# Die Bildungsmechanismen von Polaren Stratosphärenwolken

## – Gefrierexperimente und Nukleationsstatistik –

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"
am Fachbereich Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Thomas Koop

geboren in Homberg

Mainz 1996

1. Gutachter: Prof. Dr. Paul J. Crutzen

2. Gutachter: Prof. Dr. Bernhard A. Wolf

3. Gutachter: Prof. Dr. Konrad Mauersberger

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Oktober 1996

# Zusammenfassung

Polare Stratosphärenwolken (PSCs) spielen eine entscheidende Rolle bei der chemischen Chloraktivierung und anschließenden Ozonzerstörung in der polaren Stratosphäre. Trotzdem sind ihre Bildungsmechanismen bisher großenteils unverstanden. Insbesondere die Entstehung kristalliner Wolkenteilchen aus flüssigen Aerosoltröpfchen ist bisher noch nicht geklärt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich deshalb vorwiegend mit der Kinetik von flüssig/fest-Phasenumwandlungen.

Es wird gezeigt, daß die homogenen Nukleationsraten in Lösungen mit einer Zusammensetzung, die stratosphärischen Aerosoltröpfchen im thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, zu gering sind, um ein Gefrieren stratosphärische Aerosole oberhalb des Frostpunkts von Eis zu bewirken. Dazu wurden großvolumige Gefrierexperimente mit entsprechenden binären und ternären Lösungen von $H_2SO_4$, $HNO_3$ und $H_2O$ bei polaren Temperaturen (etwa 190 K) durchgeführt. Für die Übertragung der hierbei bestimmten Raten auf stratosphärische Aerosoltröpfchen wird gezeigt, daß es sich bei dem Gefrieren dieser Lösungen um einen stochastischen Prozeß handelt. Dies erlaubt die Anwendung der Poisson-Statistik und damit die Bestimmung von oberen Konfidenzgrenzen der Nukleationsraten aus großvolumigen Experimenten, selbst wenn nur wenige oder keine Gefriereignisse beobachtet wurden. Dabei geschieht die Auswertung der experimentellen Daten vor dem Hintergrund, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit der festen Phasen in diesen Lösungen als ausreichend schnell beobachtet wurde und eine Existenz von Gläsern ausgeschlossen werden kann.

Nach den vorliegenden Untersuchungen, bei denen auch das heterogene Gefrieren auf stratosphärisch relevanten Kernen berücksichtigt wird, verbleiben momentan zwei Wege zur Bildung fester PSC-Teilchen aus flüssigen Aerosolen: Erstens eine heterogene Nukleation der Säurehydrate auf Eis, welches unterhalb des Frostpunkts gefriert, und zweitens eine homogene Nukleation in nahezu binären $HNO_3/H_2O$-Tröpfchen außerhalb des stratosphärischen Gleichgewichts, wie sie in starken Temperaturschwankungen auftreten können.

Anhand thermodynamischer Überlegungen wird außerdem ein neuer Bildungsmechanismus für flüssige PSCs vorgeschlagen, bei dem sich gefrorene Schwefelsäureteilchen beim Abkühlen knapp oberhalb des Frostpunkts in ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen umwandeln.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit wird schließlich ein aktualisiertes Übersichtsschema der Bildungsmechanismen von PSCs präsentiert und dessen Anwendung in chemischen Modellen und Strategien zur Klärung der noch offenen Fragen diskutiert.

# Abstract

Polar stratospheric clouds (PSCs) play an essential role in chemical chlorine activation and subsequent ozone depletion in the polar stratosphere. However, their composition and formation mechanisms are not yet completely understood. In particular the mechanisms by which liquid aerosol droplets crystallize remain unsolved. On this account, the present work is mainly concerned with the kinetics of liquid to solid phase transitions.

It is shown that homogeneous nucleation rates in solutions with compositions representing stratospheric aerosol droplets under thermodynamic equilibrium are too low to induce freezing of stratospheric aerosols above the ice frost point. This is based on bulk phase freezing experiments with binary (single acid) and ternary solutions of $H_2SO_4$, $HNO_3$, and $H_2O$ which have been performed at polar stratospheric temperatures (approximately 190 K). It is shown that freezing of these solutions is a stochastic process, thus allowing the use of Poisson statistics to calculate upper bounds for the nucleation rates with a high level of confidence, even when the number of observed freezing events is small or zero. In this way, results from bulk phase experiments can be applied to small aerosol droplets. The evaluation of the experimental data was carried out in the light of the fact that crystallization rates of solid phases in these solutions is observed to be sufficiently fast and that the existence of glasses can be excluded.

The investigations, including also heterogeneous freezing on stratospherically relevant nuclei, leave open two pathways for the formation of solid PSC particles from liquid aerosols: Firstly, heterogeneous nucleation of the acidic hydrates on ice precipitating below the frost point, and secondly, homogeneous nucleation from almost binary $HNO_3/H_2O$ droplets with non-equilibrium compositions due to strong temperature fluctuations.

Based on thermodynamic considerations, a new formation mechanism of liquid PSCs is suggested in which frozen sulfuric acid particles transform into ternary $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ droplets upon cooling to temperatures a few Kelvin above the frost point.

Finally, based on the findings of this work, an overview of formation mechanisms of PSCs is presented, and its application in chemical models as well as strategies to solve remaining open questions are discussed.

# Inhaltsverzeichnis

**Zusammenfassung** iii

**Abstract** iv

**1 Einleitung** 1
- 1.1 Stratosphärische Chemie des Ozons . . . 1
- 1.2 Polare Ozonchemie . . . 3
- 1.3 Polare Stratosphärenwolken (PSCs) . . . 6
- 1.4 Zielsetzung der Arbeit . . . 11

**2 Statistik des Nukleationsprozesses** 13
- 2.1 Einleitung . . . 13
- 2.2 Poisson-Statistik . . . 13
- 2.3 Ratenkoeffizienten für die Nukleation . . . 17
- 2.4 Statistisch inhomogene Ensembles . . . 18
- 2.5 Nukleation und Kristallisation . . . 19
- 2.6 Kristalliner und amorpher Zustand . . . 22

**3 Kondensierte Phasen von stratosphärischer Relevanz** 29
- 3.1 Einleitung . . . 29
- 3.2 $H_2SO_4$ in kondensierter Phase . . . 29
- 3.3 $HNO_3$ in kondensierter Phase . . . 32
- 3.4 Ternäre kondensierte Phasen . . . 34

**4 Gefrierexperimente** 37
- 4.1 Experimenteller Aufbau . . . 37
- 4.2 Vorteile und Nachteile großvolumiger Experimente . . . 38
- 4.3 Experimentelle Bestimmung von Nukleationsraten . . . 40
- 4.4 Das binäre $H_2SO_4/H_2O$-System . . . 46
- 4.5 Das binäre $HNO_3/H_2O$-System . . . 52
- 4.6 Das ternäre $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$-System . . . 54
  - 4.6.1 Stratosphärische Gleichgewichtsbedingungen . . . 54
  - 4.6.2 Lösungen außerhalb des stratosphärischen Gleichgewichts . . . 63
  - 4.6.3 Bedingungen unterhalb des Frostpunkts . . . 67

**5 Das Schmelzen von SAT beim Abkühlen 69**
5.1 Einleitung . . . . . 69
5.2 Thermodynamik des SAT-Schmelzens . . . . . 70
5.3 Diskussion und stratosphärische Konsequenzen . . . . . 75

**6 Schlußfolgerungen 81**
6.1 Diskussion der relevanten festen Phasen . . . . . 81
6.2 Übersicht möglicher Bildungsmechanismen von PSCs . . . . . 83
6.3 Anwendungen für chemische Modelle . . . . . 89
6.4 Ausblick . . . . . 93

**Anhänge 95**

**A Nukleationsstatistik 95**
A.1 Die Poisson-Verteilung . . . . . 95
A.2 Die Normalverteilung . . . . . 97

**B Die Flüssigphasenmodelle 99**
B.1 Allgemeines . . . . . 99
B.2 Die Beschreibung der festen Phasen . . . . . 100

**C Diskussion der Hydrate NAD und NADe 103**
C.1 Das Dihydrat (NAD) . . . . . 103
C.2 Das Dekahydrat (NADe) . . . . . 105

**D Meßdaten der Gefrierexperimente 109**
D.1 Binäre $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen . . . . . 109
D.2 Binäre $HNO_3/H_2O$-Lösungen . . . . . 117
D.3 Ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Lösungen . . . . . 120

**Literaturverzeichnis 125**

# Abbildungsverzeichnis


1.1 Langjährige Meßreihe der Oktobermittelwerte des Gesamtozons über Halley Bay . . . 3
1.2 Messungen von ClO und $O_3$ in der antarktischen Stratosphäre . . . 4
1.3 Vertikalozonprofile und PSC-Beobachtungshäufigkeit . . . 5
1.4 Das binäre $HNO_3/H_2O$-Dampfdruckdiagramm . . . 7
1.5 Flugzeugmessungen des PSC-Aerosolvolumens als Funktion der Temperatur . . . 9
1.6 Darstellung von derzeit diskutierten PSC-Bildungsmechanismen . . 10
1.7 Vergleich der Minimaltemperaturen von Antarktis und Arktis . . . 11

2.1 Kristallisationsgeschwindigkeit verschiedener $H_2SO_4$-Hydrate . . . 20
2.2 Temperaturabhängigkeit von $\omega_{cryst}$ und $\omega_{nuc}$ . . . 23
2.3 Das binäre $H_2SO_4/H_2O$-Phasendiagramm mit $T_g$- und $T_{crit}$-Werten 25
2.4 Das binäre $HNO_3/H_2O$-Phasendiagramm mit $T_g$- und $T_{crit}$-Werten 26

4.1 Experimenteller Aufbau . . . 37
4.2 Gefrierratenbestimmung von NAT aus einer 1:3 Lösung . . . 41
4.3 $P_0(t)$ und $P_1(t)$ für eine ternäre Lösung . . . 42
4.4 $P_0(t)$ für ein inhomogenes Ensemble ternärer Proben . . . 43
4.5 $P_0(t)$ für einen heterogenen Nukleationsprozeß in einer $H_2SO_4/H_2O$-Lösung . . . 45
4.6 Gefriermessung einer 50 Gew%igen $H_2SO_4/H_2O$-Lösung . . . 47
4.7 Überblick der oberen homogenen Nukleationsraten im $H_2SO_4/H_2O$-System . . . 49
4.8 Impfen einer 40 Gew%igen $H_2SO_4/H_2O$-Lösung mit Eis . . . 51
4.9 Gefriertemperaturen binärer $HNO_3/H_2O$-Lösungen . . . 53
4.10 Gleichgewichtskonzentrationen ternärer stratosphärischer Aerosole als Funktion der Temperatur . . . 55
4.11 Typisches Gefrierexperiment einer ternären Lösung . . . 58
4.12 Gefrieren und Schmelzen von Lösung (F) . . . 60
4.13 Interpretation des Experiments aus Abb. ?? mit Hilfe des ternären Phasendiagramms . . . 61
4.14 Gefriertemperaturen 48 Gew%iger $HNO_3$-Lösungen als Funktion der $H_2SO_4$-Konzentration . . . 64

4.15 Gefrierexperimente einer 48 Gew%igen $HNO_3$-Lösung mit verschiedenen $H_2SO_4$-Konzentrationen . . . . . 65

5.1 $H_2SO_4/H_2O$-Phasendiagramm und Sättigungsverhältnis in stratosphärischen Aerosolen . . . . . 72
5.2 SAT-Sättigungsverhältnis, $S_{SAT}$, in ternären Aerosolen und ternäres Phasendiagramm . . . . . 72
5.3 $T_D$ und $S_{NAT}$ als Funktion von $p(HNO_3)$ und $p(H_2O)$ . . . . . 76
5.4 Aerosolvolumen als Funktion der Temperatur für NAT, ternäre Tröpfchen und SAT-Deliqueszenz . . . . . 77

6.1 Schematische Übersicht möglicher Bildungsmechanismen von PSCs 84
6.2 Phasenumwandlungsschema (a) . . . . . 89
6.3 Phasenumwandlungsschema (b) . . . . . 90
6.4 Phasenumwandlungsschema (c) . . . . . 90
6.5 Phasenumwandlungsschema (d) . . . . . 91
6.6 Phasenumwandlungsschema (e) . . . . . 91
6.7 Phasenumwandlungsschema (f) . . . . . 92
6.8 Phasenumwandlungsschema (g) . . . . . 92

C.1 Das binäre $HNO_3/H_2O$-Phasendiagramm mit berechneten Schmelzpunktkurven . . . . . 104
C.2 Das binäre $HNO_3/H_2O$-Dampfdruckdiagramm . . . . . 107
C.3 Gefrierexperiment einer $HNO_3$-Lösung im Gleichgewicht mit Eis . 108

# Tabellenverzeichnis


2.1 $T_g$ und $T_{crit}$ bei ternären Lösungen . . . . . 27

4.1 Unterkühlungszeiten ternärer Lösungen . . . . . 57
4.2 Gefriertemperaturen 48 Gew%iger $HNO_3/H_2O$-Lösungen mit Spuren von $H_2SO_4$ . . . . . 66

A.1 Untere und obere Poisson-Konfidenzgrenzen von $\omega$ für ausgewählte Werte von $n_{fr}$ . . . . . 96
A.2 Untere und obere Konfidenzgrenzen von $\omega$ nach der Normalverteilung für ausgewählte Werte von $n_{fr}$ . . . . . 98
A.3 Zahlenwerte der inversen Fehlerfunktion $\mathrm{erf}^{-1}(2x-1)$ für ausgewählte $x$. . . . . 98

B.1 Vergleich zwischen den mit den Modellen von *Luo* und *Carslaw* berechneten Stabilitätstemperaturen . . . . . 102

D.1 Gefrierexperimente binärer $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen . . . . . 109
D.2 Gefrierexperimente binärer $HNO_3/H_2O$-Lösungen . . . . . 117
D.3 Gefrierexperimente ternärer $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Lösungen . . . . . 120

# Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---|---|
| FCKW | Fluorchlorkohlenwasserstoffe |
| NAD | Salpetersäuredihydrat ($HNO_3 \cdot 2H_2O$; engl. Nitric Acid Dihydrate) |
| NADe | Salpetersäuredekahydrat ($HNO_3 \cdot 10H_2O$; engl. Nitric Acid Decahydrate) |
| NAM | Salpetersäuremonohydrat ($HNO_3 \cdot 1H_2O$; engl. Nitric Acid Monohydrate) |
| NAT | Salpetersäuretrihydrat ($HNO_3 \cdot 3H_2O$; engl. Nitric Acid Trihydrate) |
| NATe | Salpetersäuretetartohydrat ($HNO_3 \cdot 0.25H_2O$; engl. Nitric Acid Tetartohydrate) |
| ppmv | Mischungsverhältnis in Volumenteile pro $10^6$ Gesamtvolumenteile (engl. parts per million by volume) |
| ppbv | Mischungsverhältnis in Volumenteile pro $10^9$ Gesamtvolumenteile (engl. parts per billion by volume) |
| PSC | Polare Stratosphärenwolke (engl. Polar Stratospheric Cloud) |
| SAM | Schwefelsäuremonohydrat ($H_2SO_4 \cdot 1H_2O$; engl. Sulfuric Acid Monohydrate) |
| SAD | Schwefelsäuredihydrat ($H_2SO_4 \cdot 2H_2O$; engl. Sulfuric Acid Dihydrate) |
| SAH | Schwefelsäurehemihexahydrat ($H_2SO_4 \cdot 6.5H_2O$; engl. Sulfuric Acid Hemihexahydrate) |
| SAO | Schwefelsäureoktahydrat ($H_2SO_4 \cdot 8H_2O$; engl. Sulfuric Acid Octahydrate) |
| SAT | Schwefelsäuretetrahydrat ($H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; engl. Sulfuric Acid Tetrahydrate) |
| SATr | Schwefelsäuretrihydrat ($H_2SO_4 \cdot 3H_2O$; engl. Sulfuric Acid Trihydrate) |

# Kapitel 1

# Einleitung

## 1.1 Stratosphärische Chemie des Ozons

Die Evolution der Erdatmosphäre in ihrer heutigen Form begann vor etwa 3.8 Milliarden Jahren mit der Fähigkeit einiger Bakterien mittels Photosynthese molekularen Sauerstoff ($O_2$) zu produzieren. Allerdings erreichte die Sauerstoffkonzentration ihren heutigen Wert von 21 Vol% erst vor ungefähr 350 Millionen Jahren [*Graedel und Crutzen,* 1994]. Mit der Entwicklung von atmosphärischem $O_2$ konnte sich durch Absorption von Sonnenstrahlung in der Stratosphäre (Reaktionen 1.1 und 1.2) ein weiteres Gas ausbilden, das Ozon ($O_3$). Durch die Anreicherung von $O_2$ und $O_3$ wurde die Erdoberfläche zunehmend vor der biologisch schädlichen ultravioletten (UV) Sonnenstrahlung geschützt und ermöglichte dadurch das Entstehen höherer Lebensformen auf dem Land. Ozon ist mit einem maximalen Anteil von 10 ppmv (d. h. 10 Ozonmoleküle pro 1 Millionen Luftmoleküle) nur ein Spurenbestandteil in der Atmosphäre, wobei die höchsten Konzentrationen in einer Höhe von 15–25 km auftreten. Seine Verteilung wird bestimmt durch das Wechselspiel von atmosphärischer Dynamik und chemischen Bildungs- und Abbaureaktionen, wie sie erstmals von *Chapman* [1930] formuliert wurden:

$$\mathrm{O_2} + h\nu \;\rightarrow\; 2\ \mathrm{O} \qquad \lambda \leq 242\ \mathrm{nm}\,, \tag{1.1}$$

$$\mathrm{O} + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} \;\rightarrow\; \mathrm{O_3} + \mathrm{M}\,, \tag{1.2}$$

$$\mathrm{O_3} + h\nu \;\rightarrow\; \mathrm{O} + \mathrm{O_2} \qquad \lambda \simeq 200 - 310\ \mathrm{nm}\,, \tag{1.3}$$

$$\mathrm{O} + \mathrm{O_3} \;\rightarrow\; 2\ \mathrm{O_2}\,. \tag{1.4}$$

Dabei sind (1.1) und (1.3) Photolyse-Reaktionen mit Photonenenergie $h\nu$ (und Wellenlänge $\lambda = c/\nu$) und M ist ein beliebiger dritter Stoßpartner (z. B. $N_2$ oder $O_2$), der für die gleichzeitige Erhaltung von Energie und Impuls in einer Rekombinationsreaktion wie (1.2) benötigt wird. Erst in den siebziger Jahren wurde klar, daß es zusätzlich zu den Reaktionen (1.3) und (1.4) weitere Ozonabbaumechanismen geben mußte, da die beobachteten Ozonkonzentrationen geringer waren, als man sie nach der Chapman-Chemie erwartete. Die Erklärung hierfür

sind Reaktionszyklen, bei denen freie Radikale die Umwandlung von $O_3$ nach $O_2$ katalysieren. Ein in der mittleren Stratosphäre wichtiger natürlicher Zerstörungszyklus basiert auf Reaktionen mit $NO_x$-Radikalen[1] [*Crutzen,* 1970]:

$$\begin{aligned} NO + O_3 &\rightarrow NO_2 + O_2 && (1.5a)\\ NO_2 + O &\rightarrow NO + O_2 && (1.5b)\\ O_3 + h\nu &\rightarrow O + O_2 && (1.5c)\\ \hline \text{Netto}: \quad 2\ O_3 + h\nu &\rightarrow 3\ O_2\ . \end{aligned}$$

Die beteiligten Stickoxide werden zum Beispiel durch Oxidation von Lachgas ($N_2O$) gebildet, das hauptsächlich aus mikrobiologischen Prozessen im Erdboden stammt. Ein zweiter sehr wichtiger Abbauzyklus beruht auf Reaktionen mit $ClO_x$-Radikalen[1] [*Molina und Rowland,* 1974]:

$$\begin{aligned} Cl + O_3 &\rightarrow ClO + O_2 && (1.6a)\\ ClO + O &\rightarrow Cl + O_2 && (1.6b)\\ O_3 + h\nu &\rightarrow O + O_2 && (1.6c)\\ \hline \text{Netto}: \quad 2\ O_3 + h\nu &\rightarrow 3\ O_2\ . \end{aligned}$$

Die wichtigste natürliche Quelle der Chlorradikale ist Methylchlorid ($CH_3Cl$), das in erster Linie durch Meeresalgen produziert wird. Eine natürliche Beschränkung der Wirksamkeit der Zyklen (1.5) und (1.6) stellen Reaktionen dar, die verschiedene Katalysatoren miteinander oder mit anderen Gasen reagieren lassen:

$$\begin{aligned} ClO + NO_2 + M &\rightarrow ClONO_2 + M\ , && (1.7)\\ HO + NO_2 + M &\rightarrow HNO_3 + M\ , && (1.8)\\ Cl + CH_4 &\rightarrow HCl + CH_3\ . && (1.9) \end{aligned}$$

Die Spezies $ClONO_2$, $HNO_3$ und HCl nehmen nicht an ozonzerstörenden Reaktionszyklen teil und werden deshalb auch "Reservoirgase" genannt.

Bereits *Molina und Rowland* [1974] wiesen darauf hin, daß die Emission von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) zu einem starken Anstieg des stratosphärischen Chlorgehaltes und damit zu einem verstärkten Ozonabbau führen könnten. FCKWs sind chemisch sehr stabile Gase, die erst ab einer Höhe von 20–25 km durch energiereiche UV-Strahlung aufgebrochen werden und dabei Chloratome freisetzen. Der natürliche Chlorgehalt der Stratosphäre von etwa 0.6 ppbv ist mittlerweile durch die Emission von FCKWs auf ungefähr 3 ppbv angestiegen [*WMO,* 1995]. Trotz der frühen Warnungen war die Entdeckung des Ozonlochs durch *Farman et al.* [1985] jedoch absolut unerwartet. Die Gründe hierfür sollen im folgenden Kapitel näher erläutert werden.

[1] Als $NO_x$ definiert man die Stickoxide NO, $NO_2$, $N_2O_5$ und $NO_3$, und als $ClO_x$ werden die Radikale Cl und ClO sowie das Gas $Cl_2O_2$ bezeichnet.

## 1.2 Polare Ozonchemie

Die Veröffentlichung von *Farman et al.* [1985] über drastisch abnehmende Werte der Ozonsäule im antarktischen Frühjahr erregte großes Aufsehen. Diese Aussage basierte auf einer langjährigen Meßreihe über der britischen Meßstation Halley Bay (76 °Süd), die in Abb. 1.1 durch neuere Werte ergänzt wurde.

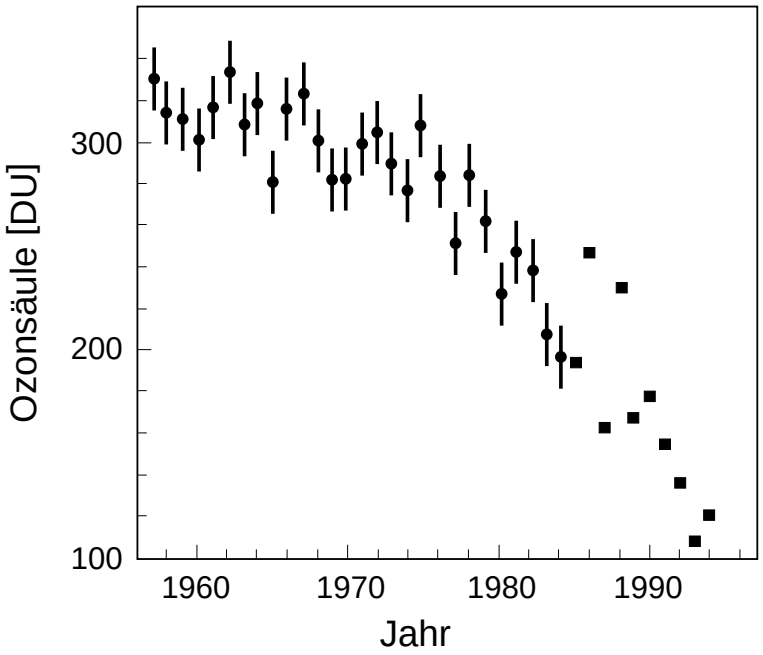



**Abbildung 1.1.** Langjährige Meßreihe der Monatsmittelwerte der Ozonsäule in Dobson-Einheiten[2] (DU) über Halley Bay in der Antarktis (76 °Süd) im Oktober [nach *Farman et al.,* 1985]. Die vertikalen Striche geben die Streuung der Daten an. Neuere Messungen bis zum Jahr 1994 sind als Quadrate dargestellt [*Jones und Shanklin,* 1995].

Diese Messungen wurden durch Satellitendaten bestätigt, die zeigen, daß sich der Ozonverlust über den gesamten antarktischen Kontinent erstreckt [*Stolarski et al.,* 1986]. Ballongetragene Messungen ergaben, daß die niedrigen Ozonsäulen vorwiegend durch Verluste in der Schicht zwischen 15 und 20 km hervorgerufen werden [*Hofmann et al.,* 1987]. Dies war insofern unerwartet, als man mit einer signifikanten Ozonzerstörung durch die katalytischen Zyklen (1.5) und (1.6) erst ab Höhen oberhalb von 30 km rechnete [*Wuebbles et al.,* 1983], weil nur dort Sauerstoff in atomarer Form in ausreichenden Mengen vorhanden ist. Eine zumindest teilweise Erklärung dieses Problems gaben *Molina und Molina* [1987] mit dem sogenannten ClO-Dimer-Zyklus, der auch in geringen Höhen und bevorzugt bei tiefen Temperaturen abläuft:

[2] 100 DU entsprechen einer Säulenhöhe von 1 mm bei Standarddruck und -temperatur.

$$\begin{aligned}
\mathrm{Cl} + \mathrm{O_3} &\rightarrow \mathrm{ClO} + \mathrm{O_2} \qquad (2\times) && (1.10a)\\
\mathrm{ClO} + \mathrm{ClO} + \mathrm{M} &\rightarrow \mathrm{ClOOCl} + \mathrm{M} && (1.10b)\\
\mathrm{ClOOCl} + h\nu &\rightarrow \mathrm{ClOO} + \mathrm{Cl} && (1.10c)\\
\mathrm{ClOO} + \mathrm{M} &\rightarrow \mathrm{Cl} + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} && (1.10d)\\
\hline
\text{Netto :} \quad 2\ \mathrm{O_3} + h\nu &\rightarrow 3\ \mathrm{O_2}\ . &&
\end{aligned}$$

Die direkteste Bestätigung für einen derartigen chemischen Abbaumechanismus waren Flugzeugmessungen im antarktischen Polarwirbel im September 1987, die eine deutliche Antikorrelation von ClO und $O_3$ zeigen [*Anderson et al.,* 1991], siehe Abb. 1.2.

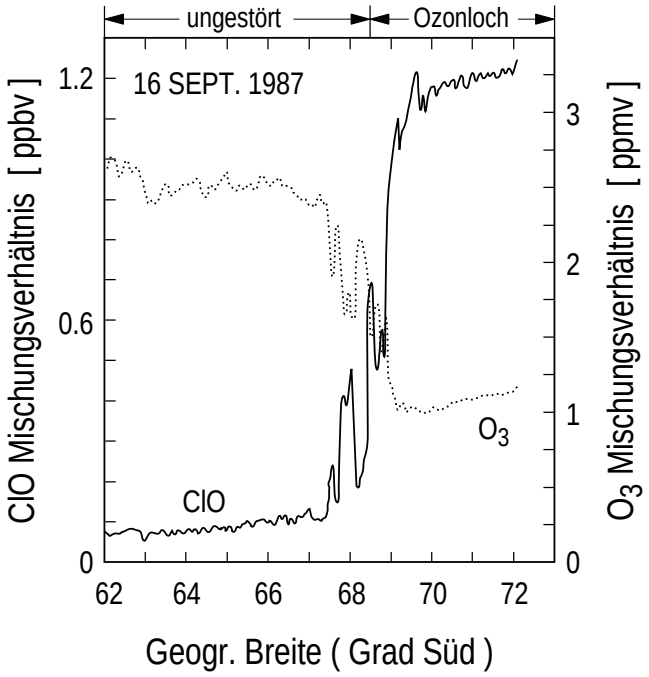



**Abbildung 1.2.** Flugzeugmessungen von ClO und $O_3$ in der antarktischen Stratosphäre in einer Höhe von etwa 18.5 km [nach *Anderson et al.,* 1991]. Der starke Anstieg von ClO zeigt den Rand der Polarwirbels an.

