglicht unter den oben genannten Bedingungen die Herstellung von Wasser-in-Öl Emulsionen mit Tropfendurchmessern zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$ .

7 $\mu\text{l}$  der frisch hergestellten Emulsion bzw. der Bulk-Lösung werden mit einer Transferpipette in einen 10  $\mu\text{l}$ -DSC-Aluminium-Tiegel gefüllt und hermetisch verschlossen. Der Proben-Tiegel ist nun für die Untersuchung mittels dynamischer Kalorimetrie präpariert.

## 3.2 Dynamische Kalorimetrie

Die dynamische Kalorimetrie ist eine sehr empfindliche Methode, die kleine Änderungen im Wärmestrom und in der Wärmekapazität detektieren kann. Aus diesem Grund

---

<sup>2</sup>Die nicht-wässrige Lösung weist keine Phasenumwandlung innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs auf.

<sup>3</sup>Der Tropfen-Durchmesser beträgt ca. 5  $\mu\text{m}$

<sup>4</sup>UpM ist die Abkürzung von *Umdrehungen pro Minute*.

ist die DSC-Methode die geeignete Methode zur kalorimetrischen Untersuchungen der Eisnukleation und der Glasbildung in emulgierten wässrigen Proben. Die typische Größe einer DSC-Probe beträgt ca.  $10 \mu\text{l}$  (d.h. ca.  $10^{-2} \text{ cm}^3$ ). Werden Emulsionen mittels der DSC-Methode kalorimetrisch untersucht, profitiert man von den folgenden Vorteilen:

- die Herstellung der Emulsionen erfolgt in ca. 20 Minuten,
- große Ensembles von wässrigen Tropfen können untersucht werden (statistische Untersuchung),
- die Reproduzierbarkeit der Emulsionsherstellung und der DSC-Messungen,
- die Konzentration der gelösten Stoffe in den wässrigen Tropfen bleibt konstant, da kein Massentransfer zwischen der wässrigen Lösung und der Öl-Phase stattfindet.

Das verwendete dynamische Kalorimeter ist ein DSC *Q100* der Firma *TA-Instruments* (s. Abbildung 3.1 (a)). Es dient zur Bestimmung von Temperatur, Enthalpie und Wärmestrom bei Phasenumwandlungen. Dieses Gerät liefert quantitative und qualitative Daten über endotherme (wärmeaufnehmende) und exotherme (wärmeentwickelnde) Prozesse sowie Änderungen in der Wärmekapazität eines Materials. Das Funktionsprinzip eines DSCs ist im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

### 3.2.1 Funktionsprinzip des DSCs

Die zu untersuchende Probe wird relativ zu einem inerten Referenz-Material gemessen. Sowohl die Probe als auch das Referenz-Material befinden sich in verschlossenen Tiegel auf thermoelektrischen Sensoren in der DSC-Messzelle. Wenn die Temperatur der DSC-Messzelle geändert wird, wird die Wärme über den thermoelektrischen Sensor an die Probe und die Referenz übertragen. Ein Differenzwärmestrom zu Probe und Referenz wird in Abhängigkeit von der Temperatur mittels Flächen-Thermoelementen gemessen. Der Aufbau der DSC-Messzelle ist in Abbildung 3.1 (b) und (c) dargestellt. Die Temperatur der DSC-Messzelle wird über ein Kühlsystem und ein Heizsystem reguliert. Das Kühlsystem (*engl.: liquid nitrogen cooling system, LNCS*) wird mit flüssigem Stickstoff betrieben. Die Abkühlung der DSC-Messzelle erfolgt mittels eines konstanten kalten Stickstoffgasflusses durch den Kühlring (s. Abbildung 3.1(b)). Das LNCS ermöglicht eine automatische kontinuierliche Temperatursteuerung zwischen 93 K und 823 K. Damit eine homogene Temperaturverteilung innerhalb der DSC-Messzelle herrscht, wird die DSC-Messzelle während der ganzen Messung zusätzlich mit trockenem Stickstoffgas gespült. Der Ofen sorgt für das Aufwärmen der DSC-Messzelle. In dem Ofen befindet sich

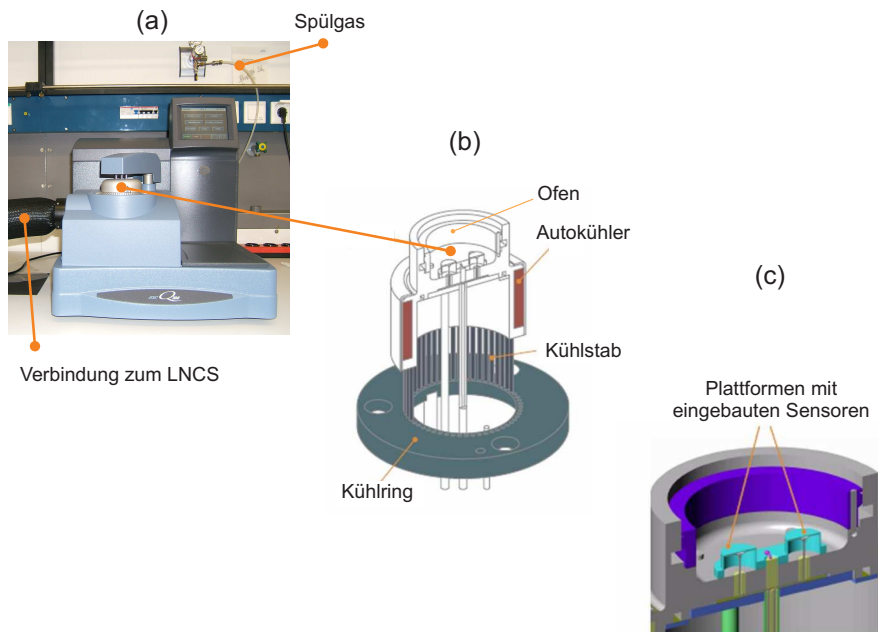


Abbildung 3.1: Das dynamische Kalorimeter: (a) Das DSC *Q100*, (b) Heiz- und Kühlvorrichtung, (c) DSC-Messzelle.

der Sensor der DSC-Messzelle. Der Sensor besteht aus einem Konstantan-Zylinder mit erhöhten Plattformen, auf die der Probe-Tiegel und der Referenz-Tiegel gestellt werden. Diese Plattformen sind über dünnwandige Röhren an den Heizblock angeschlossen, die einen thermischen Widerstand zwischen den Plattformen und dem Heizblock erzeugen. Mit Hilfe von Chromel-Thermoelementen an der Unterseite jeder Plattform wird die Temperatur der Probe und der Referenz gemessen. Ein drittes Thermoelement, welches sich in der Mitte zwischen den Plattformen befindet, misst die Temperatur des Heizblocks. Akkurate Temperaturmesswerte der Probe, der Referenz und des Heizblocks werden erhalten. Sämtliche Temperaturmesswerte sind voneinander unabhängig. Die DSC-Zelle ist während der Messung abgeschlossen und von der Umgebung hermetisch wärmeisoliert.

Die Messung der Temperatur mittels eines DSCs erfolgt nicht im Gleichgewicht, sondern unter kinetischen Bedingungen. Während der Abkühlung bzw. des Aufwärmens entstehen zeitliche Verzögerungen der Temperaturmessung. Diese Verzögerungen entstehen aufgrund der leicht unterschiedlichen thermischen Widerstände zwischen der Referenz und der Referenz-Plattform,  $R_R$ , und zwischen der Probe und der Probenplattform,  $R_S$ . Ein weiterer Grund sind die unterschiedlichen Wärmekapazitäten der Probe und der Referenz. Eine sorgfältige Kalibration der Temperatur verringert diesen Fehler. Eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten Temperatur-Kalibration wird im Abschnitt 3.2.2 gegeben.

Verschiedene Messprozeduren können mittels der DSC-Steuereinheit und der zugehörigen Software durchgeführt, gesteuert, gespeichert und ausgewertet werden. Dabei wird ein sogenanntes DSC-Thermogramm für jede Messung erhalten. Die Auswertungsmethode eines Thermogrammes wird im Abschnitt 3.2.4 beschrieben.

### 3.2.2 Kalibration des DSCs

Die Temperatur-Kalibration des verwendeten DSCs verläuft in zwei Schritten:

1.  $T_{zero}$ -Kalibration
2. Temperaturkalibration.

Für die  **$T_{zero}$ -Kalibration** sind zwei Versuche erforderlich. Während des ersten Versuchs bleiben sowohl die Referenz-Plattform als auch die Probenplattform unbesetzt. Außerdem müssen eine Scanrate und ein Temperaturbereich festgelegt werden. In der vorliegenden Arbeit sind ein Temperaturbereich zwischen 153.15 K und 313.13 K und eine Scanrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  gewählt worden. Anschließend — beim zweiten Versuch — werden zwei Saphirscheiben in dem festgelegten Temperaturbereich und mit der festgelegten Scanrate vermessen. Die unterschiedlichen Wärmekapazitäten der Saphirscheiben,  $C_R$  und  $C_S$ , sind bekannt. Für beide Versuche wird die gleiche Messmethode<sup>5</sup> verwendet. Anhand dieser zwei Kalibrierläufe werden der kapazitive Blindwiderstand und der Wärmeleitwiderstand von den Probe- und Referenz-Sensoren unabhängig voneinander kalibriert. Anhand dieser Messungen werden Ungenauigkeiten bezüglich des Wärmestroms,  $Q$ , behoben.  $Q$  wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$Q = -\frac{\Delta T}{R_R} + \Delta T_0 \left( \frac{1}{R_S} - \frac{1}{R_R} \right) + (C_R - C_S) \frac{dT_S}{d\tau} - C_R \frac{d\Delta T}{d\tau} , \quad (3.1)$$

mit

$$\Delta T_0 = T_0 - T_S \quad (3.2)$$

$$\Delta T = T_S - T_R . \quad (3.3)$$

$T_S$ ,  $T_R$  und  $T_0$  stellen jeweils die Temperatur der Probe, der Referenz und des Heizblocks dar.  $\frac{dT_S}{d\tau}$  ist die Scanrate (Abkühlrate bzw. Heizrate). Gleichung 3.1 besteht aus 4 Termen. Der erste Term entspricht dem konventionellen Wärmestrom. Der zweite Term wird durch

<sup>5</sup>Equilibrierung bei der Anfangstemperatur, Halten der Temperatur für eine Dauer von fünf Minuten, Aufwärmen bei konstanter Scanrate auf eine Endtemperatur und Halten der Endtemperatur für eine Dauer von fünf Minuten.

den Unterschied zwischen den thermischen Widerständen der Proben- und Referenzplattformen hervorgerufen. Der dritte Term ist auf den Unterschied der Wärmekapazitäten zurückzuführen. Der vierte Term ist auf das von der Scanrate verursachte Ungleichgewicht zurückzuführen. Sämtliche unbekannt Parameter in Gleichung 3.1 werden über die  $T_{zero}$ -Kalibrationsmessungen ermittelt. Allerdings werden die durch die Tiegel verursachten Fehler hier nicht automatisch korrigiert.

Die **Temperaturkalibration** wird anhand von vier Kalibriersubstanzen durchgeführt. Geeignete Kalibriersubstanzen weisen eine hohe Reinheit und eine klar definierte Phasenumwandlungstemperatur — eine fest-zu-fest- oder eine fest-zu-flüssig-Phasenumwandlung — innerhalb des für die Kalibration festgelegten Temperaturbereichs auf [Della Gatta et al., 2006]. Da in der vorliegenden Arbeit Phasenumwandlungen von wässrigen Lösungen untersucht werden, stellt Wasser eine wichtige Kalibriersubstanz dar. Die verwendeten Kalibriersubstanzen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Verwendete Kalibriersubstanzen für die DSC-Temperatur-Kalibration

Substanz	Phasenumwandlungstyp	$T_{Lit}$ [K]	Literatur
Adamantan	fest-zu-fest	208.62	Westrum [1961]
Cyclohexan	fest-zu-fest	186.1	Ruehrwein und Huffman [1943]
Indium	fest-zu-flüssig	429.748	Della Gatta et al. [2006]
Wasser	fest-zu-flüssig	273.15	Wagner [1994]

Jede Kalibriersubstanz wird gegen einen leeren Referenztiegel nach dem folgenden Schema gemessen:

1. Einstellung der Temperatur der DSC-Messzelle auf die Anfangstemperatur  $T_{0\beta}$  und 5 Minuten tempern.
2. Abkühlen der DSC-Messzelle bis auf  $T_{1\beta}$  (mit  $T_{1\beta} < T_{Lit} < T_{0\beta}$ ) mit der Abkühlrate  $\beta$  und 5 Minuten tempern.
3. Aufheizen der DSC-Messzelle bis auf  $T_{0\beta}$  mit der Heizrate  $\beta$ .
4. Punkte 1. bis 3. werden für vier Abkühl- bzw. Heizraten durchgeführt:  $\beta = \pm 1, \pm 5, \pm 10$  und  $\pm 15 \text{ K min}^{-1}$ .  $\beta > 0$  stellt eine Heizrate dar.
5. Punkte 1. bis 4. werden für mindestens zwei Massen  $M$  durchgeführt.
6. Analyse und Auswertung der erhaltenen DSC-Thermogramme (s. Anhang B).
7. Eingabe der Messergebnisse in die Kalibrationsprozedurdatei (s. Anhang C).

Nachdem die Temperaturkalibrationsmessungen durchgeführt und ausgewertet worden sind, werden ihre Messergebnisse in der Kalibrationsdatei gespeichert. Die Kalibrationsdatei dient als *Kalibrationsoperator*, in dem jede weitere Messdatei<sup>6</sup> eingespeist wird und mit Hilfe der Kalibrationsprozedur die kalibrierte Messdatei für die untersuchte Probe zurückgibt. Die detaillierte Beschreibung der erhaltenen Messergebnisse für die verwendeten Kalibriersubstanzen und die Kalibrationsprozedur befinden sich jeweils in den Anhängen B und C.

Eine Enthalpie-Kalibration des DSCs ist für den Zweck dieser Arbeit nicht notwendig und wurde daher nicht durchgeführt.

### 3.2.3 Typische Messprozedur

Die zu untersuchenden Lösungen wurden meistens als Emulsionsproben präpariert. Bulk-Proben wurden nur bei Glucose-Lösungen ab einem Massenbruch von  $w \geq 0.60$  ausgewählt, da die Viskosität solcher Lösungen hoch genug für die erwünschte Inhibierung der homogenen Eisnukleation war, was aber gleichzeitig die Herstellung einer Emulsion erschwert. Der absolute Fehler in der Konzentration der angesetzten Lösungen,  $\Delta\omega$ , liegt zwischen 0.0003 und 0.001.

Jede Emulsionsprobe bzw. Bulk-Probe wurde gegen einen leeren DSC-Referenztiegel nach dem folgenden Standard-Schema kalorimetrisch untersucht:

1. Einstellung der Temperatur der DSC-Messzelle auf die Anfangstemperatur  $T_0$  (meistens bei  $T_0 = 298.15$  K) und 5 Minuten tempern.
2. Abkühlen der DSC-Messzelle auf die Temperatur  $T_1$  (meistens bis  $T_1 = 153.15$  K) mit der konstanten Abkühlrate  $\beta_{ab} = -10$  K min<sup>-1</sup> und 2 Minuten tempern.
3. Aufheizen der DSC-Messzelle bis auf die Temperatur  $T_0$  mit der konstanten Heizrate  $\beta_{auf}$  (10 oder 1 K min<sup>-1</sup>).

Die hergestellten Emulsionen waren — je nach Substanz — mindestens 2 Stunden stabil, was somit über die Messdauer des oben beschriebenen Schemas (ca. 45 Minuten) deutlich hinausgeht. Das in Abbildung 3.2 gezeigte Thermogramm erläutert sowohl die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse als auch die Stabilität der hergestellten Emulsion. Zwei hintereinander durchgeführte Messungen (rot und schwarz) mit derselben Emulsionsprobe (Levoglucoosan-Lösung mit  $w = 0.19$ ) zeigen absolut gleiche Signale und somit die

---

<sup>6</sup>meistens in .txt-Format

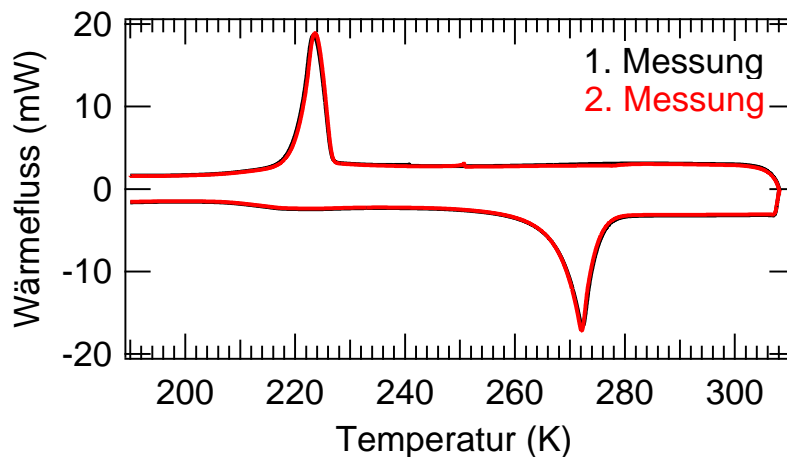


Abbildung 3.2: Thermogramm zur Stabilität der hergestellten Emulsionen und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Wässrige Levoglucosan-Lösung  $w = 0.19$ . Die erste Messung ist in schwarz dargestellt, die zweite in rot. Die Abkühlrate  $\beta_{ab}$  betrug in beiden Fällen  $-10 \text{ K min}^{-1}$ , die Heizrate  $\beta_{auf} = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Die Gesamtdauer dieses Experiment betrug 90 Minuten.

Die experimentell bestimmten Temperaturen sind unter den Messbedingungen mit einem Fehler von etwa 0.6 K behaftet (s. Anhang B). Aufgrund der kleinen Fehler in der Bestimmung von Phasenumwandlungstemperaturen und derjenigen der Konzentrationen werden die Fehler-Balken in den folgenden Phasendiagrammen nicht gezeigt, denn die Größe der benutzten Symbole ist meist größer als die entsprechenden Fehler.

### 3.2.4 Auswertung von DSC-Thermogrammen

Mittels der kalibrierten DSC-Messdatei können die erhaltenen Signale der Phasenumwandlungen ausgewertet werden. In Abbildung 3.3 sind zwei DSC-Thermogramme gezeigt. Die rote Linie stellt die Abhängigkeit des Wärmestroms von der Temperatur der Probe während der Messung dar. Die gestrichelte Linie teilt das DSC-Thermogramm in zwei Kurven: die Abkühlkurve (positiver Wärmestrom) und die Aufwärmkurve (negativer Wärmestrom).

Das verwendete Kalorimeter ist so eingestellt, dass ein positiver Wärmestrom einem exothermen Signal entspricht. Bei den gezeigten DSC-Thermogrammen handelt es sich um



die Untersuchung von zwei Bulk-Proben wässriger Lösungen aus Glucose. Der Abbildung 3.3a (für die Probe der Konzentration  $w = 0.10$ ) sind zwei Signale zu entnehmen:

- Das erhaltene Signal zwischen 210 und 235 K der Abkühlkurve kennzeichnet einen exothermen Prozess — das homogene Gefrieren des unterkühlten Wassers — bei dem eine Kristallisationswärme frei wird. Die sogenannte Onset-Temperatur dieses Signals kennzeichnet die Temperatur der homogenen Eisnukleation. Dabei wird eine Tangente an den Wendepunkt des rechten Teils der Signalkurve angelegt (in blau). Die Temperatur, bei der diese Gerade die extrapolierte Basislinie (auch in blau) trifft, stellt die Temperatur der homogenen Eisnukleation der untersuchten wässrigen Lösung dar. Somit beträgt die Temperatur der homogenen Eisnukleation für die untersuchte Lösung 231.2 K.
- Das erhaltene Signal zwischen 240 und 290 K der Aufwärmkurve kennzeichnet einen endothermen Prozess — das Schmelzen der festen Phase— bei dem eine Schmelzwärme vom System aufgebracht wird. Die Bestimmung der Schmelztemperatur erfolgt durch die Bestimmung des Minimums in der Ableitung des Wärmestroms (s. den grauen Punkt in Abbildung 3.3(a)), wobei die feste und die flüssige Phase koexistieren. Somit beträgt die Schmelztemperatur für die untersuchte Lösung 272.8 K.

An dieser Stelle ist wichtig zu erwähnen, dass die Schmelztemperatur von reinem Wasser stets durch das Onset-Temperatur-Verfahren bestimmt wird, wie bei allen reinen Substanzen.

Der Abbildung 3.3b (für die Probe der Konzentration  $w = 0.789$ ) sind ebenfalls zwei Signale zu entnehmen. Weder ein exothermer noch ein endothermer Prozess sind in diesem Fall zu erkennen. Die Versetzung der Basislinie, sowohl in der Abkühlkurve als auch in der Aufwärmkurve, ist auf eine Änderung der Wärmekapazität der Probe zurückzuführen. Es handelt sich um eine Glasumwandlung. Die Bestimmung der Glasumwandlungstemperatur erfolgt durch das Onset-Temperatur-Verfahren, welches auf das Signal der Aufwärmkurve angewendet wird (laut Definition der Glasumwandlungstemperatur nach Angell [2002]). Somit beträgt die Glasumwandlungstemperatur für die untersuchte Lösung 220.1 K.

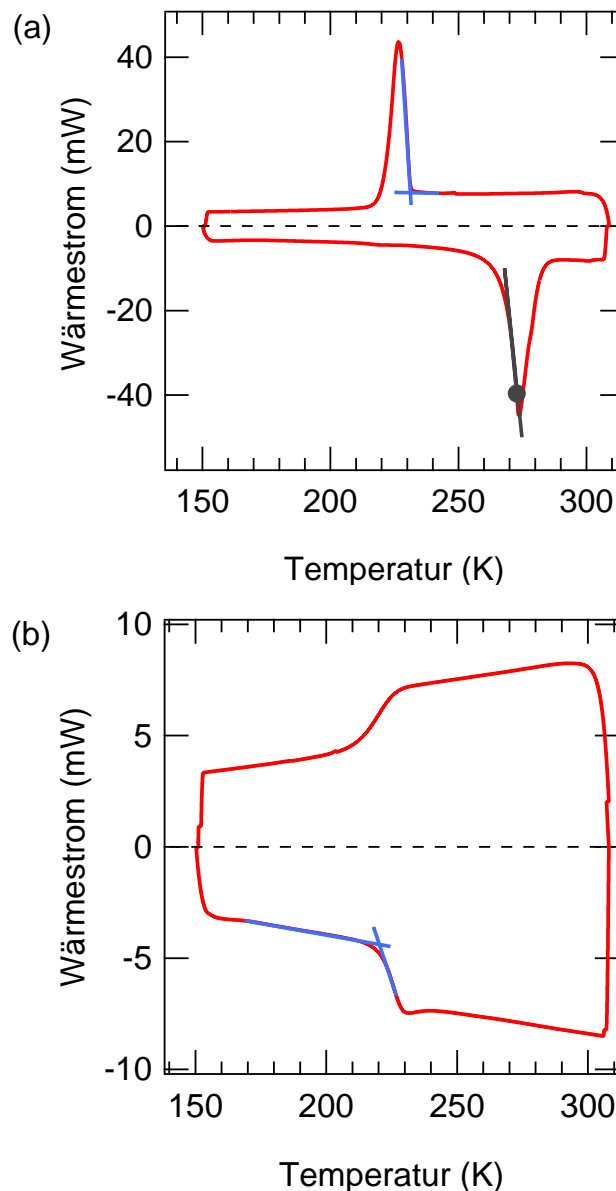


Abbildung 3.3: DSC-Thermogramme für zwei wässrige Lösungen aus Glucose. (a) Emulsionprobe der Konzentration  $w = 0.100$ : die blauen angelegten Linien dienen der Bestimmung der Temperatur  $T_{hom}$ . Die graue Linie stellt die maximale Steigung bei der Temperatur 272.75 K (grauer Punkt) dar und dient der Bestimmung der Temperatur  $T_m$ . (b) Bulk-Probe der Konzentration  $w = 0.789$ : die blauen angelegten Linien dienen der Bestimmung der Temperatur  $T_g$ .

## 3.3 Experimentelle Bestimmung der Wasseraktivität

Die Wasseraktivität einer Lösung bei Raumtemperatur kann mittels eines Aktivitätsmeters bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Wasseraktivitätsmeter der Firma *Decagon Devices* — das *AquaLab Serie 3TE*— verwendet. Das Gerät besitzt eine programmierbare interne Temperaturkontrolle und verwendet dazu (thermoelektrische) Peltierelemente. Das *AquaLab* Wasseraktivitätsmeter wird unter Verwendung von NIST-Temperaturstandards (*NIST: National Institute of Standards and Technology*) hergestellt.

### 3.3.1 Probenvorbereitung

Die Bestimmung der Wasseraktivität der zu untersuchenden wässrigen Lösungen wird mit Bulk-Proben bei einer Temperatur von  $(298.15 \pm 0.01)\text{K}$  durchgeführt. Etwa 2 ml der wässrigen Lösung werden in eine Einwegprobenschale gefüllt. Die Probenschale wird nicht vollständig gefüllt, um Verunreinigung der Sensoren in der Messkammer zu vermeiden, wobei der Schalenboden aber vollständig bedeckt wird. Proben, deren Wasseraktivität zu einem späteren Zeitpunkt erneut gemessen werden soll, können in der bereits benutzten Probenschale gelagert werden. Um Wassertransfer zwischen Probe und Umgebung zu vermeiden, wird die Probenschale mit dem dazugehörigen Deckel verschlossen.

### 3.3.2 Funktionsprinzip des Wasseraktivitätsmeters

Um den Wasseraktivitätswert einer Probe zu bestimmen, bedient sich das Gerät der Messung der Taupunkt-Temperatur mit Hilfe eines gekühlten Spiegels. Bei dieser Messmethode wird die Probe in ein Gleichgewicht mit der Luft in der verschlossenen Messkammer gebracht. Im Gleichgewicht ist die relative Feuchte in der Kammer gleich der Wasseraktivität der Probe. Die Messkammer enthält einen Spiegel und einen optischen Sensor, der Tau auf dem Spiegel detektiert. Die Temperatur des Spiegels wird über ein Peltierelement kontrolliert. Der Zeitpunkt, bei dem Tau auf dem Spiegel erscheint, wird mittels einer photoelektrischen Zelle festgestellt. Ein Lichtstrahl wird auf den Spiegel gelenkt und auf die Photodetektorzelle reflektiert. Der Photodetektor erkennt die veränderte Reflektion bei beschlagenem Spiegel. Ein Thermoelement, das an dem Spiegel angebracht ist, zeichnet die Temperatur auf, bei der der Niederschlag auftritt. Die Wasseraktivität der Probe wird anhand des Partialdruckes des Wassers in der Gasphase  $p_{Gas}$  und des Wasserdampfdruckes vom reinem Wasser  $p_{Wasser}$  bei der Temperatur  $T$  mittels der Gleichung 2.23

berechnet. Das Gerät benutzt einen internen Ventilator, der die Luft in der Messkammer gleichmäßig verteilt, damit das Gleichgewicht schneller erreicht wird.

Das Gerät misst so lange bis sich die gewünschte Temperatur eingestellt hat und bis drei aufeinander folgende Wasseraktivitätswerte innerhalb einer bestimmten Toleranz voneinander abweichen. Wenn diese zwei Bedingungen erfüllt sind, wird der entsprechende Wasseraktivitätswert der Probe ermittelt. Die Messung der Wasseraktivität einer wässrigen Lösung bei 298.15 K erfordert eine Messzeit von 3 bis 5 Minuten. Die Messergebnisse der Wasseraktivität sind mit einem Fehler von  $\pm 0.003$  behaftet.

Das Gerät verfügt über eine zweite Messeinheit — den *Volatile Sensor-Block* —, der für Proben mit flüchtigen Stoffen verwendet werden muss. Die Genauigkeit der Wasseraktivitätsmessung mit diesem Block sinkt auf  $\pm 0.01$ .

Die Wasseraktivitätswerte der untersuchten wässrigen Lösungen bei 298.15 K sind in den Tabellen D.1 und D.2 des Anhangs D aufgelistet.

# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Eisnukleation

Die homogene Eisnukleation wurde in emulgierten binären wässrigen Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Glutarsäure, Glucose und Levoglucosan mittels dynamischer Kalorimetrie untersucht. Aus jeder kalorimetrischen Messung wurden die Temperatur der homogenen Eisnukleation  $T_{hom}$ , des Eis-Schmelzpunktes  $T_m$ , sowie — wenn vorhanden — die Temperatur des Eutektikums<sup>1</sup>,  $T_{eut}$ , und die Löslichkeitstemperatur der gelösten Substanz,  $T_{sol}$ , bestimmt und in einem Phasendiagramm für jede untersuchte Substanz zusammengefasst. Die erhaltenen Phasendiagramme werden in den nachfolgenden Abschnitten dargestellt und diskutiert.

#### 4.1.1 Glutarsäure

Die Ergebnisse der Gefrierexperimente mit inversen Emulsionen aus wässrigen binären Glutarsäure-Lösungen können der Abbildung 4.1a entnommen werden und sind in Tabelle E.1 (s. Anhang E) zusammengefasst.

---

<sup>1</sup>Der *eutektische Punkt* eines binären Systems ist durch den Schnittpunkt der Eisschmelzkurve und der Löslichkeitskurve der gelösten Substanz definiert. Am eutektischen Punkt koexistieren drei Phasen: die reinen Komponenten als feste Phasen (in unserem Fall Eis und die untersuchte Substanz) und die binäre Flüssigkeit (*eutektische Schmelze*). Die Temperatur und die Zusammensetzung der eutektischen Schmelze am eutektischen Punkt sind invariant (d.h. eindeutig definiert). Das Gemenge aus den beiden festen Phasen, das sich beim Erstarren der eutektischen Schmelze bildet, wird als *Eutektikum* bezeichnet [Haase, 1956].

Die Eisschmelzkurve, welche durch die Temperaturen  $T_m$  bestimmt wird, verläuft ziemlich flach: bei einer Konzentration von  $w = 0.26$  wird die Eisschmelztemperatur nur um 3 K auf ca. 270 K erniedrigt. Die Eisschmelzkurve ist nur bis zu einem Massenbruch  $w = 0.27$  experimentell bestimmbar, da sich bei dieser Konzentration die Eisschmelzkurve und die Löslichkeitskurve der Glutarsäure schneiden. Dieser Schnittpunkt definiert den eutektischen Punkt des binären Systems Glutarsäure/Wasser, welcher bei ca. 269 K und  $w = 0.27$  liegt.

Die homogene Eisnukleationskurve konnte aufgrund der Löslichkeit von Glutarsäure bei 298.15 K bis zu einem Massenbruch von  $w = 0.50$  bestimmt werden. Eine Unterkühlung — die Differenz zwischen der Eisschmelztemperatur und der Temperatur der homogenen Eisnukleation — von ca. 40 bis 45 K kann beobachtet werden.

Beim Abkühlen einer Lösung mit einer Glutarsäure-Konzentration  $w < 0.27$  (links vom Eutektikum, s. die rote Kurve in Abbildung 4.2a) wird das eutektische Gemisch gebildet, wobei nur ein einziges exothermes Signal zwischen 230 und 220 K zu beobachten ist. Während des Aufwärmvorgangs (s. Abbildung 4.2b) sind zwei Signale zu beobachten: das Schmelzen des eutektischen Gemisches und das Eisschmelzen.

Rechts vom Eutektikum (d.h. für eine Glutarsäure-Konzentration  $w > 0.27$ ) wird beim Abkühlen das eutektische Gemisch abgeschieden — auch hier ist nur ein einziges exothermes Signal in diesem Fall zwischen 220 und 210 K zu beobachten (s. die grüne Kurve in Abbildung 4.2a). Beim Aufwärmen sind vier endotherme Signale bei den Temperaturen  $T_{eut1}$ ,  $T_{eut2}$ ,  $T_m$  und  $T_{sol}$  zu beobachten (s. die grüne Kurve in Abbildung 4.2c). Die Temperatur  $T_{eut1}$  gehört zum Schmelzsignal des eutektischen Gemisches Eis/Glutarsäure, die Temperatur  $T_{eut2}$  zum Schmelzsignal des eutektischen Gemisches aus Eis und einem unbekanntem Glutarsäure-Hydrat (erst ab Konzentrationen  $w \geq 0.2$  zu beobachten). Wahrscheinlich bildeten sich die zwei eutektischen Gemische in verschiedenen Tropfen der Emulsion und in unterschiedlichen Mengen, was in den unterschiedlichen Intensitäten der Schmelzsignale beobachtbar ist. Im Durchschnitt schmelzen die eutektischen Gemische 1 und 2 jeweils bei den Temperaturen 268.0 K und 268.9 K.

Die Schmelzsignale vom Eis und Glutarsäure sind jeweils bei den Temperaturen  $T_m$  und  $T_{sol}$  zu beobachten.

Die experimentell bestimmten Temperaturen  $T_{sol}$  für Glutarsäure werden in Abbildung 4.1b mit den jeweiligen Löslichkeitstemperaturen aus den Arbeiten von Apelblat und Manzurola [1989] (rote Kreuze) und von Attane und Doumani [1949] (blaue Kreuze) verglichen. Eine gute Übereinstimmung zwischen den drei Datensätzen ist zu beobachten. Ein Vergleich mit entsprechenden  $T_{hom}$ - und  $T_m$ -Werten aus der Literatur ist nicht

möglich, denn die experimentellen Untersuchungen zur Eisnukleation in wässrigen binären Glutarsäure-Lösungen sind *die ersten ihrer Art* zum Zeitpunkt der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit.

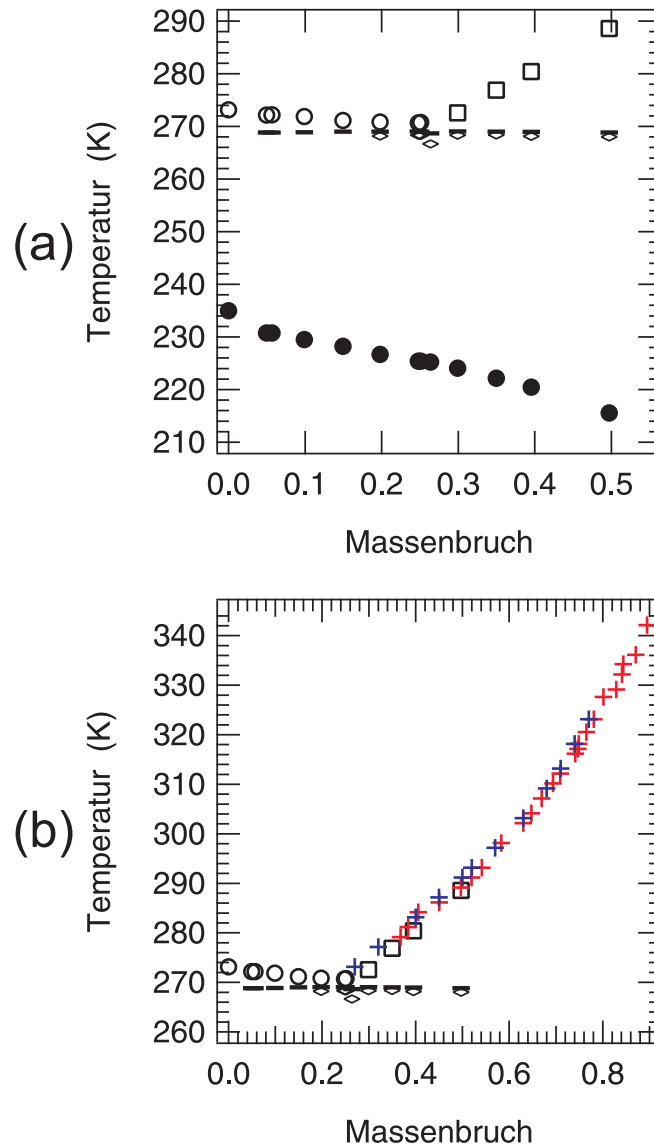


Abbildung 4.1: Phasendiagramm für wässrige binäre Glutarsäure-Lösungen. Messungen an Emulsionsproben. Phasenumwandlungstemperaturen werden als Funktion des Glutarsäure-Massenbruches gezeigt: (a)  $T_{hom}$  (geschlossene Kreise),  $T_m$  (offene Kreise),  $T_{sol}$  (offene Quadrate),  $T_{eut1}$  (Karos) und  $T_{eut2}$  (Striche), (b) Vergleich zwischen den  $T_{sol}$ -Messdaten dieser Arbeit (Quadrate), den Löslichkeit-Daten aus der Arbeit von Apelblat und Manzurolo [1989] (rote Kreuze) und aus der Arbeit von Attane und Doumani [1949] (blaue Kreuze).

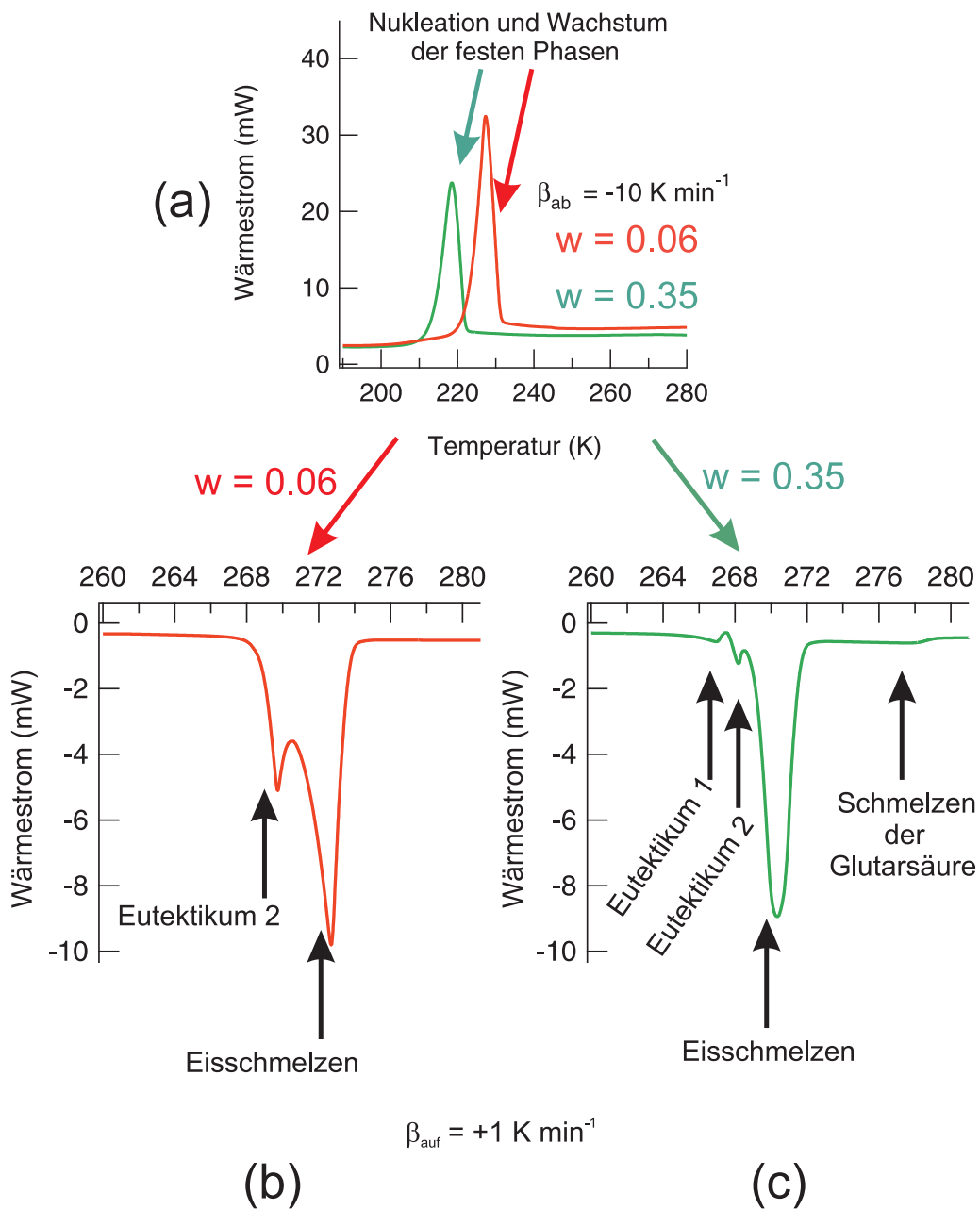


Abbildung 4.2: DSC-Thermogramme für wässrige binäre Glutarsäure-Lösungen. Messungen an Emulsionsproben mit Konzentrationen  $w = 0.06$  (orange) und  $w = 0.35$  (grün). (a) Im Abkühlmodus mit  $\beta_{ab} = -10 \text{ K min}^{-1}$ , (b) Im Heizmodus mit  $\beta_{auf} = 1 \text{ K min}^{-1}$ ,  $w = 0.06$  und (c) Im Heizmodus mit  $\beta_{auf} = 1 \text{ K min}^{-1}$ ,  $w = 0.35$ .



