

**Charakterisierung und Quantifizierung
kristalliner Phasen in urbanen Aerosolen
unter besonderer Berücksichtigung der
Hygroskopizität sekundärer Ammoniumsalze**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
BJÖRN KLAUE
aus Wedel

Hamburg 2001

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Das Atmosphärische Aerosol.....	7
2.1 Bildung, Deposition, Zusammensetzung und Quellen.....	8
2.2 Die Bedeutung des atmosphärischen Aerosols	17
2.2.1 Die Aerosol-Wolken-Klima-Wechselwirkungen	18
2.2.2 Transport, Deposition und Auswirkungen umweltrelevanter Stoffe.....	21
2.3 Physikalisch-chemische Charakterisierung von Aerosolpartikeln.....	22
2.3.1 Analysenmethoden	23
2.3.2 Literaturübersicht zu Untersuchungen kristalliner Phasen in ambienten Aerosolen.....	26
2.4 Thermodynamik und Kinetik der Phasenübergänge im sekundären Aerosol	36
2.4.1 Der Wassergehalt hygroskopischer Aerosole	36
2.4.2 Das Verhalten leichtflüchtiger Ammoniumsalze in der Atmosphäre.....	54
2.4.3 Anorganische Aerosolmodelle	57
3. Experimenteller Teil.....	61
3.1 Probenahme.....	61
3.1.1 High-Volume-Probenahme.....	62
3.1.2 Low-Volume-Probenahme	66
3.1.3 Probenahmeorte und -zeiträume.....	71
3.2 Kristallisationsexperimente.....	72
3.2.1 Darstellung der reinen Doppelsalze in Pulverform	73
3.2.2 Einkristallzüchtung und Erweiterung des Löslichkeitsdiagrammes.....	75
3.2.3 Aerosol-Trocknungsexperimente und Standardfilter-Herstellung	76
3.2.4 Kinetik der Ammoniumnitrat-Zersetzung.....	82
3.3 Röntgenbeugung	82
3.3.1 Schnelle Pulverdiffraktometrie.....	82
3.3.2 Feuchtigkeits-kontrollierte Pulverdiffraktometrie	87
3.3.3 Quantitative Phasenanalysen	90
3.3.3.1 Präparation und Quantifizierung der Grobstaubkomponenten.....	98
3.3.3.2 Präparation und Quantifizierung der Feinstaub-Filterproben	101
3.3.4 Einkristallbeugung.....	108

3.4 Elektronenmikroskopie und Mikroanalyse.....	109
3.5 Thermische Analyse und Kalorimetrie.....	110
3.5.1 Dynamische Wärmestromdifferenz-Kalorimetrie.....	110
3.5.2 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie	111
3.5.3 Thermomikroskopie.....	111
3.5.4 Präzisions-Lösungskalorimetrie.....	111
3.6 Chemische Analyse	112
3.6.1 Ionenchromatographie.....	112
3.6.2 ICP-OES.....	113
3.6.3 Photometrie	113
3.6.4 Verbrennungsanalyse zur Bestimmung von Ruß und Carbonat	113
3.7 Fließdiagramm Probenahme, Probenaufbereitung und –analyse	115
4. Ergebnisse.....	115
4.1 Vergleich und Güte der Probenahmetechniken	115
4.2 Das System NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - SO_4^{2-} - Cl^- - H_2O	122
4.2.1 Kristallisationseigenschaften.....	122
4.2.2 Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze.....	128
4.2.2.1 Kristallstrukturen und Pulverdiagramme.....	128
4.2.2.2 Thermochemische Eigenschaften	133
4.2.2.3 Deliqueszenzeigenschaften.....	146
4.2.2.4 Kinetik der Ammoniumnitrat- und Doppelsalz-Verdampfung.....	153
4.3 Qualitative Phasenanalysen der Grob- und Feinstaubanteile	156
4.3.1 Probenahmekampagnen Hamburg und Stralsund	157
4.3.2 Deliqueszenzeigenschaften realer Aerosolproben	161
4.4 Quantitative Phasenanalysen der Grob- und Feinstaubkomponenten	168
4.4.1 Kalibrationsdaten der quantitativen Pulverdiffraktometrie.....	168
4.4.2 Ergebnisse der Probenahmekampagnen Hamburg und Stralsund.....	173
4.5 Diskussion	187
5. Zusammenfassung.....	194
6. Summary.....	198
Gefahrenmerkmale der verwendeten Chemikalien.....	200
Literaturverzeichnis	L-1 – L-24
Anhang.....	A-1 – A-50