Trotzdem blieb offen, wie man die hohen ClO-Konzentrationen erklären sollte, da man das Chlor hauptsächlich in den Reservoiren HCl und $ClONO_2$ vermutete. *Solomon et al.* [1986] schlugen vor, daß hierfür heterogene chemische Reaktionen auf den Oberflächen von Teilchen in polaren Stratosphärenwolken (engl. polar stratospheric clouds, PSCs) verantwortlich sein könnten:

$$\mathrm{ClONO_2} + \mathrm{HCl} \rightarrow \mathrm{Cl_2} + \mathrm{HNO_3}\ , \qquad (1.11)$$

$$\mathrm{ClONO_2} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{HOCl} + \mathrm{HNO_3}\ , \qquad (1.12)$$

sowie ebenfalls [*Crutzen et al.,* 1992; *Prather,* 1992]:

$$\mathrm{HOCl} + \mathrm{HCl} \;\rightarrow\; \mathrm{Cl_2} + \mathrm{H_2O}\,. \tag{1.13}$$

Das gebildete $Cl_2$ wird anschließend leicht photolysiert und setzt dabei die chemisch aktiven Chlorradikale frei

$$\mathrm{Cl_2} + h\nu \;\rightarrow\; 2\ \mathrm{Cl} \qquad\qquad \lambda \leq 450\ \mathrm{nm}, \tag{1.14}$$

weshalb man die Reaktionen (1.11–1.14) auch als Chloraktivierung bezeichnet. Zusätzlich werden die $NO_x$-Gase in Form von $HNO_3$ in den PSCs gebunden, was eine Rückführung von $ClO_x$ in die Reservoire nach Reaktion (1.7) verhindert [*Crutzen und Arnold,* 1986].

Tatsächlich zeigen Messungen, daß die maximale Ozonzerstörung gerade in den Höhen auftritt, wo die Beobachtungshäufigkeit von PSCs am größten ist (siehe Abb. 1.3). Deren Auftreten ist wiederum mit den Gebieten niedriger Temperaturen im Polarwirbel korreliert.

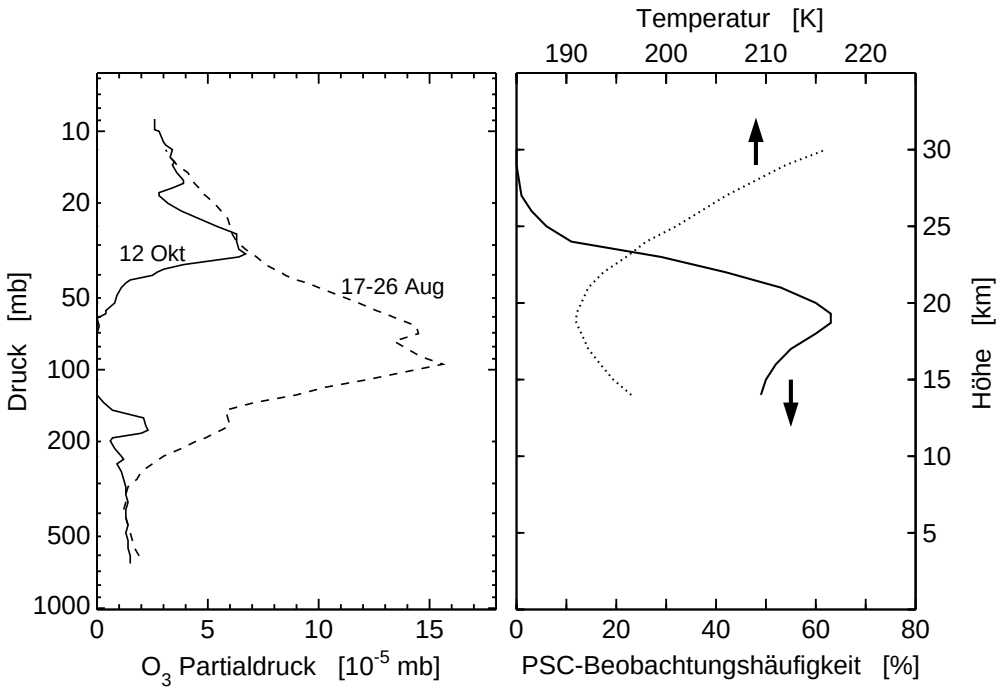



**Abbildung 1.3.** Vertikalprofile für Ozon (links) und PSC-Beobachtungshäufigkeit (rechts). **Links:** Ozonprofile vor (17.–26. August) und nach der Ozonzerstörung (12. Oktober) für das Jahr 1993 [nach *WMO,* 1995]. **Rechts:** Mit Satellitenmessungen von 1978–1989 bestimmte PSC-Beobachtungshäufigkeit (durchgezogene Linie) und mittlere Temperaturen (gepunktete Linie) im antarktischen Polarwirbel, jeweils für Mitte August [*Poole und Pitts,* 1994]. Unterhalb von 14 km sind keine Daten vorhanden.

In der Zwischenzeit haben zahlreiche experimentelle Untersuchungen nachgewiesen, daß heterogene Reaktionen wie etwa (1.11–1.13) sehr schnell auf im Labor nachgeahmten PSC-Oberflächen ablaufen [*Hanson et al.,* 1994; *DeMore et al.,* 1994; *Ravishankara und Hanson,* 1996]. Ebenfalls zeigen Rechnungen, daß HCl und $ClONO_2$ in Anwesenheit von PSCs innerhalb weniger Stunden aktiviert werden, während reine Gasphasenreaktionen hierfür Wochen benötigen [*Peter,* 1995]. Somit kann die antarktische Ozonzerstörung unter Einbeziehung heterogener Reationen auf PSCs zumindest qualitativ erklärt werden. Trotzdem sind für ein quantitatives Verständnis der polaren stratosphärischen Chemie detaillierte Informationen über Bildungsmechanismen, Aggregatzustand und Zusammensetzung von PSCs unverzichtbar [*Tolbert,* 1994]. Im nächsten Kapitel soll deshalb der aktuelle Kenntnisstand auf diesem Gebiet zusammengefaßt werden.

## 1.3 Polare Stratosphärenwolken (PSCs)

Berichte über das Auftreten von PSCs reichen zurück bis ins 19. Jahrhundert. Die wahrscheinlich erste gesicherte Beobachtung einer sogenannten Perlmutterwolke erfolgte bereits am 10. März 1870 in Schweden [*Stanford und Davis,* 1974]. Aufgrund nur gelegentlicher Beobachtungen galten PSCs allerdings lange als meteorologische Rarität. Erst *McCormick et al.* [1982] zeigten mit Hilfe von Satellitenmessungen, daß PSCs in der Arktis und insbesondere in der Antarktis in den jeweiligen polaren Wintern viel häufiger und verbreiteter sind als bis dahin angenommen. *Steele et al.* [1983] schlugen daraufhin einen Mechanismus für die Entstehung von PSCs vor, bei dem sich Eisteilchen unterhalb des Frostpunkts[3] auf dem gefrorenen $H_2SO_4$-Hintergrundaerosol bilden. *Hamill et al.* [1986] zeigten jedoch, daß Eisteilchen eine höhere als die beobachtete optische Dichte besitzen und zudem, daß PSCs auch oberhalb des Frostpunkts detektiert wurden. *Crutzen und Arnold* [1986] und *Toon et al.* [1986] schlugen unabhängig voneinander vor, daß diese Wolken aus festen Mischungen von $HNO_3$ und $H_2O$ bestehen könnten, möglicherweise in der Form von Salpetersäuretrihydrat ($HNO_3 \cdot 3H_2O$; engl. nitric acid trihydrate, NAT). Dies wurde durch Dampfdruckmessungen von *Hanson und Mauersberger* [1988] gestützt, die zeigen, daß NAT unter stratosphärischen Bedingungen[4] die stabile Phase im binären $HNO_3/H_2O$-System ist (siehe Abb. 1.4). Dabei liegt die NAT-Sättigungstemperatur (schwarzes Quadrat) etwa 5–7 K oberhalb des Frostpunkts (graue Raute).

Auch Flugzeuggetragene Messungen legen nahe, daß die Bildung von PSCs eng mit einer $HNO_3$-Kondensation verknüpft ist [*Fahey et al.,* 1989]. Außerdem wur-

[3] Als Frostpunkt definiert man die Temperatur, bei der der $H_2O$-Dampfdruck über Eis dem herrschenden $H_2O$-Partialdruck entspricht (etwa 188 K bei einer Höhe von 20 km).

[4] Die Partialdrücke betragen in 20 km Höhe ungefähr $2.5 \cdot 10^{-4}$ mb für $H_2O$ und $5 \cdot 10^{-7}$ mb für $HNO_3$.

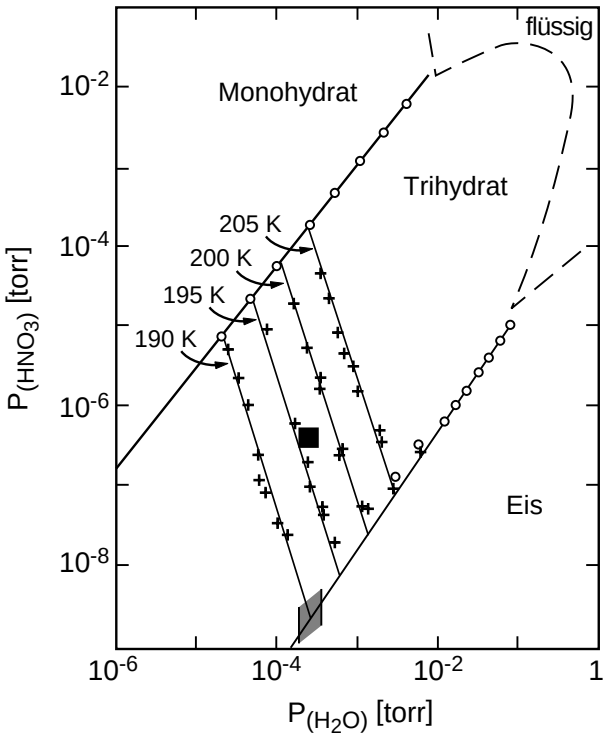



**Abbildung 1.4.** Das binäre $HNO_3/H_2O$-Dampfdruckdiagramm [nach *Hanson und Mauersberger,* 1988]. Unter typischen stratosphärischen Bedingungen ist NAT die stabile Phase (schwarzes Quadrat) und die NAT-Sättigungstemperatur liegt bei etwa 196 K, der Frostpunkt ungefähr 5–7 K darunter (graue Raute). Kreuze mit Linien: $HNO_3$- und $H_2O$-Dampfdruck-Isothermen für NAT ($P_{HNO_3} \cdot (P_{H_2O})^3 = f(T)$). Offene Kreise mit Linien: Eis/NAT- und NAT/Monohydrat-Koexistenzgeraden. Gestrichelte Linien: Koexistenzkurven der jeweiligen festen Phase mit der Flüssigkeit.

den mit Hilfe von Lidar-Messungen[5] zwei Stufen in der Entwicklung von PSCs beobachtet: ein begrenztes Wachstum von PSC-Teilchen etwa 2–6 K oberhalb des Frostpunkts und die Bildung von größeren kristallinen Teilchen unterhalb des Frostpunkts [*Poole und McCormick,* 1988a; *Poole und McCormick,* 1988b]. Daraus entwickelte sich das sogenannte 3-Stufen-Konzept für die Bildung von PSCs:

1. Bei Temperaturen unterhalb von etwa 210 K gefriert das $H_2SO_4/H_2O$-Hintergrundaerosol in der Form von Schwefelsäuretetrahydrat ($H_2SO_4 \cdot 4H_2O$; engl. sulfuric acid tetrahydrate, SAT) und fungiert danach als Kondensationskeim.

[5] Bei der Lidar-Technik werden kurze polarisierte Laserpulse ausgesendet. Die Intensität und die Depolarisation des detektierten rückgestreuten Lichtes hängen hauptsächlich von Anzahl, Größe, Form und Brechungsindex der Aerosolteilchen bei der ausgestrahlten Wellenlänge ab (weniger von der Streuung durch Luftmoleküle).

2. Bei etwa 196 K bildet sich NAT durch heterogene bimolekulare Nukleation und nachfolgende Kondensation von $H_2O$ und $HNO_3$ auf den größten SAT-Keimen (Typ-I-PSCs).

3. Unterhalb des Frostpunkts von ungefähr 188 K kondensiert Eis nach heterogener unimolekularer Nukleation auf den größten vorhandenen NAT-Teilchen (Typ-II-PSCs).