### Ist Glutarsäure ein guter Eiskeim?

Auf der Suche nach einer Antwort zu der oben genannten Fragestellung wurde eine Emulsionsprobe mit der Konzentration  $w = 0.35$  kalorimetrisch untersucht. Die Konzentration der untersuchten Probe ist größer als die des eutektischen Gemisches ( $w = 0.27$ ) und somit für die Untersuchung der Eiskeim-Qualität von Glutarsäure geeignet. Die zu diesem Zweck durchgeführte Messprozedur kann in zwei Messvorgänge unterteilt werden:

1. Im ersten Messvorgang (s. die roten Pfeile in Abbildung 4.3) wurde die Emulsionsprobe mit  $\beta_{ab} = -10 \text{ K min}^{-1}$  bis 165 K abgekühlt. Dabei gefror sie homogen bei ca. 222 K — wie bereits in Abbildung 4.2a mittels der grünen Kurve gezeigt. Nach 2 Minuten Tempern bei 165 K wurde die Probe bis  $274 \text{ K} > T_{eut}$  mit einer Aufwärmrate  $\beta_{auf} = 1 \text{ K min}^{-1}$  aufgewärmt. Dabei wurde *nur das Eis* geschmolzen — die Glutarsäure blieb im festen Zustand (s. zum Vergleich die grüne Kurve in Abbildung 4.2c).
2. Im zweiten Messvorgang (s. die blauen Pfeile in Abbildung 4.3) wurde die Probe erneut bis 165 K abgekühlt. Dabei sinkt mit der Abkühlung die Glutarsäure-Konzentration stark (s.  $T_{sol}$ -Kurve in Abbildung 4.1) und liegt bei  $T \leq 240 \text{ K}$  bei einem Wert von  $w < 0.05$ . Mittels des zweiten Abkühlvorgangs wurde *das Gefrierverhalten in Anwesenheit der festen Glutarsäure* nach zwei möglichen Fällen untersucht und folgende Hypothesen geprüft:
  - a) **Fall 1:** feste Glutarsäure ist ein guter Eiskeim. Eine heterogene Eisnukleation findet an der Oberfläche der festen Glutarsäure statt, und zwar bei einer Temperatur  $T_{het} > T_{hom} \geq 235 \text{ K}$ .
  - b) **Fall 2:** feste Glutarsäure ist kein guter Eiskeim. In den Emulsionstropfen, die feste Glutarsäure beinhalten, findet die homogene Eisnukleation bei der Temperatur statt, bei der in einer sehr verdünnten Glutarsäure-Lösung Eis nukleiert, also bei ca. 235 bis 230 K ( $w \approx 0$  bis 0.05). Tropfen, in denen die Glutarsäure bei der ersten Abkühlung nicht kristallisierte, gefrieren homogen bei der Temperatur  $T_{hom}(w = 0.35) = 222 \text{ K}$ .

Die Ergebnisse der Untersuchung sind der Abbildung 4.4 zu entnehmen. Das erhaltene DSC-Signal während der ersten Abkühlung ist in rot dargestellt, das während der zweiten Abkühlung in blau (s. Abbildung 4.4a). Die erhaltenen exothermen DSC-Signale können wie folgt interpretiert werden:

- Während der ersten Abkühlung (von Punkt 1 bis Punkt 2 in Abbildung 4.3) gefriert das Eis homogen und wahrscheinlich auch gleichzeitig die Glutarsäure, denn nur

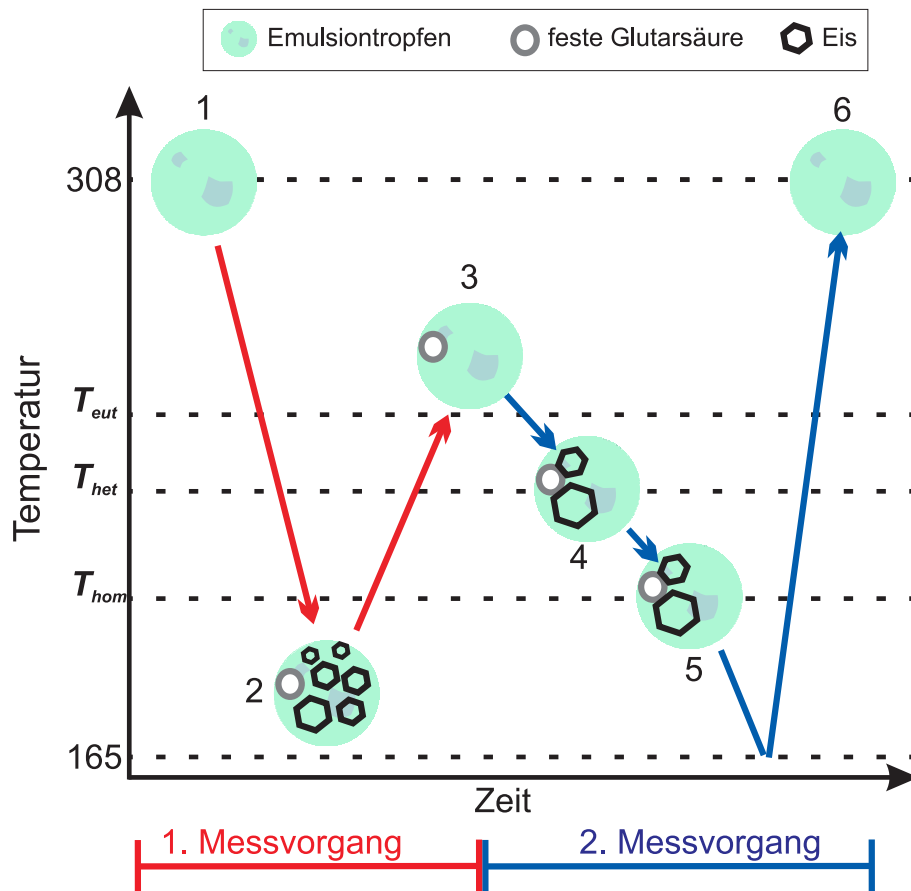


Abbildung 4.3: Untersuchung der Eiskeim-Qualität von fester Glutarsäure mittels einer Emulsionsprobe mit Glutarsäure-Konzentration  $w = 0.35$ . Schematische Darstellung des Geschehen innerhalb eines Emulsionstropfens mit fester Glutarsäure. Der erste Messvorgang ist in rot dargestellt, der zweite in blau.

ein exothermes Signal zwischen 222 und 210 K wurde erhalten (s. die rote Kurve in Abbildung 4.4).

- Die Emulsionsprobe wurde aufgewärmt (von Punkt 2 bis Punkt 3), so dass nur das Eis geschmolzen wurde. Glutarsäure blieb im festen Zustand.
- Bei der zweiten Abkühlung (von Punkt 3 bis Punkt 5) bildet sich zuerst Eis bei einer Temperatur  $\sim 232$  K. Wird dieses exotherme Signal mit dem homogenen Eisknucleationsignal der Emulsionsprobe mit der Glutarsäure-Konzentration  $w = 0.05$  (s. die schwarze Kurve in Abbildung 4.4b) verglichen, ist klar ersichtlich, dass wenn überhaupt eine heterogene Eisknucleation an der Oberfläche der festen Glutarsäure stattfindet, dann ist  $T_{het} \simeq T_{hom}(w = 0.05)$ . Bei der weiteren Abkühlung (von

Punkt 4 bis Punkt 5) gefriert eine geringe Eismenge homogen (s. das kleine blaue Signal in Abbildung 4.4a), und zwar in Emulsionstropfen, welche keine feste Glutarsäure beinhalten.

Die während des zweiten Abkühlvorgangs erhaltenen Signale entsprechen der des Falls 2, denn die Eisnukleation wird von der festen Glutarsäure praktisch nicht beeinflusst, da ein exothermes Eisnukleationsignal bei 232 K erhalten wird. Aus diesem Grund kann der festen Glutarsäure keine gute Eiskeim-Qualität zugesprochen werden.

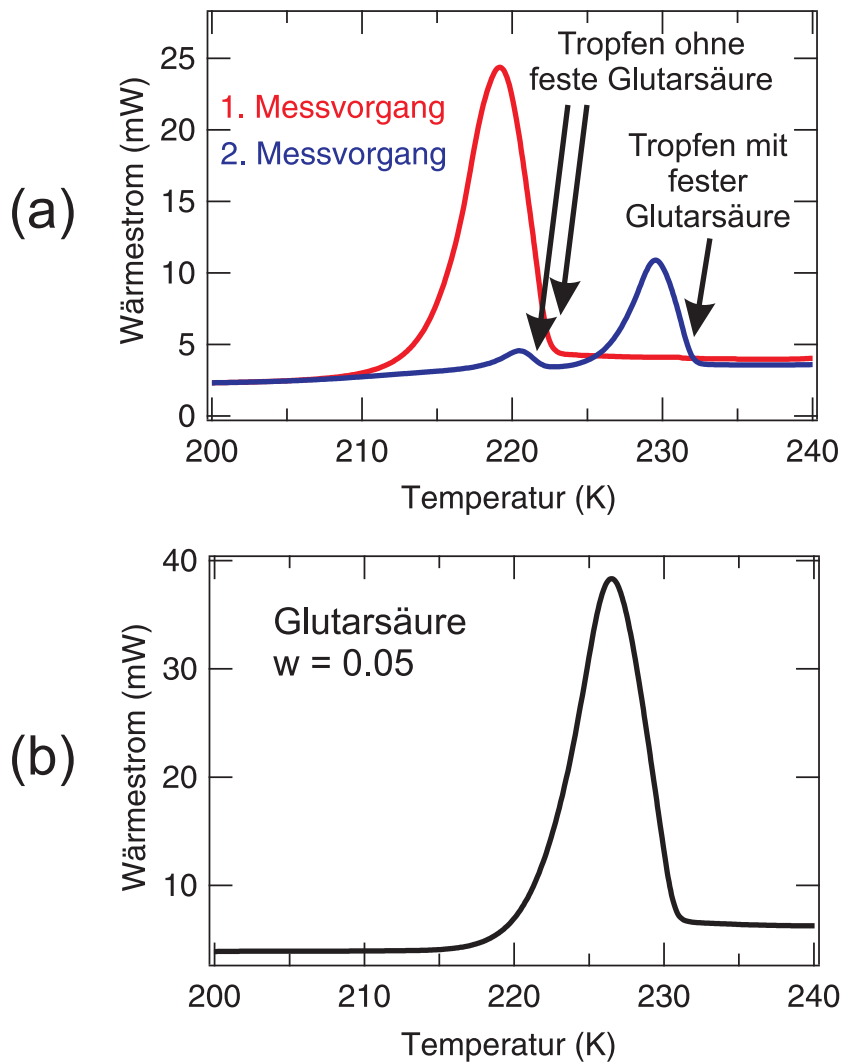


Abbildung 4.4: Ergebnisse der Untersuchung der Eiskeim-Qualität von fester Glutarsäure. (a) Erhaltene DSC-Eisnukleationssignale einer Emulsionsprobe mit Glutarsäure-Konzentration  $w = 0.35$ . Der erste Messvorgang ist in rot dargestellt, der zweite in blau. (b) Homogenes Eisnukleationssignal der Emulsionsprobe mit Glutarsäure-Konzentration  $w = 0.05$ .

### 4.1.2 Glucose

Die Ergebnisse der Gefrierexperimente mit inversen Emulsionen aus wässrigen binären Glucose-Lösungen können der Abbildung 4.5 entnommen werden und sind in Tabelle E.3 (s. Anhang E) zusammengefasst.

Wie in Abbildung 4.5 gezeigt, hat Glucose einen kleinen Einfluss auf die Erniedrigung der Eisschmelztemperatur, denn eine Lösung mit der Konzentration  $w = 0.50$  hat einen Schmelzpunkt  $T_m$  von 260 K — nur 13 K unterhalb des Schmelzpunktes von reinem Wasser<sup>2</sup>.

Zahlreiche Daten sind für wässrige binäre Glucose-Lösungen in der Literatur vorhanden. Young [1957] hat die Eisschmelztemperatur von binären wässrigen Glucose-Lösungen in Bulk-Proben innerhalb des Massenbruchbereichs von 0.10 bis 0.70 unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen bestimmt und eine entsprechende mathematische Anpassung angegeben (s. die blaue Linie in Abbildung 4.5). In seiner Untersuchung hat Young [1957] auch die Bildung des Glucose-Monohydrats beobachten können. In den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten kalorimetrischen Messungen bildeten sich jedoch selbst bei tiefen Temperaturen keine Glucose enthaltenden Feststoffe, denn es wurde nie ein entsprechendes Schmelzsignal in den emulgierten Proben beobachtet. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich mit dem allgemeinen Kristallisationsverhalten von emulgierten Proben erklären: wässrige Tropfen im Größenbereich von nur wenigen Mikrometern enthalten praktisch keine Nukleationskeime, wodurch sich solche Proben fast immer bis zur homogenen Nukleationsgrenze unterkühlen lassen, ohne dass eine Kristallisation einsetzt. Wenn im vorliegenden Fall die homogene Eisnukleation bei  $T_{hom}$  erfolgt und die Eiskristalle wegen der weiteren Abkühlung wachsen, bleibt eine Glucose-Lösung zurück, deren Konzentration höher als die Anfangskonzentration der Lösung ist. Diese konzentrierte Glucose-Lösung besitzt eine hohe Viskosität, welche bei kontinuierlicher Abkühlung weiter steigt, was die Nukleation von Glucose kinetisch verhindert. Im Vergleich zu Bulk-Proben ist die Wahrscheinlichkeit, nukleationsbegünstigende fremde Partikel innerhalb eines Emulsionstropfens zu finden, niedrig genug, um die Nukleation der festen Phasen von Glucose zu verhindern. Da Young seine Untersuchung in Bulk-Proben und im thermodynamischen Gleichgewicht durchgeführt hat, ist die Nukleation von Glucose wahrscheinlicher als in emulgierten Proben.

Eine gute Übereinstimmung zwischen den  $T_m$ -Messdaten dieser Arbeit und denen von Young [1957] ist für Konzentrationen  $w < 0.35$  zu beobachten. Im Konzentrationsbe-

<sup>2</sup>Die Eisschmelztemperatur  $T_m$  einer wässrigen binären  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung mit der Konzentration  $w = 0.50$  beträgt  $\sim 235$  K [Clegg et al., 1998a], und  $T_m$  einer wässrigen binären  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit der Konzentration  $w = 0.38$  beträgt  $\sim 190$  K [Gable et al., 1950].

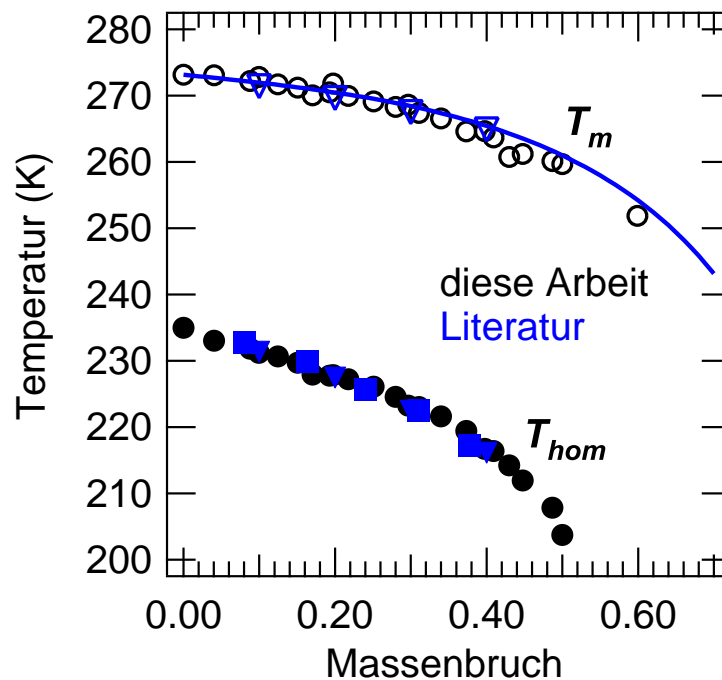


Abbildung 4.5: Eisschmelzkurve und homogene Eisnukleationskurve für wässrige binäre Glucose-Lösungen. Die Messergebnisse (offene Kreise:  $T_m$ ; geschlossene Kreise  $T_{hom}$ ) sind in schwarz dargestellt, die Literatur-Daten in blau (Dreiecke: Rasmussen und MacKenzie [1972], Quadrate: Miyata und Kanno [2005]). Die blaue Linie stellt die mathematische Anpassung für  $T_m$  nach Young [1957] dar.

reich  $0.35 \leq w \leq 0.60$  liegen unsere  $T_m$ -Messdaten durchschnittlich 2 K tiefer als die von Young [1957]. Vielleicht ist die Bestimmung der Eisschmelztemperatur der hochkonzentrierten Lösungen durch dynamische Kalorimetrie nicht die optimale Bestimmungsmethode. Es liegt jedoch nicht an der Kalibrationsmethode des DSCs [Della Gatta et al., 2006].

Rasmussen und MacKenzie [1972] haben sowohl die Temperatur der homogenen Eisnukleation als auch die des Eisschmelzens in emulgierten Proben aus binären wässrigen Glucose-Lösungen innerhalb des Konzentrationsbereichs [0.10 ; 0.40] bestimmt. Unsere Messergebnisse — sowohl für  $T_m$  als auch für  $T_{hom}$  — stimmen mit denen von Rasmussen und MacKenzie [1972] überein.

Auch Miyata und Kanno [2005] haben die Temperatur der homogenen Eisnukleation in binären wässrigen Glucose-Lösungen untersucht und gemessen. Auch hier ist eine gute Übereinstimmung zwischen unseren experimentell bestimmten Temperaturen und denen aus der Literatur zu erkennen.

Innerhalb des untersuchten Glucose-Konzentrationsbereichs wurde eine Unterkühlung von ca. 40 K bis 50 K beobachtet, bevor eine homogene Eisnukleation einsetzte. Für die Lösungen mit der Konzentration  $w = 0.60$  findet beim Abkühlen keine beobachtbare homogene Eisnukleation statt. Die Eisbildung erfolgt *erst während des Aufwärmvorgangs*. Dieses Phänomen wird als *kalte Kristallisation* (engl.: cold crystallisation) bezeichnet [siehe z.B. Diogo und Moura Ramos, 2006; Gauthier et al., 1992; Illers, 1977] und wird im Abschnitt 4.2 ausführlich erklärt.

Die Validierung der verwendeten kalorimetrischen Messmethode ist aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen den Glucose-Messdaten der vorliegenden Arbeit und denen aus der Literatur [Young, 1957; Rasmussen und MacKenzie, 1972; Miyata und Kanno, 2005] gezeigt worden.

### 4.1.3 Levoglucosan

Die Ergebnisse der Gefrierexperimente mit inversen Emulsionen aus wässrigen binären Levoglucosan-Lösungen können der Abbildung 4.6 entnommen werden und sind in Tabelle E.4 (s. Anhang E) zusammengefasst.

Wie in Abbildung 4.6 gezeigt, haben Levoglucosan und Glucose einen ähnlichen Einfluss sowohl auf die Erniedrigung der Eisschmelztemperatur als auch auf die Temperatur der homogenen Eisnukleation. Allerdings ist ein Temperaturunterschied bei erhöhten Konzentrationen beobachtbar: die Temperaturen  $T_m$  und  $T_{hom}$  von Levoglucosan-Lösungen sind jeweils bis zu 4 K bzw. 6 K höher als die von Glucose-Lösungen.

Bei Levoglucosan-Lösungen mit Konzentrationen zwischen  $w = 0.66$  und  $w = 0.73$  wird beim Abkühlen keine homogene Eisnukleation detektiert und die kalte Kristallisation ist während des Aufwärmvorgangs zu beobachten (die entsprechende Temperatur  $T_{cc}$ , bei der die kalte Kristallisation stattfindet, ist in Tabelle E.4 des Anhangs E angegeben).

Selbst bei tiefen Temperaturen bilden sich in den durchgeführten kalorimetrischen Messungen keine Feststoffe von Levoglucosan, denn ein Schmelzsignal wurde in keiner der emulgierten Proben beobachtet. Dies ist wie im Falle der Glucose-Lösungen auf die nukleationshemmende Staubbefreiheit der Emulsionsproben zurückzuführen (s. Abschnitt 4.1.2).

Innerhalb des untersuchten Levoglucosan-Konzentrationsbereichs ist eine Unterkühlung von ca. 40 K bis 60 K beobachtet worden, bevor eine homogene Eisnukleation einsetzte. Ein Vergleich mit entsprechenden  $T_m$ - und  $T_{hom}$ -Werten aus der Literatur ist nicht möglich, denn die experimentellen Untersuchungen zur Eisnukleation in wässrigen binären

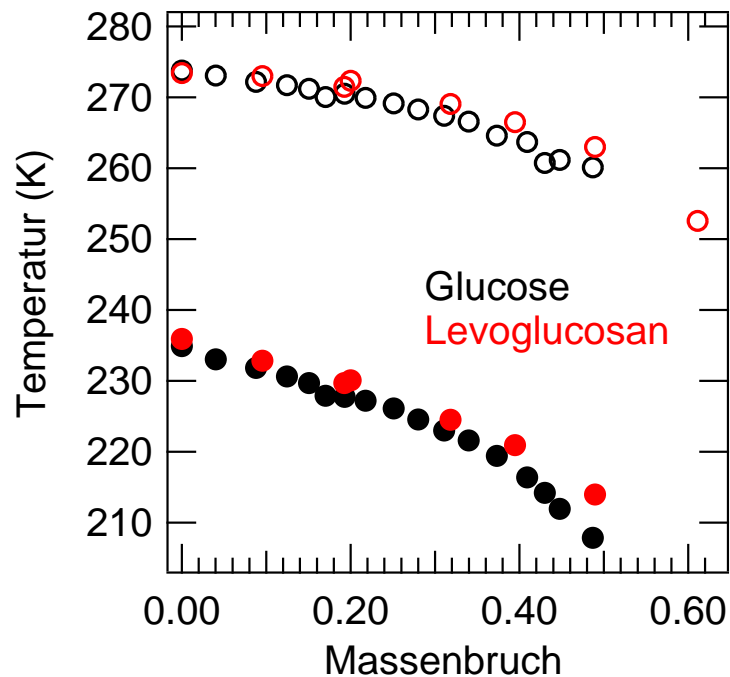


Abbildung 4.6: Eisschmelztemperaturen  $T_m$  (offene Kreise) und Temperaturen der homogenen Eisnukleation  $T_{hom}$  (geschlossene Kreise) in wässrigen Levoglucosan-Lösungen. Messergebnisse für Levoglucosan sind in rot dargestellt, für Glucose in schwarz.

Levoglucosan-Lösungen sind *die ersten ihrer Art* zum Zeitpunkt der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit. In der Literatur sind bisher nur Wasseraktivitätswerte bzw. hygroskopische Eigenschaften von Levoglucosan-Lösungen [Mochida und Kawamura, 2004; Parsons et al., 2004] und Oberflächenspannungswerte [Tuckermann und Cammenga, 2004] bei Temperaturen oberhalb 273.15 K vorhanden.

#### 4.1.4 $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Die Ergebnisse der Gefrierexperimente mit wässrigen binären  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen (Bulk-Proben und inverse Emulsionen) können der Abbildung 4.7 entnommen werden und sind in Tabelle E.2 (s. Anhang E) zusammengefasst.

Die Messungen mit Bulk-Proben wurden nur für die Auswertung der Signale der Aufwärmkurve (d.h. die Eisschmelztemperatur  $T_m$ , die Schmelztemperatur des eutektischen Gemisches  $T_{eut}$  und die Schmelztemperatur von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $T_{sol}$ ) berücksichtigt, da in der Abkühlkurve von Bulk-Proben zwei heterogene Nukleationssignale zu beobachten sind.



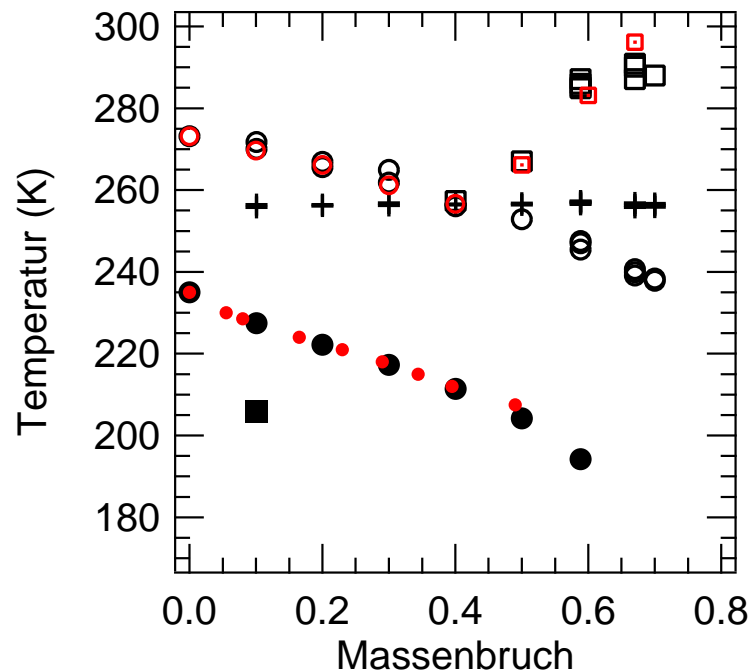


Abbildung 4.7: Phasendiagramm für wässrige binäre  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen: Daten dieser Arbeit (schwarz) und aus der Literatur (rot: offene Symbole aus Clegg et al. [1998a], geschlossene Symbole aus Zuberi [2003]). Phasenumwandlungstemperaturen:  $T_m$  (offene Kreise),  $T_{hom}$  (geschlossene Kreise),  $T_{eut}$  (Kreuze),  $T_{sol}$  (offene Quadrate) und  $T_{Nukl\ AmNi}$  (geschlossene Quadrate).

Ein Beispiel dafür kann der Abbildung 4.8 entnommen werden: die rote Linie stellt die Abkühlkurve der Messung einer Bulk-Probe mit der Konzentration  $w = 0.10$  dar, die schwarze Linie die Abkühlkurve der Messung einer Emulsionsprobe mit der gleichen Konzentration. Das erste exotherme Signal der Bulk-Probe bei  $\sim 246$  K kann der heterogenen Eisnukleation zugeordnet werden, das zweite exotherme Signal bei  $\sim 238$  K der wahrscheinlich heterogenen Nukleation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Die schleifenförmigen Signale bei der Messung der Bulk-Probe entstehen aufgrund der schnellen Wärmefreigabe der Bulk-Probe, welche das Kalorimeter für die Dauer der Phasenumwandlung nicht kompensieren kann (d.h. es kommt zur einer tatsächlichen internen Aufwärmung der Probe trotz Abkühlung durch das Kalorimeter).

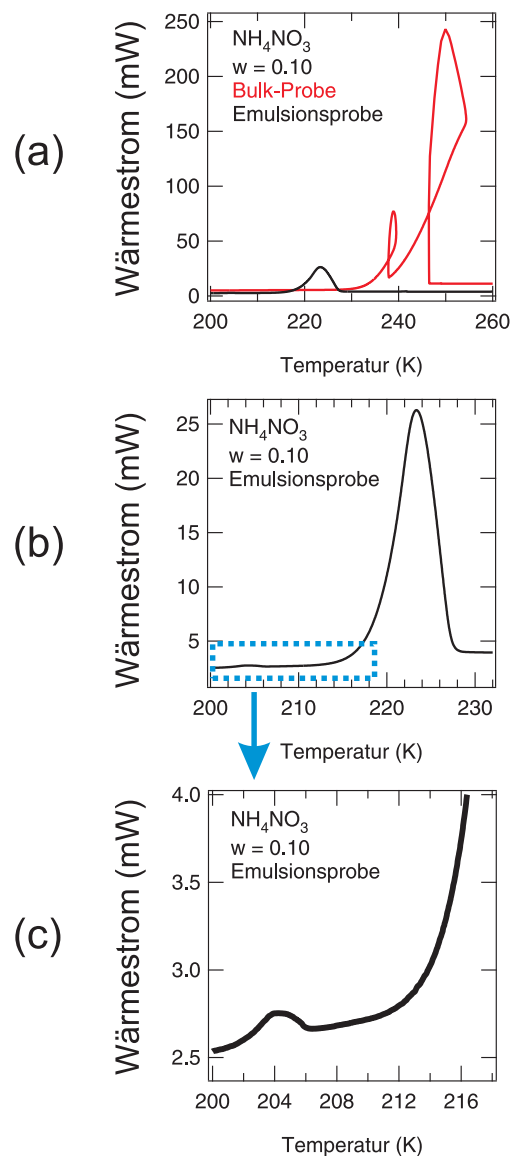


Abbildung 4.8: DSC-Abkühlkurve der binären wässrigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen mit der Konzentration  $w = 0.10$ : (a) Bulk-Probe (rot) und Emulsionsprobe (schwarz). (b) und (c) Emulsionsprobe.

Bei den Emulsionsproben mit Konzentrationen  $w \leq 0.60$  wurde im Abkühlmodus meistens nur ein einziges deutliches exothermes Signal beobachtet (s. Abbildung 4.9). Vermutlich erfolgte die Bildung vom Eis und von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  gleichzeitig — sowohl in verschiedenen Emulsionstropfen als auch innerhalb eines Tropfens—, so dass alle Signale zu einem einzigen Signal verschmelzen. Bei den Emulsionsproben mit den Konzentrationen  $w = 0.67$  und  $w = 0.70$  (schwarze bzw. rote Linie in Abbildung 4.9) wurden drei bzw. zwei sich überlappende exotherme Signale während der Abkühlung beobachtet. Wahr-

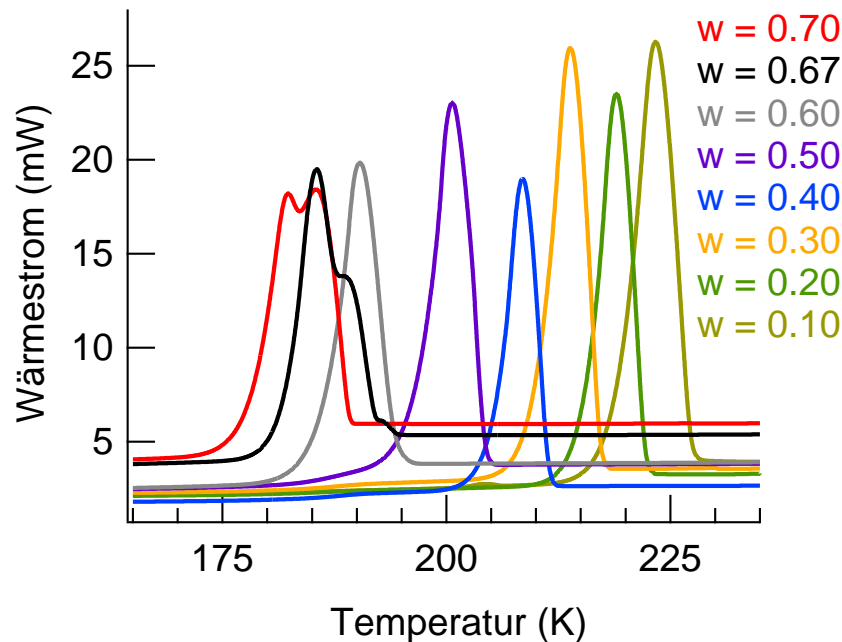


Abbildung 4.9: DSC-Thermogramme im Abkühlmodus für wässrige  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen (Emulsionsproben).

scheinlich erfolgte in diesen emulgierten Proben zuerst die Bildung vom Eis und etwas verzögert danach wurde die Nukleation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ausgelöst. Ob die Nukleation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  homogen oder heterogen an der Eisoberfläche erfolgt, oder ob die drei bzw. zwei Signale aus verschiedenen Tropfen der Emulsion stammen, kann allerdings durch die kalorimetrische Messmethode nicht entschlüsselt werden. Aus diesem Grund konnte die homogene Eisknucleationskurve nur bis zu einer Konzentration  $w = 0.60$  experimentell bestimmt werden.

Bei der Emulsionsprobe mit der Konzentration  $w = 0.10$  waren während der Abkühlung zwei exotherme Signale zu beobachten (s. die schwarze Linie in Abbildung 4.8b und c): ein großes Signal bei 227.5 K, das der homogenen Eisknucleation zugeordnet werden kann, und ein winziges Signal bei 205.9 K (s. blaues Rechteck in Abbildung 4.8b und Vergrößerung in Abbildung 4.8c), das der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Nukleation zugeordnet werden kann. Eine Wiederholung der Messung bestätigte die zwei erhaltenen Signale. Allerdings kann über die Art der Nukleation von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  nur spekuliert werden, denn sowohl eine homogene Nukleation als auch eine heterogene Nukleation an der Eisoberfläche können nicht ausgeschlossen werden, obwohl eine homogene Nukleation wahrscheinlicher erscheint.

Abbildung 4.10 zeigt die Aufwärmkurven von acht Emulsionsproben aus binären wäss-

rigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen mit Konzentrationen zwischen  $w = 0.10$  und  $w = 0.70$ . Die roten Pfeile zeigen die Temperaturen  $T_m$ ,  $T_{eut}$  und  $T_{sol}$  für die Konzentration  $w = 0.70$  (rote Aufwärmkurve). Je kleiner die  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Konzentration in der Lösung, desto höher ist ihre Temperatur  $T_m$ : die Lösung mit der Konzentration  $w = 0.70$  hat eine Schmelztemperatur von  $\sim 238$  K, die mit der Konzentration  $w = 0.10$  eine Schmelztemperatur von  $\sim 270$  K (s. die hellgrüne Kurve). Die Eisschmelzkurve konnte bis zu einer Konzentration  $w = 0.70$  bestimmt werden. Das Eutektikum- und das Eisschmelzen in den Proben mit Konzentration  $w > 0.40$  findet wahrscheinlich in verschiedenen Emulsionstropfen statt. Die experimentelle Bestimmung der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Löslichkeitskurve  $T_{sol}$  erfolgte innerhalb des Konzentrationsintervalls  $0.40 \leq w \leq 0.70$ . Je größer die  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Konzentration in der Lösung, desto größere Mengen an festem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  wurden beim Abkühlen gebildet und desto größer war die Intensität des entsprechenden  $T_{sol}$ -Signals (s. die graue, die schwarze und die rote Aufwärmkurve).

Die Eisschmelzkurve und die  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Löslichkeitskurve schneiden sich am eutektischen Punkt, welcher bei 256.5 K und der Konzentration  $w = 0.40$  liegt (nach dem AIM-Modell [Clegg et al., 1998a] liegt der eutektische Punkt bei 256.4 K und bei der Konzentration  $w = 0.42$ ). Das Schmelzsignal des eutektischen Gemisches wurde in sämtlichen Messungen beobachtet (s. Abbildung 4.10). Je größer die  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Konzentration in der Lösung war, desto größer (relativ zur Intensität des Eisschmelzsignals) war das Schmelzsignal des eutektischen Gemisches. Das Schmelzsignal  $T_m$  stammt aus Emulsionstropfen, welche keine feste  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  enthalten.

Im Allgemeinen ist eine gute Übereinstimmung der  $T_m$ -,  $T_{hom}$  und  $T_{sol}$ -Werten mit den entsprechenden Werten aus der Literatur (s. rote Symbole in Abbildung 4.7: offene Symbole aus dem thermodynamischen Modell von Clegg et al. [1998a], geschlossene Symbole aus der Arbeit von Zuberi [2003]) innerhalb des Konzentrationsbereichs  $[0 ; 0.60]$  zu erkennen. Allerdings weisen die experimentellen  $T_{sol}$ -Werte für Konzentrationen  $w > 0.60$  eine relativ große Abweichung auf — insbesondere für  $w = 0.70$  liegen sie bis zu 8 K tiefer als die entsprechenden Literatur-Werte —, welche auf die drei festen Phasen des  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (die festen Phasen werden als  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III})$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{V})$  bezeichnet [siehe z.B. Clegg et al., 1998a]) zurückzuführen ist.

Auf der Suche nach der Inhibierung der homogenen Eisnukleation in binären wässrigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen wurden Emulsionsproben mit Konzentrationen  $w = 0.67$  und  $w = 0.70$  abrupt mittels der *Quench-Methode*<sup>3</sup> abgekühlt. Bei der Quench-Methode wurde ein mit der zu untersuchenden Emulsionsprobe gefüllter DSC-Tiegel *möglichst schnell*

<sup>3</sup>Bei einer Quench-Abkühlung (*engl.: quench cooling*) wird die zu untersuchte Probe mit einer Abkühlrate in der Größenordnung  $10^5 \text{ K min}^{-1}$  abgekühlt.

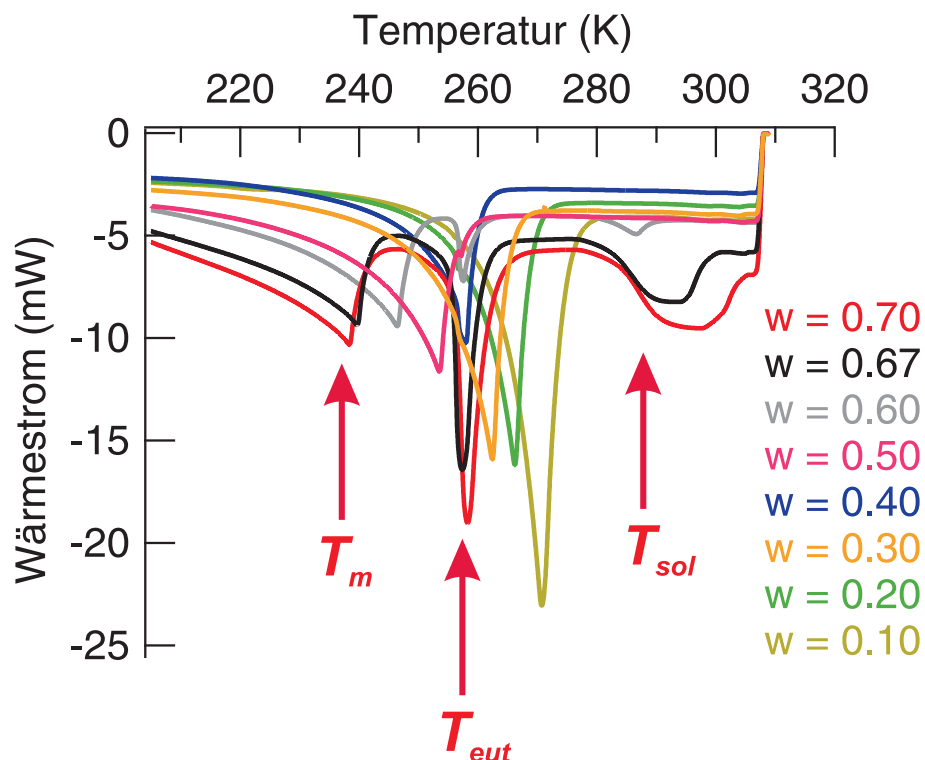


Abbildung 4.10: DSC-Thermogramme im Heizmodus ( $\beta_{auf} = +10 \text{ K min}^{-1}$ ) für binäre wässrige  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen (Emulsionsproben). Die roten Pfeile zeigen die Temperaturen  $T_m$ ,  $T_{eut}$  und  $T_{sol}$  für die Konzentration  $w = 0.70$  (rote Aufwärmkurve).

in ein Dewargefäß mit siedendem Stickstoff bei 77 K eine Minute lang eingetaucht. Danach wurde der Tiegel aus dem Dewargefäß herausgenommen und schnell auf die Probenplattform der DSC-Messzelle gelegt, welche eine Temperatur von 150 K besaß. Die DSC-Messung erfolgt im Heizmodus ab der Anfangstemperatur 150 K mit einer Heizrate  $\beta_{auf} = +10 \text{ K min}^{-1}$ . Die erhaltenen Aufwärmkurven unterscheiden sich kaum von den in Abbildung 4.10 gezeigten Kurven. Da ein exothermes Signal im Heizmodus nie beobachtet wurde, sollten sich die festen kristallinen Phasen während der Quench-Abkühlung gebildet haben. Das bedeutet, dass die Inhibierung der Eisnukleation in den untersuchten Proben mittels siedendem flüssigen Stickstoff nicht erreicht werden konnte. Eine größere Quench-Abkühlrate bzw. ein bei niedrigerer Temperatur siedendes Abkühlmittel werden dafür benötigt.