5 Zusammenfassung

Die löslichen anorganischen Bestandteile ambierter Aerosole spielen eine entscheidende Rolle für lokale und globale Prozesse in der Atmosphäre. Wesentliche Vorgänge wie der Wasserzyklus, der Transport von Materie und die optischen Eigenschaften werden durch atmosphärische Aerosole kontrolliert. Die löslichen bzw. hygroskopischen Bestandteile des Akkumulationsmodes mit Partikeldurchmessern kleiner als 1-2 μm setzen sich in kontinentalen Aerosolen überwiegend aus Ammoniumsalzen zusammen. Die möglichen Bodenkörper im Feinstaub lassen sich daher im Wesentlichen durch das System $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ beschreiben. Die Grobstaubanteile ($>2 \mu\text{m}$) stellen die überwiegende Massenfraktion des atmosphärischen Aerosols dar und sind geprägt durch mechanisch erzeugte Bestandteile wie Seesalz und Krustenmaterialien. Die mineralischen Phasen im Grobstaub liefern wichtige Hinweise über Quellen und Quellstärken der Luftstäube.

Eine primäre Motivation für die Durchführung der vorliegenden Arbeit lag in einem 1980 veröffentlichten, falschen Wert für die Deliqueszenzfeuchte des Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalzes $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ von 56.4 % (298K). Obwohl dieser Wert anhand der existierenden Daten des Löslichkeitsdiagrammes $\text{NH}_4^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ nicht möglich sein konnte, fand er Eingang in die Interpretation der Hygroskopizität der Mischphasen-Aerosole. Selbst moderne anorganische Aerosolmodelle basieren deshalb auf falschen Annahmen hinsichtlich der Existenz und Eigenschaften der im System $\text{NH}_4^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ neben Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat existierenden, jedoch nur schlecht charakterisierten Bodenkörper der Doppelsalze $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Der Nachweis der Existenz dieser Doppelsalze in der Atmosphäre kann aufgrund der chemischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften nur mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie erfolgen. In der Literatur finden sich eine Reihe von Studien, in welchen die Pulverdiffraktometrie für Aerosoluntersuchungen angewandt wurde. Jedoch basierten die meisten Arbeiten auf der Vermessung einfacher integrativer Filterproben, welche einen signifikanten Anteil von Probenahme-bedingten Artefakt-Verbindungen enthalten können und somit den eindeutigen Nachweis löslicher oder reaktiver Phasen unmöglich machten. Deshalb wurde eine Analysenmethode für die artefakt-kontrollierte Probenahme und Quantifizierung kristalliner Phasen im atmosphärischen Aerosol entwickelt. Für die Sammlung der Grobstaubkomponenten wurde überprüft, ob eine einfache *High-Volume-Sampling-(HVS)*-Probenahme mit einem modifizierten einstufigen Impaktor hinreichenden Schutz vor Reaktionen mit sauren Gasen wie Salpetersäure und der Rekristallisation löslicher Salze bietet. Da für Wetterlagen mit Luftfeuchten über 80% alle Ammoniumsalze der Feinstaub-Fraktion in gelöster Form vorliegen, wurde für die Sammlung der Feinstäube ein mobiler *Low-Volume-Sampling-(LVS)*-Diffusionstrockner entwickelt. Die Trocknung der individuellen Partikel vor der Abscheidung bewahrte die interne Zusammensetzung der Aerosolpartikel, wodurch Lösungsreaktionen und Rekristallisationen auf dem nachgeschalteten Quarzfaser-Filter verhindert wurden.