In dieser Form sind PSCs auch heute noch in den meisten chemischen Modellen zur Beschreibung der stratosphärischen Chemie parametisiert. Das 3-Stufen-Konzept beruht jedoch auf der Annahme, daß sich die kristallinen Phasen SAT, NAT und Eis auch tatsächlich bilden, wenn ihre jeweilige thermodynamische Gleichgewichtstemperatur unterschritten wird, und zwar SAT aus der Flüssigkeit und NAT und Eis resublimativ, also direkt aus der Gasphase. Da die drei beschriebenen Phasenumwandlungen jedoch einen Nukleationsprozeß erfordern, ist diese Bedingung nicht notwendigerweise erfüllt. Erste Hinweise hierfür lieferten flugzeuggetragene Aerosolmessungen [*Dye et al.,* 1992]. Diese zeigten, daß das $H_2SO_4/H_2O$-Hintergrundaerosol wahrscheinlich bis etwa 193 K flüssig bleibt und erst dann die Bildung von PSCs einsetzt. Laboruntersuchungen an dünnen Filmen [*Middlebrook et al.,* 1993] und theoretische Rechnungen mittels klassischer Nukleationstheorie [*Luo et al.,* 1994] bestätigen die Tendenz von $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen, stark zu unterkühlen ohne zu kristallisieren. In der Folge wiesen Dampfdruckmessungen von *Zhang et al.* [1993] auf eine gute Löslichkeit von $HNO_3$ in $H_2SO_4/H_2O$-Mischungen unterhalb von etwa 196 K hin. Hierauf gestützt sowie auf großvolumige Gefrierexperimente entsprechender ternärer $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Mischungen gelangten *Molina et al.* [1993] zu der Vermutung, daß sich PSCs wie folgt bilden würden: das stratosphärische Hintergrundaerosol bleibt flüssig und nimmt bei sinkenden Temperaturen solange $HNO_3$ und $H_2O$ auf, bis bei etwa 192–193 K der $HNO_3$-Anteil in den Tröpfchen das Gefrieren von NAT aus der Flüssigkeit bewirkt. Weitere Arbeiten kamen aufgrund von Gefrierexperimenten mit dünnen Filmen [*Iraci et al.,* 1994] und großvolumigen Proben [*Beyer et al.,* 1994; *Beyer,* 1994; *Song,* 1994] zu ähnlichen Schlüssen. In der Folge wurden zur Beschreibung der Löslichkeit von $HNO_3$ in flüssigen $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen semiempirische thermodynamische Modelle entwickelt, die auf einer Vielzahl von Messungen über einen weiten Temperatur- und Zusammensetzungsbereich basieren [*Carslaw et al.,* 1994; *Carslaw et al.,* 1995; *Luo et al.,* 1995; *Tabazadeh et al.,* 1994a; *Tabazadeh et al.,* 1994b]. *Carslaw et al.* [1994] konnten mit Hilfe eines solchen Modells, das die Berechnung der Komposition flüssiger Aerosole unter stratosphärischen Bedingungen bis zu Temperaturen von 185 K erlaubt, *In-situ*-Messungen des Aerosolvolumens von *Dye et al.* [1992] erklären. In Abb. 1.5 zeigen die Datenpunkte das gemessene Aerosolvolumen als Funktion der Temperatur. Weder eine angenommene NAT-Nukleation ohne Unterkühlung bei 196 K (gestrichelte Kurve) noch die alleinige Aufnahme von $H_2O$ durch flüssige $H_2SO_4/H_2O$-Tropfen (gepunktete Kurve) können den starken Volumenanstieg bei etwa 191 K

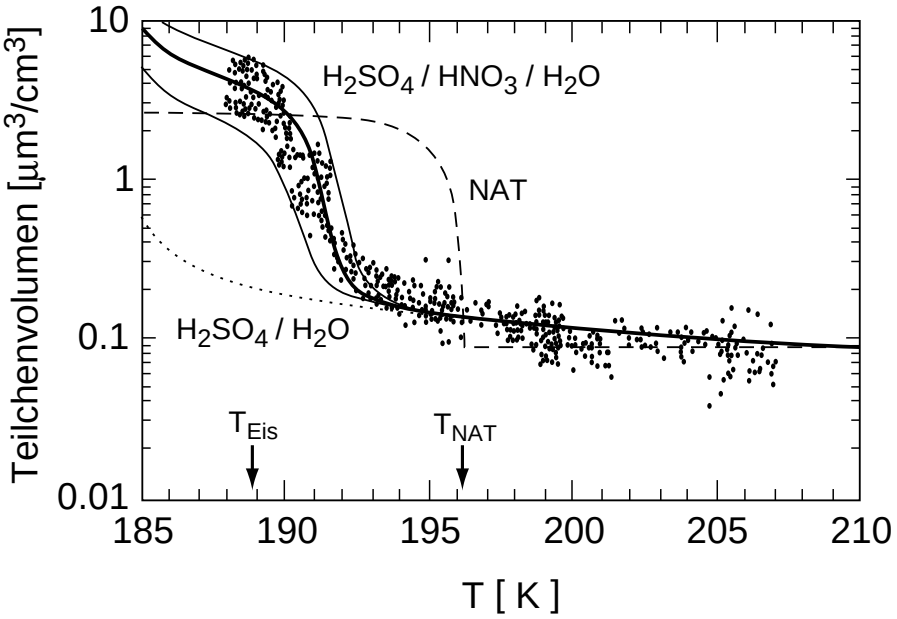



**Abbildung 1.5.** *In-situ*-Messungen des Gesamtaerosolvolumens als Funktion der Temperatur. Die Punkte sind die Meßdaten von Bord des ER-2-Aufklärungsflugzeugs am 24.01.1989 in einer Höhe von etwa 20 km über der Arktis [*Dye et al.,* 1992]. Die beiden Pfeile geben die NAT-Sättigungstemperatur und den Frostpunkt unter den herrschenden Bedingungen an (5 ppmv $H_2O$ und 10 ppbv $HNO_3$ bei einem Druck von 55 mb und 0.53 ppbv $H_2SO_4$ im Hintergrundaerosol). Gestrichelte Kurve: Aerosolvolumen für eine angenommene NAT-Nukleation ohne Übersättigung. Gepunktete Kurve: Aerosolvolumen für flüssige binäre $H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen. Dicke durchgezogene Kurve: Aersolvolumen für ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen mit Hilfe des Flüssigphasenmodells von *Carslaw et al.* [1994] berechnet (dünne Kurven für 5 bzw. 15 ppbv $HNO_3$). Nach *Carslaw et al.* [1994].

erklären. Berücksichtigt man jedoch zusätzlich die Aufnahme von $HNO_3$ durch flüssige Aerosolteilchen (dicke durchgezogene Kurve) so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Modellvorhersage mit den Meßdaten. Hieraus folgerten *Carslaw et al.* [1994], daß die Aerosole möglicherweise bis zum Frostpunkt flüssig bleiben. Ähnliche Rechnungen durch *Drdla et al.* [1994] und *Tabazadeh et al.* [1994a] führten zu derselben Vermutung. Die experimentelle Bestätigung dieser Hypothese gelang *Koop et al.* [1995] mit Hilfe kalorimetrischer Messungen an entsprechenden ternären Lösungen. Ihre Untersuchungen zeigten, daß die homogenen Nukleationsraten kristalliner Phasen in diesen Lösungen vernachlässigbar klein sind. Erst etwa 1 K unter dem stratosphärischen Frostpunkt setzte die Nukleation von Eis ein, die ein mögliches Gefrieren von NAT und SAT zur Folge haben kann. Der Vorschlag von flüssigen PSCs deckt sich mit der Beobachtung und Interpretation von zwei Klassen von Typ-I-Teilchen: asphärische (Typ-Ia)

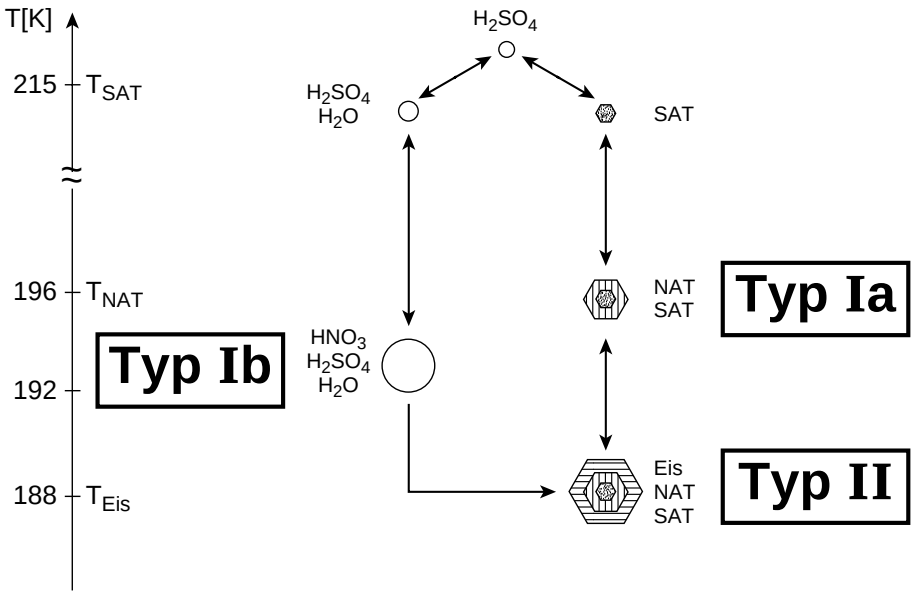



**Abbildung 1.6.** Darstellung von derzeit diskutierten PSC-Bildungsmechanismen. Einige der eingetragenen Übergänge sind durch die hier vorliegende Arbeit widerlegt worden, andere kommen hinzu. Das vollständige, revidierte Bild findet sich in Abb. 6.1 in Kapitel 6.

und sphärische oder nahezu sphärische (Typ-Ib) [*Browell et al.,* 1990; *Toon et al.,* 1990]. Heute herrscht so gut wie Einigkeit darüber, daß es sich bei Typ-Ia um kristalline Teilchen, wahrscheinlich NAT, handelt und bei Typ-Ib um flüssige $HNO_3$/ $H_2SO_4$/$H_2O$-Tröpfchen. Daraus hat sich das in Abb. 1.6 skizzierte Schema für die Entstehung von PSCs entwickelt. Auf der rechten Seite ist das bereits erwähnte 3-Stufen-Konzept gezeigt. Es beruht auf der Annahme des als SAT gefrorenen Hintergrundaerosols und zeigt die anschließende Bildung von NAT (Typ-Ia) und Eis (Typ-II). Auf der linken Seite geht man von einem flüssigen $H_2SO_4$/$H_2O$-Aerosol aus, welches beim Abkühlen ternäre $HNO_3$/$H_2SO_4$/$H_2O$-Tröpfchen (Typ-Ib) bildet. Bei Temperaturen unter dem Frostpunkt bildet sich Eis durch homogene Nukleation aus der Flüssigkeit, was eine heterogene Nukleation von NAT und SAT zur Folge haben könnte. Zusätzlich zu den in Abb. 1.6 dargestellten gibt es eine Reihe weiterer vorgeschlagener Phasen und Mechanismen, auf die später in dieser Arbeit eingegangen wird.

Obwohl sich unsere Kenntnisse über die möglichen Phasen und Zusammensetzungen von PSC-Teilchen in den letzten Jahren enorm verbessert haben, sind Informationen über die Kinetik der einzelnen Phasenumwandlungen äußerst begrenzt. Raten für die Bildung kristalliner Phasen sowohl aus der Flüssigkeit als auch aus der Gasphase sind bis jetzt weitgehend unbekannt und beruhen dann auf meist ungenauen theoretischen Abschätzungen. In der Antarktis mag dies von untergeordneter Bedeutung sein, da dort die Temperaturen fast den gesamten Winter unter den Frostpunkt sinken können (siehe Abb. 1.7). Die Chlorakti-

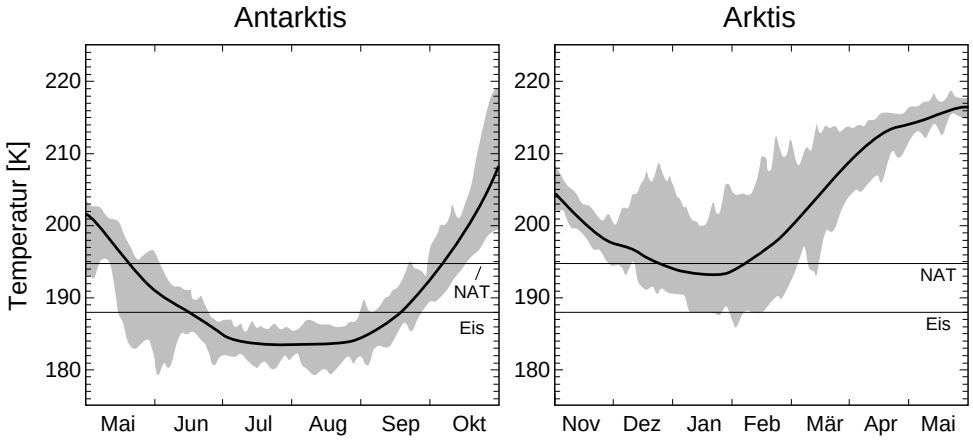



**Abbildung 1.7.** Vergleich der stratosphärischen Minimaltemperaturen von Antarktis und Arktis bei einer Höhe von 50 mb [nach *WMO*, 1995]. Die grauen Flächen geben den Bereich der Minimaltemperaturen für die Jahre 1978 bis 1992 an, die durchgezogenen Kurven deren Mittelwerte über diesen Zeitraum. Die dünnen Linien zeigen die für diese Höhe typischen Werte der NAT-Sättigungstemperatur (NAT) und des Frostpunkts (Eis) an.

vierung auf den entstehenden Eisteilchen ist extrem schnell und führt dementsprechend zur Ausbildung des antarktischen Ozonlochs. Im Gegensatz dazu wird der Frostpunkt in der Arktis nur selten unterschritten und auch Temperaturen unterhalb der NAT-Sättigungstemperatur sind nicht sehr häufig anzutreffen (Abb. 1.7). Deshalb sind gerade hier Informationen über die Raten der einzelnen Phasenumwandlungen vonnöten. Dies gilt insbesondere dann, wenn man das mögliche Entstehen und das Ausmaß eines arktischen Ozonlochs mit all seinen Konsequenzen für die dichtbesiedelten Gebiete Europas und Nordamerikas sicher prognostizieren will.

## 1.4 Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, mit Hilfe theoretischer und experimenteller Untersuchungen ein detaillierteres Verständnis für die Bildungmechanismen von PSCs zu gewinnen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf flüssig/fest-Phasenumwandlungen, also der Bildung kristalliner PSC-Teilchen aus flüssigen Aerosoltröpfchen. Hierzu werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen abgeleitet, die eine Bestimmung von Nukleationsraten durch sinnvolle Auswertung von Gefrierexperimenten ermöglicht. Dies erlaubt dann eine Übertragung der gemessenen Raten auf Aerosoltröpfchen. Die in Frage kommenden flüssigen und festen Phasen des $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$-Systems werden in Kapitel 3 vorgestellt und ihre stratosphärische Relevanz diskutiert und bewertet. In Kapitel 4 wird die Gültigkeit der in Kapitel 2 aufgestellten Überlegungen mit Hilfe von eigenen

und in der Literatur vorhandenen Gefrierexperimenten aufgezeigt. Es werden eine Reihe von Experimenten an binären und ternären $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$-Lösungen präsentiert, deren Konzentrationen als stellvertretend für stratosphärische Aerosoltröpfchen angesehen werden. Aufgrund thermodynamischer Überlegungen und Vergleiche mit publizierten experimentellen Daten wird in Kapitel 5 ein neuer Bildungsmechanismus von Typ-I-PSCs vorgeschlagen. Schließlich wird in Kapitel 6 aufbauend auf den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen zusammen mit aktuellen publizierten Messungen und Rechnungen ein neues Schema für die Bildungsmechanismen von PSCs aufgestellt und diskutiert sowie Vorschläge für die Klärung der noch offenen Fragen unterbreitet.