## 4.2 Glasbildung

Die Glasumwandlung wurde in binären und ternären wässrigen Lösungen kalorimetrisch untersucht. Die Untersuchungen wurden sowohl in emulgierten Proben als auch in Bulk-Proben durchgeführt (Bulk-Proben für wässrige binäre Glucose-Lösungen ab einer Konzentration  $w = 0.60$  und für  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen ab einer Konzentration  $w = 0.48$ ). Anhand der Informationen der binären Systeme wird dann versucht, das Verhalten von ternären Systemen vorherzusagen. In den meisten Fällen bestehen die ternären Systeme aus einer organischen Substanz, einer anorganischen Substanz und Wasser, wobei vorwiegend wasserlösliche Substanzen mit troposphärischer Relevanz untersucht wurden. In der Atmosphäre wird die Zusammensetzung von wässrigen Aerosolpartikeln durch die relative Feuchte  $RH$  der Umgebung bestimmt. Da die relative Feuchte der Wasseraktivität  $a_w$  eines Aerosolpartikels gleicht, welches sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet (s. Gleichung 2.23 im Abschnitt 2.2.3), werden die erhaltenen Ergebnisse von  $T$ - $w$ -Phasendiagrammen in  $T$ - $a_w$ -Phasendiagramme umgewandelt, damit Schlussfolgerungen auf die Atmosphäre gezogen werden können.

### 4.2.1 Glucose

Wässrige binäre Glucose-Lösungen wurden innerhalb dieser Arbeit ausführlich untersucht, weil Glucose für die angestrebten Messungen als Modellsubstanz ausgewählt wurde. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Glasbildung in wässrigen binären Glucose-Lösungen mit einer Konzentration  $w \geq 0.60$  können der Abbildung 4.11 entnommen werden und sind in Tabelle E.3 aufgelistet.

Im oben genannten Konzentrationsbereich findet die Glasbildung bei Temperaturen oberhalb 180 K statt, denn die homogene Eisnukleation wird kinetisch verhindert. Je größer die Glucose-Konzentration der Lösung ist, desto höher ist ihre Glastemperatur  $T_g$ . Auch Roos [1993] und Seo et al. [2004] haben die Glastemperatur von wässrigen binären Glucose-Lösungen mittels eines dynamischen Kalorimeters bestimmt. Allerdings haben Seo et al. [2004] die kalorimetrischen Messungen bei vier verschiedenen Heizraten ( $\beta_{auf} = 2, 4, 5$  und  $8 \text{ K min}^{-1}$ ) durchgeführt (s. offene Dreiecke in Abbildung 4.12). Eine lineare Extrapolation der von Seo et al. [2004] bestimmten Glastemperaturen auf eine Heizrate  $\beta_{auf} = 10 \text{ K min}^{-1}$  ermöglicht einen sinnvollen Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Glastemperaturen. Die extrapolierten  $T_g$ -Werte sind als geschlossene Dreiecke in Abbildung 4.12 dargestellt und in Tabelle 4.1 aufgelistet. Eine gute Übereinstimmung zwischen den im Rahmen dieser Arbeit experimentell

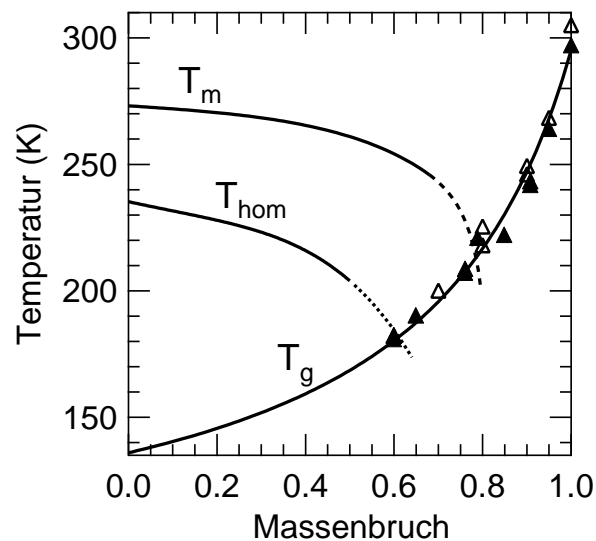


Abbildung 4.11: Experimentell bestimmte Glastemperaturen von wässrigen binären Glucose-Lösungen. Die als  $T_g$  bezeichnete Linie stellt die mathematische Anpassung nach Gordon und Taylor [1952] für die  $T_g$ -Messergebnisse dieser Arbeit (geschlossene Dreiecke) und die aus der Literatur (Roos [1993] und von Seo et al. [2004], offene Dreiecke) dar. Die  $T_m$ - und  $T_{hom}$ -Linien sind jeweils polynomische Anpassungen an die  $T_m$ - und  $T_{hom}$ -Messergebnisse dieser Arbeit.

bestimmten Glastemperaturen und denen aus der oben genannten Literatur ist zu erkennen.

Die mathematische Anpassung der Glastemperatur nach Gordon und Taylor [1952] (s. Gleichung 2.43) wurde auf die untersuchten binären wässrigen Glucose-Lösungen angewendet, wobei auch die  $T_g$ -Daten aus den Arbeiten von Roos [1993] und (die extrapolierten Daten) von Seo et al. [2004] berücksichtigt wurden. Die erhaltenen Parameter  $k_2$  und  $T_{g2}$  betragen:

$$k_2 = 3.95 \pm 0.24$$

$$T_{g2} = (296.1 \pm 2.8) \text{ K}$$

Obwohl die  $T_g$ -Daten relativ stark streuen, ist die Qualität der mathematischen Anpassung in dem untersuchten Glucose-Konzentrationsintervall im Allgemeinen sehr gut, da viele Messdaten vorhanden sind. Die durchgezogenen  $T_m$ - und  $T_{hom}$ -Linien in Abbildung 4.11 stellen jeweils polynomische Anpassungen der  $T_m$ - und  $T_{hom}$ -Messergebnisse dieser Arbeit dar (s. Abschnitt 4.1.2). Die gestrichelte Linie ist Extrapolation der oben genannten polynomischen Anpassungen. Die Eisschmelzkurve und die Glaskurve schneiden

sich an einem einzigen Punkt, dessen Temperatur als  $T'_g$  und dessen Konzentration als  $w'$  bezeichnet werden [siehe z.B. Liesebach et al., 2003; Roos, 1993]. Für das binäre System Glucose/H<sub>2</sub>O beträgt  $T'_g = 218.0$  K und  $w' = 0.78$ . Die Bestimmung der Temperatur  $T'_g$  erfordert eine besondere Messmethode, welche im Abschnitt 4.2.4 detailliert erklärt wird.

Tabelle 4.1: Glastemperatur von binären wässrigen Lösungen nach den Arbeiten von Seo et al. [2004] (Werte wurden auf eine Heizrate  $\beta_{auf} = 10$  K min<sup>-1</sup> extrapoliert) und Roos [1993].

Roos [1993]		Seo et al. [2004]	
$w$	$T_g$	$w$	$T_g$
0.70	199.15	0.80	225.1
0.80	217.15	0.90	249.1
0.90	245.15	0.95	268.7
1.00	304.15		

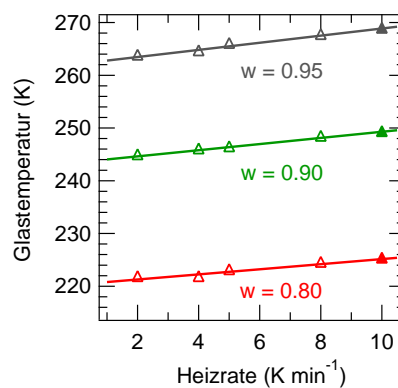


Abbildung 4.12: Extrapolation der  $T_g$ -Daten in wässrigen binären Glucose-Lösungen auf eine Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup>: die  $T_g$ -Daten aus der Arbeit von Seo et al. [2004] sind als offene Dreiecke dargestellt, der extrapolierte  $T_g$ -Wert als geschlossenes Dreieck. Drei untersuchte Konzentrationen sind farblich kodiert:  $w = 0.95$  (grau),  $w = 0.90$  (grün) und  $w = 0.80$  (rot).

### Die kalte Kristallisation

In Abbildung 4.13a werden zwei DSC-Thermogramme für eine binäre wässrige Glucose-Lösung mit der Konzentration  $w = 0.60$  gezeigt. Die Bulk-Probe (gepunktete Linie) und die Emulsionsprobe (durchgezogene Linie) wurden mittels der gleichen Messprozedur



untersucht. Die Glucose-Lösung wurde von 308 K (Punkt A) bis 153 K (Punkt C) mit einer Abkühlrate von  $-10 \text{ K min}^{-1}$  abgekühlt. Aufgrund der hohen Viskosität der Lösung, welche bei abnehmender Temperatur zunimmt, wird eine Umwandlung aus der (meta-stabilen) flüssigen Phase in die Glasphase bei ca. 180 K (Punkt B) beobachtet. Während des Aufwärmvorgangs mit einer Heizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  erfolgt die Glasumwandlung wiederum bei ca. 180 K (Punkt D in der Aufwärmkurve). Ein zusätzliches exothermes Signal ist bei ca. 210 K (Punkt E) zu beobachten, das der Eis-Kristallisation zugeordnet wird. Wird die Probe weiter aufgewärmt, schmilzt das Eis bei ca. 253 K (Punkt F). Das während des Aufwärmvorgangs beobachtete exotherme Signal wird als *kalte Kristallisation* bezeichnet [z.B. Diogo und Moura Ramos, 2006; Gauthier et al., 1992; Illers, 1977]. Der nahezu identische Verlauf der Thermogramme zeigt, dass die kalte Kristallisation in der untersuchten Glucose-Lösung sowohl in der Bulk- als auch in der Emulsionsprobe stattfindet. Der einzige Unterschied ist die Signalstärke der einzelnen Umwandlungen, was auf die unterschiedlichen wässrigen Massen in der Emulsion- und Bulk-Proben zurückzuführen ist. Für die Bulk-Probe beginnt die kalte Kristallisation bei der Temperatur  $T_{cc} = 213.30 \text{ K}$ , für die Emulsionsprobe bei  $T_{cc} = 208.55 \text{ K}$ .

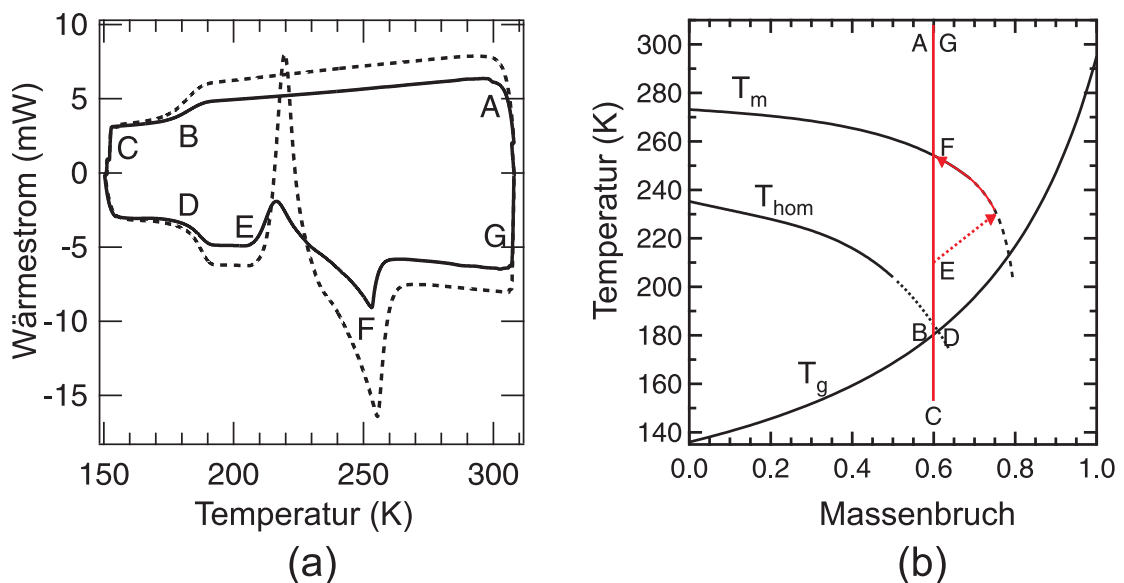


Abbildung 4.13: Die kalte Kristallisation in Bulk- und Emulsionsprobe der Glucose-Lösung mit der Konzentration  $w = 0.60$ . (a) DSC-Thermogramme der Bulk-Probe (gepunktete Linie) und der Emulsionsprobe (durchgezogene Linie). (b) Schematische Darstellung des Messverlaufs im Glucose-Phasendiagramm (rote Linien).

Es stellt sich die Frage, warum die Eiskristallisation nicht schon im Abkühlmodus sondern erst im Heizmodus stattfinden kann. Am wahrscheinlichsten ist, dass bei Erreichen der Temperatur der homogenen Eiskristallisation während des Abkühlvorgangs die gebildeten Eiskristalle aufgrund der zunehmenden Viskosität nicht wachsen können. Allerdings kann die Bildung von kritischen Eiskristallen aufgrund der dabei nur geringen freiwerdenden Wärme durch das DSC nicht detektiert werden. Während des Aufwärmvorgangs nimmt die Viskosität der Lösung dann jedoch wieder ab, so dass 20 bis 30 K oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  die bereits gebildeten Eiskristalle zu Eiskristallen wachsen können (Punkt E). Da Glucose selbst bei tiefen Temperaturen keine Feststoffe in der wässrigen Lösung bildet, erhöht sich die Konzentration der restlichen Lösung bis die Eisschmelzkurve erreicht wird (s. die gestrichelte rote Linie in Abbildung 4.13 (b)). Anschließend schmilzt das Eis bis die Anfangskonzentration der Lösung erreicht wird (Punkt F).

### 4.2.2 Levoglucosan

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Glasbildung in wässrigen binären Levoglucosan-Lösungen mit Konzentrationen  $0.66 \leq w \leq 0.8$  können der Abbildung 4.14 entnommen werden und sind in Tabelle E.4 im Anhang E aufgelistet.

In dem oben genannten Konzentrationsbereich findet die Glasumwandlung  $T_g$  bei Temperaturen zwischen 177 und 200 K statt. Je größer die Levoglucosan-Konzentration in den Emulsionsproben, desto höher ist ihre Glasübergangstemperatur. Die mathematische Anpassung von  $T_g$  in wässrigen binären Levoglucosan-Lösungen nach Gordon und Taylor [1952] (s. Gleichung 2.43) wurde auf den Konzentrationsbereich  $0 \leq w \leq 0.80$  angewendet. Die erhaltenen Parameter betragen:

$$k_2 = 5.23 \pm 1.02$$

$$T_{g2} = (284.1 \pm 18.7) \text{ K}$$

In Abbildung 4.14 sind die mathematischen Anpassungen der Glasübergangstemperatur nach Gordon und Taylor [1952] für wässrige binäre Levoglucosan-Lösungen (rot) und wässrige binäre Glucose-Lösungen (schwarz) als durchgezogene Linien gezeigt. Die gestrichelten Linien stellen die jeweiligen 95% -Konfidenz-Bereiche der mathematischen Anpassungen dar. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass der Mangel an experimentellen  $T_g$ -Daten die Qualität der mathematischen Anpassung stark beeinträchtigen kann, so wie für Levoglucosan-Konzentrationen  $w > 0.80$  der Fall ist.

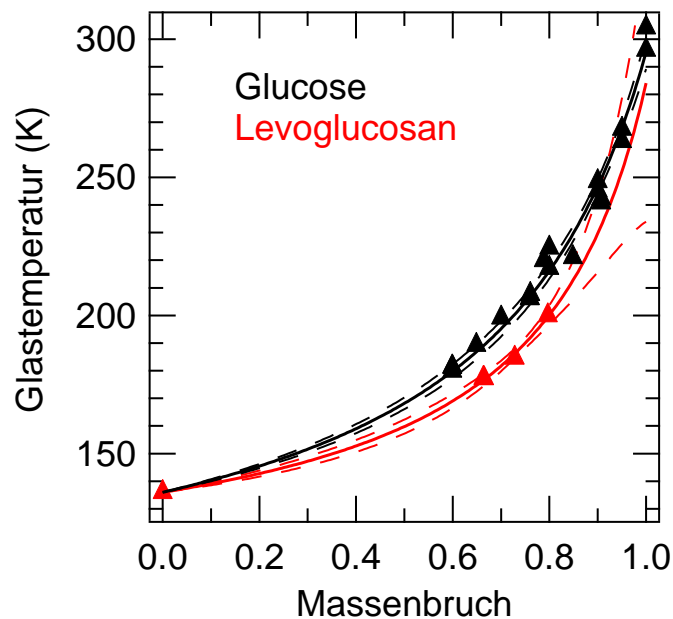


Abbildung 4.14: Experimentell bestimmte Glastemperaturen (Dreiecke) und ihre mathematische Anpassung nach Gordon und Taylor [1952] (durchgezogene Linien): für wässrige binäre Levoglucosan- (rot) und Glucose-Lösungen (schwarz). Die gestrichelten Linien stellen die 95% -Konfidenz-Bereiche der jeweiligen mathematischen Anpassungen dar.

Während bei den Proben mit Levoglucosan-Konzentrationen 0.66 und 0.73 eine kalte Kristallisation bei Temperaturen zwischen 202 und 225 K stattfindet, ist bei der Probe mit  $w = 0.80$  beim Heizmodus weder ein exothermes noch ein endothermes Signal zu beobachten. Dies bedeutet, dass eine Eisnukleation während des Abkühlvorgangs nicht stattgefunden hat.

### 4.2.3 Anorganische Substanzen

Die Glasbildung wurde in weiteren wässrigen binären Lösungen untersucht. Fünf anorganische Substanzen wurden ausgewählt: Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), Ammoniumhydrogensulfat ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ), Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) und Calciumnitrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ). Die ersten drei Substanzen besitzen eine große atmosphärische Relevanz, da sie in Aerosolpartikeln der oberen Troposphäre zu finden sind (s. Abschnitt 1.2).  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  sind bekannte Glasbildner [Angell et al., 1981]. Die experimentellen Untersuchungen wurden in den folgenden Konzentrationsbereichen durchge-

führt:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Konzentrationsbereich  $0.48 \leq w \leq 0.80$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  im Konzentrationsbereich  $0.60 \leq w \leq 0.70$ ,  $\text{NaNO}_3$  im Konzentrationsbereich  $0.50 \leq w \leq 0.53$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  im Konzentrationsbereich  $0.43 \leq w \leq 0.70$ . Außerhalb der oben genannten Konzentrationsintervalle kristallisierte unter den experimentellen Bedingungen bei kleineren Konzentrationen das Eis in der Lösung, bei größeren Konzentrationen die gelöste Substanz.

Die Ergebnisse der Untersuchungen können der Abbildung 4.15 entnommen werden und sind in Tabelle E.5 im Anhang E aufgelistet. Der Vollständigkeit halber sind außerdem die Glastemperaturen von wässrigen binären Glucose-, Levoglucosan und 1,4-Butandiol-Lösungen<sup>4</sup> gezeigt. Die experimentell bestimmten Glastemperaturen wurden außerdem mit entsprechenden Werten aus der Literatur verglichen. Insgesamt ist eine gute Übereinstimmung zwischen den Glastemperaturwerten aus der vorliegenden Arbeit und denen aus der Literatur zu erkennen.

Für jedes binäre System wurde die Massenbruch-Abhängigkeit der experimentell bestimmten Glastemperatur nach der Gleichung 2.43 mathematisch angepasst. Die erhaltenen Parameter  $k_2$  und  $T_{g2}$  sowie ihre Standardabweichungen,  $\Delta k_2$  und  $\Delta T_{g2}$ , sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 4.15 stellen die mathematische Anpassung von  $T_g$  nach Gordon und Taylor [1952] dar, welche die experimentell bestimmten Glastemperaturen in sämtlichen binären Systemen akkurat beschreiben. Wie bereits für wässrige binäre Levoglucosan-Lösungen gezeigt, ist die Qualität der jeweiligen  $T_g$ -Anpassungen im Konzentrationsintervall zwischen  $w = 0$  und der jeweiligen größten untersuchten Konzentration im untersuchten System gewährleistet.

Die stärkste Konzentrationsabhängigkeit der Glastemperatur wurde in binären wässrigen Lösungen aus  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  beobachtet: die  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Glaskurve (blaue Linie in Abbildung 4.15) liegt oberhalb der Glucose-Glaskurve (schwarze Linie in Abbildung 4.15) mit einer Glastemperatur von  $\sim 220$  K bei der Lösung mit der Konzentration  $w = 0.70$ , also  $\sim 20$  K höher als die Glastemperatur einer Glucose-Lösung mit der gleichen Konzentration, was die bereits bekannte Fähigkeit von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  als guter Glasbildner nochmals verdeutlicht [Angell et al., 1981].

Binäre wässrige Lösungen aus  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  zeigen hingegen keine starke Konzentrationsabhängigkeit der Glastemperatur: die maximalen gemessenen Werte von jeweils 170, 180 und 160 K liegen unterhalb der niedrigsten in der oberen Troposphäre herrschenden Temperatur. Aus diesem Grund ist es unwahrscheinlich, dass Aero-

---

<sup>4</sup>Die mathematische  $T_g$ -Anpassung für 1,4-Butandiol-Lösungen wird für die  $T_g$ -Vorhersage einer ternärer Lösung aus 1,4-Butandiol,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und Wasser benutzt.

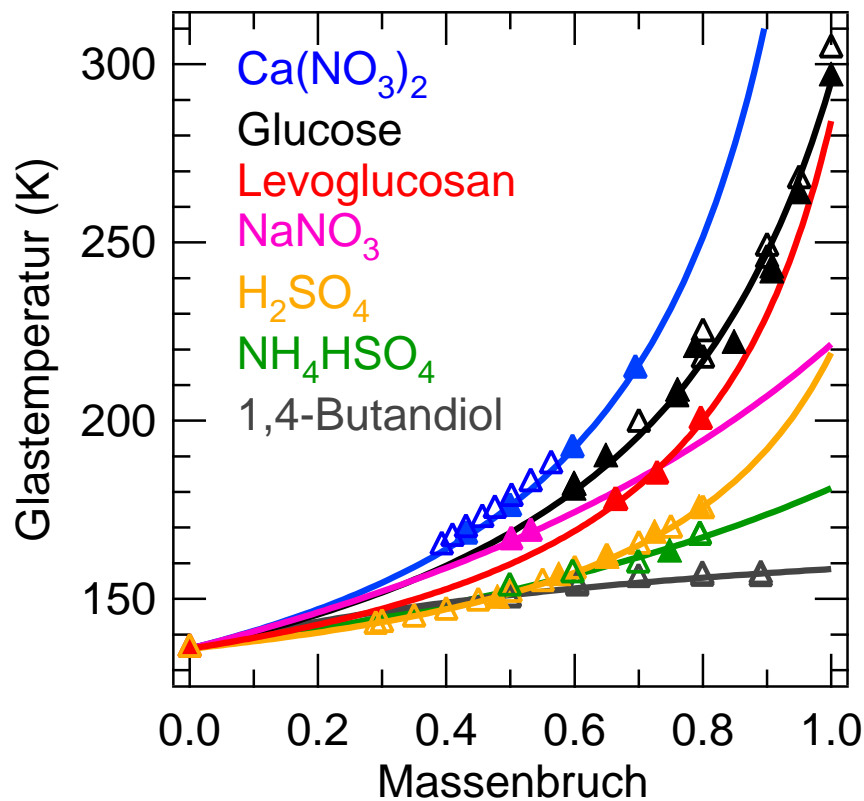


Abbildung 4.15: Glastemperatur in wässrigen binären Lösungen aus Glucose (schwarz), Levoglucosan (rot),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gelb),  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (grün),  $\text{NaNO}_3$  (pink),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (blau) und 1,4-Butandiol (grau): experimentelle Daten aus der vorliegenden Arbeit (geschlossene Dreiecke), aus der Literatur (offene Dreiecke) und mathematische Anpassungen nach Gordon und Taylor [1952] (Linien).

solpartikel, die aus einer dieser drei atmosphärisch relevanten anorganischen Lösungen bestehen, in der oberen Troposphäre Gläser bilden.

Im Folgenden wird auf jede Substanz noch einmal spezifisch eingegangen:

### $\text{H}_2\text{SO}_4$

Kanno und Itoi [1984] haben die Glastemperatur in wässrigen binären  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen mittels Quench-Abkühlung gemessen. Da höhere Abkühlraten generell zu höheren Glastemperaturen führen [Debenedetti, 1996] (s. auch Abbildung 4.12), wurden die von Kanno und Itoi [1984] angegebenen Temperaturen,  $T_{g\text{KI}i}$ , auf  $-10\text{ K min}^{-1}$  um einen negativen Wert  $\overline{\Delta T_g} = -1.57\text{ K}$  korrigiert, um einen geeigneten Daten-Vergleich zu erhalten. Die

Korrektur  $\overline{\Delta T_g}$  wurde mittels der folgenden Gleichung berechnet:

$$\overline{\Delta T_g} = -\frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \left( T_{g\,GT}|_{w_2=w_{KI\,i}} - T_{g\,KI\,i} \right), \quad (4.1)$$

wobei  $T_{g\,GT}|_{w_2=w_{KI\,i}}$  die nach Gleichung 2.43 berechnete Glastemperatur für die von Kanno und Itoi [1984] untersuchte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration  $w_{KI\,i}$  darstellt. Der  $T_g$ -Wert steigt zwischen 3 und 5 K, wenn die Abkühlrate um eine Größenordnung erhöht wird [Ediger et al., 1996; Debenedetti und Stillinger, 2001] und somit ist der erhaltene  $\overline{\Delta T_g}$ -Wert damit konsistent.

In Tabelle E.6 (s. Anhang E) sind sowohl die ursprünglichen,  $T_{g\,KI\,i}$ , als auch die korrigierten Daten,  $T_{g\,korr\,i} = T_{g\,KI\,i} + \overline{\Delta T_g}$ , aufgelistet. Die Temperaturen  $T_{g\,korr\,i}$  sind in Abbildung 4.15 aufgetragen.

### **$\text{NH}_4\text{NO}_3$**

Für diese Substanz war es nicht möglich, die Glastemperatur-Kurve zu bestimmen, da sie beim Abkühlen selbst bei hohen Konzentrationen auskristallisierte (s. Phasendiagramm in Abbildung 4.7). Aus diesem Grund konnten für  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  keine Werte für die Gordon-Taylor-Parameter bestimmt werden.

### **$\text{NH}_4\text{HSO}_4$**

Glasbildung in wässrigen binären  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -Lösungen wurden bereits von Zobrist et al. [2008] mittels dynamischer Kalorimetrie untersucht. Aus diesem Grund wurde für dieses binäre System nur die  $T_g$  einer Emulsionsprobe mit der Konzentration  $w = 0.75$  kalorimetrisch bestimmt, welche mit dem entsprechenden  $T_g$ -Wert aus der Arbeit von Zobrist et al. [2008] sehr gut übereinstimmt.

### **$\text{NaNO}_3$**

Die Glastemperatur der Lösungen mit Massenbrüchen  $w = 0.50$  und  $w = 0.53$  wurde bestimmt. Bei Lösungen mit Konzentrationen  $w < 0.50$  kristallisierte das Eis aus. Das Ansetzen von übersättigten Lösungen mit Konzentrationen  $w > 0.53$  gelang nicht, da das  $\text{NaNO}_3$  stets auskristallisierte. Aus diesem Grund können die statistischen Fehler der Gordon-Taylor-Koeffizienten,  $\Delta k_2$  und  $\Delta T_{g2}$ , nicht bestimmt werden, da nur 3 Punkte ( $w = 0$ ,  $w = 0.50$  und  $w = 0.53$ ) für die mathematische Anpassung zur Verfügung standen.

Tabelle 4.2: Gordon-Taylor-Koeffizienten  $k_2$  und  $T_{g2}$  und ihre Standardabweichungen  $\Delta k_2$  und  $\Delta T_{g2}$  für die untersuchten binären wässrigen Lösungen. Die Koeffizienten der mit \* markierten Substanzen wurden aus der Arbeit Zobrist et al. [2008] entnommen. Die Standardabweichungen der mit - markierten Felder konnte aufgrund des kleinen ( $w; T_g$ )-Datensatzes nicht berechnet werden.

Substanz	$k_2$	$\Delta k_2$	$T_{g2}$ (K)	$\Delta T_{g2}$ (K)
Glucose	3.95	0.24	296.1	2.8
Levoglucosan	5.23	1.02	284.1	18.7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.39	0.37	220.8	4.5
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> *	1.55	0.40	178.0	4.3
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.74	0.52	446.3	18.9
NaNO <sub>3</sub>	1.84	-	221.4	-
1,4-Butandiol*	0.49	0.13	158.4	1.1

## Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Obwohl Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> keine Relevanz bezüglich der Aerosolzusammensetzung in der oberen Troposphäre hat, wurde diese Substanz in binären wässrigen Lösungen mit Massenbrüchen innerhalb des Konzentrationsbereichs  $0.43 \leq w \leq 0.70$  untersucht, da ihr Verhalten für die Vorhersage der Glastemperatur in ausgewählten wässrigen ternären Lösungen hilfreich ist (s. Abschnitt 4.2.5).

## 1,4-Butandiol

Die Glastemperatur-Kurve für binäre wässrige Lösungen aus 1,4-Butandiol wird auch in Abbildung 4.15 gezeigt, da sie für die Beschreibung bzw. Vorhersage der Glastemperatur in wässrigen ternären Lösungen aus 1,4-Butandiol, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Wasser benötigt wird (s. Abschnitt 4.2.5).

### 4.2.4 Bestimmungsmethode der Temperatur $T_g'$

Wie bereits im Abschnitt 4.2.1 erwähnt, schneiden sich die Eisschmelzkurve und die Glaskurve in einem einzigen Punkt: bei der Konzentration  $w'$  und der Temperatur  $T_g'$ . Das bedeutet, dass die Temperatur  $T_g'$  ein einziger Punkt im Phasendiagramm jeder Substanz ist. Da bei moderaten Abkühlraten ( $\leq 20 \text{ K min}^{-1}$ ) die Glaskurve erst ab einer bestimmten Konzentration — je nach Substanz — kalorimetrisch bestimmbar ist, *und* da

die Eisschmelzkurve bis zu einer maximalen Konzentration (dynamisch) kalorimetrisch bestimmbar ist, erfolgt die Bestimmung des Schnittpunktes beider Kurven in der Regel mittels Extrapolation der Eisschmelzkurve. Der oben genannte Schnittpunkt setzt eine wichtige obere Grenze — sowohl bezüglich der Konzentration als auch der Temperatur — unter der die Eisbildung zugunsten der Glasbildung inhibiert wird. Bei der Temperatur  $T'_g$  ist das Eis im Gleichgewicht mit dem Glas.

Wenn die Eisschmelzkurve nicht bis zur Glaskurve experimentell bestimmt werden kann, würde die Extrapolation des flachen Verlaufs der Eisschmelzkurve zu einem überschätzten Wert der Temperatur  $T'_g$  und der Konzentration  $w = w'$  führen. Verschiedene Messmethoden [z.B. Roos, 1993; Liesebach et al., 2003] ermöglichen die experimentelle Bestimmung der Temperatur  $T'_g$ . Allerdings entstehen relativ große Abweichungen untereinander (bis zu 10 K je nach gelöster Substanz), abhängig von der ausgewählten Abkühlrate und Temperzeit. Aus diesem Grund wird eine neue Methode präsentiert, die anhand von Messungen an emulgierten wässrigen binären Glucose-Lösungen detailliert beschrieben und anschließend auf emulgierte wässrige binäre Levoglucosan-Lösungen angewendet wird.

### Glucose

Wenn emulgierte wässrige binäre Glucose-Lösungen im Konzentrationsbereich  $0.04 \leq w \leq 0.5$  abgekühlt werden, kristallisiert das Eis aus und Glucose bleibt ungefroren in der hinterbliebenen metastabilen Lösung, deren Viskosität bei weiterer Abkühlung ständig zunimmt bis der Glaszustand erreicht wird.

In Abbildung 4.16a ist ein DSC-Thermogramm der Messung einer emulgierten wässrigen binären Glucose-Lösung mit der Konzentration  $w = 0.10$  gezeigt. Das Verhalten der Probe während des Messverlaufs (A  $\rightarrow$  B  $\rightarrow$  C  $\rightarrow$  D  $\rightarrow$  E  $\rightarrow$  F  $\rightarrow$  G) ist in Abbildung 4.16b mittels des Glucose-Phasendiagramms durch die roten Linien dargestellt. Die Emulsionsprobe wurde ab 308 K (Punkt A) mit einer Abkühlrate  $\beta_{ab} = -10 \text{ K min}^{-1}$  bis 153 K (Punkt D) abgekühlt und anschließend mit einer Heizrate  $\beta_{auf} = 10 \text{ K min}^{-1}$  bis 308 K (Punkt G) aufgewärmt.

Während des Abkühlvorgangs ist ein großes exothermes Signal zwischen  $\sim 230 \text{ K}$  (Punkt B) und  $\sim 215 \text{ K}$  (Punkt C) zu beobachten, welches der homogenen Eisnukleation und dem darauffolgenden Eiswachstum zugeordnet wird. Während des Eiswachstums werden die Glucose-Moleküle aus den wachsenden Eiskristallen herausgedrängt und eine viskose Lösung aus Glucose und dem nicht gefrorenen Wasser entsteht (siehe die gepunktete rote Linie zwischen den Punkten B und C in Abbildung 4.16b). Am Punkt C erreicht die



entstandene Glucose-Lösung die Konzentration  $w' \simeq 0.78$  und wandelt sich in ein Glas bei der Temperatur  $T'_g$  — also der Temperatur, bei der sich die Eisschmelzkurve und die Glaskurve schneiden (s. Punkt C in Abbildung 4.16b). Allerdings kann diese Phasenumwandlung im Abkühlmodus in Abbildung 4.16a im DSC-Thermogramm nicht beobachtet werden, denn sie bleibt unter dem großen exothermen Signal verborgen. Aufgrund der erhöhten Viskosität und somit der verlangsamt Diffusion der Wasser-Moleküle innerhalb des gebildeten Glases bleibt die Konzentration der Lösung zwischen den Punkten C und D konstant, da die Eiskristalle nicht weiter wachsen können.

Wenn die Emulsionsprobe von 153 K bis 308 K aufgewärmt wird, können zwei Signale beobachtet werden. Das erste Signal bei ca. 214 K — ein Sprung in der Basislinie bei Punkt E (s. den vergrößerten Bereich in Abbildung 4.16a) — entspricht der Phasenumwandlung der viskosen Glucose-Lösung aus dem Glaszustand in den flüssigen Zustand. Beim fortgesetzten Aufwärmen schmilzt das Eis kontinuierlich entlang der Eisschmelzkurve und somit nimmt die Glucose-Konzentration in der Lösung ab bis die Anfangskonzentration der Lösung erreicht wird (Punkt F). Am diesem Punkt ist die ganze Emulsionsprobe im flüssigen Zustand. Die oben beschriebene  $T'_g$ -Messprozedur ergibt eine Temperatur  $T'_g = 214$  K für das System Glucose/Wasser.

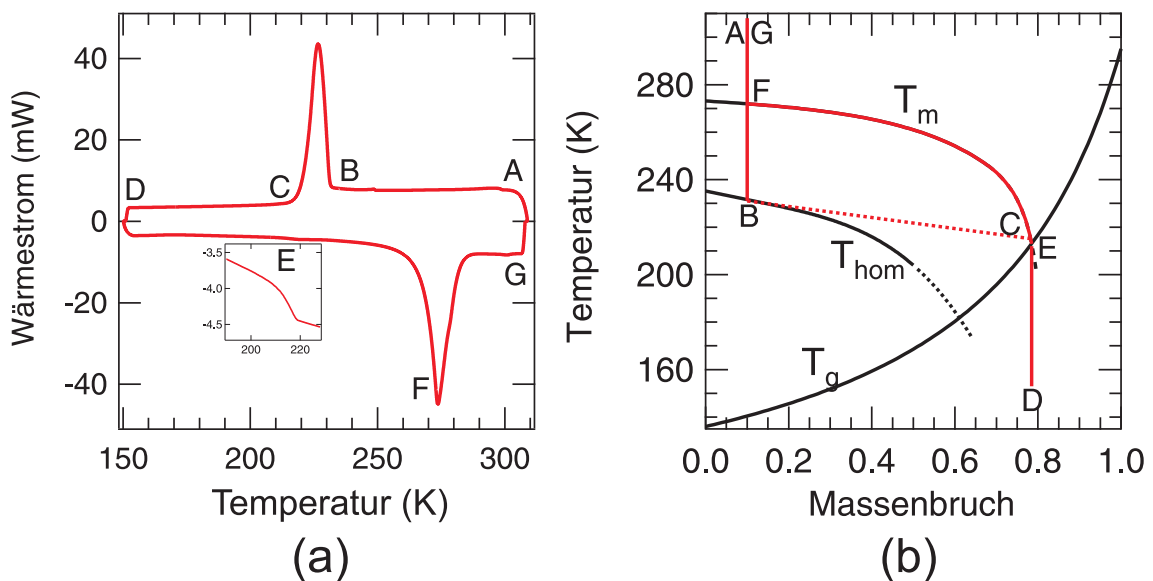


Abbildung 4.16: Die Temperatur  $T'_g$  einer emulgierten wässrigen binären Glucose-Lösung mit der Konzentration  $w = 0.10$ : (a) DSC-Thermogramm der Messung (b) Schematische Darstellung des Messverlaufs (rote Linien) mittels des Glucose-Phasendiagramms (schwarze Linien).

Die Anwendung dieser  $T'_g$ -Messprozedur auf emulgierte Glucose-Lösungen mit hohen Konzentrationen ( $w \sim 0.5$ ) ist jedoch nicht von Vorteil, da das Eiswachstum während des Aufwärmvorgangs zwischen 200 K und 210 K fortgesetzt wird (s. das exotherme Signal um 210 K in Abbildung 4.17b). Wenn die Probe *vor dem Eisschmelzen* erneut bis 153 K abgekühlt und wieder aufgewärmt wird, kann die Glastemperatur  $T'_g$  bestimmt werden (s. die rote Kurve in Abbildung 4.17b). Die Bestimmung der Glastemperatur  $T'_g$  erfolgt mittels des Onset-Temperatur-Verfahrens (s. Abschnitt 3.2.4).<sup>5</sup>

Dieses Verfahren mit zweifacher Abkühlung innerhalb des Temperaturbereichs, in dem das Eiswachstum stattfindet, wird in der vorliegenden Arbeit als *Temper-Verfahren* bezeichnet. Das Temper-Verfahren wird wie folgt durchgeführt:

### Messprozedur des Temper-Verfahrens

1. Einstellung der Temperatur der Probe auf die Anfangstemperatur  $T_A$  und 5 Minuten isothermisch halten.
2. Abkühlen der Probe bis auf die Temperatur  $T_B$  mit der Abkühlrate  $\beta_{ab}$  und 5 Minuten isothermisch halten.
3. Aufheizen der Probe bis auf die Temperatur  $T_o$  (unmittelbar vor dem Eisschmelzen) mit der Heizrate  $\beta_{auf}$  (1. Aufwärmvorgang).
4. Abkühlen der Probe bis auf die Temperatur  $T_e$  mit der Temper-Abkühlrate  $\beta_{temp}$  (mit  $\beta_{temp} \leq \beta_{ab}$ ) und 5 Minuten isothermisch halten. Innerhalb des Temperaturbereichs  $[T_e ; T_o]$  findet das Eiswachstum statt.
5. Abkühlen der Probe bis auf die Temperatur  $T_B$  (mit  $T_B < T_e < T_o < T_A$ ) mit der Abkühlrate  $\beta_{ab}$  und 5 Minuten isothermisch halten.
6. Aufheizen der Probe bis auf die Temperatur  $T_A$  mit der Heizrate  $\beta_{auf}$  (2. Aufwärmvorgang).
7. Die Glastemperatur  $T'_{g temp}$  der im zweiten Aufwärmvorgang erhaltene Glasumwandlung wird mittels des Onset-Temperatur-Verfahrens (s. Abschnitt 3.2.4) bestimmt.