Für die Interpretation der LVS-Trockner-Probenahmen war es daher erforderlich, die Kristallisationseigenschaften der Ammoniumsalzlösungen in Sprühtrockner-Experimenten unter vergleichbaren Bedingungen zu untersuchen. Weil sich in parallel durchgeführten Experimenten die Kristallisation der stark inkongruent löslichen Doppelsalze $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in reiner Form als praktisch unmöglich erwies und zudem die Fällung bei Temperaturen über 0°C nur aus Lösungen mit hohen Ammoniumnitrat-Überschüssen möglich war, schien es zunächst zweifelhaft, ob die Doppelsalze tatsächlich einen wesentlichen Bestandteil des Akkumulationsmodes bei Luftfeuchten $<60\%$ ausmachen können.

Die Sprühtrockner-Experimente zeigten jedoch, dass selbst bei Raumtemperatur die in wenigen Millisekunden getrockneten künstlichen Aerosole das Doppelsalz $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus stöchiometrischen Lösungen fällen. Durch Temperaturerniedrigung oder den Zusatz von Ammoniumüberschüssen gelang schließlich auch erstmals die Herstellung des reinen Doppelsalzes $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in Pulverform. Die weitergehenden Experimente ergaben, dass das Auftreten von entweder $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ an relativ scharfe Grenzen der Nitrat-zu-Sulfat-Konzentrationen gebunden war. So konnte selbst bei Temperaturen unter 0°C das Doppelsalz $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nur beobachtet werden, wenn das Nitrat-zu-Sulfat-Verhältnis in Lösung kleiner als ca. 2,3 war. Für Temperaturen über 0°C bildete sich stets das Doppelsalz $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sobald das Nitrat-zu-Sulfat-Verhältnis über zwei lag. Der Nachweis der Doppelsalze kann daher anhand der Nitrat- und Sulfatkonzentrationen Aufschluss über die interne Durchmischung der Aerosole geben. Experimente mit Säureüberschüssen zeigten, dass die Doppelsalze neben Letovicit $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ entstehen können. Die zur Fällung von Ammoniumhydrogensulfat NH_4HSO_4 notwendigen Säureüberschüsse lassen hingegen aufgrund der Verdrängung der Salpetersäure keine Koexistenz mit nitrathaltigen Phasen zu.

Schon die Pulverdiagramme der beiden mit Hilfe der Aerosoltrocknung gewonnenen Ammoniumnitratsulfat-Doppelsalze zeigten deutliche Diskrepanzen zu den veröffentlichten JCPDS-Karten. Obwohl die Pulverdiagramme für $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ keine Reflexe von Ammoniumnitrat oder -sulfat zeigten, konnten erst mit Hilfe reiner Einkristalle die korrekten Strukturen und theoretischen Pulverdiagramme der Doppelsalze bewiesen werden. Die Züchtung der Einkristalle gelang schließlich bei Raumtemperatur nach monatelanger, langsamer Eindampfung von wässrigen Ammoniumlösungen mit Nitrat-zu-Sulfat-Verhältnissen von 12 bis 6. Die berechneten theoretischen Pulverdiagramme zeigten eine exzellente Übereinstimmung mit den gemessenen Pulverdaten. Die anhand der Messwerte korrigierten JCPDS-Karten erlaubten insbesondere für $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erstmals die eindeutige Identifizierung der Phasen in realen Proben.

Die Einkristalle ermöglichten eine vollständige Charakterisierung der Doppelsalze hinsichtlich ihrer thermodynamischen und thermochemischen Eigenschaften. Die Doppelsalze schmelzen unter Zersetzung bzw. Rekristallisation von Ammoniumsulfat bei $169\text{-}170^\circ\text{C}$, welches praktisch dem Schmelzpunkt von Ammoniumnitrat entspricht.