# Kapitel 2

# Statistik des Nukleationsprozesses

## 2.1 Einleitung

Die Kenntnis der Phasenumwandlungskinetik und das Gefrierverhalten flüssiger Lösungen unter stratosphärischen Bedingungen ist für das Verständnis der PSC-Bildung unumgänglich. In Arbeiten, die sich mit der Gefrierwahrscheinlichkeit relevanter Lösungen beschäftigt haben, wird allerdings wiederholt darauf hingewiesen, daß eine quantitative Auswertung und Anwendung der Ergebnisse wegen des zufälligen Charakters des Nukleationsprozesses nur bedingt möglich ist [*Molina et al.,* 1993; *Middlebrook et al.,* 1993; *Beyer et al.,* 1994; *Zhang et al.,* 1995]. Im folgenden Kapitel wird hingegen gezeigt, daß die Nukleation als stochastischer Prozeß mit Hilfe der Poisson-Statistik beschrieben werden kann. Es wird dargelegt, daß dies die Bestimmung von Nukleationsraten durch eine entsprechende Auswertung von Gefrierexperimenten möglich macht. Auf eventuell vorhandene, experimentell bedingte Einschränkungen bei der Auswertung wird in Abschnitt 2.4 hingewiesen. Schließlich soll in den Abschnitten 2.5 und 2.6 der Einfluß der Kristallisationsgeschwindigkeit auf Nukleationsmessungen diskutiert werden. Besonderes Augenmerk wird dabei den in dieser Arbeit vorwiegend interessierenden Lösungen binärer und ternärer Mischungen von $H_2SO_4$, $HNO_3$ und $H_2O$ geschenkt.

## 2.2 Poisson-Statistik

Die Nukleation ist ein stochastischer Prozeß, ähnlich dem radioaktiven Zerfall. Dies bedeutet, daß die Bildung eines kritischen Keims (also eines erfolgreichen Nukleationsereignisses) nicht von der Anzahl der vorausgegangenen Nukleationsversuche abhängt. Ebenfalls werden die einzelnen Nukleationsereignisse als unabhängig voneinander angenommen. Nun betrachtet man ein Ensemble von $m$ Molekülen, von denen jedes mit einer Wahrscheinlichkeit $p$ innerhalb eines Zeitintervals $t$ zum Zentrum eines kritischen Keims werden kann. Dann ist die Wahr-

scheinlichkeit, $k$ Nukleationsereignisse zu beobachten, durch die Binomialverteilung gegeben:

$$P_k(m) \quad = \quad \frac{m!}{k!(m-k)!}\, p^k (1-p)^{m-k} \; . \tag{2.1}$$

In einer Probe mit einem Volumen von 1 $\mathrm{cm}^3$ beträgt $m$ ungefähr $10^{22}$ und selbst in einem Tröpfchen von 1 $\mu$m Durchmesser ist $m$ noch etwa $10^{10}$. Für große $m$ (also $m \gg 1$) und eine kleine molekulare Nukleationswahrscheinlichkeit $p$ (also $p \ll 1$) kann Gleichung (2.1) mit Hilfe der Stirlingschen Formel zur Poisson-Verteilung vereinfacht werden (siehe Anhang A.1):

$$P_k(m) \quad \simeq \quad \frac{(mp)^k}{k!}\, e^{-mp} \; . \tag{2.2}$$

Ist die Nukleationswahrscheinlichkeit $p$ eines einzelnen Moleküls genügend klein ($p \ll 1$), wächst sie linear mit der Zeit ($p \propto t$). Dann kann man eine Rate $\omega \equiv mp/t$ definieren, die die Nukleationsrate der gesamten Probe darstellt (in $\mathrm{s}^{-1}$), wobei $t$ die Zeit (in s) und $p/t$ die Nukleationsrate eines einzelnen Moleküls der Probe ist. Hieraus erhält man die Grundgleichung der Poisson-Verteilung für die Nukleation

$$P_k(t) \quad = \quad \frac{(\omega t)^k}{k!}\, e^{-\omega t} \; . \tag{2.3}$$

Die Funktion $P_k(t)$ ist somit die Wahrscheinlichkeit, genau $k$ Nukleationsereignisse innerhalb des Zeitintervalls [0,t] zu beobachten. Für den Fall $k = 0$, das heißt es tritt keine Nukleation auf, gilt dementsprechend

$$P_0(t) \quad = \quad e^{-\omega t} \; . \tag{2.4}$$

Gleichung (2.4) ist die von Reaktionen erster Ordnung (wie zum Beispiel dem radioaktiven Zerfall) her bekannte Exponentialfunktion. Unter $P_0(t)$ kann man die Wahrscheinlichkeit verstehen, daß eine Probe nach einer Zeit $t$ noch flüssig ist, da noch kein Nukleationsereignis stattgefunden hat.

Für die Anwendung der Poisson-Statistik auf den Gefrierprozeß muß man jedoch beachten, daß die gesamte Probe nach dem ersten Nukleationsereignis normalerweise vollständig kristallisiert und damit die Messung gestoppt werden muß. Um trotzdem statistische Informationen zu erhalten, muß das Experiment mehrmals wiederholt werden (wobei die Zeit für jeden Versuch auf 0 zurückgestellt wird) oder aber mehrere identische Proben gleichzeitig benutzt werden. Wir betrachten im folgenden eine Anzahl $n_{tot}$ gleicher Proben, wie beispielsweise

Reagenzgläser oder Aerosoltröpfchen, die aus genügend Molekülen bestehen, daß Gleichung (2.2) gilt. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß $n_{liq}$ Proben zur Zeit $t$ noch flüssig sind, gegeben durch

$$P_0(t) \quad = \quad e^{-\omega t} \quad \simeq \quad \frac{n_{liq}(t)}{n_{tot}} \; . \tag{2.5}$$

Somit sollte die Anzahl der flüssigen Proben exponentiell mit der Zeit abnehmen. Die Näherung in Gleichung (2.5) gilt bereits für eine relativ kleine Probenanzahl $n_{tot}$ ($\gtrsim 5$), wird mit steigender Probenanzahl aber immer exakter. Die Steilheit der exponentiellen Kurve wird durch die Gefrierrate $\omega$ bestimmt.

Die Wahrscheinlichkeit, genau $k$ Nukleationsereignisse innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls zu beobachten, ist durch die anderen Poisson-Verteilungen $P_k(t)$ gegeben, welche sich näherungsweise bestimmen lassen nach

$$P_k(t) \quad = \quad \frac{(\omega t)^k}{k!} e^{-\omega t} \quad \simeq \quad \frac{n_{liq}(t)}{n_{tot} k!} \Big( \ln\Big\{ \frac{n_{tot}}{n_{liq}(t)} \Big\} \Big)^k \; . \tag{2.6}$$

Zur experimentellen Bestimmung von Nukleationsraten kann die Poisson-Statistik wie folgt benutzt werden: Wenn in einem Experiment $n_{fr}$ Proben nach den jeweiligen Gefrierzeiten $t_{fr,i}$ ($i = 0...n_{fr}$) nukleieren und $n_{liq}$ Proben für Zeiten $t_{liq,i}$ ($i = 0...n_{liq}$) flüssig bleiben, ist die Gesamtbeobachtungszeit durch

$$t_{tot} \quad = \quad \sum_{i=0}^{n_{liq}} t_{liq,i} \; + \; \sum_{i=0}^{n_{fr}} t_{fr,i} \tag{2.7}$$

gegeben. Die Gefrierrate $\omega$ erhält man mit Hilfe von

$$\begin{aligned} n_{fr} \quad &= \quad \sum_{k=0}^{\infty} k P_k(t_{tot}) \quad = \quad \sum_{k=1}^{\infty} k \frac{(\omega t_{tot})^k}{k!} \, e^{-\omega t_{tot}} \quad = \quad \omega t_{tot} \, \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\omega t_{tot})^{k-1}}{(k-1)!} \, e^{-\omega t_{tot}} \\ &= \quad \omega t_{tot} \, \sum_{k'=0}^{\infty} \frac{(\omega t_{tot})^{k'}}{(k')!} \, e^{-\omega t_{tot}} \quad = \quad \omega t_{tot} \, \sum_{k'=0}^{\infty} P_{k'}(t_{tot}) \quad = \quad \omega t_{tot} \; , \end{aligned} \tag{2.8}$$

wobei $k' = k - 1$ und die Normierung $\sum_{k'=0}^{\infty} P_{k'}(t_{tot}) = 1$ ausgenutzt wurde. Folglich gilt:

$$\omega \quad = \quad \frac{n_{fr}}{t_{tot}} \; . \tag{2.9}$$

Die Gefrierrate $\omega$ kann nach Gleichung (2.9) für beliebige experimentelle Bedingungen bestimmt werden. Ist $n_{fr}$ der Erwartungswert für die Anzahl der Gefriereereignisse, liefert Gleichung (2.9) den wahrscheinlichsten Wert für $\omega$. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit, daß genau $n_{fr}$ Gefriereereignisse innerhalb von $t_{tot}$ stattfinden, auch für größere und kleinere Werte von $\omega$ größer als Null. Daraus kann eine statistische Unsicherheit für $\omega$ abgeleitet werden, jeweils bei gegebener Anzahl von beobachteten Ereignissen und einem bestimmten Konfidenzniveau $x$. Die untere Konfidenzgrenze $\omega_{low}$ wird dabei so definiert, daß weniger als $n_{fr}$ Gefriereereignisse mit einer Wahrscheinlichkeit $x$ auftreten würden, wenn $\omega_{low}$ die wahre Gefrierrate wäre [*Regener,* 1951; *Brandt,* 1992]:

$$x \;=\; \sum_{k=0}^{n_{fr}-1} P_k(t_{tot}) \;=\; e^{-\omega_{low} t_{tot}} \sum_{k=0}^{n_{fr}-1} \frac{(\omega_{low} t_{tot})^k}{k!} \;. \tag{2.10a}$$

Entsprechend gilt für die obere Konfidenzgrenze $\omega_{up}$

$$x \;=\; \sum_{k=n_{fr}+1}^{\infty} P_k(t_{tot}) \;=\; 1 - e^{-\omega_{up} t_{tot}} \sum_{k=0}^{n_{fr}} \frac{(\omega_{up} t_{tot})^k}{k!} \;. \tag{2.10b}$$

Dabei ist $x$ das Konfidenzniveau, also die Wahrscheinlichkeit, daß in Gleichung (2.10a) $\omega_{low} < \omega$ und in Gleichung (2.10b) $\omega < \omega_{up}$ ist. Man beachte, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß $\omega_{low} < \omega < \omega_{up}$, durch $p = 1 - 2(1 - x)$ gegeben ist. Selbst wenn kein einziges Nukleationsereignis eintritt ($n_{fr} = 0$), kann mit Gleichung (2.10b) eine obere Konfidenzgrenze für $\omega$ erhalten werden:

$$\omega_{up} \;=\; \frac{1}{t_{tot}} \ln\!\Big(\frac{1}{1-x}\Big) \;. \tag{2.11}$$

Typische Werte der oberen und unteren Konfidenzgrenzen für verschiedene Zahlen von Gefriereereignissen sind in Tabelle A.1 in Anhang A.1 für ein Konfidenzniveau von $x = 0.999$ aufgelistet.

Für große Zahlen von Gefriereereignissen ($n_{fr} \gtrsim 100$), wie dies zum Beispiel in Aerosolexperimenten vorkommt, wird die Berechnung der Gleichungen (2.10a) und (2.10b) schwierig. Dies kann jedoch dadurch umgangen werden, daß in diesen Fällen die Binomialfunktion aus Gleichung (2.1) durch die Normalfunktion ersetzt werden kann (siehe Anhang A.2)

$$P_k(m) \;\simeq\; \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \exp\!\Big(-\frac{(k-mp)^2}{2\sigma^2}\Big) \;, \tag{2.12}$$

wobei $\sigma^2 = mp(1-p)$ ist. Solange der Erwartungswert $n_{fr} = mp \ll m$ ist, kann $\sigma$ durch $\sigma^2 \simeq n_{fr}$ angenähert werden. Damit sind dann die Konfidenzgrenzen von $\omega$ gegeben durch:

$$\omega_{low} = \frac{1}{t_{tot}}\left(n_{fr} - \left[1 + (2n_{fr})^{1/2}\ \mathrm{erf}^{-1}(2x-1)\right]\right) , \tag{2.13a}$$

$$\omega_{up} = \frac{1}{t_{tot}}\left(n_{fr} + \left[1 + (2n_{fr})^{1/2}\ \mathrm{erf}^{-1}(2x-1)\right]\right) . \tag{2.13b}$$

Hierbei ist $\mathrm{erf}^{-1}$ die inverse Fehlerfunktion. Einige Werte von $\mathrm{erf}^{-1}$ sind in Tabelle A.3 in Anhang A.2 für ausgewählte Konfidenzniveaus angegeben. Eine typische Anwendung für die mit der Normalverteilung bestimmten Konfidenzgrenzen sind Aerosolexperimente. Darauf soll in Anhang A.2 gesondert eingegangen werden.

## 2.3 Ratenkoeffizienten für die Nukleation

Im folgenden sollen die grundlegenden physikalischen Größen, die aus der gemessenen Rate $\omega$ (in $\mathrm{s}^{-1}$) erhalten werden können, näher betrachtet werden. In einer einzigen Probe gibt es oftmals verschiedene konkurrierende Nukleationsprozesse. So kann eine Probe in Bezug auf mehrere feste Phasen unterkühlt sein, es können sowohl homogene als auch heterogene Nukleation möglich sein, oder es gibt sogar mehrere denkbare heterogene Prozesse, etwa wenn die Probe mit Substraten mit verschiedenen Oberflächeneigenschaften in Kontakt steht. Da diese Prozesse unabhängig voneinander sind, ist die Gesamtwahrscheinlichkeit dafür, daß keine Nukleation eintritt, durch das Produkt der Wahrscheinlichkeiten, daß keiner der Einzelprozesse eine Nukleation auslöst, gegeben:

$$P_{0,tot}(t) = P_{0,1}(t) \cdot P_{0,2}(t) \cdot \ldots \cdot P_{0,n}(t) . \tag{2.14}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.4) erhält man

$$P_{0,tot}(t) = e^{-\omega_{tot} t} = e^{-\omega_1 t} \cdot e^{-\omega_2 t} \cdot \ldots \cdot e^{-\omega_n t} \tag{2.15}$$

$$= e^{-(\omega_1+\omega_2+\ldots+\omega_n)t} , \tag{2.16}$$

womit sich für $\omega_{tot}$ ergibt:

$$\omega_{tot} = \omega_1 + \omega_2 + \ldots + \omega_n . \tag{2.17}$$

So ist beispielsweise die experimentell bestimmte Rate $\omega$ einer Probe des Volumens $V$, die in Kontakt mit zwei Substraten mit den Oberflächen $A_1$ und $A_2$ steht und nur in Bezug auf eine feste Phase unterkühlt ist, gegeben durch:

$$\omega = \omega_{hom} + \omega_{het,1} + \omega_{het,2} \tag{2.18}$$

$$= JV + j_1 A_1 + j_2 A_2 \; . \tag{2.19}$$

Dabei sind $J = J(T,c)$ (in $\mathrm{cm}^{-3}\mathrm{s}^{-1}$) und $j_i = j_i(T,c)$ (in $\mathrm{cm}^{-2}\mathrm{s}^{-1}$) die temperatur- und konzentrationsabhängigen Ratenkoeffizienten für homogene und heterogene Nukleation. Oft ist es jedoch schwierig die einzelnen Prozesse experimentell zu unterscheiden. Außerdem ist einer der Ratenkoeffizienten meist viel größer als die anderen und ist damit hauptsächlich für den Wert der Gesamtrate verantwortlich. Dennoch ist die beobachtete Gefrierrate $\omega$ eine obere Grenze für jeden der einzelnen Ratenkoeffizienten.