---

<sup>5</sup>Das kleine Signal bei  $\sim 225$  K in Abbildung 4.17b entspricht wahrscheinlich der Umwandlung von kubischem Eis ( $I_c$ ) in hexagonales Eis ( $I_h$ ) [Murray et al., 2005; Johari, 1998]. Murray et al. [2005] haben die  $I_c \rightarrow I_h$ -Umwandlung in Emulsionsproben aus verschiedenen wässrigen Lösungen mittels Röntgenbeugung bewiesen.

8. Die Schritte 1. bis 7. werden bei verschiedenen Temper-Abkühlraten  $\beta_{temp}$  durchgeführt.
9. Die exponentielle Anpassung der Temperatur  $T'_{g\ temp}$  gegen  $(\beta_{temp})^{-1}$  wird durch die folgende Gleichung durchgeführt:

$$T'_{g\ temp} = T'_g + A \cdot \exp\left(-\frac{\beta_A}{\beta_{temp}}\right), \quad (4.2)$$

wobei  $A$  und  $\beta_A$  zwei zu bestimmende Konstanten sind.

10. Die Bestimmung der tatsächlichen Temperatur  $T'_g$  entspricht dann dem Wert von  $T'_{g\ temp}$  bei einer Abkühlrate von  $0\ \text{K min}^{-1}$  und erfolgt durch die Gleichung:

$$T'_g = \lim_{\beta_{temp} \rightarrow 0} T'_{g\ temp}. \quad (4.3)$$

Für die im Folgenden beschriebenen Temper-Experimente betragen die Temperaturen  $T_A = 308\ \text{K}$  und  $T_B = 153\ \text{K}$ , die Scanraten  $\beta_{ab} = -10\ \text{K min}^{-1}$  und  $\beta_{auf} = 10\ \text{K min}^{-1}$ . Für das untersuchte binäre System Glucose/Wasser wurde zwischen  $T_o = 235\ \text{K}$  und  $T_e = 215\ \text{K}$  getempert.

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Temperatur  $T'_g$  des binären Systems Glucose/Wasser mittels des Temper-Verfahrens können der Abbildung 4.18 entnommen werden und sind in Tabelle E.7 (s. Anhang E) aufgelistet. Die experimentellen Untersuchungen wurden anhand von Emulsionsproben mit Glucose-Konzentration  $w = 0.50$  durchgeführt. Die Temper-Experimente wurden mit  $(\beta_{temp})^{-1}$  zwischen  $0.1$  und  $10\ \text{min K}^{-1}$  durchgeführt. Die in Abbildung 4.18 gezeigte farbige Temperzeit-Skala ermöglicht die Differenzierung der Messdaten (Dreiecke) nach der Temperzeit. Während  $(\beta_{temp})^{-1}$  zwischen  $0.1$  und  $0.2\ \text{min K}^{-1}$  niedrige Werte der Temperatur  $T'_{g\ temp} (\leq 215.2\ \text{K})$  liefern (s. die roten Dreiecke in Abbildung 4.18), wird bereits mit  $(\beta_{temp})^{-1} \geq 2\ \text{min K}^{-1}$  eine Temperatur  $T'_{g\ temp}$  in der Nähe des Grenzwertes  $T'_g$  mit einer absoluten Abweichung von ca.  $0.7\ \text{K}$  erreicht. Messungen mit  $(\beta_{temp})^{-1} \geq 2\ \text{min K}^{-1}$  deuten auf ein maximiertes Eiswachstum innerhalb der Emulsionsprobe hin und somit auf das Erreichen der Konzentration  $w'$ . Je kleiner  $\beta_{temp}$  ist, desto größer ist die Temperzeit, die die Emulsionsprobe für die Fortsetzung des Eiswachstums zur Verfügung hat, und desto kleiner ist die Temperatur-Differenz  $T'_g - T'_{g\ temp}$ .

Die exponentielle Anpassung der Temperatur  $T'_{g\ temp}$  gegen  $(\beta_{temp})^{-1}$  nach der Gleichung 4.2 ist durch die durchgezogene Linie dargestellt. Die erhaltenen Parameter betragen:

$$T'_g = (218.00 \pm 0.36)\ \text{K}$$

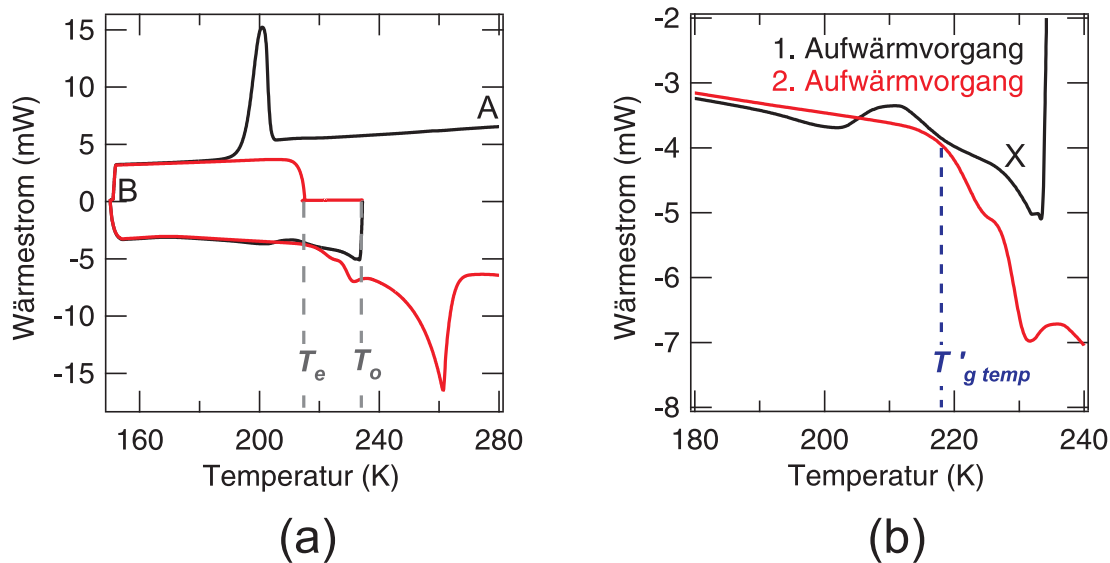


Abbildung 4.17: Anwendung des Temper-Verfahrens zur Bestimmung der Temperatur  $T'_{g \text{ temp}}$ : der erste Abkühl- und Aufwärmvorgang sind in schwarz dargestellt, der zweite Abkühl- und Aufwärmvorgang in rot. (a) DSC-Thermogramm einer emulgierten wässrigen binären Glucose-Lösung mit der Konzentration  $w = 0.50$ . (b) Vergrößerung des Temperaturbereichs zwischen  $T_o = 235 \text{ K}$  und  $T_e = 215$ .

$$A = (-4.48 \pm 0.57) \text{ K}$$

$$\beta_A = (0.85 \pm 0.57) \text{ K min}^{-1}.$$

Kombiniert man den erhaltenen Wert der Temperatur  $T'_g$  mit der mathematischen Anpassung der Glastemperatur nach Gordon und Taylor [1952] und dem entsprechenden 95%-Konfidenz-Fehlerbereich (s. Abbildung 4.14), kann die Konzentration  $w'$  berechnet werden:  $w' = (0.80 \pm 0.01)$ .

Liesebach et al. [2003], Roos [1993] und Slade und Levine [1991] haben auch  $T'_g$  mittels dynamischer Kalorimetrie bestimmt — jedoch anhand verschiedenen Methoden. Liesebach et al. [2003] haben eine maximale Temperzeit von 180 min bei einer konstanten Temperatur angewendet, Roos [1993] nur 15 Minuten. Eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen von  $T'_g$  und  $w'$  für das System Glucose/H<sub>2</sub>O der vorliegenden Arbeit und denen aus den Arbeiten von Liesebach et al. [2003] und Roos [1993] ist aus der Tabelle 4.3 zu entnehmen — insbesondere mit denen aus der Arbeit von Liesebach et al. [2003], da ähnliche Temperzeiten angewendet wurden. Im Gegensatz dazu zeigen Slade und Levine [1991] ein DSC-Thermogramm [Slade und Levine, 1991, Abbildung 38A, Seite 181], mit dem sie  $T'_g$  bestimmt haben. Diese entspricht in etwa dem Punkt X in

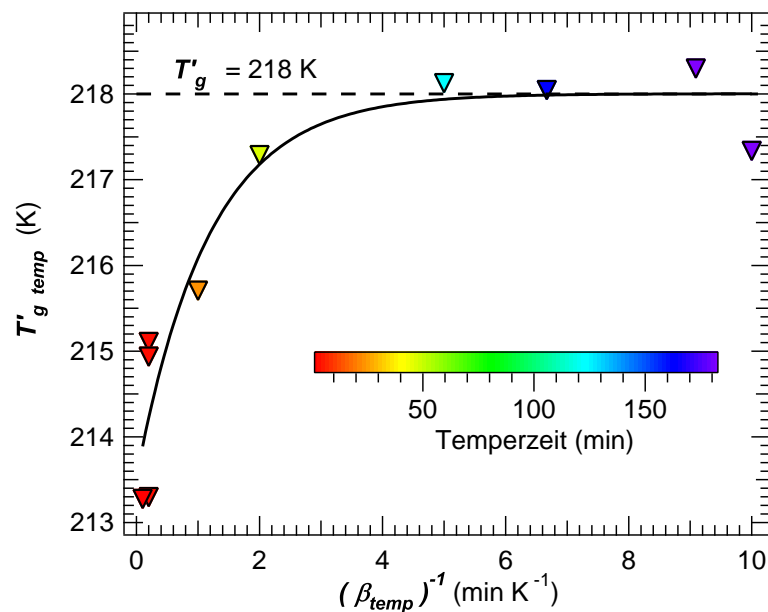


Abbildung 4.18: Experimentelle Bestimmung von  $T'_{g temp}$  für das System Glucose/H<sub>2</sub>O mittels des Temper-Verfahrens. Die durchgezogene Linie stellt die exponentielle Anpassung von  $T'_{g temp}$  nach Gleichung 4.2 dar, die gestrichelte Linie die Temperatur  $T'_g$  nach Gleichung 4.3. Die Messungen wurden mit emulgierten wässrigen binären Glucose-Lösungen mit der Konzentration  $w = 0.50$  durchgeführt. Die Messdaten (Dreiecke) sind farbig nach der Temperzeit kodiert. Der Fehler in  $T'_{g temp}$  beträgt 0.6 K.

Abbildung 4.17b, und muss deshalb eigentlich der kalten Kristallisation  $T_{cc}$  zugeordnet werden, und nicht  $T'_g$ . Es verwundert daher nicht, dass der von Slade und Levine [1991] angegebene  $T'_g$ -Wert deutlich über dem der anderen Arbeiten liegt. Wird die in Abbildung 38A aus Slade und Levine [1991] gezeigte Messung dagegen mit dem in dieser Arbeit verwendeten Schema ausgewertet, ergibt sich ein Wert von ca. 213 K, also eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem hier bestimmten  $T'_g$ -Wert.

Tabelle 4.3: Vergleich der  $T'_g$ - und  $w'$ -Werte des Systems Glucose/H<sub>2</sub>O. Bemerkungen: (a)Die  $T'_g$ -Auswertung erfolgte über den Mittelpunkt und nicht über den Onset der Glasumwandlung. (b)Es wurde bei einer konstanten Temperatur getempert. (c)Inkorrekte Analyse des gezeigten DSC-Thermogramms.

Arbeit	$T'_g$	$w'$	Temperzeit	Bemerkung
diese Arbeit	218.00 K	0.80	maximal 182 min	
Liesebach et al. [2003]	219.25 K	0.799	maximal 180 min	(a)(b)
Roos [1993]	217.15 K	0.792	15 min	(b)
Slade und Levine [1991]	230.15 K	0.72	0 min	(a)(b)(c)

## Levoglucosan

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Temperatur  $T'_g$  des Systems Levoglucosan/H<sub>2</sub>O mittels des Temper-Verfahrens können der Abbildung 4.19 entnommen werden und sind in Tabelle E.8 (s. Anhang E) aufgelistet. Die experimentellen Untersuchungen wurden anhand von Emulsionsproben der Konzentration  $w = 0.50$  durchgeführt.

Eine Zunahme der experimentell bestimmten Temperaturen  $T'_{g\ temp}$  von etwa 3.5 K bei  $(\beta_{temp})^{-1}$  zwischen 0.1 und 0.3 min K<sup>-1</sup> (s. die roten und das orange Dreiecke in Abbildung 4.19) ist zu beobachten. Diese starke Änderung deutet auf das Erreichen des maximalen Eiswachstums innerhalb der Probe bereits nach 10 min Temperzeit — und somit auf das Erreichen des Grenwertes  $T'_g$  (s. die gestrichene Linie in Abbildung 4.19). Allerdings weisen die  $T'_{g\ temp}$ -Messdaten bei  $(\beta_{temp})^{-1}$  zwischen 0.3 und 2 min K<sup>-1</sup> eine relativ große Streuung von  $\sim 1$  K auf. Größere Temperzeiten sind notwendig, um diese Streuung zu minimieren. Da nur kleinen Mengen an Levoglucosan zur Verfügung standen, wurden diese Messungen jedoch hier nicht durchgeführt.

Die exponentielle Anpassung der Temperatur  $T'_{g\ temp}$  gegen  $(\beta_{temp})^{-1}$  nach der Gleichung 4.2 ist durch die schwarze Linie in Abbildung 4.19 dargestellt. Die erhaltenen Parameter betragen:

$$T'_g = (206.9 \pm 0.5) \text{ K}$$

$$A = (-33.8 \pm 6.8) \text{ K}$$

$$\beta_A = (23.2 \pm 9.7) \text{ K min}^{-1}$$

Kombiniert man den erhaltenen Wert der Temperatur  $T'_g$  mit der mathematischen Anpassung der Glastemperatur nach Gordon und Taylor [1952] und dem entsprechenden

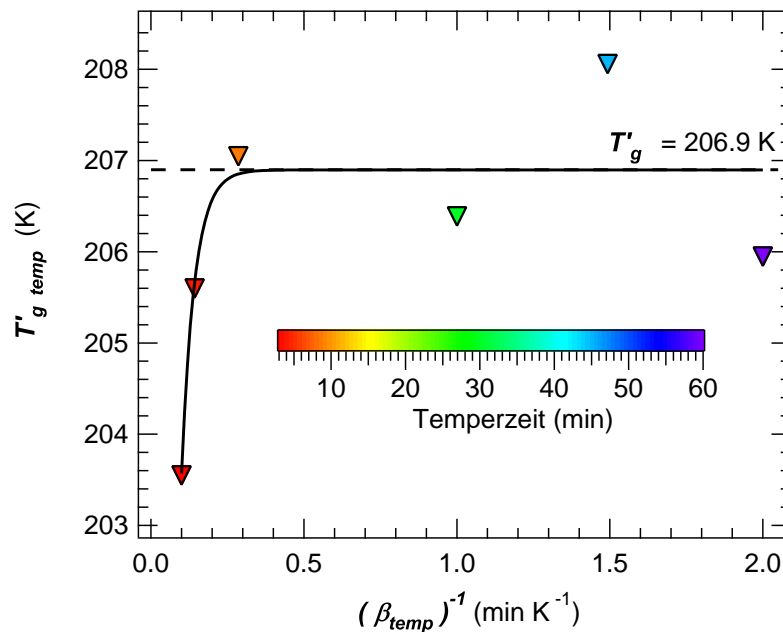


Abbildung 4.19: Experimentelle Bestimmung der Temperatur  $T'_{g temp}$  des Systems Levoglucosan/H<sub>2</sub>O mittels des Temper-Verfahrens. Die durchgezogene Linie stellt die exponentielle Anpassung von  $T'_{g temp}$  nach Gleichung 4.2 dar, die gestrichelte Linie die Temperatur  $T'_g$  nach Gleichung 4.3. Messungen mit emulgierten wässrigen binären Levoglucosan-Lösungen mit der Konzentration  $w = 0.50$ . Die Messdaten (Dreiecke) sind farbig nach der Temperzeit-Skala kodiert. Der Fehler in  $T'_{g temp}$  beträgt 0.6 K.

95%-Konfidenz-Fehlerbereich (s. Abbildung 4.14), kann die Konzentration  $w'$  berechnet werden:  $w' = (0.82 \pm 0.03)$ . Ein Vergleich mit entsprechenden  $T'_g$ - und  $w'$ -Werten aus der Literatur ist nicht möglich, denn die experimentellen Untersuchungen zur Eisnukleation und Glasbildung in wässrigen binären Levoglucosan-Lösungen sind *die ersten ihrer Art* zum Zeitpunkt der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit.

### NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Temperatur  $T'_g$  des Systems NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O können der Abbildung 4.20 entnommen werden.

Die experimentellen Untersuchungen wurden anhand von Emulsionsproben der Konzentration  $w = 0.50$  durchgeführt, sowohl mittels des Temper-Verfahrens als auch ohne

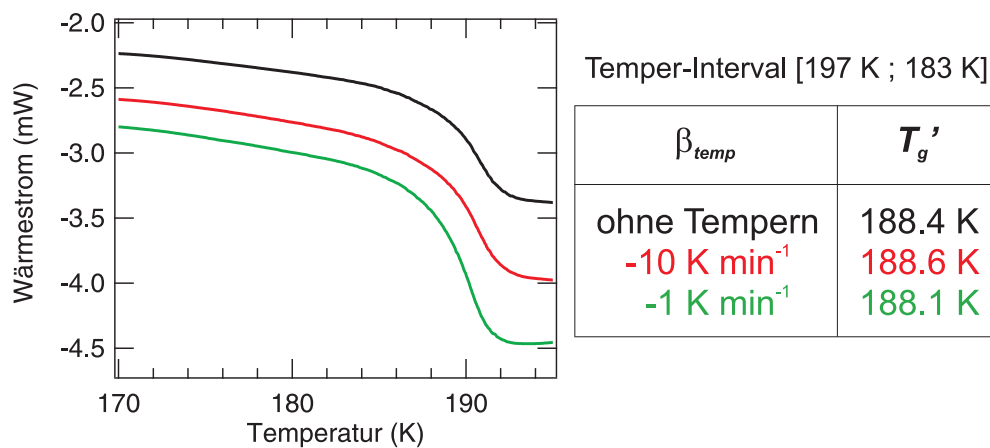


Abbildung 4.20: Experimentelle Bestimmung der Temperatur  $T_g'$  des Systems  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$  mittels des Temper-Verfahrens (rote und grüne Linien im DSC-Thermogramm) und ohne zu tempern (schwarze Linie). Messungen mit emulgierten wässrigen binären  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen mit der Konzentration  $w = 0.50$ .

zu tempern. Dabei werden die Aufwärmkurven mit den Glasumwandlungen nach dem Tempern (wenn vorhanden) gezeigt.

Ein späteres Eiswachstum während des zweiten Aufwärmvorgangs findet nicht statt. Wahrscheinlich ist die Eisschmelzkurve des Systems  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$  steiler als die des Systems  $\text{Glucose}/\text{H}_2\text{O}$  in der Nähe von  $T_g'$ . Aus diesem Grund weist die Glastemperatur  $T_g'$  eine geringe Abweichung bezüglich der Bestimmungsmethode auf: die maximale Differenz zwischen der mittels des Temper-Verfahrens bestimmten Glastemperatur und der ohne zu tempern ist kleiner als 0.3 K (s. Abbildung 4.20). Aus diesem Grund ist eine exponentielle Anpassung nach Gleichung 4.3 nicht von Nöten.

#### 4.2.5 Ternäre wässrige Mischungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Glasumwandlung in dreizehn verschiedenen ternären wässrigen Lösungen untersucht: zwölf der Lösungen beinhalteten eine organische und eine anorganische Substanz, die restliche Lösung zwei anorganische Substanzen. Dabei wurden die ternären Lösungen mit verschiedenen Mischungsverhältnissen,  $r$ , angesetzt:

$$r = \frac{w_{\text{Substanz 1}}}{w_{\text{Substanz 2}}}, \quad (4.4)$$



Tabelle 4.4: Untersuchte wässrige ternäre Lösungen und ihre Mischungsverhältnisse  $r$ .

ternäre Lösung	Substanz 1	Substanz 2	$r$
oa1	Glucose	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.51
oa2	Glucose	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.73
oa3	Glucose	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.52
oa4	Glucose	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0
oa5	Glucose	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	1.0
oa6	Glucose	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.85
oa7	Glucose	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11.0
oa8	Glucose	NaNO <sub>3</sub>	1.0
oa9	1,4-Butandiol	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.0
oa10	Glucose	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.0
oa11	Glucose	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.0
oa12	Glucose	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	2.0
aa1	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaNO <sub>3</sub>	1.0

wobei  $w_{\text{Substanz 1}}$  und  $w_{\text{Substanz 2}}$  jeweils den Massenbruch der Substanz 1 bzw. der Substanz 2 in der ternären wässrigen Lösung darstellen. Der Gesamtmassenbruch  $w$  der gelösten Stoffe in der ternären Lösung ist damit

$$w = w_{\text{Substanz 1}} + w_{\text{Substanz 2}} \quad (4.5)$$

Die Mischungsverhältnisse der untersuchten ternären Lösungen sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Die ternären Lösungen wurden von 308 bis 153 K mit  $\beta_{ab} = -10 \text{ K min}^{-1}$  abkühlt und anschließend bis 308 K mit  $\beta_{auf} = 10 \text{ K min}^{-1}$  aufgewärmt. Die Bestimmung der Glasktemperatur  $T_g$  erfolgt im Heizmodus [Angell, 2002] und stets bei einer Heizrate  $\beta_{auf} = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

Wie bereits im Abschnitt 2.2.4 erwähnt, wird die von Katkov und Levine [2004] vorgeschlagene mathematische Vorhersage der  $T_g$  ternärer Lösungen (s. Gleichung 2.44) mit den experimentell bestimmten Glasktemperaturen verglichen. Für diesen Zweck wurden drei Sätze ternärer Lösungen untersucht:

1. Lösungen aus Glucose und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit sechs Mischungsverhältnissen ( $0.51 \leq r \leq 11$ ),

2. Lösungen aus Glucose und verschiedenen anorganischen Substanzen, jeweils mit einem Mischungsverhältnis  $r = 1$
3. und Lösungen aus  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und verschiedenen anderen Substanzen, jeweils mit einem Mischungsverhältnis  $r = 1$ .

### Das System Glucose / $\text{H}_2\text{SO}_4$ / $\text{H}_2\text{O}$

Die Ergebnisse der Experimente mit ternären wässrigen Lösungen aus Glucose und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  können der Abbildung 4.21 entnommen werden. Die Glastemperaturen der ternären Lösungen bei sechs Mischungsverhältnissen wurden innerhalb des Konzentrationsbereichs [0.55 ; 0.76] untersucht. Je größer der Anteil von Glucose in der ternären Lösung ist, desto mehr nähert sich der nach Gleichung 2.44 vorhergesagte  $T_g$ -Wert derjenigem der binären Glucose-Lösung. Die experimentell bestimmten Glastemperaturen sämtlicher ternären Lösungen liegen 3 bis 8 K unterhalb der nach Gleichung 2.44 vorhergesagten  $T_g$ -Werte. Die vorhergesagten ternären Glastemperaturen liegen zwischen denen der binären Lösungen und können somit als eine gute erste Näherung angenommen werden.

Die ternären Lösungen wurden in durchsichtigen 50-ml-Flaschen angesetzt. Unmittelbar nach dem Ansetzen bei Raumtemperatur wurde eine Färbung der Lösung beobachtet: die Lösungsfarbe ändert sich von heller Champagner-Farbe zu dunklen Honigbraun. Sämtliche Glucose/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ / $\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen färbten sich mit der Zeit, was offensichtlich auf eine chemische Reaktion — wahrscheinlich eine Polymerisierung, und zwar eine Kondensationsreaktion — hindeutet. Ähnliche Beobachtungen mit anderen organischen Bestandteilen findet man in der Literatur [Hegglin et al., 2002]. Diese Reaktionen finden wahrscheinlich auch innerhalb der Emulsionstropfen statt. Eine solche Polymerisierung würde zu einer Abnahme der Konzentration des gesamten Gelösten in der Lösung führen und somit würden sich die Punkte in Abbildung 4.21 nach links versetzen, was die Qualität der Vorhersage verbessern könnte. Die Konzentrationsänderung konnte jedoch nicht bestimmt werden.

### Systeme vom Typ Glucose / anorganische Substanz / Wasser

Die  $T_g$ -Vorhersage nach Gleichung 2.44 wurde in drei weiteren ternären wässrigen Lösungen untersucht, die Glucose und eine anorganische Substanz bei einem Mischungsverhältnis  $r = 1$  enthalten: die Mischungen Glucose/ $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ / $\text{H}_2\text{O}$ , Glucose/ $\text{NaNO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$

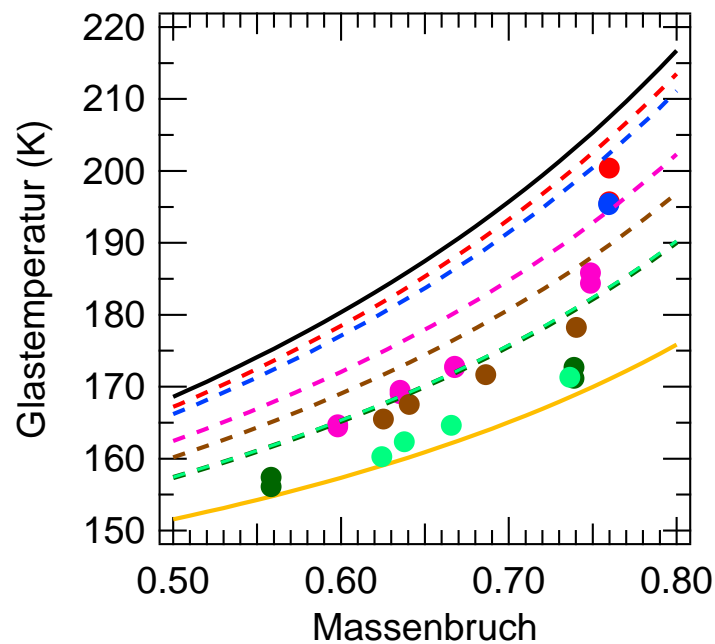


Abbildung 4.21: Die Glastemperatur in ternären wässrigen Lösungen aus Glucose und  $H_2SO_4$  mit verschiedenen Mischungsverhältnissen:  $r = 11$  (rot),  $r = 5.9$  (blau),  $r = 1.7$  (pink),  $r = 1.0$  (braun),  $r = 0.52$  (hellgrün) und  $r = 0.51$  (dunkelgrün). Messdaten (Kreise), Vorhersage der  $T_g$  in der ternären Lösung nach Gleichung 2.44 (gestrichelte Linien) und in der binären Lösung nach Gordon und Taylor [1952] (durchgezogene Linien, für Glucose in schwarz, für  $H_2SO_4$  in gelb).

und Glucose/ $Ca(NO_3)_2/H_2O$ . Die Ergebnisse der Experimente mit diesen ternären wässrigen Lösungen können der Abbildung 4.22 entnommen werden, wobei auch die Mischung Glucose/ $H_2SO_4/H_2O$  mit  $r = 1$  gezeigt wird. Zwei Fälle sind zu beobachten:

1. Bei den ternären Lösungen Glucose/ $H_2SO_4/H_2O$  und Glucose/ $NH_4HSO_4/H_2O$  (s. jeweils Abbildung 4.22a und b) liegt die  $T_g$ -Vorhersage oberhalb der experimentell bestimmten Glastemperaturen: bei der Mischung Glucose/ $NH_4HSO_4/H_2O$  ist eine Differenz von 3 K zu erkennen (s. auch Diskussion oben).
2. Bei den ternären Lösungen Glucose/ $NaNO_3/H_2O$  und Glucose/ $Ca(NO_3)_2/H_2O$  (s. jeweils Abbildung 4.22c und d) ist eine gute Übereinstimmung zwischen der experimentell bestimmten Glastemperatur und der Vorhersage zu erkennen. Eine Färbung der Lösungen wurde nicht beobachtet.

Niedrigere bzw. größere Gesamtkonzentrationen als die in Abbildung 4.22 gezeigten konnten nicht untersucht werden, da dann beim Abkühlen entweder Eis oder die gelösten Substanzen auskristallisierten und eine experimentelle Bestimmung von  $T_g$  daher nicht möglich war. In den Abbildungen 4.22a, b, c und d ist zu erkennen, dass die  $T_g$ -Vorhersage ziemlich genau in der Mitte zwischen den jeweiligen  $T_g$  der beteiligten binären Lösungen liegt. Wenn die Gordon-Taylor-Koeffizienten  $k_2$  der beteiligten Substanzen größer als 1 (Linienkrümmung nach oben) sind *und* beide ähnliche Werte annehmen, gleicht die  $T_g$  einer ternären wässrigen Lösung mit gleichen Massenanteil der beiden gelösten Substanzen dem  $T_g$ -Durchschnitt der jeweiligen binären Lösungen bei der jeweiligen Konzentration an.

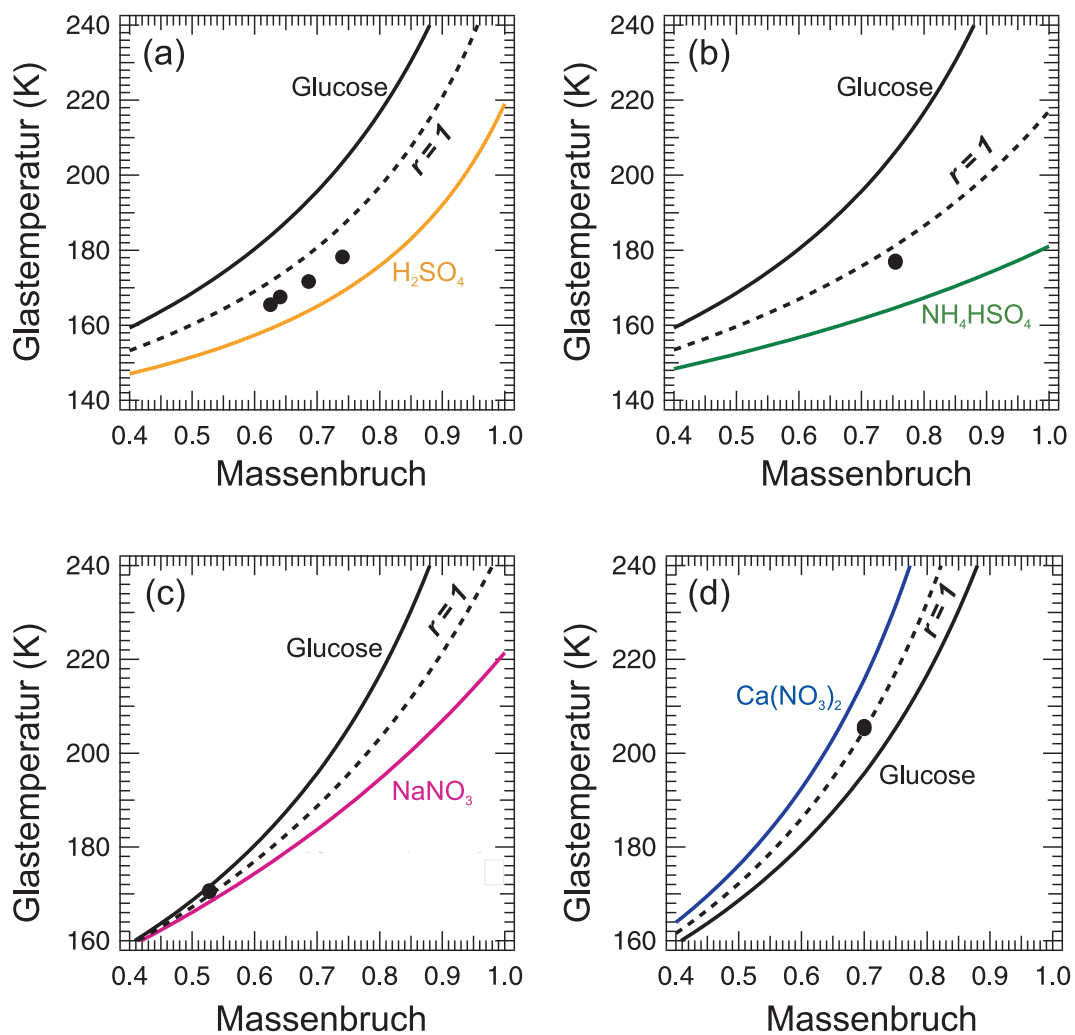


Abbildung 4.22: Die Glasübergangstemperatur in ternären wässrigen Lösungen aus Glucose und einer anorganischen Substanz (Mischungsverhältnis  $r = 1$ ): Messdaten (Kreise), Vorhersage nach Gleichung 2.44 (gestrichelte Linien) und  $T_g$  der binären Lösungen (durchgezogene Linien: Glucose (schwarz),  $H_2SO_4$  (gelb),  $NH_4HSO_4$  (grün),  $NaNO_3$  (pink) und  $Ca(NO_3)_2$  (blau)).

### Systeme vom Typ $Ca(NO_3)_2$ / Substanz<sub>2</sub> / Wasser

Die  $T_g$ -Vorhersage nach Gleichung 2.44 wurde in zwei weiteren ternären wässrigen Lösungen untersucht, die  $Ca(NO_3)_2$  und eine weitere Substanz mit einem Mischungsverhältnis  $r = 1$  enthalten:  $Ca(NO_3)_2/NaNO_3/H_2O$  und  $1,4\text{-Butandiol}/Ca(NO_3)_2/H_2O$ . Die Ergebnisse der Experimente mit den oben genannten ternären wässrigen Lösungen kön-

nen der Abbildung 4.23 entnommen werden, wobei auch die Glucose/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ -Mischung gezeigt wird.

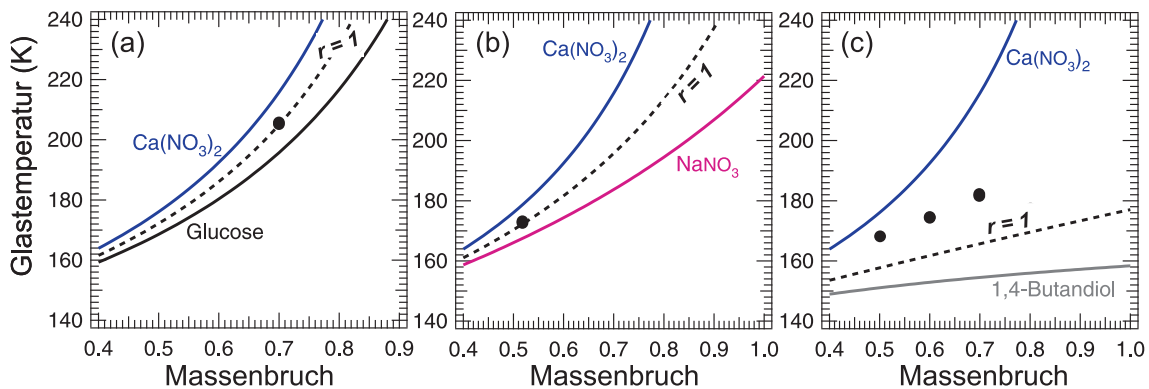


Abbildung 4.23: Die Glasübergangstemperatur in ternären wässrigen Lösungen aus  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und einer zweiten Substanz (Mischungsverhältnis  $r = 1$ ): Messdaten (Kreise), Vorhersage nach Gleichung 2.44 (gestrichelte Linien) und  $T_g$  der binären Lösungen (durchgezogene Linien:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (blau), Glucose (schwarz),  $\text{NaNO}_3$  (pink), und 1,4-Butandiol (grau)).

Bei den ternären Lösungen Glucose/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  stimmen die  $T_g$ -Vorhersage mit den jeweiligen experimentell bestimmten  $T_g$  überein (s. Abbildungen 4.23a und b), bei der Lösung 1,4-Butandiol/ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$  ist eine Differenz von 10 bis 12 K zu erkennen. Obwohl gleiche Massenanteile der gelösten Substanzen in der ternären Lösung vorliegen ( $r = 1$ ), nähert sich die  $T_g$ -Vorhersage der  $T_g$  der binären 1,4-Butandiol-Lösung an, da der Koeffizient  $k_2$  für 1,4-Butandiol kleiner als eins ist, was die  $T_g$  der Lösung zu tieferen Temperaturen verschiebt. Die drei experimentell bestimmten  $T_g$ -Werte liegen jedoch näher bei denen der binären  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung.

Die in Abbildungen 4.22 und 4.23 gezeigten Ergebnissen können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die  $T_g$ -Vorhersage für ternäre wässrige Lösungen liegt zwischen den  $T_g$ -Werten der jeweiligen binären Lösungen der beiden Substanzen.
- Die Vorhersage nach Gleichung 2.44 stellt in den meisten untersuchten Fällen eine gute Abschätzung der Glasübergangstemperatur einer ternären Lösung dar. Anderenfalls sind Abweichungen von 4 bis 12 K beobachtet worden, wobei die experimentell bestimmten  $T_g$ -Werte näher an den  $T_g$ -Werten der binären Lösung der anorganischen Substanz liegen.

- Wenn das Mischungsverhältnis  $r = 1$  ist, die zwei Gordon-Taylor-Koeffizienten  $k_2$  der wässrigen binären Lösungen größer als 1 sind *und* sie ähnliche Werte annehmen, entspricht die ternäre  $T_g$ -Vorhersage dem Durchschnitt der Glastemperaturen der wässrigen binären Lösungen der gelösten Substanzen. Die von Katkov und Levine [2004] vorgeschlagene Vorhersage ist allerdings nicht allgemein verwendbar.

### Das System Glucose / $\text{NH}_4\text{NO}_3$ / Wasser

Das System Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ /Wasser wurde aufgrund seiner atmosphärischen Relevanz (s. Abschnitt 1.2) bei zwei Mischungsverhältnissen untersucht:  $r = 1$  und  $r = 2$ . Die experimentellen Untersuchungen des Systems mit  $r = 1$  erfolgten innerhalb des Gesamtkonzentrationsbereichs  $[0 ; 0.90]$ , die des Systems mit  $r = 2$  innerhalb des Gesamtkonzentrationsbereichs  $[0 ; 0.70]$ . Die Ergebnisse der Experimente mit Emulsionsproben aus ternären wässrigen Lösungen aus Glucose und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  können der Abbildung 4.24 entnommen werden und sind in Tabelle E.11 (s. Anhang E) aufgelistet. Die experimentell bestimmten Temperaturen  $T_m$ ,  $T_{hom}$  und  $T_g$  sind für  $r = 1$  in rot dargestellt, für  $r = 2$  in blau. Ein eutektisches Gemisch bildet sich weder in den wässrigen ternären Lösungen mit  $r = 1$  noch in denen mit  $r = 2$ .