Hinsichtlich der Zersetzung bei höheren Temperaturen, der Lösungswärme sowie des Dampfdruckes von Ammoniak und Salpetersäure verhalten sich die Doppelsalze praktisch wie ideale feste Lösungen. Die Untersuchung der Deliqueszenzeigenschaften der Doppelsalze erfolgte erstmals anhand von reinen synthetischen Präparaten und von realen Aerosolproben mit der feuchtigkeits-kontrollierten, schnellen Pulverdiffraktometrie. Bei dieser Technik werden ähnlich den Heizröntgenmethoden Pulverdiagramme bei steigenden Feuchten gemessen. Dies erforderte die Entwicklung einer speziellen Probenkammer mit Temperatur- und Feuchtigkeitskontrolle. Die Messung der Proben erfolgte jeweils nach Änderung der relativen Feuchte mit einer Auflösung bzw. Genauigkeit von ca. $\pm 1\%$. Mit diesem Verfahren konnte die Deliqueszenzfeuchte von $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bzw. $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu 68 ± 1 bzw. 64 ± 1 % r.F. bei 298K bestimmt werden. Gemäß dem Löslichkeitsdiagramm NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O zerfließen die Doppelsalze $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ an diesen Punkten nicht vollkommen, sondern durchschreiten die benachbarten Phasengebiete von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bzw. $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Die Deliqueszenzfeuchten beschreiben die invarianten peritektischen Punkte des Löslichkeitsdiagrammes, welche die Existenzgebiete der Doppelsalze mit der höchstmöglichen Wasseraktivität markieren. Die gemessenen Deliqueszenzfeuchten entsprechen den nach dem Zdanovski-Stokes-Robinson-(ZSR)-Modell berechneten Wasseraktivitäten der peritektischen Punkte der Grenzgebiete von $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Das Löslichkeitsdiagramm NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O wurde experimentell um den Temperaturbereich von -15°C erweitert, um diesen für atmosphärische Prozesse wichtigen Bereich abzudecken, und um zu zeigen, dass die Doppelsalze bei Temperaturen unter 0°C kongruente Löslichkeiten besitzen. Zusammen mit den existierenden Literaturdaten im Bereich vom 0 - 40°C konnte über die nach dem ZSR-Modell errechneten Wasseraktivitäten der peritektischen Punkte die korrekte Temperaturfunktion der Deliqueszenzfeuchten der Doppelsalze empirisch bestimmt werden. Dies war eine notwendige Voraussetzung, um Aussagen über die tatsächliche Existenz der Doppelsalze bei gegebenen Temperatur- und Feuchtebedingungen während der Probenahmen treffen zu können.

Die quantitative Bestimmung der kristallinen Phasen des Grobstaubes (HVS-Impaktorproben) und des Feinstaubes (LVS-Trockner-Filterproben) verlangte die Entwicklung von Methoden, die der Art und Menge der Aerosolproben gerecht wurden. Für die Grobstaubanteile bedurfte es der Miniaturisierung bestehender Methoden, um isolierte Staubmengen von ca. 5-50 mg analysieren zu können. Relative Bestimmungsgrenzen in den Grobstaubproben lagen je nach Phase im Bereich von ca. 1 – 5% Gewichtsanteil. Für die Quantifizierung der Filterproben wurde ein neues Verfahren entwickelt, welches sich der Eigenschaften der eingesetzten Quarzfaser-Tiefbettfilter bediente. Durch die gleichmäßige Beschichtung der Filter mit hinreichenden Mengen des internen Standards Eskolait Cr_2O_3 konnte gezeigt werden, dass die sich üblicherweise aus der Messung dünner Schichten ergebenden Probleme der quantitativen Phasenanalyse vermeiden lassen. Mit dieser Technik wurden unter Einsatz der schnellen Pulverdiffraktometrie mit positions-empfindlichem

Detektor Bestimmungsgrenzen für das Ammoniumsulfat und die Doppelsalze von weniger als 100 µg erzielt.

Die in dieser Arbeit entwickelten Techniken erlaubten zum ersten Mal die korrekte Probenahme und Quantifizierung aller kristallinen Aerosolphasen an den hier untersuchten Probenahmeorten im norddeutschen Raum. Mit Hilfe der quantitativen Daten der Pulverdifraktometrie, der chemischen Analysen der elementaren Bestandteile und gravimetrischen Daten konnte erstmals bewiesen werden, dass grosse Mengen von Ammoniumnitrat in röntgen-amorpher Form in Feinstaub vorliegen. Weil während der Probenahme-Kampagnen überwiegend sehr hohe Luftfeuchten herrschten, wurden nur für wenige Tage die Deliqueszenzfeuchten der festen Ammoniumsalze in der Atmosphäre nicht überschritten. Dennoch gelang für einige Probenahme-Zeiträume erstmals der Nachweis, dass $2 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $3 \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in der Atmosphäre vorliegen. Neben dem röntgen-amorphen Ammoniumnitrat stellen sie den Hauptbestandteil der nitrathaltigen Feinstaub-Komponenten dar. Mit Hilfe der feuchtigkeits-kontrollierten Pulverdifraktometrie konnte zudem gezeigt werden, dass alle Phasen in den realen Aerosolproben praktisch die Deliqueszenzfeuchten der reinen Salze erreichten.