Bis hierher wurde angenommen, daß die experimentellen Bedingungen wie Temperatur und Konzentration konstant sind (also $\omega$ zeitunabhängig ist). Da $P_0$ in Gleichung (2.4) die folgende Differentialgleichung erfüllt [*Pruppacher und Klett,* 1978]:

$$\frac{dP_0}{dt}(t) = -\omega P_0(t) \; , \tag{2.20}$$

kann man $P_0$ für zeitabhängige Parameter auch schreiben als

$$\frac{n_{liq}(t)}{n_{tot}} \simeq P_0(t) = \exp\left( - \int_0^t \omega(T(t), c(t)) dt \right) \; . \tag{2.21}$$

Mit Gleichung (2.21) kann die Gefrierrate $\omega$ für einen weiten Bereich von Parametern prinzipiell bestimmt werden. Allerdings benötigt man zur Lösung des Integrals viele Messungen, so daß es normalerweise einfacher ist, eine Probe auf die gewünschte Temperatur zu bringen, und diese dann konstant zu halten. Dabei beginnt die Meßzeit, wenn die Probe die Temperatur erreicht hat (und nicht zu Beginn des Kühlvorgangs).

## 2.4 Statistisch inhomogene Ensembles

Der in Abschnitt 2.2 abgeleitete Formalismus beruht auf der Annahme, daß alle Proben den gleichen Nukleationsmechanismen ausgesetzt sind. Diese Bedingung

ist erfüllt, wenn alle die gleiche Temperatur, Volumina und Konzentrationen besitzen und den gleichen Verunreinigungen und heterogenen Oberflächen ausgesetzt sind. In einem realen Experiment ist dies allerdings nicht immer der Fall. Verschiedene Reagenzgläser können sich bezüglich heterogener Nukleation ganz unterschiedlich verhalten, so zum Beispiel durch aktive Stellen an einem Kratzer in der Glasoberfläche. Im weiteren wird gezeigt, daß sich das Vorhandensein verschiedener Nukleationsprozesse darin äußert, daß ein Teil der Proben viel schneller als der Rest gefriert. Für eine theoretische Beschreibung kann angenommen werden, daß alle Proben einem langsamen Nukleationsprozeß mit einer Rate $\omega_{slow}$ unterliegen, zusätzlich aber in einem Teil $\alpha$ der Proben ein zweiter Prozeß mit einer Rate $\omega_2$ vorhanden ist, der in diesen zu einer Gesamtrate von $\omega_{fast} = \omega_{slow}+\omega_2$ führt. Damit kann die Nukleationswahrscheinlichkeit aller Proben, $P_0(t)$, als die mit $\alpha$ gewichtete Summe der beiden Exponentialterme ausgedrückt werden:

$$P_0(t) \;=\; \alpha\, e^{-\omega_{fast}t} \;+\; (1-\alpha)\, e^{-\omega_{slow}t}\;. \tag{2.22}$$

Der zusätzliche Nukleationsprozeß ist ein experimenteller Artefakt, der beispielsweise durch den Gebrauch unterschiedlicher Probengläser zustandekommen kann. Benutzt man die Poisson-Statistik ohne Berücksichtigung dieses möglichen Artefakts, so überschätzt man die oberen Grenzen der einzelnen Ratenkoeffizienten für homogene und heterogene Nukleation, weil die obere Grenze inkorrekterweise nicht allein durch $\omega_{slow}$ bestimmt wird, sondern durch

$$\omega_{tot} \;=\; \frac{n_{fr,fast}+n_{fr,slow}}{t_{tot}} \;=\; \frac{-\ln(\alpha e^{-\omega_{fast}t_{tot}}+(1-\alpha)e^{-\omega_{slow}t_{tot}})}{t_{tot}}\;. \tag{2.23}$$

Ist eine Trennung der beiden Untergruppen möglich, erhält man

$$\omega_{fast} \;=\; \frac{n_{fr,fast}}{t_{fast}} \qquad\qquad \omega_{slow} \;=\; \frac{n_{fr,slow}}{t_{slow}}\;, \tag{2.24}$$

wobei $t_{fast}$ und $t_{slow}$ entsprechend Gleichung (2.7) definiert sind (die Summen aber nur die entweder zu dem schnellen oder zu dem langsamen Prozeß gehörenden Proben umfassen). Gleichung (2.23) ergibt $\omega_{tot} = \omega_{fast}$, wenn der zusätzliche Prozeß in allen Proben vorhanden ist ($\alpha = 1$), und $\omega_{tot} = \omega_{slow}$ ohne jeglichen experimentellen Artefakt ($\alpha = 0$). Natürlich muß es sich bei dem zusätzlichen Prozeß um einen heterogenen Nukleationsprozeß handeln, da die homogene Nukleation in allen Proben möglich ist. Soweit durchführbar, sollte die Auswertung von Gefrierexperimenten mittels der Gleichungen (2.22) und (2.24) erfolgen, und nicht mit der durchschnittbildenden Prozedur in Gleichung (2.23). Beispiele hierfür werden im Abschnitt 4.3 in Abb. 4.4 und 4.5 gezeigt.

## 2.5 Nukleation und Kristallisation

Nukleationsmessungen werden dadurch erschwert, daß die Nukleation eines Kristallkeims nicht notwendigerweise zu einem raschen Gefrieren der gesamten Probe führt. Kalorimetrische Gefrierexperimente beruhen auf der Detektion der freiwerdenden latenten Wärme als Zeichen für die Bildung einer stabileren Phase. Bei einer Nukleation bildet sich zunächst jedoch nur ein stabiler Keim, der selbst nach weiterem Anwachsen noch so klein ist, daß die dabei freigesetzte latente Wärme nicht detektiert werden kann. Erst wenn der Keim so weit gewachsen ist, daß sich die Temperatur der gesamten Probe erhöht, wird ein Gefrieren und damit eine Nukleation meßbar. Die experimentell bestimmte Gefrierzeit $t_{fr}$ setzt sich also aus der Nukleationszeit $t_{nuc}$ und der Zeit, die der Keim zum Anwachsen auf eine meßbare Größe benötigt, $t_{cryst}$, zusammen:

$$t_{fr} \;=\; t_{nuc} \;+\; t_{cryst} \;. \tag{2.25}$$

Die Kristallisationszeit $t_{cryst}$ hängt von der Stöchiometrie des wachsenden Kristalls sowie von Konzentration, Unterkühlung und Viskosität der flüssigen Lösung unter den jeweiligen experimentellen Bedingungen ab. So ist etwa das Kristallwachstum von Schwefelsäuretetrahydrat (SAT) aus einer Lösung der Stöchiometrie $H_2SO_4$:$H_2O$ = 1:4 (57.6 Gew%) sehr schnell. Dagegen ist es in einer 1:6.5-Lösung (45.6 Gew%) trotz deren geringerer Viskosität viel langsamer. Das Kristallwachstum von Schwefelsäurehemihexahydrat ($H_2SO_4$·6.5$H_2O$; SAH) aus einer 1:6.5-Lösung ist wiederum sehr schnell (siehe Abb. 2.1).
Normalerweise wird die Wachstumsgeschwindigkeit mit größer werdender Konzentrationsdifferenz zwischen Lösung und Kristall immer kleiner. Das liegt daran, daß der geschwindigkeitsbestimmende Parameter in einer Lösung mit idealer Stöchiometrie nur die Wärmediffusion und die Orientierung der in den Kristall einzubauenden Moleküle sind. In einer Lösung mit abweichender Stöchiometrie muß jedoch zusätzlich Stoffdiffusion den notwendigen Transport von Molekülen zum beziehungsweise vom wachsenden Kristall weg gewährleisten.

Weiterhin spielt auch die Unterkühlung, die den eigentlichen Antrieb der Kristallisation darstellt, eine nicht unwichtige Rolle. In Abb. 2.1 ist die 1:4-Lösung bei 191 K in Bezug auf SAT um etwa 53 K unterkühlt, während SAH in der 1:6.5-Lösung nur um 25 K unterkühlt ist, so daß das Kristallwachstum von SAT dementsprechend schneller ist.

Berücksichtigt man also die Kristallisationsgeschwindigkeit, wird aus Gleichung (2.9) für den Fall, daß alle Proben gefrieren (also $t_{tot} = \sum_i^{n_{fr}} t_{fr,i}$):

$$\omega_{nuc} \;=\; \frac{n_{fr}}{\sum_i t_{obs,i} - n_{fr} t_{cryst}} \;=\; \left( \frac{1}{\omega_{obs}} - \frac{1}{\omega_{cryst}} \right)^{-1} . \tag{2.26}$$

Hierbei ist $\omega_{nuc}$ die statistisch gemittelte Nukleationsrate ($\omega_{nuc} = JV$ bei homogener und $\omega_{nuc} = jA$ bei heterogener Nukleation), $\omega_{obs}$ ist die beobachtete

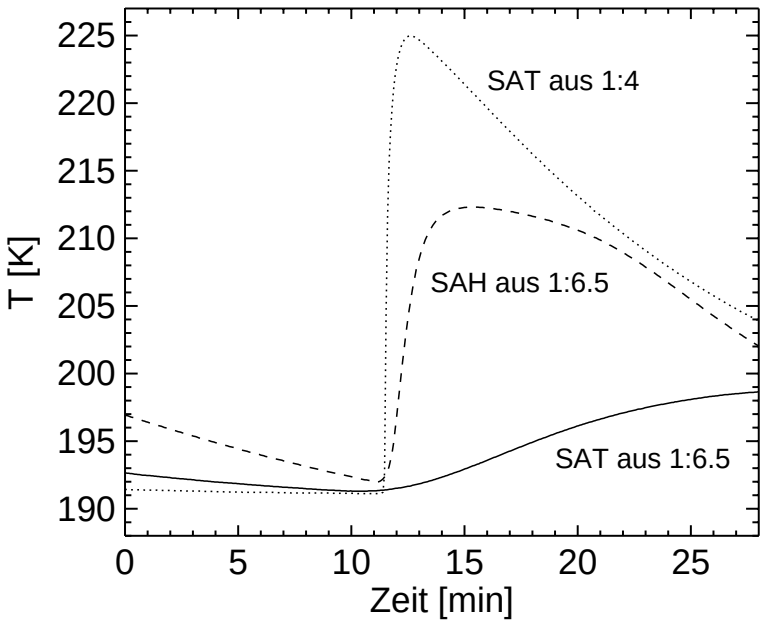



**Abbildung 2.1.** Kristallisationsgeschwindigkeit von SAT und SAH aus $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen verschiedener Konzentration. SAT und SAH kristallisieren aus einer Lösung der jeweiligen Stöchiometrie (1:4 bzw. 1:6.5) sehr schnell, SAT aus einer 1:6.5-Lösung langsamer. Das Gefrieren der Hydrate wurde jeweils durch Impfen ausgelöst.

Gefrierrate mit $t_{obs,i} = t_{nuc,i} + t_{cryst}$ und $\omega_{cryst} = t_{cryst}^{-1}$ ist die inverse Kristallisationszeit, die von der Empfindlichkeit des jeweiligen Experiments für die Detektion des Keims abhängt. Ist $\omega_{cryst}$ viel kleiner als $\omega_{nuc}$, ist es nicht möglich, die Nukleationsrate experimentell zu messen. Denn in diesem Fall wird der Gefrierprozeß vollständig durch das Wachstumsverhalten des Kristalls bestimmt, über das meist nicht genügend Information vorliegt, um verläßliche Werte für $J$ zu erhalten. So müssen dann anstelle eines einfachen kalorimetrischen Experiments (siehe Abb. 4.1) empfindlichere Detektionsmethoden wie die Differentialkalorimetrie (DSC) oder die Lichtstreuung eingesetzt werden, um das Verhältnis $t_{cryst}/t_{nuc}$ zu verkleinern.

Wie im weiteren gezeigt wird, ist dies für das hier untersuchte $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$-System jedoch nicht notwendig, da $t_{nuc}$ unter stratosphärischen Bedingungen meist viel größer ist als $t_{cryst}$. Der Grund hierfür ist in der extrem geringen Gefrierneigung von Schwefelsäurelösungen zu suchen, die bei Temperaturen unterhalb von etwa 160 K notorische Glasbildner sind. Die Nukleationsraten können deshalb im vorliegenden Fall sogar mit großvolumigen Experimenten bestimmt werden, da für den Grenzfall $t_{cryst} \ll t_{nuc}$ die statistisch gemittelte Gefrierrate zur Nukleationsrate wird und Gleichung (2.26) sich auf $\omega_{nuc} = \omega_{obs}$ reduziert. Somit können die experimentell bestimmten Nukleationsraten direkt auf stratosphärische Aerosole übertragen werden.

Abbildung 2.2 zeigt qualitativ die Temperaturabhängigkeit von $\omega_{nuc}$ und $\omega_{cryst}$ für eine Lösung mit gegebener Konzentration. Die Kristallisationsgeschwindigkeit $\omega_{cryst}$ hängt davon ab, wie schnell die Flüssigkeitsmoleküle in den Kristall eingebaut werden können. In Lösungen, die von der Stöchiometrie des Kristalls abweichen, spielt aber die Stoffdiffusion die entscheidende Rolle. Direkt über dem wachsenden Kristall weist die Flüssigkeit annähernd die Konzentration einer Lösung auf der Koexistenzkurve mit der ausfallenden festen Phase auf. Dieser Konzentrationsgradient muß während des Wachstums diffusiv überwunden werden. Da er unterhalb von $T_m$ immer größer wird, werden die Diffusion und damit auch $\omega_{cryst}$ zunächst größer. Bei tieferen Temperaturen steigt jedoch die Viskosität der Lösung stark an und führt deshalb zu einer Limitierung durch den immer kleiner werdenden Diffusionskoeffizienten. Folglich werden die Diffusion und $\omega_{cryst}$ dann mit sinkenden Temperaturen wieder kleiner.