Wie in Abbildung 4.24 gezeigt, ändern sich die Temperaturen  $T_m$  und  $T_{hom}$  kaum, wenn das Mischungsverhältnis verdoppelt wird. Die Glastemperatur  $T_g$  des Systems mit  $r = 1$  konnte für Gesamtkonzentrationen zwischen  $w = 0.70$  und  $w = 0.90$  bestimmt werden, für das Systems mit  $r = 2$  nur für die Gesamtkonzentration  $w = 0.70$ , weil die gelösten Substanzen bei größeren Konzentrationen bereits bei Raumtemperatur auskristallisieren. Die erhaltenen  $T_g$ -Werte sind relevant für die in der oberen Troposphäre herrschenden Temperaturen (s. Abbildung 1.2). Ein Vergleich mit entsprechenden  $T_m$ -,  $T_{hom}$  und  $T_g$ -Werten aus der Literatur ist nicht möglich, denn die experimentellen Untersuchungen zur Eisnukleation und Glasbildung in wässrigen ternären Lösungen aus Glucose und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sind *die ersten ihrer Art* zum Zeitpunkt der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit. Ein Blick auf die Phasendiagramme der binären Glucose- und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen ermöglicht den Vergleich zwischen den Phasenumwandlungstemperaturen  $T_m$ -,  $T_{hom}$  und  $T_g$  der beiden binären Lösungen mit den jeweiligen Phasenumwandlungstemperaturen der ternären Lösung Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$  ( $r = 1$ ) (s. Abbildung 4.25):

- Die Konzentrationsabhängigkeit von  $T_m$  der binären  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung und der ternären Lösung Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$  sind innerhalb des (Gesamt)-Konzentrationsbereichs  $[0 ; 0.70]$  sehr ähnlich. Die Eisschmelzkurve des binären Systems Glucose/Wasser liegt dagegen bis zu 10 K oberhalb dieser Eisschmelzkurven.

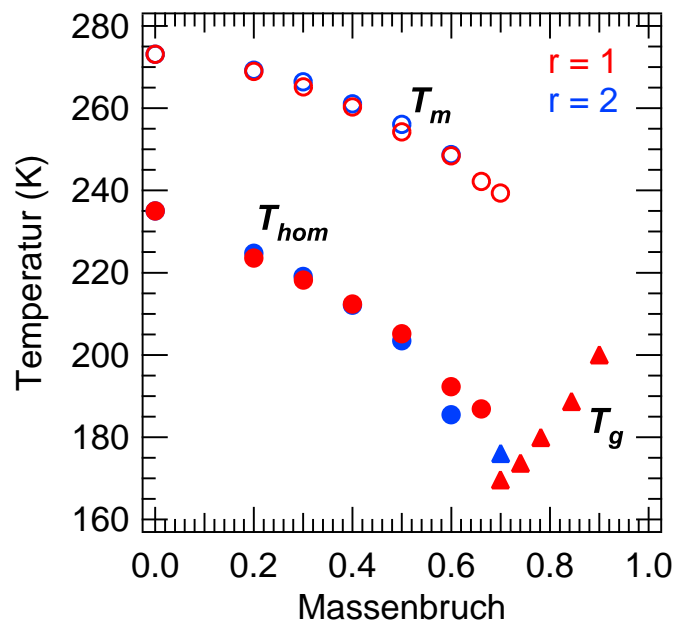


Abbildung 4.24: Phasendiagramm des Systems Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$  bei den Mischungsverhältnissen  $r = 1$  (rot) und  $r = 2$  (blau). Experimentell bestimmten Temperaturen:  $T_m$  (offene Kreise),  $T_{hom}$  (geschlossene Kreise) und  $T_g$  (Dreiecke).

- Die Konzentrationsabhängigkeit der homogenen Eisnukleation  $T_{hom}$  der binären  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung und der ternären Lösung Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$  sind innerhalb des (Gesamt)-Konzentrationsbereichs  $[0 ; 0.60]$  sehr ähnlich. Die  $T_{hom}$ -Kurve des binären Systems Glucose/Wasser liegt wieder bis zu 8 K darüber.
- Ein eutektisches Gemisch bildet sich weder in den wässrigen binären Glucose-Lösungen noch in den ternären Lösungen mit  $r = 1$ .
- Die Glas temperatur der ternären Lösung mit der Gesamtkonzentration  $w = 0.70$  liegt 26 K unterhalb der Glas temperatur der binären Glucose-Lösung mit der gleichen Konzentration. Der Unterschied vergrößert sich auf 48 K bei  $w = 0.90$ .



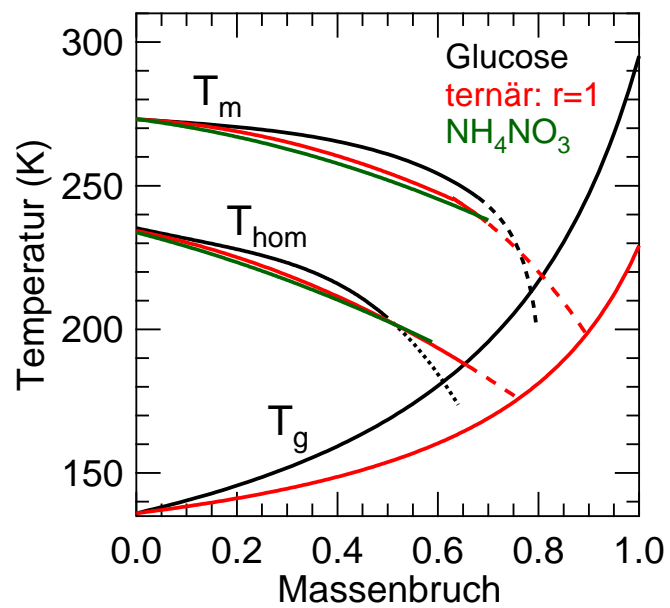


Abbildung 4.25: Phasendiagramme der binären Systeme Glucose/H<sub>2</sub>O (schwarz) und  $NH_4NO_3/H_2O$  (grün) und des ternären Systems Glucose/ $NH_4NO_3$ /H<sub>2</sub>O (rot): mathematische Anpassungen der  $T_m$ -,  $T_{hom}$ - und  $T_g$ -Messdaten (durchgezogene Linien), extrapolierte Anpassungen (gestrichelte Linien).

Auch die Temperatur  $T'_g$  der zwei untersuchten ternären Systeme (Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$  mit  $r = 1$  und  $r = 2$ ) wurde experimentell bestimmt: für das System mit  $r = 1$  beträgt  $T'_g|_{r=1} = (197.2 \pm 0.7) \text{ K}$ , für das System mit  $r = 2$  beträgt  $T'_g|_{r=2} = (201.5 \pm 0.2) \text{ K}$ . Die Temperatur  $T'_g|_{r=1}$  wurde mittels des Temper-Verfahrens bestimmt (s. Abbildung 4.26a und Tabelle E.12), die Temperatur  $T'_g|_{r=2}$  mittels des Mittelwertes  $\overline{T'_g}$  der untersuchten Lösungen mit Gesamtkonzentrationen  $0.20 \leq w \leq 0.40$  (s. Abbildung 4.26b).

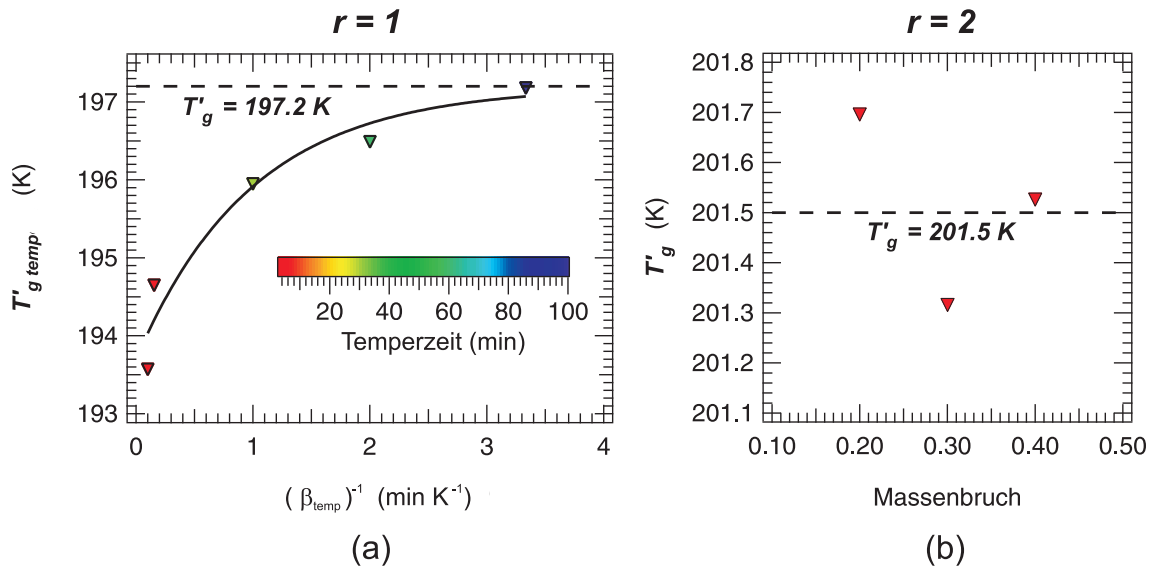


Abbildung 4.26: Bestimmung der Temperatur  $T'_g$  des Systems Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ : (a)  $r = 1$ , (b)  $r = 2$ . Experimentell bestimmten Temperaturen  $T'_{g \text{ temp}}$  und  $T'_g$  (Dreiecke), mathematische Anpassung von  $T'_{g \text{ temp}}$  nach Gleichung 4.2 (durchgezogene Linie),  $T'_{g \text{ temp}}$ -Grenzwert und Mittelwert  $\overline{T'_g}$  (gestrichelte Linien).

Da die Eisschmelzkurven der ternären Lösungen mit  $r = 1$  und  $r = 2$  mit Gesamtkonzentrationen  $w \leq 0.70$  nahezu übereinander liegen, und da  $T'_g|_{r=1} < T'_g|_{r=2}$  ist, sollte<sup>6</sup> die Glaskurve der ternären Lösung mit  $r = 1$  unterhalb der Glaskurve der ternären Lösung mit  $r = 2$  liegen — was für die Gesamtkonzentration  $w = 0.70$  bereits gezeigt wurde (s. Abbildung 4.24).

Zobrist et al. [2008] haben eine alternative Vorhersage-Gleichung für die Glasübergangstemperatur  $T_{g \text{ tern}}$  eines ternären wässrigen Systems *Substanz<sub>1</sub> / Substanz<sub>2</sub> / Wasser* vorgeschlagen. Dabei nehmen sie an, dass die Glaskurven der jeweiligen binären Systeme  $T_{g \text{ bin } 1}$

<sup>6</sup>Es wurde bereits gezeigt, dass die Glaskurve einer ternären Lösung zwischen den Glaskurven der jeweiligen binären Lösungen liegt (s. Abbildungen 4.22 und 4.23).

und  $T_{g\ bin\ 2}$  bekannt sind:

$$T_{g\ tern}(w_{tot}) = \frac{\frac{w_1}{M_1} \cdot T_{g\ bin\ 1}(w_{tot}) + \frac{w_2}{M_2} \cdot T_{g\ bin\ 2}(w_{tot})}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}} \quad (4.6)$$

Die Gültigkeit der Gleichung 4.6 wurde von Zobrist et al. [2008] für zwei ternären Mischungen mit  $r = 1$  untersucht und festgestellt. Eine der zwei untersuchten Mischungen besteht aus 1,4-Butandiol, 1,2,7,8-Octantetrol und  $H_2O$ , die andere aus Raffinose, M5AS und  $H_2O$ , wobei M5AS die wässrige Mischung aus  $(NH_4)_2SO_4$  und fünf Dicarbonsäuren darstellt [Marcolli et al., 2004]. Weitere Untersuchungen werden benötigt, um die allgemeine Gültigkeit der Gleichung 4.6 festzustellen [Zobrist et al., 2008].

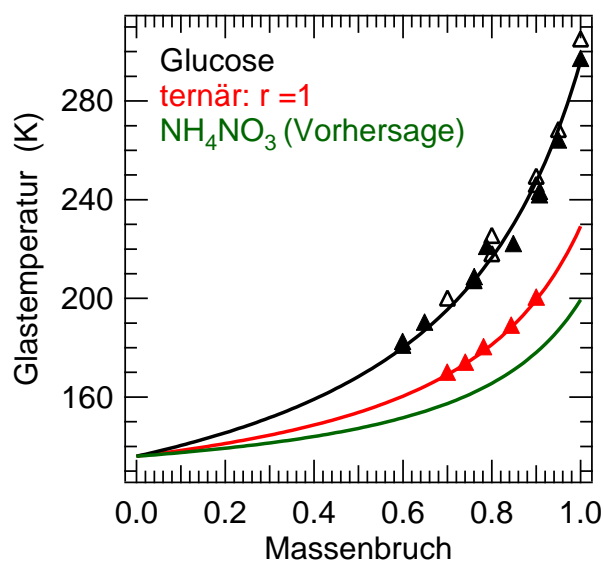


Abbildung 4.27: Vorhersage der Glasktemperatur  $T_g$  des binären Systems  $NH_4NO_3/H_2O$  mittels der Gleichung 4.6. Messdaten (geschlossene Dreiecke), Literatur-Daten (offene Dreiecke, Roos [1993]; Seo et al. [2004]) und mathematischen Anpassungen nach Gleichung 2.43 (Linien).

Wird die Gleichung 4.6 auf das ternäre System Glucose/ $NH_4NO_3/H_2O$  angewendet, kann die Glaskurve des binären Systems  $NH_4NO_3/H_2O$  abgeschätzt werden. Für diesen Zweck wurden die experimentell bestimmten  $T_g$ -Werte der Lösung Glucose/ $NH_4NO_3/H_2O$  mit  $r = 1$  mittels der Gleichung 2.43 mathematisch angepasst, wobei die erhaltenen Koeffizienten  $k_2 = 4.24$  und  $T_{g2} = 229.2$  K betragen. Die rote Linie in Abbildung 4.27 stellt die nach Gleichung 2.43 erhaltene ternäre Glaskurve dar. Da die Glucose-Glaskurve auch im Rahmen dieser Arbeit parametrisiert wurde (s. schwarze Linie in Abbildung 4.27), kann die  $NH_4NO_3$ -Glaskurve mittels der Gleichung 4.6 erhalten werden (s. grüne Linie in Abbildung 4.27). Die erhaltene  $NH_4NO_3$ -Glaskurve kann wiederum mittels der Gleichung

2.43 parametrisiert werden, damit die entsprechenden Gordon-Taylor-Koeffizienten bestimmt werden können:  $k_2 = 4.6$  und  $T_{g2} = 199.5$  K. Die  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Glaskurve liegt damit innerhalb des Massenbruchbereichs  $[0 ; 0.90]$  unterhalb von 180 K. Es ist daher zu erwarten, dass Aerosolpartikel aus binären wässrigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen in der oberen Troposphäre *nicht als Glas* vorliegen.

## 4.3 Phasenumwandlungen in der $a_w$ -Skala

In der Atmosphäre wird die Zusammensetzung von wässrigen Aerosolpartikeln durch die relative Feuchte  $RH$  der Umgebungsluft bestimmt. Die Wasseraktivität  $a_w$  eines Aerosolpartikels, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, entspricht der relativen Feuchte  $RH$  der Umgebungsluft (s. Gleichung 2.23 in Abschnitt 2.2.3). Aus diesem Grund werden die in den letzten Abschnitten vorgestellten experimentellen erhaltenen Ergebnisse von  $T$ - $w$ -Phasendiagrammen in  $T$ - $a_w$ -Phasendiagramme umgewandelt, damit Schlussfolgerungen auf die Atmosphäre gezogen werden können. Dafür ist es notwendig, die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Wasseraktivität des untersuchten wässrigen Systems zu parametrisieren. Die  $a_w$ -Parametrisierungsmethode wird in nachfolgender Abschnitt beschrieben.

### 4.3.1 Die $a_w$ -Parametrisierungsmethode

Eine geeignete Berechnungsregel  $a_w = f(T; w)$  wird gesucht, die die Wasseraktivität als Funktion der Temperatur  $T$  und der Konzentration  $w$  der gelösten Substanz beschreiben kann. Diese sogenannte  $a_w$ -Parametrisierung nach der Temperatur und der Konzentration wurde anhand von drei Datensätzen berechnet:

- experimentelle  $a_w$ -Werte aus der Literatur (u.a. aus osmotischen und Aktivitätskoeffizienten), meistens bei Temperaturen  $\geq 298.15$  K gemessen,
- experimentelle  $a_w$ -Werte aus eigenen Messungen bei 298.15 K und
- experimentelle  $a_w$ -Werte der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Lösungen bei den experimentell bestimmten Temperaturen  $T_m$  und  $T_{hom}$ , welche mittels der aktivitätsbasierten Theorie berechnet wurden (s. Gleichungen 2.20 und 2.21 in Abschnitt 2.2.3).

Die experimentellen Wasseraktivitätswerte  $a_w$  werden nach folgender Gleichung parametrisiert:

$$a_w(T; w) = \frac{1 + a \cdot w}{1 + b \cdot w + c \cdot w^2} + (T - T_\Theta) \cdot (d \cdot w + e \cdot w^2 + f \cdot w^3 + g \cdot w^4), \quad (4.7)$$

wobei  $T_\Theta = 298.15$  K. Die Parametrisierung erfolgte dabei in zwei Schritten:

1. Die Konzentrationsabhängigkeit der Wasseraktivität wird bei der Temperatur  $T_\Theta$  angepasst, wobei die Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  bestimmt werden.
2. Anschließend werden die erhaltene Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  für die allgemeine  $a_w$ -Parametrisierung benutzt. Die restlichen Koeffizienten  $d$ ,  $e$ ,  $f$  und  $g$  werden bestimmt.

Die Parametrisierung erfolgt in zwei Schritten — und nicht in einem —, weil auf diese Weise die experimentelle  $a_w$ -Werte aus der Literatur bei 298.15 K richtig angepasst werden. In beiden Schritten werden folgenden Randbedingungen eingeführt:

$$a_w(T; w) = \begin{cases} 1 & , \text{ wenn } w = 0 \\ 0 & , \text{ wenn } w = 1 \end{cases}$$

Mittels der Parametrisierung  $a_w(T; w)$  können die Phasendiagramme  $T$ - $w$  (als *Phasendiagramme in der  $w$ -Skala* bezeichnet) in Phasendiagramme  $T$ - $a_w$  (als *Phasendiagramme in der  $a_w$ -Skala* bezeichnet) umgewandelt werden.

### 4.3.2 Anwendung der $a_w$ -Parametrisierungsmethode

Die Parametrisierungsmethode wird auf die wässrigen binären Systeme Glucose/H<sub>2</sub>O, Levoglucosan/H<sub>2</sub>O und NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O angewendet.

#### Das System Glucose/H<sub>2</sub>O

Bonner und Breazeale [1965] haben sowohl die osmotischen als auch die Aktivitätskoeffizienten von binären wässrigen Glucose-Lösungen mit Molalitäten  $m \leq 10$  mol kg<sup>-1</sup> bei 298.15, 310 und 333 K experimentell bestimmt, Miyajima et al. [1983] für Molalitäten  $m \leq 6$  mol kg<sup>-1</sup> und bei 298.15 K. Peng et al. [2001] haben die Wasseraktivität schwebender Partikel aus binären Glucose-Lösungen innerhalb des Massenbruchbereiches  $0.15 \leq w \leq 1$  mittels der elektrodynamischen Methode (engl.: Electrodynamic

Balance, EDB) gemessen. Die mathematische Anpassung  $a_w(T; w)$  für binäre wässrige Glucose-Lösungen wurde anhand dieser  $a_w$ -Daten aus der Literatur [Bonner und Breazeele, 1965; Miyajima et al., 1983; Peng et al., 2001] sowie eigenen  $a_w$ -Daten (bei 298.15 K mit einem Aktivitätsmessgerät bestimmt) berechnet.

Ist der osmotische Koeffizient  $\phi$  einer wässrigen binären Lösung auf der Molenbruchskala bekannt, kann ihre Wasseraktivität  $a_w$  mittels der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$a_w = \exp(-\phi \cdot M_{H_2O} \cdot m) \quad , \quad (4.8)$$

wobei  $M_{H_2O}$  und  $m$  jeweils die Molmasse des Wassers und die Molalität der binären Lösung darstellen. Ist der Wasseraktivitätskoeffizient  $\gamma_{H_2O}$  einer wässrigen binären Lösung bekannt, kann ihre Wasseraktivität  $a_w$  mittels der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$a_w = \gamma_{H_2O} \cdot x_{H_2O} \quad , \quad (4.9)$$

wobei  $x_{H_2O}$  den Molenbruch des Wassers in der wässrigen binären Lösung darstellt.

Wie bereits bei der Parametrisierungsmethode beschrieben (s. Abschnitt 4.3.1), wurde zuerst die mathematische  $a_w(T; w)$ -Anpassung für  $T_\Theta = 298.15$  K berechnet (s. Abbildung 4.28a) und anschließend die  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung für das Temperaturintervall [220 K ; 340 K] (s. Abbildung 4.28b). Eine gute Übereinstimmung zwischen den sieben durchgezogenen Linien in Abbildung 4.28b und den jeweiligen  $a_w$ -Werten aus der Literatur (Quadrate und Kreuze) für die jeweiligen Konzentrationen  $w = 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60$  und  $0.64$  (von links nach rechts) ist zu erkennen.

Die für das System Glucose/Wasser erhaltene Parameter der  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung sind in Tabelle E.13 in Anhang E aufgelistet. Die  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung über den gesamten Glucose-Konzentrationsbereich in 0.10-Abständen innerhalb des Temperaturintervalls [220 K ; 340 K] ist der Abbildung 4.29a zu entnehmen. Man erkennt, dass die Wasseraktivität nur eine schwache lineare Temperaturabhängigkeit zeigt. Mittels der  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung können nun sämtliche Phasenumwandlungstemperaturen ( $T_m$ ,  $T_{hom}$ ,  $T_g$  sowie die nach Gordon und Taylor [1952] berechnete Glaskurve) als Funktion der Wasseraktivität  $a_w$  der Lösung angegeben werden und somit kann das Phasendiagramm des Systems Glucose/Wasser in der  $a_w$ -Skala erstellt werden (s. Abbildung 4.29b).

Die gute Qualität der  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung ist an die  $T_m$ - und  $T_{hom}$ -Punkten zu erkennen, denn sie liegen jeweils auf den von Koop et al. [2000] vorhergesagten  $T_m$ - bzw.  $T_{hom}$ -Kurven. Wie bereits auch mittels der Temper-Methode experimentell bestimmt, schneiden sich die  $T_m$ - und die  $T_g$ -Kurve bei der Temperatur  $T_g'$  (s. offenes Dreieck in

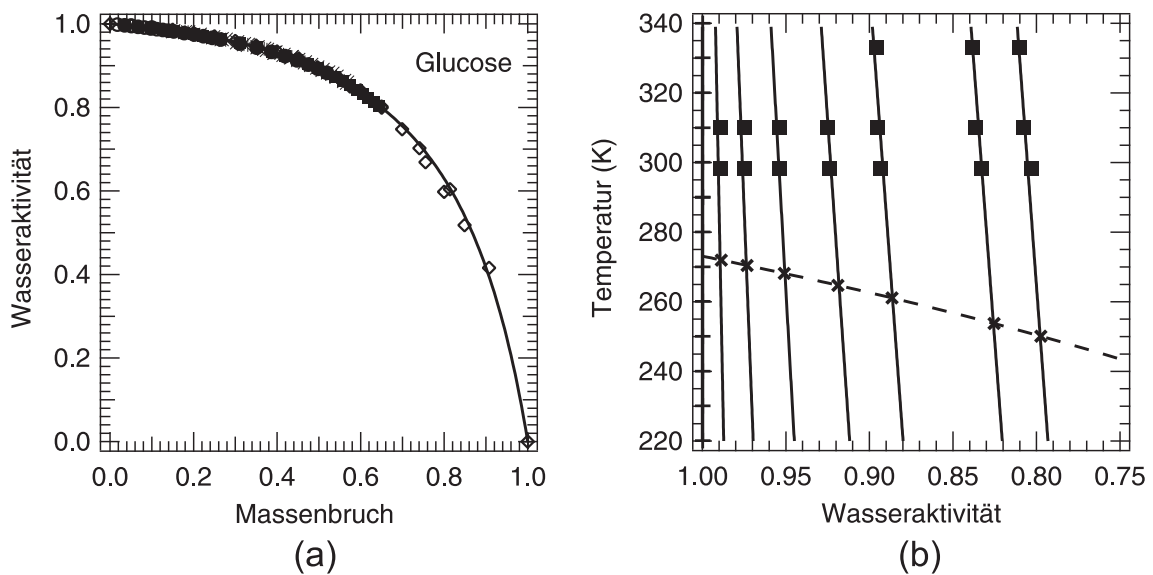


Abbildung 4.28:  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung für das System Glucose/H<sub>2</sub>O (durchgezogene Linien): (a) Für  $T = 298.15$  K (b) Für  $220 \leq T \leq 340$ : die durchgezogenen Linien stellen die  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung für Glucose- $w$ -Werte 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60 und 0.64 (von links nach rechts) dar. Der Datensatz: Randbedingungen (+), Bonner und Breazeale [1965] (Quadrate), Peng et al. [2001] (Sterne), Miyajima et al. [1983] (Kreise) und  $T_m$  nach Young [1957] und  $a_w$  nach Koop et al. [2000] (Kreuze und gestrichelte Linie).

Abbildung 4.29b). Damit ergibt sich insgesamt ein konsistentes Bild aller im System Glucose/H<sub>2</sub>O beobachteten Phasenumwandlungen.

### Das System Levoglucosan/H<sub>2</sub>O

Die mathematische Anpassung  $a_w(T; w)$  für binäre wässrige Levoglucosan-Lösungen wurde anhand von  $a_w$ -Daten aus der Literatur [Chan et al., 2005] bei 298.15 K bestimmt und eigenen  $a_w$ -Daten (aus den experimentell bestimmten Schmelzpunkten innerhalb des Konzentrationsintervalls [0.49 ; 0.73]) berechnet. Da experimentelle  $a_w$ -Daten bei weiteren Temperaturen und konstanten Massenbrüchen nicht vorhanden sind, kann die Anpassung nicht in Form von Linien mit konstanter Konzentration ( $w$ -Linien) dargestellt werden.

Wie bereits bei der Parametrisierungsmethode beschrieben (s. Abschnitt 4.3.1), wurde zuerst die mathematische  $a_w(T; w)$ -Anpassung für  $T_\Theta = 298.15$  K durchgeführt (s. Abbil-

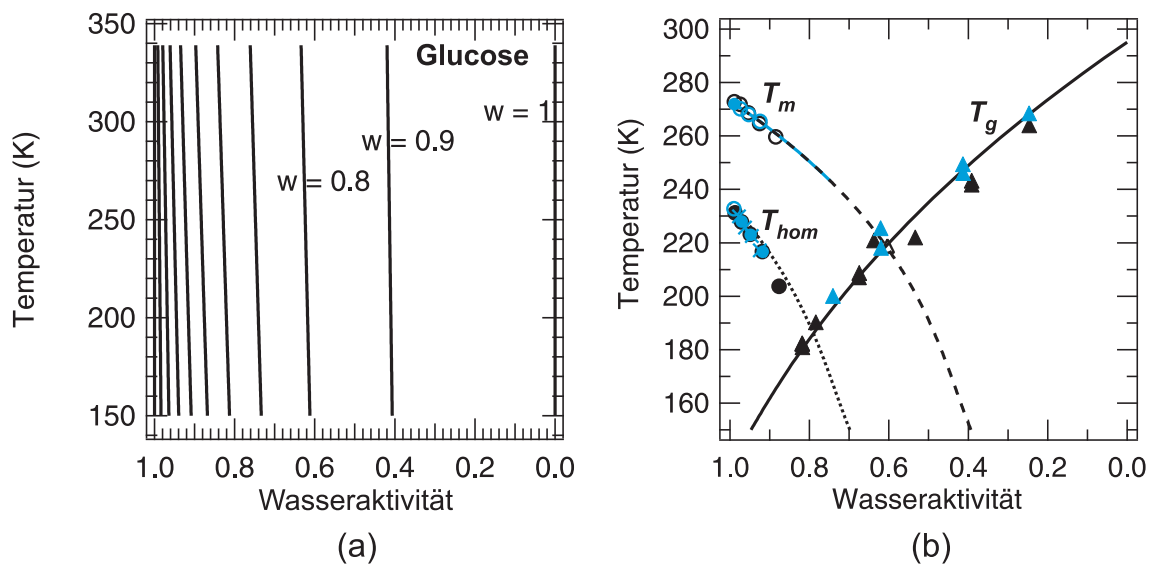


Abbildung 4.29: (a)  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung für das System Glucose/H<sub>2</sub>O für Glucose-Massenbrüche  $w$  von 0 bis 1 in 0.10-Abständen (durchgezogenen Linien von links nach rechts). (b)  $T$ - $a_w$ -Phasendiagramm: Daten dieser Arbeit als schwarze Symbole dargestellt, experimentelle Daten aus der Literatur, welche auf die  $a_w$ -Skala umgerechnet wurden, in blau (Kreise: Rasmussen und MacKenzie [1972], Kreuze: Miyata und Kanno [2005], Dreiecke: Seo et al. [2004] and Roos [1993], blaue Linie: Young [1957]).  $T_m$ -Linie (gestrichelt) und  $T_{hom}$ -Linie (gepunktet) nach Koop et al. [2000].

Abbildung 4.30a) und anschließend die  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung für das Temperaturintervall [170 K ; 310 K] (s. Abbildung 4.30b).

Eine gute Übereinstimmung zwischen den  $a_w$ -Werten des experimentellen Datensatzes (Kreise in Abbildung 4.30) und den nach der mathematischen Anpassung berechneten Werten (s. durchgezogene Linie in Abbildung 4.30a und Kreuze in Abbildung 4.30b) ist zu erkennen. Die für das System Levoglucosan/Wasser erhaltene Parameter der  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung sind in Tabelle E.13 in Anhang E aufgelistet.

Die  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung für Levoglucosan-Massenbrüche  $w$  von 0 bis 1 in 0.10-Abständen innerhalb des Temperaturintervalls [170 K ; 310 K] ist der Abbildung 4.31a zu entnehmen, wobei die Wasseraktivität — wie auch bei Glucose — nur eine schwache Temperaturabhängigkeit aufweist. Mittels der  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung können sämtliche experimentell bestimmten Phasenumwandlungstemperaturen  $T_m$ ,  $T_{hom}$  und  $T_g$  sowie die nach Gordon und Taylor [1952] berechnete Glaskurve als Funktion der Was-



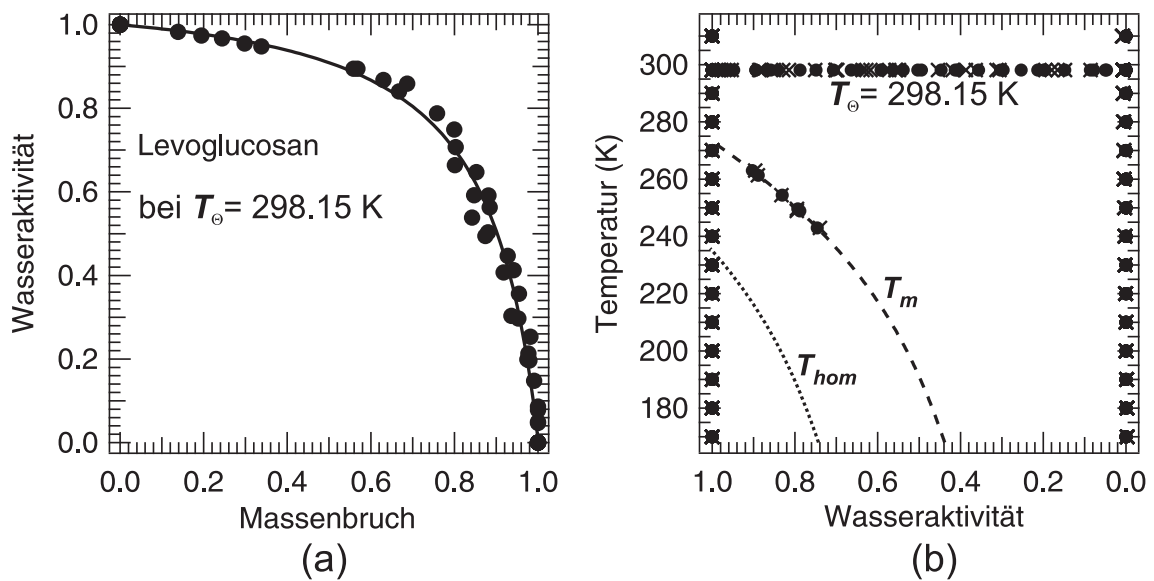


Abbildung 4.30:  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung für das System Levoglucosan/ $H_2O$ : (a) für  $T_\Theta = 298.15$  K (durchgezogene Linie), (b) für  $170 \leq T \leq 310$  (Kreuz). Datensatz: Randbedingungen (Kreise bei  $a_w = 1$  und 0),  $a_w$ -Daten dieser Arbeit (Kreise auf der  $T_m$ -Kurve),  $a_w$ -Daten aus der Arbeit von Chan et al. [2005] (Kreise bei  $T_\Theta = 298.15$  K),  $T_m$ - und  $T_{hom}$ - Kurven nach Koop et al. [2000] (gestrichelte und gepunktete Linien).

seraktivität  $a_w$  der Lösung angegeben werden. Somit kann das Phasendiagramm des Systems Levoglucosan/ $H_2O$  in der  $a_w$ -Skala vollständig beschrieben werden (s. Abbildung 4.31b). Die hohe Qualität der  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung ist an den  $T_m$ - und  $T_{hom}$ -Punkten gut zu erkennen, denn sie liegen jeweils auf den von Koop et al. [2000] vorhergesagten  $T_m$ - bzw.  $T_{hom}$ -Kurven. Auch die mittels des Temper-Verfahrens experimentell bestimmte Temperatur  $T'_g$  (s. offenes Dreieck in Abbildung 4.31b) und der Schnittpunkt der  $T_m$ - und  $T_g$ -Kurven stimmen relativ gut überein.

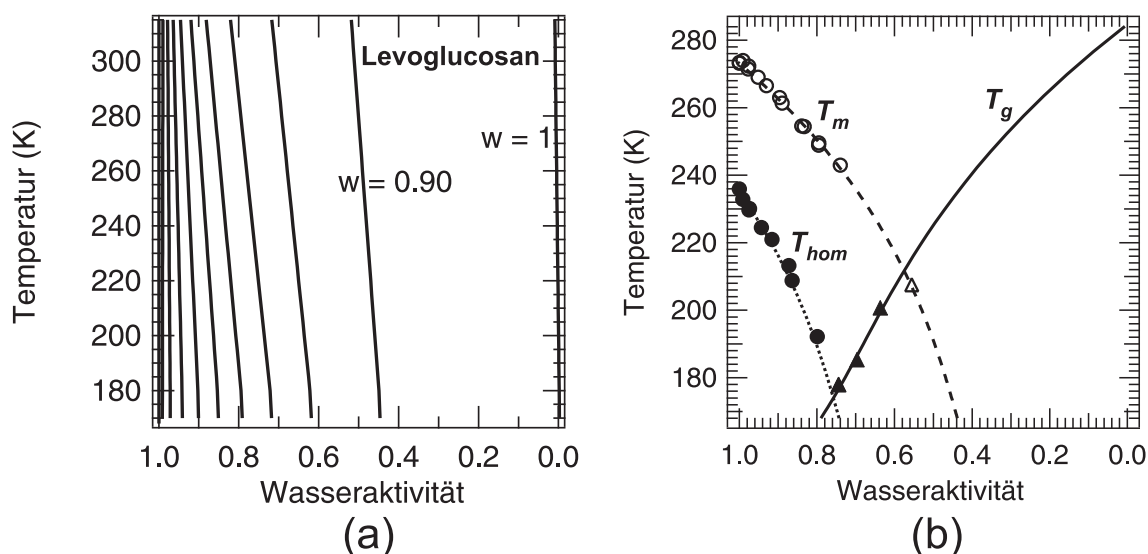


Abbildung 4.31: (a)  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung für das System Levoglucosan/H<sub>2</sub>O für Levoglucosan-Massenbrüche  $w$  von 0 bis 1 in 0.10-Abständen (durchgezogenen Linien von links nach rechts). (b)  $T$ - $a_w$ -Phasendiagramm: Daten dieser Arbeit (schwarze Symbole und durchgezogene Linie),  $T_m$ - (gestrichelt) und  $T_{hom}$ -Linien (gepunktet) nach Koop et al. [2000].

### Das System NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O

Zwei  $a_w$ -Modelle standen für die Berechnung der  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung zur Verfügung: das E-AIM-Modell<sup>7</sup> [Clegg et al., 1998a,b] und ein erweitertes Pitzer-Modell [Luo, 2007; Knopf et al., 2003]. Mittels des E-AIM-Modells wurde der *AIM- $a_w$ -Datensatz* erstellt, mittels des erweiterten Pitzer-Modells der *BL- $a_w$ -Datensatz*.

Der AIM- $a_w$ -Datensatz wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit für wässrige binäre NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lösungen mit Massenbrüchen  $w$  zwischen 0 und 1 innerhalb des Temperaturintervalls [180 K ; 330 K] erstellt und ist in Abbildung 4.32a gezeigt. Die durchgezogenen Linien stellen die Temperaturabhängigkeit der Wasseraktivität  $a_w$  von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lösungen mit konstantem Massenbruch  $w = 0.10 \cdot x$  (mit  $x = \{0; 1; 2; \dots; 10\}$  von links nach rechts) dar, die gestrichelten Linien die Temperaturabhängigkeit der Wasseraktivität  $a_w$  von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lösungen mit konstantem Massenbruch  $w = 0.10 \cdot y + 0.05$  (mit  $y = \{0; 1; 2; \dots; 9\}$  von links nach rechts).

<sup>7</sup>Das *E-AIM-Modell* (engl.: Extended AIM Aerosol Thermodynamics Model) liefert u.A. Aktivitätswerte wässriger chemischer Systeme, die H<sup>+</sup>-, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-, Na<sup>+</sup>-, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-, Cl<sup>-</sup>-, und Br<sup>-</sup>-Ionen beinhalten. Das Modell steht auf der Webseite <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php> frei zur Verfügung.

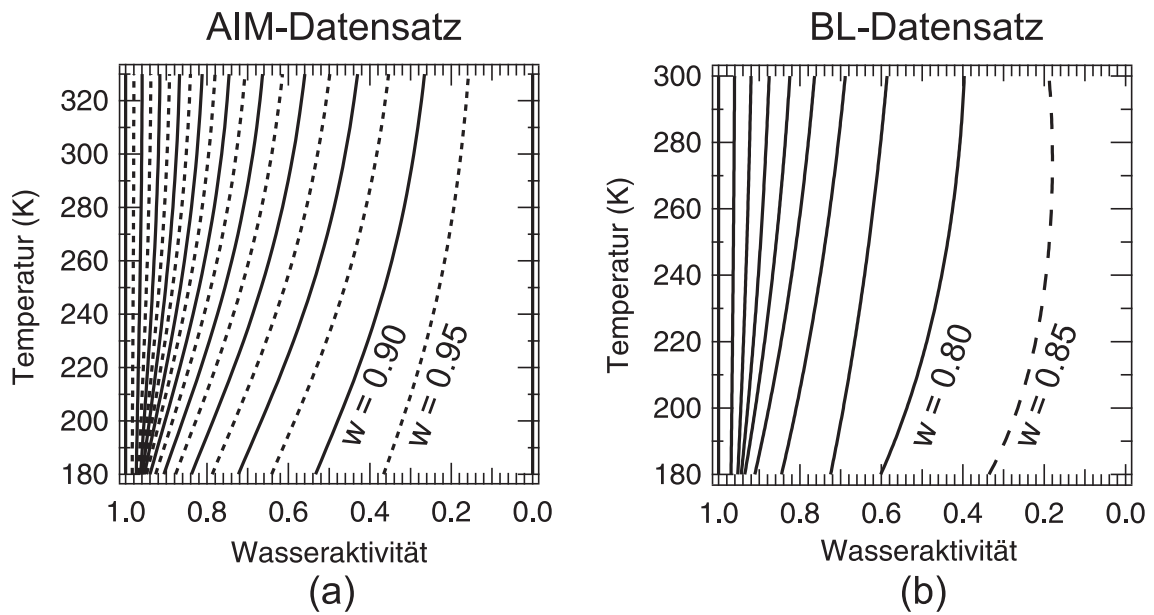


Abbildung 4.32:  $T$ - $a_w$ -Datensätze für das System  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ : (a) nach dem E-AIM-Modell [Clegg et al., 1998a,b] (b) nach einem erweiterten Pitzer-Modell [Luo, 2007; Knopf et al., 2003]. Die Linien stellen die Temperaturabhängigkeit der Wasseraktivität  $a_w(T, w = \text{konst})$  von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen mit konstantem Massenbruch  $w$  dar:  $w = 0.10 \cdot x$  mit  $x = \{0; 1; 2; \dots; 10\}$  (durchgezogene Linien von links nach rechts) und  $w = 0.10 \cdot y + 0.05$  mit  $y = \{0; 1; 2; \dots; 9\}$  (gestrichelte Linien von links nach rechts).