Die wesentlichen Grobstaubphasen an den Probenahmeorten Hamburg und Stralsund waren Quarz, Gips, Halit, Calcit, und Nitronatrit. Daneben fanden sich Anteile der Doppelsalze Koktalt und Boussingaultit sowie eine Reihe von mineralischen Bestandteilen wie Glimmer und Feldspäte. Der Calcitanteil läßt sich sehr elegant mit Hilfe der Phasenanalyse quantifizieren und die Ergebnisse zeigten eine gute Übereinstimmung mit der Verbrennungsanalyse. Die Umsetzung von NaCl mit Salpetersäure zu Natriumnitrat scheint gegenüber der Umsetzung von NaCl mit NH_4NO_3 den überwiegenden Reaktionsweg darzustellen. Natriumnitrat dient auch als guter Indikator für die Acidität des Aerosols. Bis auf eine Ausnahme konnte in der Gegenwart von NaNO_3 kein Calcit nachgewiesen werden.

Die hier erzielten Ergebnisse haben eine Reihe von Implikationen hinsichtlich der Kenntnis bzw. Beschreibung insbesondere der festen Bestandteile des atmosphärischen Feinstaubes. Der Nachweis und die Charakterisierung der Doppelsalze ist besonders vor dem Hintergrund steigender Nitratanteile im Aerosol innerhalb der letzten zwei bis drei Jahrzehnte von großer Wichtigkeit, da sie bei hinreichend niedrigen Feuchten einen der Hauptbestandteile des Feinstaubes ausmachen. Selbst fortgeschrittene, moderne Aerosolmodelle haben diesem Umstand bisher kaum Rechnung getragen. Die korrekten Deliqueszenzfeuchten zeigen, dass auch bei relativen Feuchten über 60% große Anteile fester Phasen vorliegen können. Die vielfach beobachtete Wasseraufnahme von ambienten Aerosolen bei Feuchten weit unterhalb von 60% muß daher von anderen hygroskopischen Anteilen verursacht werden, wie zum Beispiel dem hier nachgewiesenen, röntgen-amorphen Ammoniumnitrat. Die Existenz der Doppelsalze bedarf auch der Korrektur der Berechnung der Gleichgewichtsdampfdrücke von Ammoniak und Salpetersäure in der Atmosphäre.

6 Summary

The soluble inorganic components of ambient aerosols control the water cycle, the transport and deposition of materials, and the optical properties of the atmosphere. The hygroscopic components of continental accumulation mode aerosols consist mostly of ammonium salts. Thus, most of the observed inorganic solid phases are defined by the system $\text{NH}_4^+\text{-H}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-Cl-H}_2\text{O}$. Coarse mode aerosols are characterized by particles that become airborne through mechanical processes. Typical crystalline components include sea salt and soil minerals, which serve as tracers for the location and strength of aerosol sources.

Part of the motivation for this thesis arose from an incorrect value for the relative humidity of deliquescence for the ammonium nitrate sulfate double salt $2\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. The value of 56.4% relative humidity (298K) published in 1980 should have been recognized as incorrect based on the existing data for the $\text{NH}_4^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ solubility diagram. Nevertheless, the value was accepted for the past 20 years and influenced the discussion of mixed phase accumulation mode aerosols. The thermodynamic properties of the $\text{NH}_4^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ system are complicated by the existence of the two double salts $2\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $3\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. This fact was either ignored or treated incorrectly even in modern inorganic aerosol models. Until now, both salts were only poorly characterized although they represent a likely major component of the atmospheric aerosol.