Im Gegensatz zu $\omega_{cryst}$ benötigt die Nukleationsrate $\omega_{nuc}$ ein bestimmtes Maß an Unterkühlung, bevor ausreichende Werte erreicht werden. Wegen ihrer stark nichtlinearen Temperaturabhängigkeit steigt $\omega_{nuc}$ dann aber rasch an, bis auch sie mit größer werdender Viskosität der Flüssigkeit wieder sinkt. Unterhalb des Glaspunkts $T_g$ ist die Viskosität so groß, daß sowohl $\omega_{nuc}$ als auch $\omega_{cryst}$ vernachlässigbar klein sind. Das System verbleibt dann in einem amorphen Zustand, unabhängig davon, ob während des Abkühlvorgangs stabile Keime entstanden sind oder nicht. Wurden stabile Keime gebildet, tritt eine Kristallisation innerhalb experimentell zugänglicher Zeitskalen nur ein, wenn die Probe auf eine Temperatur oberhalb von $T_{crit}$ erwärmt wird, bei der die Kristallisationsgeschwindigkeit einen kritischen Wert $\omega_{crit}$ überschreitet.

In Abb. 2.2 können entlang der Temperaturachse drei Bereiche definiert werden. In Bereich 2 liegen $\omega_{nuc}$ und $\omega_{cryst}$ beide oberhalb des Schwellenwertes $\omega_{crit}$, was eine wahrscheinliche Nukleation und ein angemessenes Kristallwachstum bedeutet. In Bereich 1 besitzt $\omega_{cryst}$ zwar eine für die Kristallisation ausreichende Größe, aber $\omega_{nuc}$ ist zu klein um ein Gefrieren auszulösen. Schließlich ist $\omega_{nuc}$ in Bereich 3 für ein mögliches Entstehen eines stabilen Keims groß genug, welcher jedoch wegen der zu kleinen Kristallisationsgeschwindigkeit $\omega_{cryst}$ nicht signifikant wachsen kann. Hier kann ein flüssiger Zustand folglich lange erhalten bleiben, und eine meßbare Kristallisation setzt erst beim Aufwärmen auf Temperaturen oberhalb von $T_{crit}$ ein.

Eine entscheidende Frage ist natürlich, in welche dieser Bereiche flüssige Aerosole bei polaren stratosphärischen Temperaturen einzuordnen sind. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß die momentan vorhandenen Labormessungen darauf hindeuten, daß stratosphärische Aerosole meist zu Bereich 1 und manchmal zu Bereich 2 zählen. Dagegen wird Bereich 3 offensichtlich nur bei Temperaturen weit unterhalb stratosphärischer Bedingungen angenommen. In allen bislang im Labor untersuchten Fällen wurde $\omega_{cryst}$ als groß genug beobachtet, während $\omega_{nuc}$ der limitierende Faktor für ein mögliches Gefrieren ist.

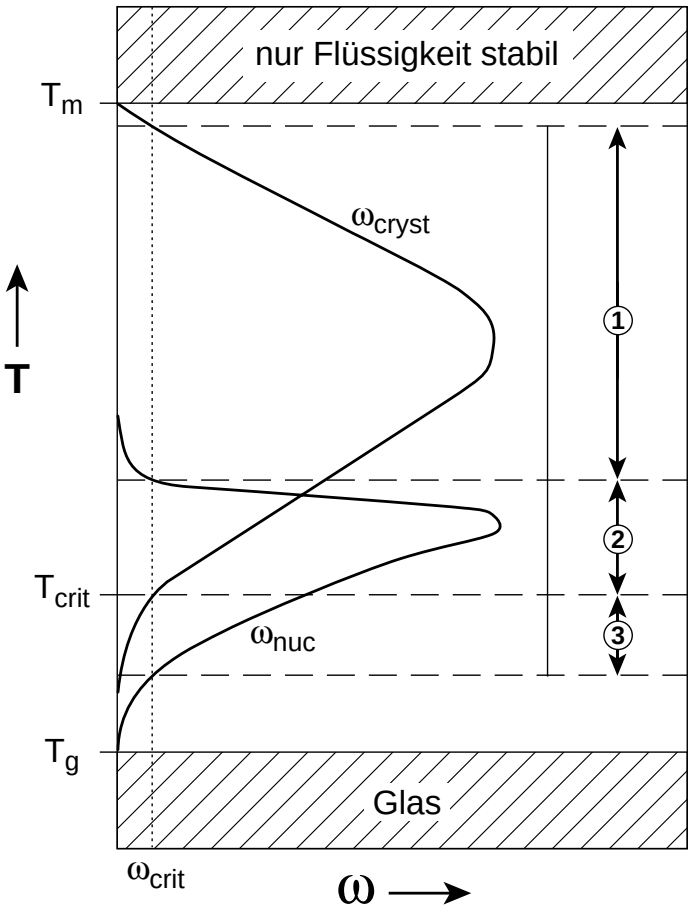



**Abbildung 2.2.** Qualitative Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsrate $\omega_{cryst}$ und der Nukleationsrate $\omega_{nuc}$ einer Lösung gegebener Konzentration. $T_m$ ist der Schmelzpunkt, $T_g$ der Glaspunkt und $T_{crit}$ die Temperatur, bei der $\omega_{cryst}$ den Schwellenwert $\omega_{crit}$ überschreitet. In Bereich 1 ist $\omega_{cryst} > \omega_{crit} > \omega_{nuc}$, in Bereich 2 gilt $\omega_{cryst} > \omega_{crit}$ und gleichzeitig $\omega_{nuc} > \omega_{crit}$, und schließlich $\omega_{cryst} < \omega_{crit} < \omega_{nuc}$ in Bereich 3.

## 2.6 Kristalliner und amorpher Zustand

*Tabazadeh et al.* [1995] haben vorgeschlagen, daß amorphe Aerosole unter stratosphärischen Bedingungen existieren können und nicht kristallisieren, obwohl eine Nukleation bei tiefen Temperaturen bereits stattgefunden hat. Solche Aerosole würden zu Bereich 3 in Abb. 2.2 gehören und folglich nur nach Aufwärmung gefrieren, wenn nämlich $\omega_{cryst}$ bei ansteigenden Temperaturen größer als $\omega_{crit}$ wird. *Tabazadeh et al.* [1995] stützen ihre Hypothese auf Laborexperimente von *Iraci et al.* [1994], die beim Aufwärmen von $H_2SO_4$ und $H_2O$ enthaltenden Filmen stets ein Gefrieren beobachteten. Allerdings war zuvor beim Abkühlen dieser Filme NAT ausgefroren, so daß die Filme beim Aufwärmen andere Konzentrationen

als während des Abkühlens annahmen und zusätzlich eine heterogene Nukleation von SAT oder SAH auf der vorhandenen NAT-Oberfläche möglich war. Feldexperimente scheinen die These von *Tabazadeh et al.* [1995] zu unterstützen [*Larsen et al.,* 1996].

Jedoch wird im weiteren dargelegt, daß ein amorpher Zustand unter stratosphärischen Bedingungen als unwahrscheinlich eingestuft werden muß. Dazu wird gezeigt, daß das Kristallwachstum bei stratosphärischen Temperaturen schnell genug für ein rasches, komplettes Ausfrieren nach erfolgter Nukleation ist.

**$H_2SO_4/H_2O$-Lösungen** Es ist bereits lange bekannt, daß $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen leicht unterkühlt werden können und bei tiefen Temperaturen Gläser bilden [*Vuillard,* 1954; *Kanno und Itoi,* 1984; *Ji,* 1994]. Die von diesen Autoren kalorimetrisch bestimmten Glaspunkte des binären Systems sind in Abb. 2.3, innerhalb des $H_2SO_4/H_2O$-Phasendiagramms, als Sterne dargestellt.
Ebenfalls sind zwei $H_2O$-Aufnahmekurven gezeigt, die die Konzentration von $H_2SO_4/H_2O$-Aerosoltröpfchen als Funktion der Temperatur angeben (für typische $H_2O$-Partialdrücke, 5 ppmv $H_2O$ bei einem Druck von 50 und 100 mb). Die gemessenen Glaspunkte liegen stets etwa 30 K unterhalb der $H_2O$-Aufnahmekurven, was eine Existenz von Gläsern in der Stratosphäre verbietet. Dies schließt jedoch einen hochviskosen flüssigen Zustand nicht aus, bei dem das Kristallwachstum unter diesen Bedingungen extrem langsam ist (Bereich 3 in Abb. 2.2), und auch nicht einen amorphen glazialen Zustand mit hoher Viskosität [*Ha et al.,* 1996], der weder flüssig noch kristallin ist (Polyamorphismus).

Man kann annehmen, daß das Kristallwachstum am Glaspunkt vernachlässigbar ist. Kühlt man also eine Lösung so schnell auf Temperaturen unterhalb von $T_g$, daß ein Gefrieren vermieden werden kann, wird diese nicht kristallisieren, auch wenn stabile Keime gebildet wurden. Wird dann langsam aufgewärmt, ist es möglich, die Temperatur $T_{crit}$ zu bestimmen, bei der das Kristallwachstum schnell genug für ein vollständiges Ausfrieren der Probe ist. In Abb. 2.3 liegen die gemessenen Temperaturen $T_{crit}$ (offene Symbole) bei den verschiedenen Konzentrationen aber immer unterhalb der $H_2O$-Aufnahmekurven, obwohl die Aufwärmgeschwindigkeiten teilweise bis zu 10 K $min^{-1}$ betrugen. Demnach sollten stratosphärische Aerosoltröpfchen mit ihrem viel kleineren Volumen noch schneller kristallisieren, wenn sie bei diesen Temperaturen nukleieren. Auch ein amorpher glazialer Zustand muß in dem hier untersuchten $H_2SO_4/H_2O$-System bei stratosphärischen Temperaturen als unwahrscheinlich gelten, da sich diese Phase in den Experimenten von *Ha et al.* [1996] erst unterhalb von $T_{crit}$ bildete.

Ebenfalls konnten 3 $cm^3$ einer 40 Gew%igen $H_2SO_4/H_2O$-Lösung bis auf 186 K abgekühlt und dann langsam innerhalb von 6 Stunden auf 220 K erwärmt werden, ohne daß dabei ein Gefrieren einsetzte. Wie in Abschnitt 4.4 gezeigt wird, kann eine Lösung gleicher Konzentration durch ein Impfen mit Eis bei 188.5 K zu einem sofortigen sehr schnellen Kristallisieren gebracht werden (vergleiche Abb. 4.8).

Damit bestätigen auch diese beiden Experimente, daß zwar nur eine geringe Nukleationsneigung, aber eine in jedem Fall ausreichende Kristallisationsgeschwindigkeit vorliegt. Die Experimente von *Iraci et al.* [1994], die ein Gefrieren von $H_2SO_4/H_2O$-Filmen beim Aufwärmen zeigen, können auch damit erklärt werden, daß sich die SAT-Übersättigung wegen der Konzentrationsänderung des Films mit steigender Temperatur erhöht und deshalb eine heterogene Nukleation von SAT auf dem bereits ausgefrorenen NAT eintritt (welches beim Abkühlen noch nicht vorhanden war).

Somit muß auch ein amorpher Zustand von $H_2SO_4/H_2O$-Aerosolen unter stratosphärischen Bedingungen als äußerst unwahrscheinlich eingestuft werden.

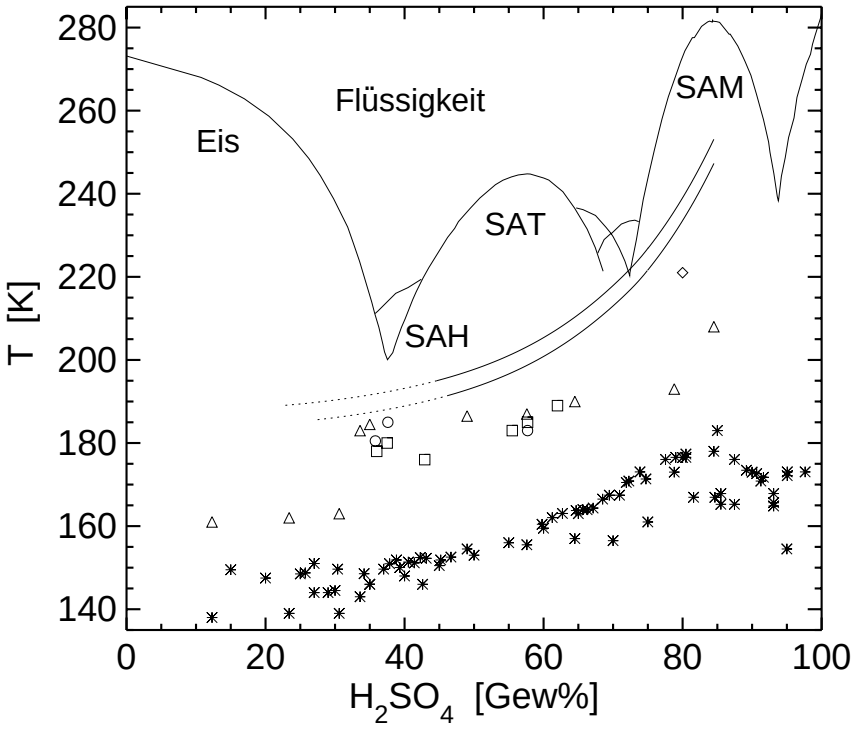



**Abbildung 2.3.** Das binäre $H_2SO_4/H_2O$-Phasendiagramm zusammen mit den Glaspunkten $T_g$ ($*$) und den Mindesttemperaturen für eine schnelle Kristallisation $T_{crit}$ (offene Symbole). Die beiden durchgezogenen Linien geben die Konzentrationen stratosphärischer Aerosole an (für 5 ppmv $H_2O$ bei 50 und 100 mb), wobei ihre gepunktet gezeichneten Verlängerungen nur bei einer vulkanisch erhöhten Aerosolmenge relevant sind, da sich die Aerosole bei Hintergrundsbedingungen in ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen umwandeln. Die Glaspunkte ($*$) wurden aus *Vuillard* [1954], *Kanno und Itoi* [1984] und *Ji* [1994] entnommen. □: $T_{crit}$ nach *Beyer* [1994], Aufheizrate $\approx 2$ K min$^{-1}$. △: $T_{crit}$ nach *Ji* [1994], Aufheizrate 10 K min$^{-1}$. ○: $T_{crit}$ nach *Zhang* [1993], Aufheizrate 4 K min$^{-1}$. ◇: $T_{crit}$ innerhalb dieser Arbeit bestimmt, Aufheizrate 2 K min$^{-1}$.