Der BL- $a_w$ -Datensatz wurde von Beiping Luo<sup>8</sup> für wässrige binäre  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen erstellt und zur Verfügung gestellt. Der BL-Datensatz ist in Abbildung 4.32b gezeigt. Die durchgezogenen Linien stellen die Temperaturabhängigkeit der Wasseraktivität  $a_w$  von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen mit konstantem Massenbruch  $w = 0.10 \cdot x$  (mit  $x = \{0; 1; 2; \dots; 8\}$  von links nach rechts) dar, die gestrichelte Linie die Temperaturabhängigkeit der Wasseraktivität  $a_w$  von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen mit konstantem Massenbruch  $w = 0.85$ .

In Abbildung 4.32a ist zu erkennen, dass sich die nach dem AIM-Modell berechneten  $a_w$ -Daten von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen mit Konzentrationen  $w \leq 0.50$  bei Temperaturen unterhalb von 220 K dem  $a_w$ -Wert von reinem Wasser annähern (s. die Linienkrümmung in der unteren linken Ecke der Abbildung 4.32a). Experimentelle  $T_{hom}$ -Daten unterhalb von 220 K, die nach der AIM-Modell-Erstellung experimentell bestimmt wurden, werden jedoch widersprochen. Aus diesen Gründen ist der AIM- $a_w$ -Datensatz für eine  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung nicht geeignet. Der BL- $a_w$ -Datensatz wurde daher für die  $a_w(T; w)$ -

<sup>8</sup>Persönliche Mitteilung, 2007

Parametrisierung benutzt, wobei nur die Randbedingung  $a_w(w = 0) = 1$  benutzt wurde.

Da die Wasseraktivität von binären  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen eine nicht-lineare Temperaturabhängigkeit aufweist, wurde die  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung mittels der folgenden Gleichung berechnet:

$$a_w(T; w) = \frac{1 + a \cdot w}{1 + b \cdot w + c \cdot w^2} + (T - T_\Theta) \cdot (d \cdot w + e \cdot w^2 + f \cdot w^3 + g \cdot w^4) + (T - T_\Theta)^2 \cdot (h \cdot w + i \cdot w^2 + j \cdot w^3 + k \cdot w^4) + (T - T_\Theta)^3 \cdot (l \cdot w + m \cdot w^2 + n \cdot w^3 + o \cdot w^4), \quad (4.10)$$

mit  $T_\Theta = 298.15 \text{ K}$ .

Die für das System  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$  erhaltenen Parameter der  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung sind in Tabelle E.13 in Anhang E aufgelistet. Die mittels der Gleichung 4.10 berechnete  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung ist der Abbildung 4.33 zu entnehmen. Die roten durchgezogenen und gestrichelten Linien entsprechen den mathematischen Anpassungen der jeweiligen schwarzen Linien des Datensatzes. Eine gute Übereinstimmung zwischen den

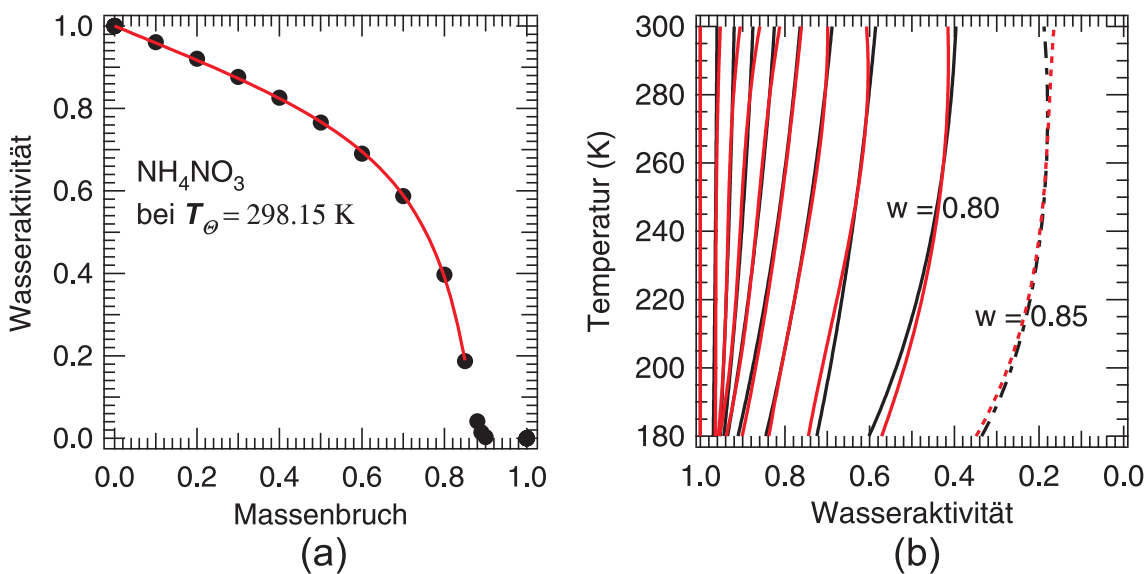


Abbildung 4.33:  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung für das System  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ : (a) bei  $T_\Theta = 298.15 \text{ K}$ , (b) für  $180 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ . Datensatz (schwarz) und mathematische Anpassung (rot).

Daten und der mathematischen Anpassung ist im Allgemeinen zu beobachten. Allerdings sind für Temperaturen  $T \geq 285 \text{ K}$  bzw.  $T \leq 200 \text{ K}$  kleinere Abweichungen (ca. 0.02 in  $a_w$ ) zwischen dem Datensatz und der mathematischen Anpassung für Massenbrüche  $0.70 \leq w \leq 0.85$  vorhanden, die aber für die folgenden Anwendungen nicht weiter ins Gewicht fallen.

Die erhaltene  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung ermöglicht die Erstellung des Phasendiagramms des Systems  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$  in der  $a_w$ -Skala (s. Abbildung 4.34). Die gute Qualität der  $a_w(T; w)$ -Parametrisierung ist an den experimentellen  $T_m$ - und  $T_{hom}$ -Werten zu erkennen, die auf den von Koop et al. [2000] vorhergesagten  $T_m$ - und  $T_{hom}$ -Linien liegen. Das Dreieck bei  $\sim 189$  K stellt den experimentell bestimmten  $T'_g$  dar. Somit läge die Glaskurve für das System  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$  innerhalb des Konzentrationsbereichs  $1 \leq a_w \leq 0.50$  unterhalb 190 K. Somit würden atmosphärische Aerosolpartikel aus wässrigen binären  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen in der oberen Troposphäre selbst wenn sie nicht wie oben beschrieben kristallisieren *keine Gläser bilden*.

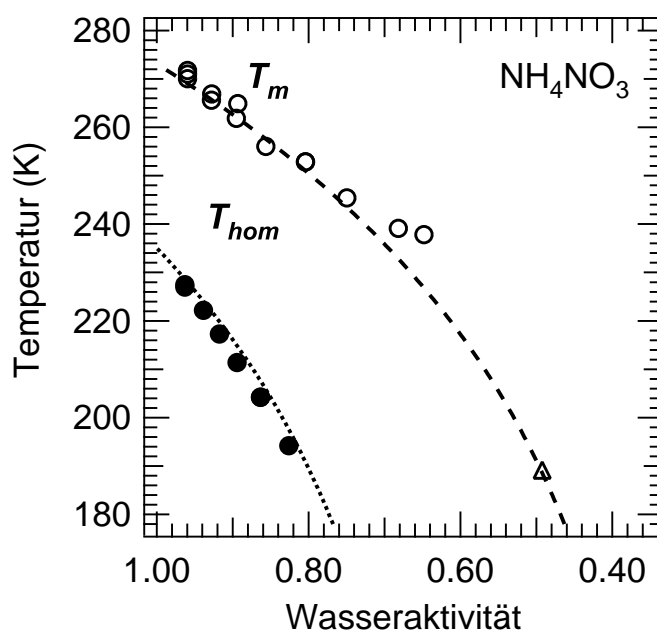


Abbildung 4.34:  $T$ - $a_w$ -Phasendiagramm für das System  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ : Daten dieser Arbeit ( $T_m$ : offene Kreise,  $T_{hom}$ : geschlossene Kreise, und  $T'_g$ : Dreieck),  $T_m$ - (gestrichelt) und  $T_{hom}$ -Linien (gepunktet) nach Koop et al. [2000].

### Anwendung des ZSR-Modells auf das System Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$

Die Anwendung des ZSR-Modells [Stokes und Robinson, 1966; Zdanovskii, 1936] bzw. der ZSR-Prozedur (s. Anhang A) auf das ternäre System Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$  ermöglicht die Berechnung der Wasseraktivität sämtlicher experimentell bestimmten Phasenumwandlungstemperaturen des untersuchten ternären Systems. Damit kann das Phasendiagramm des ternären Systems in der  $a_w$ -Skala erstellt werden, welches in Abbildung 4.35 gezeigt wird. Sowohl die Eisschmelzpunkte als auch die Temperaturen der homoge-

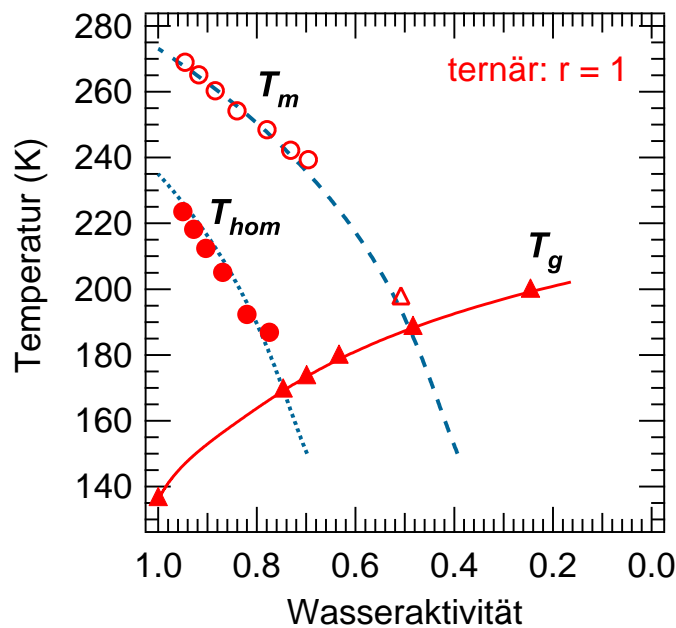


Abbildung 4.35:  $T$ - $a_w$ -Phasendiagramm für das ternäre System Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$ : Daten dieser Arbeit ( $T_m$ : offene Kreise,  $T_{hom}$ : geschlossene Kreise,  $T_g$ : geschlossene Dreiecke und  $T'_g$ : offenes Dreieck),  $T_m$ - (gestrichelt) und  $T_{hom}$ -Linien (gepunktet) nach Koop et al. [2000].

nen Eisnukleation liegen — wie bereits von der aktivitätsbasierten Theorie beschrieben (s. Abschnitt 2.2.3) — auf den jeweiligen von Koop et al. [2000] vorhergesagten  $T_m$ - und  $T_{hom}$ -Kurven. Die Glaskurve der ternären Lösung Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$  liegt unterhalb 200 K für  $a_w \geq 0.2$  und somit unterhalb der Glaskurve des binären Systems Glucose/ $\text{H}_2\text{O}$ . Atmosphärische Aerosolpartikel, die erhöhte Konzentrationen an Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (mit Mischungsverhältnis  $r = 1$ ) enthalten, könnten unter Bedingungen der oberen Troposphäre im Glaszustand vorliegen (s. die Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$ -Glaskurve für den  $a_w$ -Bereich  $0.2 \leq a_w \leq 0.5$ ). Eine Temperaturdifferenz von  $\sim 8$  K zwischen dem experimentell bestimmten  $T'_g$ -Punkt und dem Schnittpunkt der  $T_m$ - und  $T_g$ -Kurven wurde beobachtet, was auf gewisse Unsicherheiten in der Genauigkeit der  $a_w$ -Vorhersage durch die ZSR-Methode hindeuten könnte.

Nach den Ergebnissen der im Abschnitt 4.2.5 untersuchten ternären Systeme, ist zu erwarten, dass die Glaskurve von binären wässrigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen unterhalb der Glaskurve des ternären Systems Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$  liegt.

Da für die Anwendung des ZSR-Modells experimentell bestimmte Phasenumwandlungstemperaturen der ternären Lösungen benötigt werden, ist ihre Anwendung bzw. die der

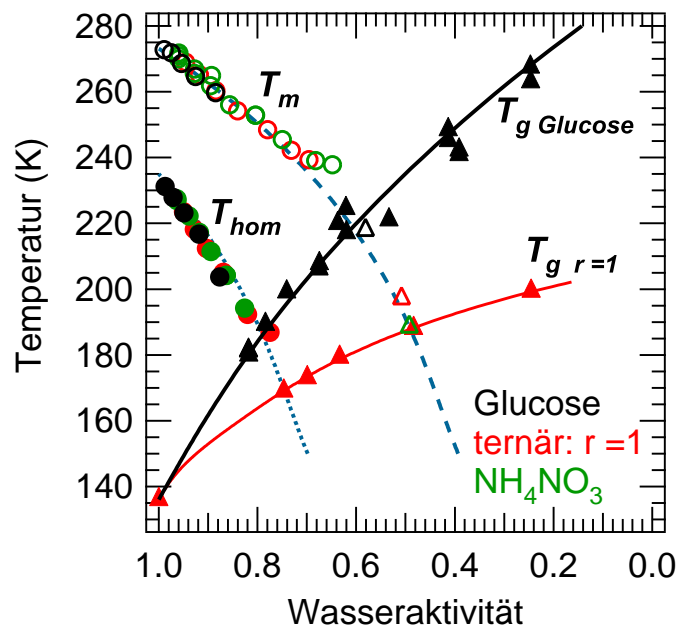


Abbildung 4.36:  $T$ - $a_w$ -Phasendiagramme der Systeme Glucose/H<sub>2</sub>O (schwarz), NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (grün) und Glucose/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (rot). Daten dieser Arbeit ( $T_m$ : offene Kreise,  $T_{hom}$ : geschlossene Kreise,  $T_g$ : geschlossene Dreiecke und  $T'_g$ : offenes Dreieck),  $T_m$ - (gestrichelt) und  $T_{hom}$ -Linien (gepunktet) nach Koop et al. [2000].

ZSR-Prozedur auf eine ternäre Mischung aus Levoglucosan/NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O momentan noch nicht möglich, denn es standen nur geringen Mengen an Levoglucosan zur Verfügung, die für die Gefrierexperimente mit binären Levoglucosan-Lösungen benutzt wurden. Aus diesem Grund ist die Berechnung bzw. die Bestimmung der Glaskurve in der  $a_w$ -Skala einer solchen ternären Lösung nicht möglich, solange keine experimentellen  $T_g$ -Daten vorhanden sind.





# Kapitel 5

## Auswirkung der Glasbildung für die Atmosphäre

In der Atmosphäre wird die Zusammensetzung von wässrigen Aerosolpartikeln — anders als in großvolumigen Proben im Labor — durch die relative Feuchte  $RH$  der Umgebungsluft bestimmt. Die Wasseraktivität  $a_w$  eines Aerosolpartikels, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, entspricht dann der relativen Feuchte  $RH$  der Umgebungsluft (s. Gleichung 2.23 im Abschnitt 2.2.3). Wenn ein feuchtes Luftpaket in die kälteren Regionen der Atmosphäre aufsteigt, sinkt seine Temperatur und zugleich erhöht sich seine relative Feuchte, d.h. es ändert sich die  $a_w$  der Aerosolpartikel im Luftpaket entlang der atmosphärischen Trajektorie [Zobrist et al., 2008] (s. die blaue Linie in Abbildung 5.1). Wenn die relative Feuchte  $RH$  den Wert  $RH(T_{frost})$  (offener Kreis in Abbildung 5.1) überschreitet, befindet sich das Aerosolpartikel in einem metastabilen Zustand (d.h. das Sättigungsverhältnis von Eis ist  $\mathcal{S} > 1$ , siehe Gleichung 2.3). Bei Temperaturen unterhalb von  $T_{frost}$  kann diese Metastabilität in der Regel durch die Eiswolkenbildung relaxiert werden, welche in zwei Schritten erfolgt: Eisnukleation (s. geschlossener Kreis in Abbildung 5.1) und Wachstum der gebildeten Eispartikel mittels Resublimation von übersättigtem Wasserdampf auf die Eisoberfläche. Dies bedeutet, dass bei Eisnukleation  $\mathcal{S}$  sinkt und sich dem Sättigungswert von  $\mathcal{S} = 1$  annähert.

Allerdings haben jüngste Feldmessungen in der oberen *tropischen* Troposphäre [Jensen et al., 2005; Lee et al., 2004] die Grundprinzipien der Wolkenbildung in Frage gestellt: hohe Sättigungsverhältnis-Werte  $\mathcal{S}$  über Eis ( $1.7 < \mathcal{S} \leq 2.4$ ) und gleichzeitige geringe Eismengen wurden dabei gemessen (s. Abbildung 1.6), d.h. die Messungen deuten darauf hin, dass die Eisnukleation und/oder das Eiswachstum gehemmt werden [Peter et al., 2006].

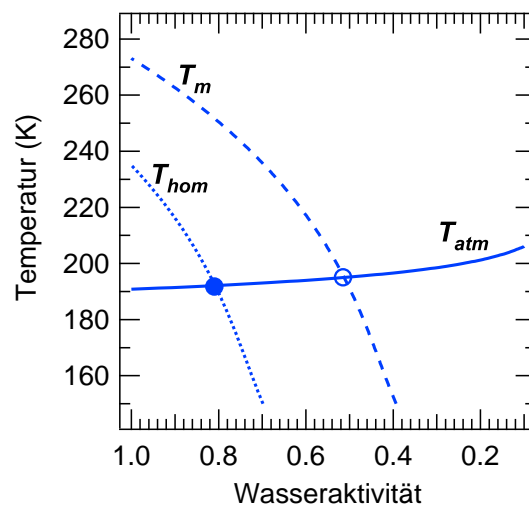


Abbildung 5.1: Typische Trajektorie eines Luftpakets in der oberen Troposphäre,  $T_{atm}$ , (durchgezogene Linie). Auch gezeigt:  $T_m$ - (gestrichelt) und  $T_{hom}$ -Linien (gepunktet) nach Koop et al. [2000], Schnittpunkte der Linien (Kreise).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde u.A. gezeigt, dass wässrige Lösungen aus  $H_2SO_4$  oder  $NH_4NO_3$  niedrige und somit für die Atmosphäre nicht relevante  $T_g$ -Werte haben können. Andererseits können wässrige Lösungen aus organischen Stoffen in der oberen Troposphäre Gläser bilden, wobei Glucose und Levoglucosan besonders gute Glasbildner sind.

Aerosolpartikel lassen sich anhand ihrer Glaskurve in der  $a_w$ -Skala wie folgt in vier Typen klassifizieren (s. Abbildung 5.2):

1. *Typ 1*: Glaskurven ohne Schnittpunkt mit der atmosphärischen Trajektorie (s. die gelbe Kurve),
2. *Typ 2*: Glaskurven, deren Schnittpunkt mit der atmosphärischen Trajektorie auf der rechten Seite der  $T_m$ -Kurve liegt (s. das rote Dreieck),
3. *Typ 3*: Glaskurven, deren Schnittpunkt mit der atmosphärischen Trajektorie zwischen den  $T_{hom}$ - und  $T_m$ -Kurve liegt (s. das schwarze Dreieck) und
4. *Typ 4*: Glaskurven, deren Schnittpunkt mit der atmosphärischen Trajektorie auf der linken Seite der  $T_{hom}$ -Kurve liegt (s. das graue Dreieck).

In Abbildung 5.2 sind außerdem der Frostpunkt (offener Kreis) und der Punkt der homogenen Eisnukleation (geschlossener Kreis) entlang der atmosphärischen Trajektorie gezeigt. Am Frostpunkt beträgt die Sättigungsverhältnis  $S = 1$ .

Wässrige binären Lösungen aus Glucose oder Levoglucosan weisen Glaskurven des Typs 3 auf. Die Glaskurve der untersuchten Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung ist eine Glaskurve des Typs 2. Wässrige binäre  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen gehören der Typ1-Gruppe an.

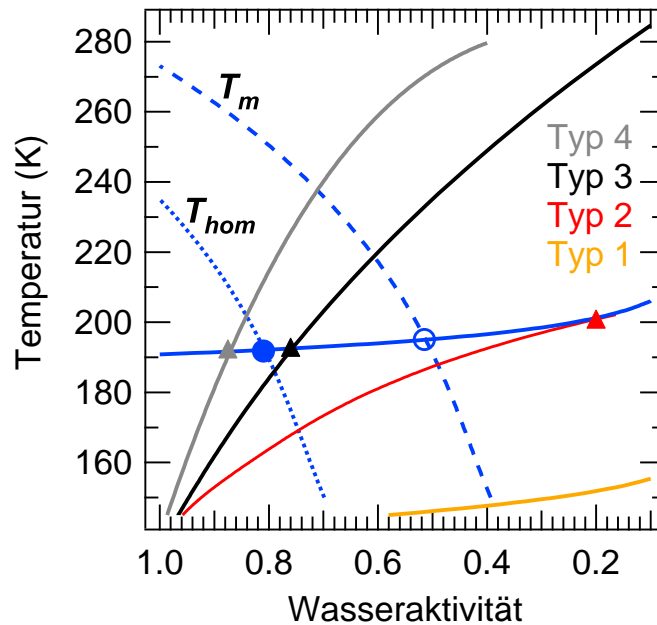


Abbildung 5.2: Glaskurvenklassifizierung anhand des Schnittpunktes mit der Trajektorie  $T_{atm}$  eines Luftpaketes in der oberen Troposphäre (durchgezogene blaue Linie). Die Dreiecke stellen die Schnittpunkte der jeweiligen Glaskurven mit der atmosphärischen Trajektorie dar. Der offene und geschlossene Kreis zeigen jeweils den Schnittpunkt mit der  $T_m$ - und  $T_{hom}$ -Kurve.

Eine Analyse der verschiedenen physikalischen Zustände eines Aerosolpartikels bei zunehmender Wasseraktivität entlang der atmosphärischen Trajektorie (von rechts nach links in Abbildung 5.2) für die gezeigten Glaskurven-Typen ermöglicht einen Blick in die möglichen angenommenen  $S$ -Werte.

Für *Aerosolpartikel des Typs 1* findet eine Glasumwandlung unter oberen troposphärischen Bedingungen nicht statt, denn Temperaturen unterhalb der Glaskurve kommen dort nicht vor.

Für *Aerosolpartikel des Typs 2* findet die Glasumwandlung bei  $a_w = 0.2$  statt (s. das rote Dreieck). Bei zunehmender Wasseraktivität bzw.  $RH$  nimmt das Aerosolpartikel Wasser auf. Für  $a_w \geq a_{w \text{ frost}}$  ( $a_{w \text{ frost}}$  ist die Wasseraktivität entlang der  $T_m$ -Kurve) ist die Luft übersättigt gegenüber dem Eis ( $S \geq 1$ ). Sobald die atmosphärische Trajektorie die  $T_{hom}$ -Kurve überquert (bei  $\sim 192$  K,  $a_w \approx 0.81$  und somit  $S \approx 1.6$ ) findet die homogene Eisnukleation statt, die Eispartikel wachsen, wodurch Wasser aus der Gasphase für

das Eiswachstum benötigt wird und die Übersättigung reduziert wird. Eine  $a_w$ -Abnahme unterhalb von  $a_w(T_{hom})$  würde eine Abnahme der Eismenge durch Wasserverdampfung verursachen.

Für *Aerosolpartikel des Typs 3* befindet sich ein Aerosolpartikel bei  $a_w \leq 0.76$  ( $a_w$ -Bereich rechts vom schwarzen Dreieck) im Glaszustand. Wegen der im Glaszustand herrschenden extrem hohen Viskosität findet keine Wasserdiffusion statt und somit ändert sich die Konzentration des Aerosolpartikels nicht, sondern sie bleibt bei dem Konzentrationswert, bei dem sich das Glas gebildet hat. Aus diesem Grund befindet sich das Aerosolpartikel nicht im Gleichgewicht mit seiner Umgebung solange es im Glaszustand bleibt. Erst ab  $a_w > 0.76$  kann die Eisnukleation stattfinden, wenn<sup>1</sup> sich das Gleichgewicht zwischen der Wasseraktivität  $a_w$  des Aerosolpartikels und der relativen Feuchte  $RH$  der Umgebungsluft einstellt. Nachdem sich das Eis gebildet hat, bleibt eine konzentriertere Lösung um das Eis herum zurück. Diese Lösung wandelt sich wieder in ein Glas um, weil  $a_w(T_{frost}) \leq a_w(T'_g)$  (s. Abschnitt 4.2.4). Eine  $a_w$ -Abnahme unter dem Wert  $a_w(T_{frost})$  würde die Eis-Verdampfung verursachen und ein glasartiges Aerosolpartikel hinterlassen. Für *Aerosolpartikel des Typs 4* befindet sich das Aerosolpartikel über einen breiten  $a_w$ -Bereich rechts vom grauen Dreieck ( $a_w \leq 0.88$ ) im Glaszustand. Eine Wasseraufnahme findet aufgrund der hohen Viskosität nicht statt und somit auch keine homogene Eisnukleation. Am grauen Dreieck ( $S \approx 1.7$ ) wandelt sich das glasartige Aerosolpartikel in eine Flüssigkeit um und Wasser kann aufgenommen werden. Allerdings werden die Eisnukleation und das darauffolgende Wachstum auch in der Nähe der Glaskurve noch verlangsamt, was zu höheren  $S$ -Werten ( $S \geq 1.7$ ) führen würde. Dieses Aerosolverhalten würde die von Jensen et al. [2005] gemessenen erhöhten  $S$ -Werte erklären.

Die erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass sowohl die Eisnukleation als auch das Eiswachstum in Aerosolpartikeln mit hohen Konzentrationen an organischen Substanzen in der oberen Troposphäre erheblich reduziert oder gar vollständig gehemmt werden können, weil die Mobilität der Wassermoleküle im Glaszustand vernachlässigbar ist. Hohe  $RH$ -Zunahmeraten und zugleich Glasverhalten der Typen 3 bzw. 4 können die in der oberen tropischen Troposphäre gemessenen geringen Eismengen erklären. Dieser Effekt hat Auswirkungen auf die Bildung von Zirren, weil die homogene Eisnukleation bei in der oberen Troposphäre herrschenden relativen Feuchten kinetisch verhindert werden kann — was das in Abbildung 1.6 gezeigte erhöhte Sättigungsverhältnis (mit  $S$ -Werten bis 2.4) bei einer Höhe von ca. 17 km erklären kann.

---

<sup>1</sup>Wenn die  $RH$ -Zunahmerate niedrig genug ist, stellt sich das Gleichgewicht zwischen der  $a_w$  des Aerosolpartikels und der  $RH$  der Umgebungsluft ein und die Eisnukleation erfolgt.

# Kapitel 6

## Schlussfolgerung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Experimente mit wässrigen Lösungen durchgeführt, um das Gefrier- und Glasbildungsverhalten von atmosphärischen Aerosolpartikeln, welche im Labor mittels Emulsionstropfen simuliert werden, zu untersuchen. Wässrige binäre und ternäre Lösungen aus atmosphärisch relevanten Substanzen, die in jüngster Zeit in den tropischen Regionen zu finden sind, wurden für diese Untersuchungen ausgewählt. Die mittels dynamischer Kalorimetrie durchgeführten Experimente ermöglichten die Erstellung von Phasendiagrammen der untersuchten Systeme. Insbesondere wurde das Augenmerk auf die Bildung von glasartigen Partikeln gerichtet, um die dafür erforderlichen physikalisch-chemische Bedingungen quantifizieren und somit parametrisieren zu können. Da die Wasseraktivität  $a_w$  einer Lösung einen wichtigen atmosphärischen Parameter darstellt, wurden anhand von Experimenten die benötigten  $a_w$ -Parametrisierungen nach der Temperatur  $T$  und der Konzentration  $w$  bestimmt, um Phasendiagramme sowohl in der  $w$ -Skala als auch in der atmosphärisch relevanten  $a_w$ -Skala herstellen zu können.

Organische und anorganische wasserlösliche Substanzen wurden untersucht. Unter den organischen Substanzen befinden sich Glucose, Levoglucosan und Glutarsäure, unter den anorganischen Substanzen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Im Vergleich zu anorganischen Substanzen zeigen Glutarsäure, Glucose und Levoglucosan nur eine kleine Schmelzpunktniedrigung in den jeweiligen binären wässrigen Lösungen. Die Glasbildung wurde in den meisten untersuchten wässrigen Systeme beobachtet. Während für niedrige Konzentrationen die homogene Eisnukleation erfolgt, findet eine Glasbildung vornehmlich bei mittleren und hohen Konzentrationen statt. Die Konzentrationsgrenze zwischen den beiden Phasenumwandlungen (Nukleation bzw. Glasbildung) ist vom Substanztyp abhängig:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kann bereits ab  $w \geq 0.30$  Gläser bilden, Glucose erst ab  $w \geq 0.60$ . Bei zunehmender Konzentration steigt die Glastemperatur  $T_g$  der entsprechenden Lösungen,

wobei die Konzentrationsabhängigkeit mit Hilfe der Gordon-Taylor-Gleichung parametrisiert werden kann.

Die Glaskurven ternärer Systeme befinden sich zwischen den jeweiligen Glaskurven der binären Systeme. Wenn das ternäre System aus einer anorganischen und einer organischen Substanz besteht, nähert sich die Glaskurve des ternären Systems meistens der Glaskurve der anorganischen Substanz. Weitere experimentelle Untersuchungen der Glasbildung in ternären wässrigen Mischungen sind jedoch erforderlich, insbesondere wässrige Mischungen aus Levoglucosan und einem atmosphärisch repräsentativen anorganischen Stoff.

Eine relativ schnelle und akkurate Bestimmungsmethode der Glastemperatur  $T'_g$  einer Lösung mit der Konzentration  $w'$ , in welcher sich das Eis im Gleichgewicht mit dem Glas befindet, wurde vorgeschlagen und erfolgreich getestet.

Bei moderaten Abkühlraten ( $\beta_{ab} \leq 20 \text{ K min}^{-1}$ ) bilden wässrige binäre  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen keine Gläser. Entweder das Eis (bei kleinen Konzentrationen) oder die gelöste Substanz (bei hohen Konzentrationen) kristallisierte in den untersuchten Proben. Da die Glaskurven wässriger binären Lösungen aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  unterhalb 180 K liegen, ist zu erwarten, dass entsprechenden Aerosole im flüssigen oder im kristallinen Zustand vorliegen, nicht jedoch als Glas. Dagegen können Glucose- und Levoglucosan-Lösungen ab Konzentrationen  $w \geq 0.60$  in der oberen Troposphäre als Gläser vorliegen, Glutarsäure-Lösungen jedoch nicht.

Aufgrund der erhöhten Viskosität eines glasartigen Aerosolpartikels kann die Wasseraufnahme erheblich reduziert bzw. gestoppt werden, wenn die  $RH$ -Rate in der Atmosphäre schnell zunimmt und sich somit ein Gleichgewicht zwischen dem Aerosolpartikel und der Umgebungsluft nicht einstellen kann. Dies kann zu einer verlängerten Lebensdauer des Aerosolpartikels, zu geringeren Eismengen innerhalb der Zirruswolken und zugleich zu hohen  $\text{H}_2\text{O}$ -Übersättigungen führen, mit entsprechenden Auswirkungen auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre.

# Literaturverzeichnis

- Allan, J. D., Alfarra, M. R., Bower, K. N., Coe, H., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Aalto, P. P., Kulmala, M., Hyötyläinen, T., Cavalli, F., und Laaksonen, A.: Size and composition measurements of background aerosol and new particle growth in a Finnish forest during QUEST 2 using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 315–327, 2006.
- Andreae, M. O. und Crutzen, P. J.: Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science*, 276, 1052–1058, 1997.
- Angell, C., Sare, E., Donnelly, J., und MacFarlane, D.: Homogeneous nucleation and glass-transition temperatures in solutions of Li salts in D<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O - Doubly unstable glass regions, *The Journal of Physical Chemistry*, 85, 1461–1464, 1981.
- Angell, C. A.: Liquid Fragility and the Glass Transition in Water and Aqueous Solutions, *Chemical Reviews*, 102, 2627–2649, 2002.
- Apelblat, A. und Manzurola, E.: Solubility of ascorbic, 2-furancarboxylic, glutaric, pimelic, salicylic, and o-phthalic acids in water from 279.15 K to 342.15 K, and apparent molar volumes of ascorbic, glutaric and pimelic acids in water at 298.15 K, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 21, 1005–1008, 1989.
- Artaxo, P., Maenhaut, W., Storms, H., und Vangrieken, R.: Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season, *Journal of Geophysical Research*, 95, 16 971–16 985, 1990.
- Atkins, P. und de Paula, J.: *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 2006.
- Attane, E. C. und Doumani, T. F.: Solubilities of aliphatic dicarboxylic acids in water - Application of Duhrings rule, *Industrial and Engineering Chemistry*, 41, 2015–2017, 1949.

- Becher, P.: *Emulsions: Theory and Practice*, American Chemical Society, 3. Auflage, 2001.
- Bonner, O. D. und Breazeale, W. H.: Osmotic and Activity Coefficients of Some Nonelectrolytes, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 10, 325–327, 1965.
- Carabajal Benitez, G., Barbero, N. E., Rössler, C. E., und Canziani, P. O.: The Land-Use Changes in the Brazilian Amazonia and The Consequences on the Regional Precipitation and Temperature over Southern America for the 2070-2080 Period, as Evaluated with Regional Climate Model PRECIS, *Programa de Estudios de Procesos Atmosféricos en el Cambio Global*, 2006.
- Chan, M. N., Choi, M. Y., Ng, N. L., und Chan, C. K.: Hygroscopicity of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosols: Amino acids and biomass burning derived organic species, *Environmental Science and Technology*, 39, 1555–1562, 2005.
- Chiriac, H. und Óvári, T.-A.: Magnetic properties of amorphous glass-covered wires, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 249, 46–54, 2002.
- Clegg, S. L., Brimblecombe, P., und Wexler, A. S.: Thermodynamic model of the system  $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  at tropospheric temperatures, *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 2137–2154, 1998a.
- Clegg, S. L., Brimblecombe, P., und Wexler, A. S.: Thermodynamic model of the system  $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  at 298.15 K, *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 2155–2171, 1998b.
- Clegg, S. L., Seinfeld, J. H., und Edney, E. O.: Thermodynamic modelling of aqueous aerosols containing electrolytes and dissolved organic compounds. II. An extended Zdanovskii-Stokes-Robinson approach, *Journal of Aerosol Science*, 34, 667–690, 2003.
- Craig, D. Q. M., Royall, P. G., Kett, V. L., und Hopton, M. L.: The relevance of the amorphous state to pharmaceutical dosage forms: glassy drugs and freeze dried systems, *International Journal of Pharmaceutics*, 179, 179–207, 1999.
- Cziczo, D. J., DeMott, P. J., Brooks, S. D., Prenni, A. J., Thomson, D. S., Baumgardner, D., Wilson, J. C., Kreidenweis, S. M., und Murphy, D. M.: Observations of organic species and atmospheric ice formation, *Geophysical Research Letters*, 31, L12 116, 2004.
- Debenedetti, P. G.: *Metastable liquids*, Princeton University Press, Princeton NJ, 1996.



- Debenedetti, P. G. und Stillinger, F. H.: Supercooled liquids and the glass transition, *Nature*, 410, 259–267, 2001.
- Decesari, S., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Mircea, M., Emblico, L., Cavalli, F., Maenhaut, W., Chi, X., Schkolnik, G., Falkovich, A., Rudich, Y., Claeys, M., Pashynska, V., Vas, G., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Hoffer, A., Andreae, M. O., E. Tagliavini, F. M., und Artaxo, P.: Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 375–402, 2006.
- Della Gatta, G., Richardson, M. J., Sarge, S. M., und Stølen, S.: Standards, Calibration, and Guidelines in Microcalorimetry. Part 2. Calibration Standards for Differential Scanning Calorimetry, *Pure Applied Chemistry*, 78, 1455–1476, 2006.
- DeMott, P. J.: *Cirrus*, Kap. Laboratory Studies of cirrus cloud processes, Oxford University Press, London, 2001.
- DeMott, P. J., Cziczo, D. J., Prenni, A. J., Murphy, D. M., Kreidenweis, S. M., Thomson, D. S., Borys, R., und Rogers, D. C.: Measurements of the concentration and composition of nuclei for cirrus formation, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100, 14 655–14 660, 2003.
- Denkenberger, K. A., Moffet, R. C., Holecek, J. C., Rebotier, T. P., und Prather, K. A.: Real-Time, Single-Particle Measurements of Oligomers in Aged Ambient Aerosol Particles, *Environmental Science and Technology*, 41, 5439–5446, 2007.
- Diogo, H. P. und Moura Ramos, J. J.: Are crystallization and melting the reverse transformation of each other?, *Journal of Chemical Education*, 83, 1389–1392, 2006.
- Ediger, M. D., Angell, C. A., und Nagel, S. R.: Supercooled liquids and glasses, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 13 200–13 212, 1996.
- Elbert, W., Taylor, P. E., Andreae, M. O., und Pöschl, U.: Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4569–4588, 2007.
- Feichter, J., Schurath, U., und Zellner, R.: Luftchemie und Klima, *Chemie in unserer Zeit*, 41, 138–150, 2007.
- Franke, R., Maennig, B., Petrich, A., und Pfeiffer, M.: Long-term stability of tandem solar cells containing small organic molecules, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92, 732–735, 2008.

- Franks, F.: Solid aqueous solutions, *Pure and Applied Chemistry*, 65, 2527–2537, 1993.
- Franzke, C.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Akademie-Verlag Berlin, 1. Aufl., 1981.
- Fried, J. R.: *Polymer Science and Technology*, Pearson Education, 2. Auflage, 2003.
- Fulcher, G. S.: Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, 8, 339, 1925.
- Gable, C. M., Betz, H. F., und Maron, S. H.: Phase equilibria of the system sulfur trioxide-water, *Journal of the American Chemical Society*, 72, 1445–1448, 1950.
- Gao, R. S., Popp, P. J., Fahey, D. W., Marcy, T. P., Herman, R. L., Weinstock, E. M., Baumgardner, D. G., Garrett, T. J., Rosenlof, K. H., Thompson, T. L., Bui, P. T., Ridley, B. A., Wofsy, S. C., Toon, O. B., Tolbert, M. A., Kärcher, B., Peter, T., Hudson, P. K., Weinheimer, A. J., und Heymsfield, A. J.: Evidence That Nitric Acid Increases Relative Humidity in Low-Temperature Cirrus Clouds, *Science*, 303, 516–520, 2004.
- Gauthier, C., Chailan, J. F., und Chauchard, J.: Use of dynamic viscoelastic analysis to the study of isothermal crystallization of amorphous poly(ethylene-terephthalate) — Application to unidirectional composites with glass-fibers, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 193, 1001–1009, 1992.
- Geyer, V., Schumanns, F., Linden, H., Burger, C., Beinlich, M., van Dam, R., van den Heuvel, P., van der Linden, J., und Timmers, R.: A new approach to the manufacture of chalcogenide thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 516, 4651–4655, 2008.
- Gordon, M. und Taylor, J. S.: Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Noncrystalline copolymers, *Journal of Applied Chemistry*, 2, 493–500, 1952.
- Haase, R.: *Thermodynamisch der Mischphasen*, Springer Verlag OHG, 1. auflage Aufl., 1956.
- Heggin, M. I., Krieger, U. K., Koop, T., und Peter, T.: Technical note: Organics-induced fluorescence in Raman studies of sulfuric acid aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 36, 510–512, 2002.
- Heintzenberg, J.: Fine particles in the global troposphere: A review, *Tellus - Serie B*, 41, 149–160, 1989.
- Hobbs, P. V.: *Ice Physics*, Oxford University Press, 1974.