The existence of both salts can only be proven by x-ray powder diffraction. In a number of publications x-ray diffraction was applied to conventionally collected aerosol samples. Because soluble and reactive species easily undergo acid-base and crystallization reactions, artifact formations are basically inevitable on the collecting surfaces. Thus, none of the previous studies proved the existence of the double salts in the atmosphere. Therefore, new methods for the collection and quantification of crystalline aerosol phases were developed. Coarse mode particles were collected with a modified high volume, single stage impaction collector. Because most accumulation mode ammonium salts deliquesce at relative humidities in the range of 60-80%, a mobile high-capacity diffusion dryer was designed for field sampling. Two intensive sampling programs were performed in Hamburg and Stralsund in Northern Germany. For the interpretation of the diffusion dryer samples, particularly when collected under humid conditions, it was essential to investigate the crystallization properties of the ammonium salts under comparable conditions. This was achieved by performing a series of spray-drying experiments of ammonium salt solutions in similar reactors. Applying the spray drying technique, it was possible for the first time to obtain the pure double salts from stoichiometric solutions. Generally, both salts display very incongruent solubilities at temperatures above 0°C, and are also prone to extreme super saturation effects. Both effects make the precipitation of the pure salts from bulk solution very difficult. The spray-drying experiments also showed that the occurrence of either $2\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ or $3\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is a function of the initial nitrate to sulfate ratio in solution. This circumstance can be used to evaluate the internal or external mixing of aerosols based on the bulk nitrate and sulfate concentrations.

The existing JCPDS powder diffraction files for both double salts displayed significant deviations from the measured diffractograms of the presumably pure spray-drying samples. After successfully growing pure single crystals of both double salts, the calculated and measured powder diffractograms were in excellent agreement. The pure crystals also allowed the complete characterization of the double salts regarding their thermodynamic and chemical properties. The double salts melt under segregation of ammonium sulfate near 170°C, which practically equals the melting point of pure ammonium nitrate. All other properties like the thermal decomposition, enthalpies of solution and formation, as well as the vapor pressure of ammonia and nitric acid are in agreement with the assumption of a solid solution of ammonium nitrate and sulfate.

The deliquescence properties of the pure double salts and of crystalline phases in real aerosol samples were investigated by humidity-controlled x-ray powder diffraction. For this technique the samples were placed in a temperature and humidity controlled cell and the diffractograms were recorded after equilibration of the relative humidity in steps of $\pm 1\%$. This method allowed to directly observe the relative humidity of deliquescence for $2 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $3 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ of $68 \pm 1\%$ and $64 \pm 1\%$ relative humidity at 298K. In compliance with the solubility diagram, the double salts do not completely liquefy at this point but precipitate the neighboring stable solid phases. The relative humidity of deliquescence for both salts are marked by the invariant peritectic points in the NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O solubility diagram. The solubility data were experimentally expanded to -15°C to demonstrate the congruent solubility of the double salts at low temperatures. The temperature function of the deliquescence point was empirically calculated for the -15 to 40°C range. For a number of aerosol samples, which were collected under sufficiently dry atmospheric conditions, it was possible to prove for the first time that both double salts exist in the atmosphere. Applying the humidity-controlled x-ray diffraction technique it was also possible to demonstrate that all crystalline phase in ambient aerosol samples essentially maintain the deliquescence point of the pure compounds.

New quantitative methods were developed to analyze the crystalline phases in the coarse and accumulation mode samples. The coarse mode samples required the miniaturization of existing methods for sample amounts of 5-50 mg. A new concept was developed for the diffusion dryer filter samples, which circumvented typical problems of measuring thin layers of less than infinite x-ray absorption thickness. The combination of quantitative powder diffraction data and chemical analyses proved for a number of samples the occurrence of substantial amounts of x-ray amorphous ammonium nitrate. The most common coarse mode crystalline phases were quartz, gypsum, halite, calcite and nitronatrite besides portions of koktaite, boussingaultite, micas and feldspars.

The results obtained in this study have significant implications for inorganic aerosol models regarding solid phases. It proves that at humidities above 60% still significant amounts of solid mixed phase aerosols exist. The previously observed uptake of water by atmospheric aerosols below 60% relative humidity could be caused by the more hygroscopic x-ray amorphous ammonium nitrate. The existence of solid double salts also require changes in the calculation of ammonia and nitric acid equilibrium vapor pressures in the atmosphere.