- Illers, K. H.: Glass transition and cold crystallization in even and odd omega-amino-acid polyamides, *Polymer*, 18, 551–553, 1977.
- IPCC(2007), Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., und Miller, H. L.: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
- Iribarne, J. V. und Godson, W. L.: *Atmospheric Thermodynamics*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1973.
- Jacob, D. J.: *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Princeton University Press, 1999.
- Jacobson, M. C., Hansson, H.-C., Noone, K. J., und Charlson, R. J.: Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science, *Reviews of Geophysics*, 38, 267–294, 2000.
- Jenniskens, P. und Blake, D. F.: Structural Transitions in Amorphous Water Ice and Astrophysical Implications, *Science*, 265, 753–756, 1994.
- Jenniskens, P. und Blake, D. F.: Crystallization of Amorphous Water Ice in the Solar System, *The Astrophysical Journal*, 473, 1104–1113, 1996.
- Jensen, E. J., Smith, J. B., Pfister, L., Pittman, J. V., Weinstock, E. M., Sayres, D. S., Herman, R. L., Troy, R. F., Rosenlof, K., Thompson, T. L., Fridlind, A. M., Hudson, P. K., Cziczo, D. J., Heymsfield, A. J., Schmitt, C., und Wilson, J. C.: Ice supersaturations exceeding 100% at the cold tropical tropopause: implications for cirrus formation and dehydration, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 851–862, 2005.
- Johari, G., Hallbrucker, A., und Mayer, E.: The Glass Liquid Transition of Hyperquenched Water, *Nature*, 330, 552–553, 1987.
- Johari, G. P.: On the coexistence of cubic and hexagonal ice between 160 and 240 K, *Philosophical Magazine B*, 78, 375–383, 1998.
- Kaercher, B. und Koop, T.: The role of organic aerosols in homogeneous ice formation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 703–714, 2005.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., und Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053–1123, 2005.

- Kanno, H. und Itoi, H.: Glass formation study of sulphuric acid (in Japanese), *Ryusan to Kogyo*, 37, 181–187, 1984.
- Katkov, I. I. und Levine, F.: Prediction of the glass transition temperature of water solutions: comparison of different models, *Cryobiology*, 49, 62–82, 2004.
- Knopf, D. A., Luo, B. P., Krieger, U. K., und Koop, T.: Thermodynamic dissociation constant of the bisulfate ion from Raman and ion interaction modeling studies of aqueous sulfuric acid at low temperatures, *Journal of Physical Chemistry A*, 107, 4322–4332, 2003.
- Kohl, I., Mayer, E., und Hallbrucker, A.: The glassy water-cubic ice system: a comparative study by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 1579–1586, 2000.
- Kohl, I., Bachmann, L., Hallbrucker, A., Mayer, E., und Loerting, T.: Liquid-like relaxation in hyperquenched water at  $\leq 140$  K, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 3210–3220, 2005.
- Koop, T.: Homogeneous ice nucleation in water and aqueous solutions, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 218, 1231–1258, 2004.
- Koop, T., Luo, B., Tsias, A., und Peter, T.: Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions, *Nature*, 406, 611–614, 2000.
- Lee, S. H., Murphy, D. M., Thomson, D. S., und Middlebrook, A. M.: Chemical components of single particles measured with Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry (PALMS) during the Atlanta SuperSite Project: Focus on organic/sulfate, lead, soot, and mineral particles, *Journal of Geophysical Research*, 107, 4003, 2002.
- Lee, S. H., Wilson, J. C., Baumgardner, D., Herman, R. L., Weinstock, E. M., LaFleur, B. G., Kok, G., Anderson, B., Lawson, P., Baker, B., Strawa, A., Pittman, J. V., Reeves, J. M., und Bui, T. P.: New particle formation observed in the tropical/subtropical cirrus clouds, *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, 109, D20 209, 2004.
- Liesebach, J., Rades, T., und Lim, M.: A new method for the determination of the unfrozen matrix concentration and the maximal freeze-concentration, *Thermochimica Acta*, 401, 159–168, 2003.
- Liou, K. N.: Review: Influence of cirrus clouds on weather and climate processes - A global perspective., *Monthly Weather Review*, 114, 1167–1199, 1986.

- Liousse, C., Penner, J. E., Chuang, C., Walton, J., Eddleman, H., und Cachier, H.: A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 101, 19 411–19 432, 1996.
- Liu, D. Y., Wenzel, R. J., und Prather, K. A.: Aerosol time-of-flight mass spectrometry during the Atlanta Supersite Experiment: 1. Measurements, *Journal of Geophysical Research*, 108, 8426, 2003.
- Luo, B.: Persönliche Mitteilung, 2007.
- Marculli, C., Luo, B. P., und Peter, T.: Mixing of the organic aerosol fractions: Liquids as the thermodynamically stable phases, *Journal of Physical Chemistry A*, 108, 2216–2224, 2004.
- Martin, S. T.: Phase Transitions of Aqueous Atmospheric Particles, *Chemical Reviews*, 100, 3403–3453, 2000.
- Matta, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Mircea, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., Putaud, J.-P., und Dell'Acqua, A.: Mass closure on the chemical species in size-segregated atmospheric aerosol collected in an urban area of the Po Valley, Italy, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 623–637, 2003.
- McClements, D. J.: *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*, CRC Press, 2. Auflage, 2004.
- Meerkötter, R., Schumann, U., Doelling, D. R., Minnis, P., Nakajima, T., und Tsushima, Y.: Radiative forcing by contrails, *Annales Geophysicae*, 17, 1080–1094, 1999.
- Middlebrook, A. M., Murphy, D. M., und Thomson, D. S.: Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1), *Journal of Geophysical Research*, 103, 16 475–16 483, 1998.
- Miyajima, K., Sawada, M., und Nakagaki, M.: Studies on Aqueous Solutions of Saccharides. I. Activity Coefficients of Monosaccharides in Aqueous Solutions at 25°C, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 56, 1620–1623, 1983.
- Miyata, K. und Kanno, H.: Supercooling behavior of aqueous solutions of alcohols and saccharides, *Journal of Molecular Liquids*, 119, 189–193, 2005.
- Mochida, M. und Kawamura, K.: Hygroscopic properties of levoglucosan and related organic compounds characteristic to biomass burning aerosol particles, *Journal of Geophysical Research*, 109, D21 202, 2004.

- Murphy, D. M. und Thomson, D. S.: Chemical composition of single aerosol particles at Idaho Hill: Positive ion measurements, *Journal of Geophysical Research*, 102, 6341–6352, 1997a.
- Murphy, D. M. und Thomson, D. S.: Chemical composition of single aerosol particles at Idaho Hill: Negative ion measurements, *Journal of Geophysical Research*, 102, 6353–6368, 1997b.
- Murphy, D. M., Thomson, D. S., und Mahoney, T. M. J.: In situ measurements of organics, meteoritic material, mercury, and other elements in aerosols at 5 to 19 kilometers, *Science*, 282, 1664–1669, 1998.
- Murray, B. J.: Inhibition of ice crystallisation in highly viscous aqueous organic acid droplets, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5423–5433, 2008.
- Murray, B. J., Knopf, D. A., und Bertram, A. K.: The formation of cubic ice under conditions relevant to Earth's atmosphere, *Nature*, 434, 202–205, 2005.
- Noble, C. A. und Prather, K. A.: Real-time measurement of correlated size and composition profiles of individual atmospheric aerosol particles, *Environmental Science and Technology*, 30, 2667–2680, 1996.
- Oros, D. R., bin Abas, M. R., Omar, N. Y. M. J., Rahman, N. A., und Simoneit, B. R. T.: Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses, *Applied Geochemistry*, 21, 919–940, 2006.
- Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R., und Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation and transport, *Atmospheric Environmental, Part A*, 26, 2269–2282, 1992.
- Parsons, M. T., Knopf, D. A., und Bertram, A. K.: Deliquescence and crystallization of ammonium sulfate particles internally mixed with water-soluble organic compounds, *Journal of Physical Chemistry*, 108, 11 600–11 608, 2004.
- Parsons, M. T., Riffell, J. L., und Bertram, A. K.: Crystallization of Aqueous Inorganic-Malonic Acid Particles: Nucleation Rates, Dependence on Size, and Dependence on the Ammonium-to-Sulfate Ratio, *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 8108–8115, 2006.
- Peng, C., Chow, A. H. L., und Chan, C. K.: Hygroscopic Study of Glucose, Citric Acid, and Sorbitol using an Electrodynamic Balance: Comparison with UNIFAC Predictions, *Aerosol Science and Technology*, 35, 753–758, 2001.

- Peter, P., Marcolli, C., Spichtinger, P., Corti, T., Baker, M. B., und Koop, T.: When Dry Air Is Too Humid, *Science*, 314, 1399–1402, 2006.
- Pruppacher, H. R.: A new look at homogeneous ice nucleation in supercooled water drops, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 52, 1924–1933, 1995.
- Pruppacher, H. R. und Klett, J. D.: *Microphysics of clouds and precipitation*, Kluwer, Dordrecht, 2nd Aufl., 1997.
- Rasmussen, D. H. und MacKenzie, A. P.: Effect of solute on ice-solution interfacial free energy; calculation from measured homogeneous nucleation temperatures, in *Water structure at the water polymer interface*, S. 126–145, 1972.
- Riechers, B.: *Modellierung von Wasseraktivitäten ternärer Lösungen*, Bachelorarbeit, Universität Bielefeld - Fakultät für Chemie, 2007.
- Roelofs, G. J.: A GCM study of organic matter in marine aerosol and its potential contribution to cloud drop activation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 709–719, 2008.
- Roos, Y.: Melting and glass transitions of low molecular weight carbohydrates, *Carbohydrate Research*, 238, 39–48, 1993.
- Ruehrwein, R. A. und Huffman, H. M.: Thermal Data. XVII. The Heat Capacity, Entropy, and Free Energy of Formation of Cyclohexane. A New Method of Heat Transfer in Low Temperature Calorimetry, *Journal of the American Chemical Society*, 65, 1620–1625, 1943.
- Salcedo, D.: Equilibrium phase diagrams of aqueous mixtures of malonic acid and sulfate/ammonium salts, *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 12 158–12 165, 2006.
- Salma, I., Ocskay, R., und Láng, G. G.: Properties of atmospheric humic-like substances-water system, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2243–2254, 2008.
- Saxena, P. und Hildemann, L. M.: Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 57–109, 1996.
- Scatchard, G.: The speed of reaction in concentrated solutions and the mechanism of the inversion of sucrose, *Journal of the American Chemical Society*, 43, 2387–2406, 1921.

- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., und Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C<sub>1</sub>-C<sub>29</sub> Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood, *Environmental Science and Technology*, 35, 1716–1728, 2001.
- Schnelle-Kreis, J., Sklorz, M., Herrmann, H., und Zimmermann, R.: Atmosphärische Aerosole: Quellen, Vorkommen, Zusammensetzung, *Chemie in unserer Zeit*, 41, 220–230, 2007.
- Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1998.
- Seo, J.-A., Kim, S. J., Oh, J., Kim, H. K., Hwang, Y.-H., und Yang, Y. S.: Brillouin Scattering and DSC Studies of Glass Transition Temperatures of Glucose-Water Mixtures, *Journal of the Korean Physical Society*, 44, 523–526, 2004.
- Sjoblom, J.: *Emulsions and Emulsion Stability (Surfactant Science)*, CRC Press, 2. Auflage, 2005.
- Slade, L. und Levine, H.: Beyond Water Activity: Recent Advances Based on an Alternative Approach to the Assessment of Food Quality and Safety, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 30, 115–360, 1991.
- Stokes, R. H. und Robinson, R. A.: Interactions in Aqueous Nonelectrolyte Solutions. I. Solute-Solvent Equilibria, *Journal of Physical Chemistry*, 70, 2126–2131, 1966.
- Svenningsson, B., Rissler, J., Swietlicki, E., Mircea, M., Bilde, M., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Zhou, J., Mønster, J., und Rosenørn, T.: Hygroscopic growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1937–1952, 2006.
- Talbot, R. W., Andreae, M. O., Berresheim, H., Artaxo, P., Garstang, M., Harriss, R. C., Beecher, K. M., und Li, S. M.: Aerosol chemistry during the wet season in central Amazonia – The influence of long-range transport, *Journal of Geophysical Research*, 95, 16 955–16 969, 1990.
- Tammann, G. und Hesse, W.: Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156, 245–257, 1926.
- Tolocka, M. P., Lake, D. A., Johnston, M. V., und Wexler, A. S.: Size-resolved fine and ultrafine particle composition in Baltimore, Maryland, *Journal of Geophysical Research*, 110, D07S04, 2005.



- Tuckermann, R. und Cammenga, H. K.: The surface tension of aqueous solutions of some atmospheric water-soluble organic compounds, *Atmospheric Environment*, 38, 6135–6138, 2004.
- Turnbull, D. und Fisher, J. C.: Rate of nucleation in condensed systems, *Journal of Chemical Physics*, 17, 71–73, 1949.
- U.S. Government Printing Office, Washington, D. C.: U.S. Standard Atmosphere, 1976.
- Valks, P. J. M. und Velders, G. J. M.: The present-day and future impact of NO<sub>x</sub> emissions from subsonic aircraft on the atmosphere in relation to the impact of NO<sub>x</sub> surface sources, *Annales Geophysicae*, 17, 1064–1079, 1999.
- Vogel, H.: Das Temperatur-Abhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten, *Physikalische Zeitschrift*, 22, 645–646, 1921.
- Wagner, W.: International equations for the pressure along the melting and along the sublimation curve of ordinary water substance, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23, 515–525, 1994.
- Westrum, E. F.: The thermophysical properties of three globular molecules, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 18, 83–85, 1961.
- WWF-Schweiz: <http://www.wwf.ch/de/derwwf/themen/>, stand 18. Mai 2008, 2008.
- Young, F. E.: D-Glucose-Water phase diagram, *Journal of Physical Chemistry*, 61, 616–619, 1957.
- Yttri, K. E., Dye, C., und Kiss, G.: Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 4267–4279, 2007.
- Zak, M. R., Cabido, M., und Hodgson, J. G.: Do subtropical seasonal forests in the Gran Chaco, Argentina, have a future?, *Biological Conservation*, 120, 589–598, 2004.
- Zdanovskii, A. B.: *Trudy Solyanoi Laboratorii Akad. Nauk SSSR*, 2, 1936.
- Zobrist, B., Marcolli, C., Koop, T., Luo, B. P., Murphy, D. M., Lohmann, U., Zardini, A. A., Krieger, U. K., Corti, T., Cziczo, D. J., Fueglistaler, S., Hudson, P. K., Thomson, D. S., und Peter, T.: Oxalic acid as a heterogeneous ice nucleus in the upper troposphere and its indirect aerosol effect, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3115–3129, 2006.

## *Literaturverzeichnis*

Zobrist, B., Marcolli, C., Pedernera, D. A., und Koop, T.: Do atmospheric aerosols form glasses?, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 5221–5244, 2008.

Zuberi, B.: *Microphysics of Atmospheric Aerosols: Phase Transitions and Cloud Formation Mechanisms*, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, in preparation, 2003.

# Anhang A

## Die ZSR-Prozedur

Die folgende Prozedur wurde mit Hilfe der Software *Igor Pro 5.05A* im Rahmen dieser Arbeit programmiert und basiert auf einer ursprünglichen von Dara Salcedo entwickelten Prozedur [Salcedo, 2006]. Die Prozedur wurde auf das ternäre System Glucose/Ammoniumnitrat/Wasser angewendet.

```
#pragma rtGlobals=1 //Use modern global access method.

//In order to run the procedure, you need data for the binary
//solutions: the mass fraction of each solute in its binary
//solution (mfs), the molalities (b) of both binary solutions
//(they will be calculated within this procedure) and the water
//activities (aw) in the binary solutions for each solute and for
//the desired temperatures (Tg).
//The aw for each binary solution depends on mfs and Tg, that's
//why you have to give the appropriated function aw(mfs, Tg).
//This waves will be calculated for each desired Tg within
//this procedure. The procedure interpolates between the data
//points in the waves when it needs binary solutions information.

//This function looks for the experimental data concentrations in
//mass fraction of solute (mfs_AmNi, mfs_Gluc) and calculates aw
//using the ZSR (extended) model
//A and B are the parameters for the extended ZSR equation. You
//need them as an input. For the original ZSR: A=0 and B=0.

//Then, if the experimental aw of the ternary solution is known,
//it calculates the error of the model for each point.

function ZSR(A,B,M_AmNi,M_Gluc)
    variable A,B,M_AmNi,M_Gluc
    variable i

    wave mfs_AmNi, mfs_Gluc, mfs, Tg, aw_tern_exp
    //experimental data
```

## Anhang A Die ZSR-Prozedur

```

wave W_tern
//contains the data needed for the findroots function.
//Look at T_tern for meaning: [0] and [1] are mfs of each
//component; [2] and [3] are the parameters for the extended
//ZSR equation

make/o/N=(numpnts(mfs_AmNi)) aw_tern_berechnet = nan
//aw from model
make/o/N=(numpnts(mfs_AmNi)) aw_Guete = nan
//flag that tells you if there was an error during the
//findroots function
make/o/N=(numpnts(mfs_AmNi)) aw_tern_berechnet_Fehler = nan
//error of the model
make/o/N=(numpnts(mfs_AmNi)) x_gesamt = nan
make/o/N=(numpnts(mfs_AmNi)) mfs_total = nan

mfs_total=mfs_AmNi+mfs_Gluc

W_tern[2] = A
W_tern[3] = B
W_tern[4]=M_AmNi
W_tern[5]=M_Gluc

// loop that calculates aw for each experiment data point
for (i=0; i < numpnts(mfs_AmNi); i+=1)
if ( (mfs_Gluc[i] >0) && (mfs_AmNi[i] >0) )
    W_tern[0] = mfs_AmNi[i]
    W_tern[1] = mfs_Gluc[i]
    W_tern[6] = Tg[i]

    findroots/Q/L=0.15 /H=.999 findroot_aw_tern, W_tern
    // finds the root for the extended ZSR equation
    aw_Guete[i] = V_flag
    if (V_flag==0)
        //if the findroots function was succesful, puts the
        //result in the result wave
        aw_tern_berechnet[i] = V_root
    endif
endif
endifor

aw_tern_berechnet_Fehler=(aw_tern_berechnet-aw_tern_exp)/
aw_tern_exp*100
// error calculation
x_gesamt = (mfs_AmNi/W_tern[4]+mfs_Gluc/W_tern[5])/
(mfs_AmNi/W_tern[4]+mfs_Gluc/W_tern[5]+
+(1 - mfs_Gluc - mfs_AmNi)/18.015)
end function

//This function calculated the roots of the extended ZSR
//equation. W_tern wave have the needed input (wt percent
//of the components and the equation parameters)
//The root of the equation is the equilibrium RH (or aw) of the
//ternary solution. You need the binary solutions waves (see above).
```

```

function findroot_aw_tern(W_tern,aw)
    wave W_tern
    variable aw
    variable i,j,k

    variable b_bin_AmNi, b_bin_Gluc
    //molality of binary solutions
    variable b_tern_AmNi, b_tern_Gluc, x_AmNi, x_Gluc
    //molality and mole fraction of ternary solutions
    variable mfs_tern_AmNi = W_tern[0]
    variable mfs_tern_Gluc = W_tern[1]
    //mass fraction of ternary solutions
    variable A= W_tern[2]
    variable B= W_tern[3]
    //paramaters of the extended ZSR equation
    variable M_Gluc = W_tern[5]
    //molecular weight of components
    variable M_AmNi = W_tern[4]
    variable Tg = W_tern[6]
    //looks for Tg in the given experimental data

    wave mfsa, mfsG
    wave aw_bin_AmNi_exp, aw_bin_Gluc_exp
    wave b_bin_AmNi_exp, b_bin_Gluc_exp

    b_bin_AmNi_exp = 1000*mfsa / (M_AmNi*(1-mfsa))
    b_bin_Gluc_exp = 1000*mfsG / (M_Gluc*(1-mfsG))

    aw_bin_AmNi_exp = Fit-function(mfsa;Tg)
    //You have to give the Fit-function(mfsa;Tg) für AmNi

    aw_bin_Gluc_exp = Fit-function(mfsG;Tg)
    //You have to give the Fit-function(mfsG;Tg) für Glucose

    //The following "for" search for negative aw_Bin_Gluc_exp
    k=-1
    for (i=0; i < numpnts(mfsa); i+=1)
        if ( (aw_bin_AmNi_exp[i] < 0) && (k < 0) )
            j=i

            k=1
        endif
    endfor

    aw_bin_AmNi_exp[j,]=1e-07

    b_bin_AmNi=b_bin_AmNi_exp[binarysearchinterp(aw_bin_AmNi_exp,aw)]
    b_bin_Gluc=b_bin_Gluc_exp[binarysearchinterp(aw_bin_Gluc_exp,aw)]
    //find the concentration, in molality, of the binary solutions
    //for a given equilibrium RH

```

## Anhang A Die ZSR-Prozedur

```
//to do so, interpolates within the binary waves

//calculate the molality of the ternary solutions
b_tern_AmNi=mfs_tern_AmNi*1000/(1-mfs_tern_AmNi-mfs_tern_Gluc)
/M_AmNi

b_tern_Gluc=mfs_tern_Gluc*1000/(1-mfs_tern_Gluc-mfs_tern_AmNi)
/M_Gluc

//calculate the mole fraction of the ternary solutions
x_AmNi=mfs_tern_AmNi/M_AmNi/
(mfs_tern_AmNi/M_AmNi+mfs_tern_Gluc/M_Gluc)

x_Gluc=mfs_tern_Gluc/M_Gluc/
(mfs_tern_AmNi/M_AmNi+mfs_tern_Gluc/M_Gluc)

//DoWindow /F Control_Table
//AppendToTable b_bin_AmNi_exp, b_bin_Gluc_exp
//For the extended-ZSR:
corr=x_AmNi*x_Gluc*(b_tern_AmNi+b_tern_Gluc)*(A+B*aw)

return (b_tern_AmNi/b_bin_AmNi+b_tern_Gluc/b_bin_Gluc+corr-1)
//This term must be zero for the equilibrium RH

end function

//*****

End
```

# Anhang B

## Temperatur-Kalibrationsmethode

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, ist eine Temperatur-Kalibration für das verwendete DSC erforderlich. Das Ziel der Temperatur-Kalibration des Kalorimeters ist die Festlegung einer Temperaturskala für einen bestimmten Satz experimenteller Bedingungen anhand von bekannten Phasenumwandlungstemperaturen mehrerer Referenz-Substanzen [Della Gatta et al., 2006]. Die bekannten Phasenumwandlungstemperaturen entstammen aus Messungen unter Gleichgewichtsbedingungen.

Nach jeder durchgeführten DSC-Messung erhält man eine Messdatei, die Temperatur- und Wärmestromwerte zu jedem Zeitpunkt der Messung enthält. Die gemessenen Temperaturwerte müssen mittels der Kalibrationsprozedur (s. Anhang C) kalibriert werden. Somit entsteht eine kalibrierte Messdatei. Die Temperatur-Kalibrationsmethode strebt die Beschaffung einer Kalibrationsfunktion  $\mathfrak{F}(T)$  für die Temperatur  $T$  an, so dass:

$$\mathfrak{F}(T) = T_{cal} \quad ,$$

wobei  $T$  und  $T_{cal}$  jeweils die Temperatur aus der unkalibrierten und aus der kalibrierten DSC-Messdatei darstellen. Mit der Temperatur-Kalibration wird eine Korrektur  $\Delta T$  eingeführt:

$$T_{cal} = T + \Delta T \quad . \quad (\text{B.1})$$

Die Korrektur  $\Delta T$  vergleicht die Temperatur  $T_{\beta=0}$  (Temperatur der Phasenumwandlung wenn die Scanrate  $\beta$  auf null extrapoliert wird) mit der Temperatur  $T_{Lit}$  (die aus der Literatur bekannte Temperatur der Phasenumwandlung im thermodynamischen Gleichgewicht).  $T_{\beta=0}$  ist durch folgende Gleichung definiert:

$$T_{\beta=0} = T + \alpha \cdot \beta \quad , \quad (\text{B.2})$$

wobei  $\alpha$  einen zu bestimmenden positiven Parameter darstellt. Man erwartet

$$T_{\beta=0} \stackrel{\text{so}}{\equiv} T_{Lit} . \quad (\text{B.3})$$

Allerdings ist Gleichung B.3 in der Praxis mit kleinen Abweichungen behaftet. Aus diesem Grund verfolgt die Temperatur-Kalibration folgende Bedingung:

$$T_{Lit} \stackrel{\text{Kalibration}}{\cong} T_{cal} . \quad (\text{B.4})$$

Die durchgeführte Temperatur-Kalibration basiert auf den Empfehlungen der GEFTA (Gesellschaft für Thermische Analyse) und der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Diese sind in der Arbeit von Della Gatta et al. [2006] zusammengefasst. Insbesondere für die Temperatur-Kalibration sind die folgenden drei Empfehlungen von großer Bedeutung:

- Mindestens drei Kalibriersubstanzen mit Phasenumwandlungen in dem zu kalibrierenden Temperaturbereich müssen verwendet werden.
- Mindestens zwei verschiedene Massen<sup>1</sup> jeder Kalibriersubstanz müssen berücksichtigt werden.
- Jede Kalibriersubstanz wird mit mindestens drei Scanraten im Heizmodus<sup>2</sup> und mindestens drei Scanraten in Abkühlmodus<sup>3</sup> vermessen.

Vier Kalibriersubstanzen (Adamantan ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ), Cyclohexan ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ), Indium (In) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ )) und acht Scanraten ( $\beta = \pm 1, \pm 5, \pm 10, \pm 15 \text{ K min}^{-1}$ ) wurden ausgewählt.

Die erhaltene kalibrierte Temperatur  $T_{cal}$  kann durch ein Polynom zweiten Grades in  $(T - \alpha \cdot \beta)$  ausgedrückt werden:

$$T_{cal}(T, \beta) = p + m(T - \alpha \cdot \beta) + n(T - \alpha \cdot \beta)^2 , \quad (\text{B.5})$$

wobei die Parameter  $p$ ,  $m$ ,  $n$  und  $\alpha$  folgende Werte annehmen:

$$p = -7.0483 \text{ K} \quad (\text{B.6})$$

$$m = 1.0443 \quad (\text{B.7})$$

$$n = -7.049 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad (\text{B.8})$$

$$\alpha = 0.091245 \text{ min} . \quad (\text{B.9})$$

<sup>1</sup>Die Massenwerte müssen innerhalb des für den DSC-Tiegel charakteristischen Massenbereichs liegen.

<sup>2</sup>Der Temperatursensor befindet sich nicht innerhalb der Probe, wodurch ein Temperaturgradient zwischen der Probe und dem Sensor entsteht.

<sup>3</sup>Wegen der Asymmetrie des DSC-Thermogramms bezüglich der Heiz- und Abkühlmoden.



Vier der zehn unkalibrierten Thermogramme der Kalibrationsmessungen mit Adamantan, Cyclohexan, Indium und Wasser sind jeweils den Abbildungen B.1, B.2, B.3 und B.4 zu entnehmen. Da der Wärmestrom proportional zu  $\beta$  ist<sup>4</sup>, sind in den unkalibrierten Thermogrammen vier ineinander zentrierte Kurven zu erkennen. Die innere Kurve entspricht dem Wärmestrom für  $\beta = \pm 1 \text{ K min}^{-1}$ , die äußere Kurve dem für  $\beta = \pm 15 \text{ K min}^{-1}$ . Die Ergebnisse der Auswertung sämtlicher unkalibrierter DSC-Thermogramme sind in den Tabellen B.1 und B.2 aufgelistet. Die Auswertung erfolgt nach der Onset-Temperatur-Methode (s. Abschnitt 3.2.4). Die in Abkühlmodus erhaltenen Signale für die Kalibrier-substanzen Cyclohexan und Wasser wurden jeweils wegen ihrer Unregelmäßigkeit bzw. ihrer hohen Unterkühlung nicht berücksichtigt (s. jeweils Abkühlkurven in Abbildungen B.2 und B.4).

Die Anwendung der Gleichung B.2 auf  $T = T_{onset}$  im Heizmodus (d.h. für  $\beta > 0$ ) und im Abkühlmodus ermöglicht die Bestimmung der Parameter  $T_{(\beta=0) auf}$ ,  $\alpha_{auf}$ ,  $T_{(\beta=0) ab}$  und  $\alpha_{ab}$ :

$$T_{onset} = T_{(\beta=0) auf} + \alpha_{auf} \cdot \beta \quad (\text{B.10})$$

$$T_{onset} = T_{(\beta=0) ab} + \alpha_{ab} \cdot \beta \quad (\text{B.11})$$

Die lineare Abhängigkeit der Temperatur  $T_{onset}$  von der Scanrate  $\beta$ , sowohl im Heizmodus als auch im Abkühlmodus, ist den Abbildungen B.5, B.6, B.7 und B.8 zu entnehmen. Die durch lineare mathematische Anpassung bestimmten Parameter  $T_{(\beta=0) auf}$ ,  $\alpha_{auf}$ ,  $T_{(\beta=0) ab}$  und  $\alpha_{ab}$  sind für jede Kalibriersubstanz in Tabelle B.3 aufgelistet.

Die Qualität der Temperatur-Kalibration kann durch den relativen Fehler bewertet werden. Dabei wird der relative Fehler,  $\Delta T_{cal}$ , mittels der folgenden Gleichung berechnet:

$$\Delta T_{cal} = \left| \frac{T_{Lit} - T_{cal}}{T_{Lit}} \right| \cdot 100 \quad (\text{B.12})$$

Der maximale relative Fehler beträgt 0.2% bei  $\beta = \pm 15 \text{ K min}^{-1}$ , welcher sich für eine Scanrate von  $\pm 10 \text{ K min}^{-1}$  auf 0.1% reduziert.

---

<sup>4</sup>Der Wärmestrom ist proportional zu  $\beta$ :  $W = -c_p \cdot M \cdot \beta$ .

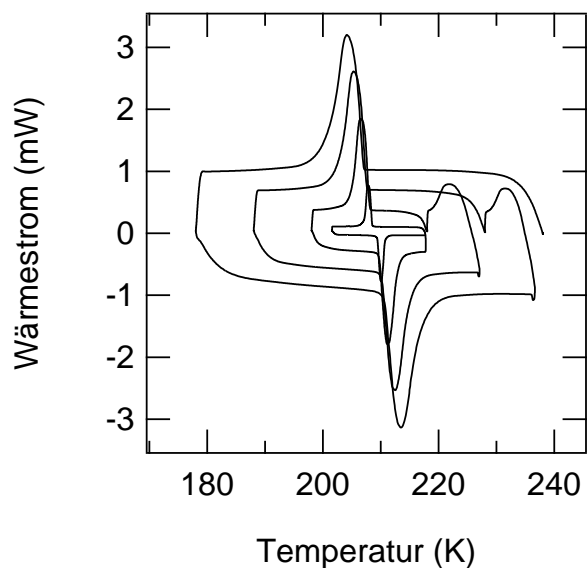


Abbildung B.1: Unkalibriertes DSC-Thermogramm für die Kalibriersubstanz Adamantan (Probe der Masse  $M = 1.7$  mg). Die vier ineinander zentrierten Kurven (von innen nach außen) entsprechen dem Wärmestrom für  $|\beta|$  gleich 1, 5, 10 und 15 K min<sup>-1</sup>.

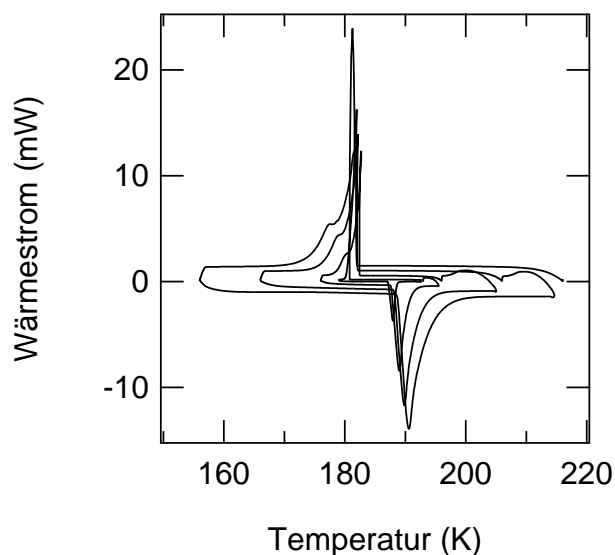


Abbildung B.2: Unkalibriertes DSC-Thermogramm für die Kalibriersubstanz Cyclohexan (Probe der Masse  $M = 2.2$  mg). Die vier ineinander zentrierten Kurven (von innen nach außen) entsprechen dem Wärmestrom für  $|\beta|$  gleich 1, 5, 10 und 15 K min<sup>-1</sup>.

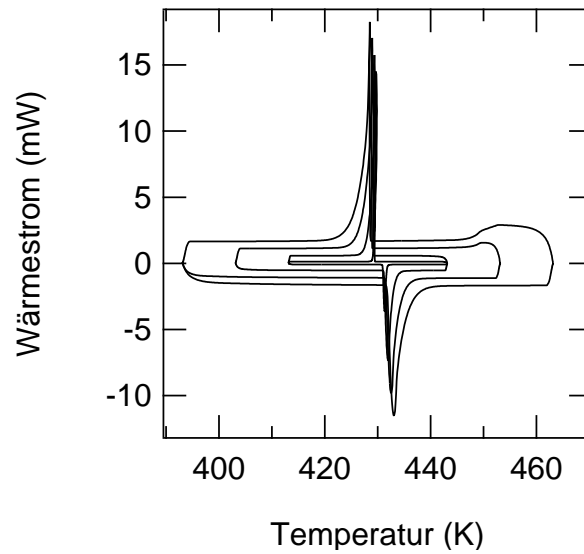


Abbildung B.3: Unkalibriertes DSC-Thermogramm für die Kalibriersubstanz Indium (Probe der Masse  $M = 3.5$  mg). Die vier ineinander zentrierten Kurven (von innen nach außen) entsprechen dem Wärmestrom für  $|\beta|$  gleich 1, 5, 10 und 15 K min<sup>-1</sup>.

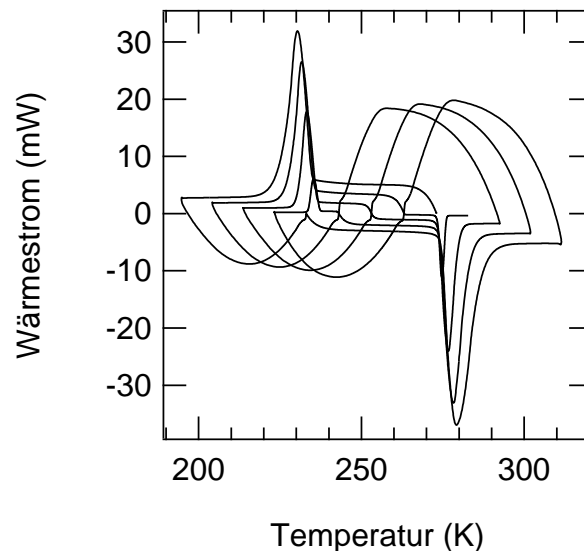


Abbildung B.4: Unkalibriertes DSC-Thermogramm für die Kalibriersubstanz Wasser (Emulgierte Probe der Masse  $M = 2.7$  mg). Die vier ineinander zentrierten Kurven (von innen nach außen) entsprechen dem Wärmestrom für  $|\beta|$  gleich 1, 5, 10 und 15 K min<sup>-1</sup>.

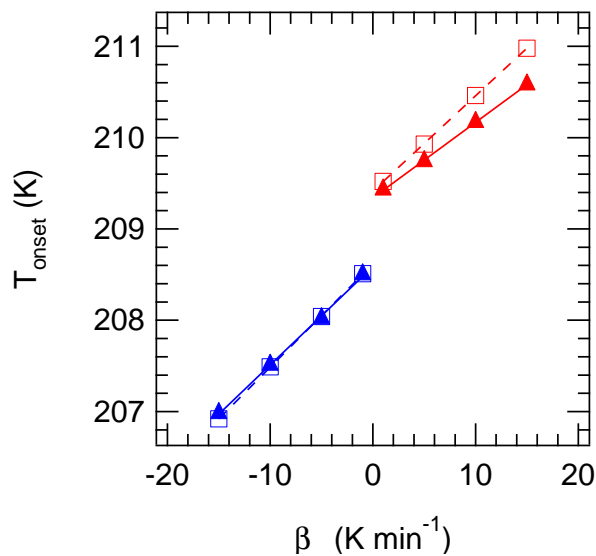


Abbildung B.5: Die lineare Abhängigkeit der Temperatur  $T_{onset}$  von der Scanrate  $\beta$  für die Kalibriersubstanz Adamantan: Messwerte (Symbole) und lineare mathematische Anpassungen (Linien). Der Heizmodus ist in rot dargestellt, der Abkühlmodus in blau. Für  $M = 1.7$  mg: Dreiecke bzw. durchgezogene Linien, für  $M = 4.5$  mg: Quadrate bzw. gestrichelte Linien.

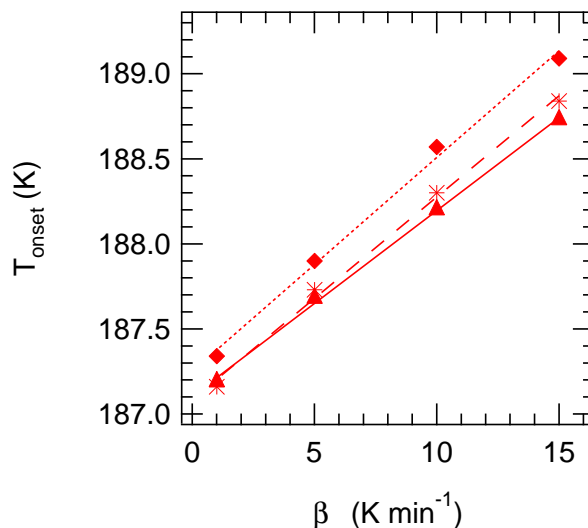


Abbildung B.6: Die lineare Abhängigkeit der Temperatur  $T_{onset}$  von der Scanrate  $\beta$  für die Kalibriersubstanz Cyclohexan im Heizmodus: Messwerte (Symbole) und lineare mathematische Anpassungen (Linien). Für  $M = 0.4$  mg: Karos bzw. gepunktete Linie, für  $M = 2.2$  mg: Dreiecke bzw. durchgezogene Linie, und für  $M = 2.8$  mg: Sternchen bzw. gestrichelte Linie.

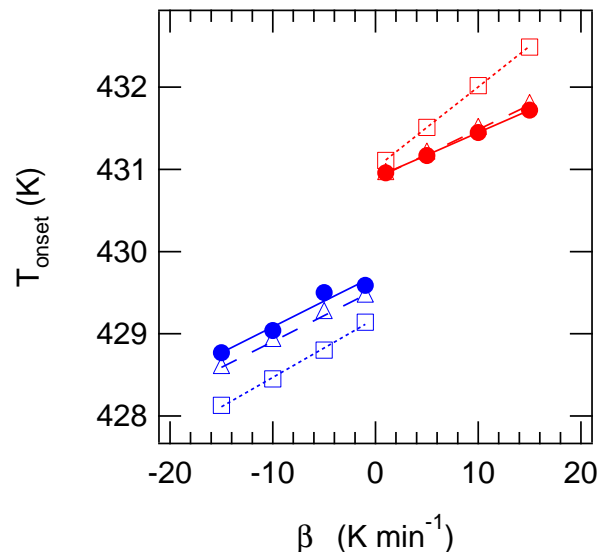


Abbildung B.7: Die lineare Abhängigkeit der Temperatur  $T_{onset}$  von der Scanrate  $\beta$  für die Kalibriersubstanz Indium: Messwerte (Symbole) und lineare mathematische Anpassungen (Linien). Der Heizmodus ist in rot dargestellt, der Abkühlmodus in blau. Für  $M = 0.5$  mg: Quadrate bzw. gepunktete Linien, für  $M = 3.5$  mg: Dreiecke bzw. gestrichelte Linien, und für  $M = 15.5$  mg: Kreise bzw. durchgezogene Linien.

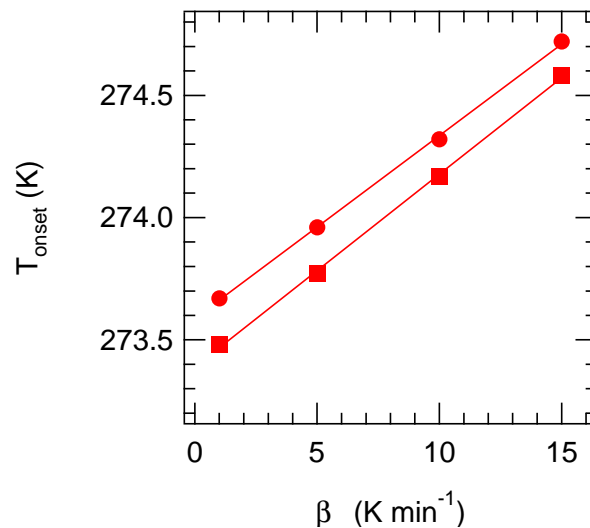


Abbildung B.8: Die lineare Abhängigkeit der Temperatur  $T_{onset}$  von der Scanrate  $\beta$  für die Kalibriersubstanz Wasser im Heizmodus: Messwerte (Symbole) und lineare mathematische Anpassungen (Linien). Emulsionprobe mit  $M = 1.0$  mg (Kreise) und Bulk-Probe mit  $M = 2.2$  mg (Quadrate).

Tabelle B.1: Auswertung der Kalibriermessungen: Adamantan und Cyclohexan

Substanz	$T_{Lit}$ (K)	$\beta$ (K min <sup>-1</sup> )	$T_{onset}$ (K)	$M$ (mg)	
Adamantan	208.62	-15	206.98	1.7	
	208.62	-10	207.51	1.7	
	208.62	-5	208.02	1.7	
	208.62	-1	208.50	1.7	
	208.62	15	210.58	1.7	
	208.62	10	210.17	1.7	
	208.62	5	209.74	1.7	
	208.62	1	209.43	1.7	
	208.62	-15	206.92	4.5	
	208.62	-10	207.49	4.5	
	208.62	-5	208.04	4.5	
	208.62	-1	208.51	4.5	
	208.62	15	210.98	4.5	
	208.62	10	210.46	4.5	
	208.62	5	209.93	4.5	
	208.62	1	209.52	4.5	
	Cyclohexan	186.10	15	188.73	2.2
		186.10	10	188.20	2.2
186.10		5	187.68	2.2	
186.10		1	187.19	2.2	
186.10		15	188.84	2.8	
186.10		10	188.30	2.8	
186.10		5	187.73	2.8	
186.10		1	187.16	2.8	
186.10		15	189.09	0.4	
186.10		10	188.57	0.4	
186.10		5	187.90	0.4	
186.10		1	187.34	0.4	

Tabelle B.2: Auswertung der Kalibriermessungen: Indium und Wasser.

Substanz	$T_{Lit}$ (K)	$\beta$ (K min <sup>-1</sup> )	$T_{onset}$ (K)	$M$ (mg)	
Indium	429.75	-15	428.77	15.5	
	429.75	-10	429.04	15.5	
	429.75	-5	429.50	15.5	
	429.75	-1	429.59	15.5	
	429.75	15	431.72	15.5	
	429.75	10	431.45	15.5	
	429.75	5	431.17	15.5	
	429.75	1	430.96	15.5	
	429.75	-15	428.13	0.5	
	429.75	-10	428.45	0.5	
	429.75	-5	428.80	0.5	
	429.75	-1	429.14	0.5	
	429.75	15	432.49	0.5	
	429.75	10	432.02	0.5	
	429.75	5	431.51	0.5	
	429.75	1	431.11	0.5	
	429.75	-15	428.58	3.5	
	429.75	-10	428.91	3.5	
	429.75	-5	429.25	3.5	
	429.75	-1	429.45	3.5	
	429.75	15	431.78	3.5	
	429.75	10	431.49	3.5	
	429.75	5	431.19	3.5	
	429.75	1	430.94	3.5	
	Wasser Emulsionprobe	273.15	15	274.58	2.7
		273.15	10	274.17	2.7
		273.15	5	273.77	2.7
		273.15	1	273.48	2.7
Wasser Bulk-Probe	273.15	15	274.72	1.0	
	273.15	10	274.32	1.0	
	273.15	5	273.96	1.0	
	273.15	1	273.67	1.0	

Tabelle B.3: Ergebnisse der linearen mathematischen Anpassung für  $T_{onset}$  gegen  $\beta$ : im Heizmodus ( $T_{(\beta=0) auf}$  und  $\alpha_{auf}$ ) und im Abkühlmodus ( $T_{(\beta=0) ab}$  und  $\alpha_{ab}$ ).

Substanz	$M$ (mg)	$T_{(\beta=0) auf}$ (K)	$\alpha_{auf}$ (min)	$T_{(\beta=0) ab}$ (K)	$\alpha_{ab}$ (min)
Adamantan	1.7	209.34	0.0826	208.59	0.1077
	4.5	209.41	0.1045	208.62	0.1131
Cyclohexan	0.4	187.25	0.1256		
	2.2	187.10	0.1092		
	2.8	187.09	0.1190		
Indium	0.5	431.02	0.0989	429.19	0.0717
	3.5	430.89	0.0600	429.54	0.0630
	15.5	430.90	0.0545	429.71	0.0626
Wasser	1.0	273.59	0.0747		
	2.7	273.39	0.0788		



# Anhang C

## Temperatur-Kalibrationsprozedur

Die Temperatur-Kalibrationsprozedur des Kalorimeters basiert auf der im Anhang B beschriebenen Kalibrationsmethode und wurde von Bernhard Zobrist [2006]<sup>1</sup> mit Hilfe der Software *Igor Pro 5.5A* programmiert. Sie enthält drei Prozeduren:

1. die *Procedure*,
2. die *TemperaturKalibrationDSC.ipf* und
3. die *RunKalibration.ipf*.

Die *Procedure* ermöglicht die Bedienung der Kalibration über eine Kontroll-Maske. Alle drei Prozeduren werden in den folgenden Abschnitten explizit beschrieben.

### C.1 Procedure

```
#pragma rtGlobals=1 // Use modern global access method.
Function ButtonProc(ctrlName) : ButtonControl
    String ctrlName
    RunKalibration()
End

Function SetVarProc(ctrlname, varNum, str2, Datafile_cal) :
SetVariableControl
    String ctrlname
    Variable varNum
    String str2
    String Datafile_cal
End
```

---

<sup>1</sup>Persönliche Mitteilung

## C.2 TemperaturKalibrationDSC.ipf

```
#pragma rtGlobals=1 // Use modern global access method.

Function TemperaturKalibrationDSC()

String/G   Datafile,Kalidate

String Searchstr, Matchstr, Rampe,Findrepeat
Variable/G contrl2

Variable aa,bb,cc,dd,ee,ff,ii,delstart, beginMethod,
endMethod,numrepeats, cctemp,cctime,numseg,numrep,
sizeDSCSegmente,num1,num2,num3,num4

Variable alpha,a1,a2,a3,a4,a5,p,m,n,Zeileoperator

Wave Data0,Data1,Data2
Wave /T Header0

Make/T/O/N=70 Textwave
Textwave=Header0

//Sucht das Ende des Headers und löscht alle nachfolgenden Daten
  Matchstr="StartOfData"
  aa=0
  bb=0

  do
    aa+=1
    Searchstr=Textwave[aa]
    bb=stringmatch(Searchstr,Matchstr)
// 1 for a match and 0 for no match
    while (bb == 0)
      delstart=aa

      DeletePoints aa+1,numpts(Textwave), Textwave

// Sucht die Zeile mit dem Operator (eigentlich immer die 7.)
  aa=0
  Matchstr="*Operator*"
  do
    aa+=1
    Searchstr=Textwave[aa]
    bb=stringmatch(Searchstr,Matchstr)
// 1 for a match and 0 for no match
    while (bb == 0)
      Zeileoperator=aa

// Sucht das erste Methodensegment (OrgMethod 1)
  aa=0
  Matchstr="OrgMethod*"
  do
```

```

        aa+=1
        Searchstr=Textwave[aa]
        bb=stringmatch(Searchstr,Matchstr)
// 1 for a match and 0 for no match
        while (bb == 0)

//Mögliche Befehle im DSC, ihre Abkürzungen und ihre Flags:
//Equilibrate: Equ* 1 ; Ramp: Ramp* 2; Jump: Jump* 3;
//Isothermal: Iso* 4 ; Mark end of cycle: Mark* 5 ;
//Repeat Cycle: Re* 6
//Diese Liste kann verlängert werden,
//doch dann muss die untenstehende Abfrage auch erweitert werden.

        beginMethod=aa
        endMethod=delstart-2

        sizeDSCSegmente=endMethod-beginMethod+1

        Make/O/N=(sizeDSCSegmente,6)/O DSCSegmente

        numrepeats=0
//Anzahl der Repeat Segmente wird auf null gesetzt
        cc=beginMethod-1

        for (aa=beginMethod;aa<endMethod+1;aa+=1)
// loop Parameter ändern sich auch mit einem repeat nicht

                cc+=1

                numseg=0
//Anzahl Segmente in einem bestimmten Repeat Segment
                numrep=0
//Anzahl Wiederholungen von einem bestimmten Repeat Segment

                Searchstr=Textwave[aa]

//Sucht nach Equilibrate
                Matchstr="*Equ*"
                bb=stringmatch(Searchstr,Matchstr)
// 1 for a match and 0 for no match
                if (bb==1)
                        DSCSegmente[cc-beginMethod][0]=1
                        DSCSegmente[cc-beginMethod][4]=0
                        DSCSegmente[cc-beginMethod][5]=0
                endif
//Sucht nach Ramp
                Matchstr="*Ramp*"
                bb=stringmatch(Searchstr,Matchstr)
// 1 for a match and 0 for no match
                if (bb==1)
                        DSCSegmente[cc-beginMethod][0]=2
//Liest die Rampe aus dem Header aus und ist somit immer
//positiv und wird darum gegebenenfalls noch korrigiert

```

## Anhang C Temperatur-Kalibrationsprozedur

```
num1=strsearch(Searchstr"Ramp",0)+4
num2=strsearch(Searchstr,"C",0)-2
DSCSegmente[cc-beginmethod][4]=str2num(Searchstr[num1,num2])

endif
//Sucht nach Jump
Matchstr="*Jump*"
bb=stringmatch(Searchstr,Matchstr)
// 1 for a match and 0 for no match
if (bb==1)
    DSCSegmente[cc-beginMethod][0]=3
    DSCSegmente[cc-beginMethod][4]=0
    DSCSegmente[cc-beginMethod][5]=0
endif

//Sucht nach Isothermal
Matchstr="*Iso*"
bb=stringmatch(Searchstr,Matchstr)
// 1 for a match and 0 for no match
if (bb==1)
    DSCSegmente[cc-beginMethod][0]=4
    DSCSegmente[cc-beginMethod][4]=0
    DSCSegmente[cc-beginMethod][5]=0
endif

//Sucht nach Mark end of Cycle
Matchstr="*Mark*"
bb=stringmatch(Searchstr,Matchstr)
// 1 for a match and 0 for no match
if (bb==1)
    DSCSegmente[cc-beginMethod][0]=5
    DSCSegmente[cc-beginMethod][1]=0
    DSCSegmente[cc-beginMethod][2]=0
    DSCSegmente[cc-beginMethod][3]=0
    DSCSegmente[cc-beginMethod][4]=0
    DSCSegmente[cc-beginMethod][5]=0
endif

//Sucht nach Repeat Cycle
Matchstr="*Re*"
bb=stringmatch(Searchstr,Matchstr)
// 1 for a match and 0 for no match
if (bb==1)

//Zuerst müssen die zusätzlichen Segmente geschrieben werden,
//und erst dann das Repeat

    numrepeats+=1
//Anzahl Repeats im ganzen Experiment wird um eines
//vergrössert

// Der String mit dem repeat sieht so aus:
//OrgMethod 5: Repeat segment 1 for 2 times
```

```

num1=strsearch(searchstr,"ment",0)+4
num2=(strsearch(searchstr,"for",0))-1
num3=(strsearch(searchstr,"for",0))+3
num4=(strsearch(searchstr,"times",0))-1
numseg=aa-(beginMethod-1+str2num(searchstr[num1,num2]))
numrep=str2num(searchstr[num3,num4])
sizeDSCSegmente=sizeDSCSegmente+(numseg*(numrep))
// zwar #TotalRepeats (numrepeats)*#Wiederholungen
// in einem Repeat*#Segmente pro Wiederholung
Redimension /N=(sizeDSCSegmente,6) DSCSegmente
// Diese Redimensionierung muss bei jedem Repeat Segment
// neu gemacht werden.

// Vorherige Segmente, welche durch Repeat verlangt werden,
// werden in die DSCSegmente Matrix geschrieben:
for(dd=1;dd<numrep+1;dd+=1)
for(ee=0;ee<numseg;ee+=1)
DSCSegmente[cc-beginMethod+numseg*(dd-1)+ee][0]=
DSCSegmente[cc-beginMethod-numseg+ee][0]
DSCSegmente[cc-beginMethod+numseg*(dd-1)+ee][1]=
DSCSegmente[cc-beginMethod-numseg+ee][1]
DSCSegmente[cc-beginMethod+numseg*(dd-1)+ee][2]=
DSCSegmente[cc-beginMethod-numseg+ee][2]
DSCSegmente[cc-beginMethod+numseg*(dd-1)+ee][3]=
DSCSegmente[cc-beginMethod-numseg+ee][3]
DSCSegmente[cc-beginMethod+numseg*(dd-1)+ee][4]=
DSCSegmente[cc-beginMethod-numseg+ee][4]
endfor
endfor

cc=cc+(numseg*(numrep))
DSCSegmente[cc-beginMethod][0]=6
DSCSegmente[cc-beginMethod][2]=0
DSCSegmente[cc-beginMethod][4]=0
DSCSegmente[cc-beginMethod][5]=0
DSCSegmente[cc-beginMethod+1][0]=5
DSCSegmente[cc-beginMethod+1][1]=0
DSCSegmente[cc-beginMethod+1][2]=0
DSCSegmente[cc-beginMethod+1][3]=0
DSCSegmente[cc-beginMethod+1][4]=0
DSCSegmente[cc-beginMethod+1][5]=0

endif

//Sucht nach Initial Temperature:
Matchstr="*Initial*"
bb=stringmatch(Searchstr,Matchstr)
// 1 for a match and 0 for no match
if (bb==1)
DSCSegmente[cc-beginMethod][0]=7
DSCSegmente[cc-beginMethod][4]=0
DSCSegmente[cc-beginMethod][5]=0
endif
endfor

```

## Anhang C Temperatur-Kalibrationsprozedur

```
// Ende des Loops um die Segmente zu bestimmen

    dd=-1
    for (aa=0;aa<sizeDSCSegmente;aa+=2)
        do
            dd+=1
// Sucht die Postion der verschieden
            while (abs(Data1[dd]-((aa/2)+1))>=0.000001)
// "Mark End of Cycle" in den Daten as long as expression is TRUE
// Schreibt die Datenpunkte, Zeiten und Temperaturen für
// die verschiedenen Segmente heraus
            DSCSegmente[aa][1]=dd
            DSCSegmente[aa][2]=Data0[dd-2]
            DSCSegmente[aa][3]=Data1[dd-2]

        endfor

// Nach einem Jump muss ein Isothermal Segment folgen,
// somit wird diese Temperatur hinausgeschrieben.
    for (aa=0;aa<sizeDSCSegmente-1;aa+=2)
        if (DSCSegmente[aa][0]==3)
            DSCSegmente[aa][3]=DSCSegmente[aa+2][3]
        endif
    endfor

//Berechnet die Rampen aus den Daten und versetzt alle
//Kühlraten mit einem negativen Vorzeichen:

    for (aa=0;aa<sizeDSCSegmente-1;aa+=2)
        if (DSCSegmente[aa][0]==2)
            If (aa==0)
                cctemp=Data1[0]
                cctime=0
            else
                cctemp=DSCSegmente[aa-2][3]
                cctime=DSCSegmente[aa-2][2]
            endif
        DSCSegmente[aa][5]=abs(cctemp-DSCSegmente[aa][3])/
            (DSCSegmente[aa][2]-cctime)

        if (DSCSegmente[aa][3] < cctemp)
            DSCSegmente[aa][4]=-DSCSegmente[aa][4]
            DSCSegmente[aa][5]=-DSCSegmente[aa][5]
        endif

    endif

endfor

// Hier wird als String das Datum (Monat, Jahr) eingegeben
// und im Header eingetragen. Diese Information wird im
// kalibrierten File nach dem Operator (Zeile 7) angehängt.
```

```

Kalidate=", Kalifunktion Februar 2007"

p=-7.0483
m=1.0443
n=-7.049*10^-5
alpha=0.091245

Make /O /N=(numpnts(data1),3) Data_cal
Make /O /N=(numpnts(data1)) Data_betanull
Make/O/N=(numpnts(data1)) Temp_cal

cc=0

for(aa=0;aa<sizeDSCSegmente-1;aa+=2)

    for(ii=cc;ii<DSCSegmente[aa][1]+1;ii+=1)
// Tcal=p + m*( T - alpha*beta) + n*( T - alpha*beta)^2
        Data_cal[ii][0]=Data0[ii]
// die Zeit_Spalte des DSC_Thermogramms

Data_betanull[ii]=(Data1[ii]+273.15)-alpha*DSCSegmente[aa][4]

Temp_cal[ii]=p+m*Data_betanull[ii]+n*(Data_betanull[ii])^2-273.15
//die Kalibrationsfunktion
        Data_cal[ii][1]=Temp_cal[ii]
// die T_cal
        Data_cal[ii][2]=Data2[ii]
// die Heat_Flow_Spalte des DSC_Thermogramms

    endfor
    cc=DSCSegmente[aa][1]
endfor

//Flag Mark end of cycle muss noch eingefügt werden
for(aa=0;aa<sizeDSCSegmente-1;aa+=2)

Data_cal[DSCSegmente[aa][1]][0]=-2.00000
Data_cal[DSCSegmente[aa][1]][1]=aa/2+1.0000
Data_cal[DSCSegmente[aa][1]][2]=0.00000
endfor

Redimension/N=(delstart+1+numpnts(Data_cal)/3) Textwave

for(ii=0;ii<numpnts(Data_cal)/3+1;ii+=1)

    Textwave[ii+delstart+1]=num2str(Data_cal[ii][0])+"
    "+num2str(Data_cal[ii][1])+"
    "+num2str(Data_cal[ii][2])
// Ein Tabstopp Abstand zwischen den Zahlen

endfor

// Hier wird der String mit dem Datum der Kalifunktion eingefügt
Textwave[Zeileoperator]=Textwave[Zeileoperator]+Kalidate

```

```
    Contrl2=1
    ValDisplay  contrl2

End
```

### C.3 RunKalibration.ipf

```
#pragma rtGlobals=1 // Use modern global access method.
#pragma version = 1.10
#include "F:kalibration:TemperaturKalibrationDSC"

Function RunKalibration() Killwaves/Z Header0,
Data0,Data1,Data2,DSCSegmente,Textwave Killvariables/A
    Variable/G contrl1,contrl2,contrl3
    String/G Pfad_cal, folder_cal, Datafile, Ext_cal,Ext,Pfad,
        Datafile_cal, Folder

    Wave /T Header0
    contrl1=0
    contrl2=0
    contrl3=0
    ValDisplay  contrl1
    ValDisplay  contrl2
    ValDisplay  contrl3

// Daten einlesen
    Pfad=Folder+Datafile+Ext

    LoadWave/F={1,200,0}/M/A=Header/K=2 Pfad

//Oeffnet die zukalibrierende Datei in einem String und nennt
// diesen Header0
    LoadWave/G/D/O/W/A=Data Pfad
//Oeffnet nur die Daten, Name data0, data1, data2

    contrl1=1
    ValDisplay  contrl1

//Daten aufbereiten und kalibrieren
    TemperaturKalibrationDSC()
// Führt diese Funtion aus, die oben geladen wurde.
//Daten speichern

    Datafile_cal=DataFile+"_cal"
    Pfad_cal=Folder_cal+Datafile_cal+Ext_cal

    Save/J/O/M="\r\n" Textwave as Pfad_cal
    contrl3=1
    ValDisplay  contrl3

End
```



# Anhang D

## Wasseraktivitätswerte bei 298.15 K

Die mit dem *AquaLab* bei 298.15 K gemessenen Wasseraktivitätswerte der wässrigen binären Lösungen aus Glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ), Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ), Ammoniumnitrat ( $NH_4NO_3$ )<sup>1</sup>, Calciumnitrat ( $Ca(NO_3)_2$ ) und Apfelsäure ( $C_4H_6O_5$ ) sind in Tabelle D.1 aufgelistet. Die Wasseraktivitäten von binären wässrigen Lösungen aus Levoglucosan ( $C_6H_{10}O_5$ ) wurden nicht gemessen, da nur geringe Mengen an Lösung zur Verfügung standen. Hier wurden die entsprechenden Wasseraktivitätswerte aus der Arbeit von Cha verwendet.

Die Tabelle D.2 enthält die Wasseraktivitätswerte für die wässrigen ternären Mischungen aus: Glucose/Ammoniumnitrat<sup>1</sup>, Glucose/Ammoniumhydrogensulfat, Glucose/Natriumnitrat, Glucose/Calciumnitrat, Glucose/Schwefelsäure, 1,4-Butandiol/Calciumnitrat und Calciumnitrat/Natriumnitrat. Die gelösten Stoffe wurden in einem 1-zu-1-Massenverhältnis in der Mischung gelöst.

---

<sup>1</sup>Die Wasseraktivitätswerte von wässrigen binären Lösungen aus Ammoniumnitrat und wässrigen ternären Lösungen aus Glucose und Ammoniumnitrat wurden von Birte Riechers in Rahmen ihrer Bachelor-Arbeit [Riechers, 2007] experimentell bestimmt.

Tabelle D.1: Experimentell bestimmte Wasseraktivitätswerte binärer wässriger Lösungen bei  $(298.15 \pm 0.1 \text{ K})$ . Durchschnittswerte aus dreifacher Bestimmung. Die Wasseraktivitätswerte der mit \* markierten Felder sind  $a_w < 0.025$ .

Substanz	Konzentration	$a_w$
Glucose	0.7551	0.670
	0.4998	0.896
	0.3977	0.935
Schwefelsäure	0.7940	*
	0.7244	*
	0.6506	0.094
	0.5753	0.202
	0.4796	0.388
Ammoniumnitrat	0.7000	0.603
	0.5884	0.698
	0.5000	0.772
	0.4003	0.834
	0.3001	0.881
	0.1999	0.926
	0.1007	0.965
Calciumnitrat	0.6948	0.264
	0.5970	0.468
	0.4993	0.650
	0.4308	0.747
Apfelsäure	0.5497	0.812
	0.4482	0.887

Tabelle D.2: Experimentell bestimmte Wasseraktivitätswerte ternärer wässriger Lösungen (Massenverhältnis der gelösten Stoffe  $r = 1$ ) bei  $(298.15 \pm 0.1)$  K. Durchschnittswerte aus dreifacher Bestimmung.

Mischung	Gesamtkonzentration	$a_w$
Glucose/Ammoniumnitrat/Wasser	0.6698	0.665
	0.5996	0.754
	0.4997	0.821
	0.3998	0.873
	0.3001	0.915
	0.1999	0.949
	0.1000	0.977
Glucose/Ammoniumhydrogensulfat/Wasser	0.7542	0.537
	0.6504	0.671
	0.5949	0.728
	0.4998	0.809
Glucose/Natriumnitrat/Wasser	0.5275	0.780
	0.4447	0.836
	0.3987	0.862
Glucose/Calciumnitrat/Wasser	0.6999	0.547
	0.5843	0.711
	0.5009	0.797
Glucose/Schwefelsäure/Wasser	0.7565	0.196
	0.7403	0.232
	0.6862	0.348
	0.6407	0.450
	0.6242	0.468
1,4-Butandiol/Calciumnitrat/Wasser (mit dem Volatile-Block gemessen)	0.7500	0.455
	0.6986	0.547
	0.6000	0.672
	0.5008	0.765
	0.4502	0.804
Calciumnitrat/Natriumnitrat/Wasser	0.5179	0.675
	0.4447	0.754
	0.3994	0.799



# Anhang E

## Messdaten der DSC-Experimente

Die Messdaten der DSC-Experimente sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst. Alle Temperaturen sind in Kelvin (K) angegeben. Alle angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf den Massenbruch der gelösten Substanzen.

Tabelle E.1: Phasenumwandlungstemperaturen in binären wässrigen Glutarsäure-Lösungen. Messungen an Emulsionsproben. Die Temperatur  $T_{hom}$  wurde mit einer Abkühlrate  $\beta_{ab} = -10 \text{ K min}^{-1}$  gemessen und bestimmt, die Temperaturen  $T_{eut1}$  und  $T_{eut2}$  mit einer Heizrate  $\beta_{auf} = 10 \text{ K min}^{-1}$  und die Schmelztemperatur  $T_m$  mit einer Heizrate  $\beta_{auf} = 1 \text{ K min}^{-1}$ .

$w$	$T_{hom}$ (K)	$T_m$ (K)	$T_{eut1}$ (K)	$T_{eut2}$ (K)	$T_{sol}$ (K)
0.0495	230.75	272.15	268.82		
0.0567	230.76	272.18	268.82		
0.0990	229.50	271.88	268.87		
0.1495	228.21	271.14	268.99		
0.1980	226.70	270.83	269.02	268.18	
0.2478	225.39	270.67	269.04	268.32	
0.2511	225.40	270.75	269.02	268.31	
0.2638	225.24	269.97	268.66	266.66	
0.2992	224.08		269.04	268.33	272.57
0.3498	222.14		269.00	268.38	276.89
0.3954	220.46		268.97	268.15	280.41
0.4973	215.54		268.82	268.02	288.58

Tabelle E.2: Phasenumwandlungstemperaturen in binären wässrigen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen. Messungen an Bulk- (mit <sup>b</sup> gekennzeichnet) und an Emulsionsproben. Messungen mit einer *quench*-Abkühlung sind mit <sup>q</sup> gekennzeichnet.

$w$	$T_{hom}$ (K)	$T_m$ (K)	$T_{eut}$ (K)	$T_{Nukl\ AmNi}$ (K)	$T_{sol}$ (K)
0.1007 <sup>b</sup>		271.77	256.46		
0.1007	227.47	270.04	255.76	205.86	
0.1999 <sup>b</sup>		266.89	256.41		
0.1999	222.20	265.60	256.12		
0.3001 <sup>b</sup>		264.93	256.26		
0.3001	217.27	261.85	256.87		
0.4003 <sup>b</sup>			256.55		
0.4003	211.40	256.07	256.38		257.35
0.5000 <sup>b</sup>			256.40		267.00
0.5000	204.19	252.88	256.76		
0.5884 <sup>b</sup>			256.87		286.00
0.5884	194.20	245.43	256.49		284.91
0.6701		239.10	255.76		287.13
0.7000 <sup>b</sup>			256.74		
0.7000		237.80	256.31		288.00
0.5884 <sup>q</sup>		247.57	257.10		287.12
0.5884 <sup>q</sup>		246.97	257.29		285.26
0.6701 <sup>q</sup>		240.64	256.82		290.87
0.6701 <sup>q</sup>		239.94	256.30		290.18
0.7000 <sup>q</sup>		238.39	255.84		

Tabelle E.3: Phasenumwandlungstemperaturen in binären wässrigen Glucose-Lösungen.  
Emulgierten Proben für  $w \leq 0.5992$ , Bulk Proben für  $0.5992 \leq w \leq 1$ .

Proben-Typ	$w$	$T_m$ (K)	$T_{hom}$ (K)	$T_{cc}$ (K)	$T_g$ (K)
Emulsion	0.0402	273.08	233.03		
	0.0878	272.19	231.83		
	0.0995	272.81	231.21		
	0.1244	271.72	230.65		
	0.1505	271.22	229.70		
	0.1703	270.06	227.93		
	0.1928	270.49	227.76		
	0.1976	271.84	227.86		
	0.2175	269.94	227.23		
	0.2509	269.14	226.11		
	0.2800	268.30	224.56		
	0.2967	268.63	223.22		
	0.3109	267.38	223.01		
	0.3397	266.57	221.61		
	0.3731	264.60	219.42		
	0.3977	264.65	216.74		
	0.4092	263.71	216.38		
	0.4300	260.76	214.23		
	0.4478	261.19	211.95		
	0.4870	260.12	207.86		
0.4998	259.68	203.75			
	0.5992	251.85		208.55	179.96
Bulk	0.5992				181.44
	0.6488				189.29
	0.7595				206.15
	0.7595				206.25
	0.7605				207.74
	0.7885				219.95
	0.8488				221.08
	0.9074				240.87
	0.9074				242.29
	0.9500				263.05
	1.0000				296.13



Tabelle E.4: Phasenumwandlungstemperaturen in binären wässrigen Levoglucosan-Lösungen. Messungen an Emulsionsproben. (\*) Die Temperatur  $T_{hom}$  der Emulsionsprobe mit Konzentration  $w = 0.6112$  konnte nicht bestimmt werden.

$w$	$T_m$ (K)	$T_{hom}$ (K)	$T_{cc}$ (K)	$T_g$ (K)
0.0954	273.00	232.84		
0.1925	271.47	229.70		
0.2001	272.33	230.10		
0.3182	269.05	224.51		
0.3946	266.52	220.95		
0.4895	262.99	213.23		
0.5025	261.37	208.76		
0.5998	254.57	192.20		
0.6112	252.59	*		
0.6634	248.91		201.65	177.25
0.6649	249.59		202.79	177.20
0.7284	243.00		225.00	184.63
0.7965				199.95

Tabelle E.5: Experimentell bestimmte Glastemperaturen in binären wässrigen Lösungen anorganischer Substanzen:  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ -,  $\text{NaNO}_3$ - und  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen wurden mittels Emulsionsproben untersucht,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen mittels Bulk-Proben.

Substanz	$w$	$T_g$ (K)
Schwefelsäure $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.4796	150.05
	0.5753	156.37
	0.6506	161.22
	0.7244	168.30
	0.7940	175.37
Ammoniumhydrogensulfat $\text{NH}_4\text{HSO}_4$	0.7483	162.58
	0.5753	156.37
Natriumnitrat $\text{NaNO}_3$	0.5013	166.15
	0.5315	168.55
Calciumnitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.4308	167.74
	0.4993	175.50
	0.5970	191.98
	0.6948	214.34

Tabelle E.6: Glastemperatur  $T_{g\ KI}$  in binären wässrigen  $H_2SO_4$ -Lösungen nach Kanno und Itoi [1984]. Diese Temperaturen wurden mit *quench*-Abkühlung bestimmt. Die Korrektur auf  $10\ K\ min^{-1}$  ergibt die korrigierte Temperatur  $T_{g\ korr}$ .

$w_{KI}$	$T_{g\ KI}$ (K)	$T_{g\ korr}$ (K)
0.29	144.0	142.4
0.30	144.5	142.9
0.35	146.0	144.4
0.40	148.0	146.4
0.45	150.5	148.9
0.50	153.0	151.4
0.55	156.0	154.4
0.60	159.5	157.9
0.65	163.0	161.4
0.70	166.5	164.9
0.75	171.0	169.4
0.80	176.5	174.9

Tabelle E.7: Experimentell bestimmte Werte der Temperatur  $T'_{g\ temp}$  des binären Systems Glucose/ $H_2O$  bei unterschiedlichen Temper-Abkühlraten  $\beta_{Temp}$ . Die Messungen wurden mit binären wässrigen Glucose-Lösungen mit Glucose-Konzentration  $w = 0.50$ .

$\beta_{Temp}$ (K min <sup>-1</sup> )	$(\beta_{Temp})^{-1}$ (min K <sup>-1</sup> )	Temperaturzeit (min)	Temperatur-Intervall [ $T_o$ ; $T_e$ ]	$T'_{g\ temp}$ (K)
0.11	9.0909	182	[235 K ; 215 K]	218.33
0.10	10.000	150	[235 K ; 220 K]	217.37
0.15	6.6666	133	[235 K ; 215 K]	218.08
0.20	5.0000	100	[235 K ; 215 K]	218.16
0.50	2.0000	40	[235 K ; 215 K]	217.32
1.00	1.0000	20	[235 K ; 153 K]	215.74
5.00	0.2000	4	[235 K ; 215 K]	215.14
5.00	0.2000	4	[235 K ; 215 K]	214.97
5.00	0.2000	4	[235 K ; 215 K]	213.33
10.00	0.1000	2	[235 K ; 153 K]	213.31

Tabelle E.8: Experimentell bestimmte Werte der Temperatur  $T'_{g\ temp}$  des binären Systems Levoglucosan/H<sub>2</sub>O bei unterschiedlichen Temper-Abkühlraten  $\beta_{Temp}$ . Die Messungen wurden mit binären wässrigen Levoglucosan-Lösungen mit Levoglucosan-Konzentration  $w = 0.50$  durchgeführt.

$\beta_{Temp}$ (K min <sup>-1</sup> )	$(\beta_{Temp})^{-1}$ (min K <sup>-1</sup> )	Temperzeit (min)	Temper – Intervall [ $T_o$ ; $T_e$ ]	$T'_{g\ temp}$ (K)
0.50	2.00	60	[230 K ; 200 K]	205.98
0.67	1.49	45	[230 K ; 200 K]	208.09
1.00	1.00	30	[230 K ; 200 K]	206.42
3.50	0.29	9	[230 K ; 200 K]	207.08
7.00	0.14	4	[230 K ; 200 K]	205.63
10.00	0.10	3	[230 K ; 200 K]	203.58

Tabelle E.9: Experimentell bestimmte Glastemperaturen  $T_g$  in ternären wässrigen Lösungen aus Glucose und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen  $r$  und Gesamtkonzentration  $w$ . Bulk- (b) und Emulsionsproben (e).

Lösung	Probe	$w$	$T_g$ (K)	Lösung	Probe	$w$	$T_g$ (K)	
oa1 $r = 0.51$	b	0.739	172.71	oa3 $r = 0.52$	e	0.736	171.30	
	e	0.739	171.15		e	0.638	162.35	
	b	0.558	156.11		e	0.666	164.63	
	e	0.558	157.41		e	0.624	160.29	
oa2 $r = 1.73$	b	0.749	185.84	oa4 $r = 1.0$	e	0.740	178.24	
	e	0.749	184.37		e	0.686	171.67	
	b	0.635	169.02		e	0.641	167.54	
	e	0.635	169.48		e	0.625	165.49	
	b	0.598	164.40	oa6 $r = 5.85$	b	0.760	195.32	
	e	0.598	164.69		e	0.760	195.51	
	b	0.668	172.67		oa7 $r = 11.0$	b	0.760	200.39
	e	0.668	172.84			e	0.760	195.70

Tabelle E.10: Experimentell bestimmte Glastemperaturen  $T_g$  in ternären wässrigen Lösungen, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht beinhalten. Mischungsverhältnis  $r = 1$  und  $r = 2$  und Gesamtkonzentration  $w$ : in Bulk- (b) und Emulsionsproben (e).

$r$	Lösung	Probe	$w$	$T_g$ (K)
$r = 1$	oa5	b	0.754	176.75
		e	0.754	177.15
	oa8	b	0.528	170.69
		e	0.528	170.46
	oa9	b	0.699	182.25
		e	0.699	181.62
		b	0.600	174.58
		e	0.600	174.36
		b	0.500	168.18
	oa10	b	0.700	205.20
		e	0.700	205.75
	oa11	e	0.700	169.01
		e	0.740	173.05
		e	0.781	179.28
		e	0.844	188.03
		e	0.900	199.38
aa1	b	0.518	172.64	
	e	0.518	173.18	
$r = 2$	oa12	e	0.700	175.40

Tabelle E.11: Experimentell bestimmte Temperaturen  $T_m$ ,  $T_{hom}$  und  $T_g$  in ternären wässrigen Lösungen aus Glucose und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Emulsionsproben) bei den Mischungsverhältnis  $r = 1$  (Lösung oa11) und  $r = 2$  (Lösung oa12) als Funktion der Gesamtkonzentration  $w$ .  $T_{hom}$  wurde bei  $-10 \text{ K min}^{-1}$  gemessen,  $T_m$  und  $T_g$  bei  $+10 \text{ K min}^{-1}$ .

$r$	$w$	$T_m$ (K)	$T_{hom}$ (K)	$T_g$ (K)
$r = 1$	0.200	268.94	223.56	
	0.300	265.17	218.22	
	0.400	260.32	212.39	
	0.500	254.23	205.13	
	0.600	248.44	192.29	
	0.661	242.22	186.89	
	0.700	239.37		169.01
	0.740			173.05
	0.781			179.28
	0.844			188.03
	0.900			199.38
$r = 2$	0.200	269.26	224.72	
	0.300	266.41	219.10	
	0.400	261.07	212.08	
	0.500	256.05	203.46	
	0.600	248.72	185.48	
	0.700			175.40

Tabelle E.12: Experimentell bestimmte Werte der Temperatur  $T'_{g\ temp}$  des ternären Systems Glucose/ $\text{NH}_4\text{NO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$  mit dem Mischungsverhältnis  $r = 1$  bei unterschiedlichen Temper-Abkühlraten  $\beta_{Temp}$ . Die Messungen wurden mittels Emulsionsproben mit Gesamtkonzentration  $w = 0.50$  durchgeführt.

$\beta_{Temp}$ (K min <sup>-1</sup> )	$(\beta_{Temp})^{-1}$ (min K <sup>-1</sup> )	Temperzeit (min)	Temper – Intervall [ $T_o$ ; $T_e$ ]	$T'_{g\ temp}$ (K)
0.30	3.33	100	[223 K ; 193 K]	197.20
0.50	2.00	60	[223 K ; 193 K]	196.51
1.00	1.00	30	[223 K ; 193 K]	195.97
6.50	0.15	4.6	[223 K ; 193 K]	194.67
10.00	0.10	3	[223 K ; 193 K]	193.59

Tabelle E.13: Parameter der mathematischen Anpassung  $a_w(T; w)$  für die binäre Systeme Glucose/ $\text{H}_2\text{O}$ , Levoglucosan/ $\text{H}_2\text{O}$  (nach Gleichung 4.7) und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$  (nach Gleichung 4.10).

Parameter	Glucose	Levoglucosan	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
a	-1.0	-0.99918	-1.1537
b	-0.91879	-0.90978	-0.67757
c	0.082547	0.021448	-0.42537
d	0.00043113	-0.00045933	0.00048018
e	$-5.7258 \cdot 10^{-5}$	0.0035813	-0.050856
f	-0.00037372	0.00026549	0.14327
g	0.0	-0.0033059	-0.10009
h			$3.1337 \cdot 10^{-5}$
i			-0.00093238
j			0.0027717
k			-0.0020391
l			$3.0631 \cdot 10^{-7}$
m			$-6.0469 \cdot 10^{-6}$
n			$1.6952 \cdot 10^{-5}$
o			$-1.2353 \cdot 10^{-5}$





# Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei all den Leuten bedanken, die mich während der letzten vier Jahren unterstützt haben. Besonders möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas Koop bedanken für das interessante von ihm vorgeschlagene Forschungsthema und für die angenehme Atmosphäre innerhalb seiner Arbeitsgruppe. Des weiteren bedanke ich mich für die technische und seelische Unterstützung bei:

- Markus Böttcher, Carsten Budke, Anja Diekmann und Birte Riechers,
- den ehemaligen Mitarbeitern der PC2 Stefan Meyer und Dietrich Leisner,
- den Kollegen der Labor-Etage E1,
- Werner Mersch und Heike Kosellek,
- Bernhard Zobrist, Beate West und Lucía Arena,
- meinen Freunden und Bekannten,
- meiner Familie in Deutschland und Argentinien,
- und meinem Ehemann Volker, der mich täglich liebevoll unterstützt hat.