**$HNO_3/H_2O$-Lösungen** Das Gleiche gilt für das binäre $HNO_3/H_2O$-System. Das betreffende Phasendiagramm ist zusammen mit den entsprechenden Glaspunkten (Sterne) und $T_{crit}$-Werten (offene Symbole) in Abb. 2.4 dargestellt. In diesem Fall wurden die $T_{crit}$-Temperaturen nicht nur mit kalorimetrischen Messungen großvolumiger Proben, sondern auch mit Aerosolexperimenten [*Barton et al.,* 1993] und dem Gefrierverhalten dünner Filme [*Tolbert et al.,* 1992] bestimmt. Die zwei gepunkteten Linien sind die $H_2O$-Aufnahmekurven für binäre $HNO_3/H_2O$-Aerosole, wobei nur der durchgezogene Teil den Bereich stratosphärisch relevanter Konzentrationen und Temperaturen angibt.

Auch hier ist das Kristallwachstum unter stratosphärischen Bedingungen offensichtlich groß genug, um zu einem Gefrieren der Aerosole zu führen, sobald ein stabiler Keim durch Nukleation gebildet wird.

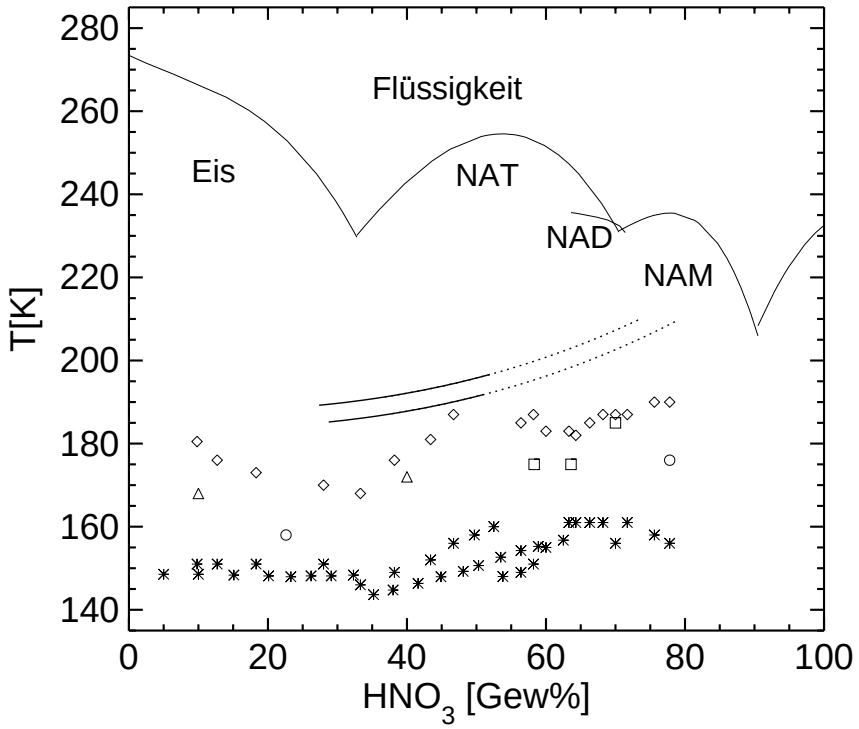



**Abbildung 2.4.** Das binäre $HNO_3/H_2O$-Phasendiagramm zusammen mit den Glaspunkten $T_g$ ($*$) und den Mindesttemperaturen für eine schnelle Kristallisation $T_{crit}$ (offene Symbole). Die beiden Linien stellen die $H_2O$-Aufnahmekurven im binären $HNO_3/H_2O$-System dar (für 5 ppmv $H_2O$ bei 50 und 100 mb ohne Anwesenheit von $H_2SO_4$), wobei nur der durchgezogene Teil von stratosphärischer Relevanz ist. Die Glaspunkte ($*$) wurden aus *Satoh und Kanno* [1982] und *Ji* [1994] entnommen. $\diamond$: $T_{crit}$ nach *Ji* [1994], Aufheizrate 3 K $min^{-1}$. $\triangle$: $T_{crit}$ nach *Satoh und Kanno* [1982], Aufheizrate nicht bekannt. $\square$: $T_{crit}$ nach *Barton et al.* [1993], aus Aerosolexperimenten, Aufheizrate nicht bekannt. $\circ$: $T_{crit}$ nach *Tolbert et al.* [1992] aus Experimenten an dünnen Filmen, Aufheizrate nicht bekannt.

**$H_2SO_4/HNO_3/H_2O$-Lösungen** In der Literatur sind nur wenige Messungen von Glaspunkten und $T_{crit}$-Werten von ternären $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$-Lösungen bekannt. Diese sind mit einigen in dieser Arbeit bestimmten Temperaturen in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Wiederum liegen $T_g$ und $T_{crit}$ unterhalb stratosphärischer Temperaturen.

**Tabelle 2.1.** $T_g$ und $T_{crit}$ bei ternären $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ -Lösungen.

| $H_2SO_4$ [Gew%] | $HNO_3$ [Gew%] | $T_g$ [K] | $T_{crit}$ [K] | Zitat |
|---|---|---|---|---|
| 25.9 | 21.2 | 154 | 163 | $*$ |
| | | 152 | 160 | $*$ |
| 14.0 | 33.1 | 150 | 156 | $*$ |
| | | 151 | 156 | $*$ |
| 7.5 | 39.5 | 147 | 157 | $*$ |
| | | 150 | 158 | $*$ |
| 3.9 | 41.2 | 152 | 156 | $*$ |
| | | 152 | 156 | $*$ |
| 2.5 | 36.3 | 145 | 165 | $*$ |
| | | 145 | 164 | $*$ |
| 43.6 | 3.5 | ng | 176 | † |
| 39.2 | 6.0 | ng | 179 | † |
| 38.7 | 8.6 | ng | 185 | † |
| 22.1 | 25.1 | ng | 188 | † |
| 9.2 | 33.0 | ng | 173 | † |
| 7.6 | 39.5 | ng | 180 | † |
| 53.0 | 2.3 | 157 | 182 | ‡ |
| 53.0 | 5.0 | 158 | 186 | ‡ |
| 42.4 | 2.8 | 151 | 184 | ‡ |

$T_g$: Glastemperatur. $T_{crit}$: Mindesttemperatur für ein schnelles Kristallwachstum. ng: nicht gemessen. Zitate; $*$: diese Arbeit; †: *Beyer* [1994]; ‡: R. Zhang und M.J. Molina, persönliche Mitteilung, 1995.

Zusätzlich hierzu wurden eine Reihe von Experimenten durchgeführt, in denen ternäre Lösungen bei tiefen Temperaturen geimpft wurden (z. B. mit NAT oder Eis). Nahezu alle Versuche zeigten selbst bei Temperaturen von bis zu 185 K ein signifikantes Gefriersignal innerhalb von 1–2 Minuten, was ebenfalls auf eine ausreichende Kristallisationsgeschwindigkeit bei stratosphärischen Temperaturen hinweist.

**Zusammenfassung** Binäre $H_2SO_4/H_2O$ als auch die meisten ternären $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$-Lösungen können viele Minuten bis einige Stunden ohne zu Gefrieren unterkühlt werden, kristallisieren aber nach einem Impfen sehr schnell aus. Alle in diesem und den folgenden Kapiteln beschriebenen Experimente lassen darauf schließen, daß die Nukleationsrate $\omega_{nuc}$ und nicht die Kristallisationsrate $\omega_{cryst}$ der limitierende Faktor für ein Gefrieren ist.

Es kann also davon ausgegangen werden, daß $\omega_{nuc}$ viel kleiner als $\omega_{cryst}$ ist, weshalb sich Gleichung (2.26) zu

$$\omega_{nuc} \simeq \frac{n_{fr}}{\sum_i t_{obs,i}} = \omega_{obs} \tag{2.27}$$

vereinfachen läßt. Damit können obere Grenzen für die Ratenkoeffizienten der Nukleation direkt aus großvolumigen Experimenten gewonnen werden. Diese Ratenkoeffizienten lassen sich dann auf Aerosoltröpfchen übertragen und ermöglichen, die Gefrierwahrscheinlichkeit und die entsprechenden Gefrierzeiten flüssiger stratosphärischer Aerosole zumindest abzuschätzen.

# Kapitel 3

# Kondensierte Phasen von stratosphärischer Relevanz

## 3.1 Einleitung

Wie in Abschnitt 1.3 bereits dargestellt wurde, bestehen PSC-Teilchen abgesehen von Eis in der Hauptsache aus kondensierten flüssigen oder festen Mischungen von $H_2SO_4$, $HNO_3$ und $H_2O$. In den folgenden Abschnitten sollen die hierfür in Frage kommenden Phasen beschrieben und entsprechend ihrer stratosphärischen Relevanz bewertet werden.

## 3.2 $H_2SO_4$ in kondensierter Phase

Bereits *Junge et al.* [1961] beobachteten in ungefähr 15–25 km Höhe in der Stratosphäre eine Aerosolschicht, die hauptsächlich aus hygroskopischen, sulfathaltigen Tröpfchen besteht. Von *Rosen* [1971] wurde erstmals die Zusammensetzung der Aerosolteilchen in mittleren Breiten als flüssige $H_2SO_4$ mit einer Konzentration von etwa 75 Gew% bestimmt, was heute allgemein akzeptiert ist. Die natürliche Quelle der $H_2SO_4$ ist in vulkanisch ruhigen Zeiten in der Hauptsache das Gas COS, das in der Troposphäre chemisch inert ist und erst in der Stratosphäre zu CO und S photolysiert wird [*Crutzen,* 1976]. Die entstehenden Schwefelatome werden sehr schnell über $SO_2$ zu $H_2SO_4$ oxidiert und nukleieren dann mit $H_2O$ zu Aerosolteilchen. Eine weitere Quelle für $H_2SO_4$ sind starke Vulkanausbrüche wie beispielsweise des El Chichón 1982 und des Pinatubo 1991. Die dabei direkt bis in die Stratosphäre gelangenden Mengen von $SO_2$ können die Aerosolmenge in der Stratosphäre um Größenordnungen erhöhen [*Hofmann et al.,* 1987; *McCormick et al.,* 1995].

### Die Flüssigphase

Thermodynamische Daten flüssiger $H_2SO_4/H_2O$-Mischungen sind über den gesamten Konzentrationsbereich und für Temperaturen von 15–300 K bekannt [*Giauque et al.,* 1960]. Hierauf basierend wiesen *Steele und Hamill* [1981] als erste darauf hin, daß die Konzentration flüssiger $H_2SO_4/H_2O$-Aerosole von Temperatur und $H_2O$-Partialdruck abhängt. Die $H_2SO_4$ wird dabei wegen ihres nur geringen Dampfdrucks von etwa $10^{-15}$–$10^{-20}$ mb als nichtflüchtig betrachtet. Die Wasseraufnahme des Aerosols mit sinkender Temperatur ist in Abb. 2.3 für $P_{H_2O} = 2.5\times10^{-4}$ mb und $5\times10^{-4}$ mb durch monoton fallende Kurven dargestellt. Die Rechnungen von *Steele und Hamill* [1981] werden von neueren Flüssigphasenmodellen bestätigt [*Tabazadeh et al.,* 1994b; *Carslaw et al.,* 1995; *Luo et al.,* 1995; *Clegg und Brimblecombe,* 1995] und experimentell unterstützt [*Middlebrook et al.,* 1993; *Zhang et al.,* 1993].

### Feste Phasen

Im $H_2SO_4/H_2O$-Phasendiagramm gibt es neben den beiden reinen kristallinen Phasen Eis und $H_2SO_4$ ein Vielzahl kristalliner Hydrate [*Gable et al.,* 1950]. Von den meisten sind die IR-Spektren und $H_2O$-Dampfdrücke [*Zhang et al.,* 1993] sowie thermodynamische Daten [*Giauque et al.,* 1960] ausführlich beschrieben. Da flüssige $H_2SO_4/H_2O$-Aerosole unter stratosphärischen Bedingungen ständig metastabil bezüglich mindestens eines dieser Hydrate sind, sollen sie im folgenden einzeln diskutiert werden.

**$H_2SO_4$** Wegen der im Vergleich zu $H_2SO_4$ hohen stratosphärischen $H_2O$-Konzentration kann kristalline $H_2SO_4$ dort selbst bei hohen Temperaturen nicht vorkommen.

**$H_2SO_4\cdot1H_2O$** Bei Temperaturen von 220–250 K, wie sie in mittleren und niederen Breiten in der Stratosphäre vorkommen, ist das Monohydrat (SAM) die thermodynamisch stabile Phase. *Zhang et al.* [1995] beobachteten in Flow-tube Experimenten ein Gefrieren von $H_2SO_4/H_2O$-Filmen unter diesen Bedingungen und wiesen auf die chemischen Konsequenzen der SAM-Bildung durch auf der Kristalloberfläche schnell ablaufende heterogene Reaktionen hin. Wie in der hier vorliegenden Arbeit gezeigt wird, ist die Bildung von SAM unter stratosphärischen Bedingungen allerdings sehr unwahrscheinlich.

**$H_2SO_4\cdot2H_2O$** Das Dihydrat (SAD) ist unter stratosphärischen Bedingungen nur in einem engen Temperaturbereich von etwa 215–220 K stabil. Seine Kristallisation wird nur selten detektiert, und wird dann meist durch Impfprozesse ausgelöst [*Hülsmann und Biltz,* 1934]. Selbst die peritektische Umwandlung von

SAM zu SAD und Flüssigkeit wird im Labor nicht beobachtet, da die SAD-Nukleation ausbleibt [*Zhang et al.,* 1995]. Die stratosphärische Relevanz muß daher als äußerst gering eingestuft werden.

**$H_2SO_4 \cdot 3H_2O$** Dasselbe gilt für das Trihydrat (SATr). Es ist unter stratosphärischen Bedingungen nur bei etwa 210–215 K stabil. SATr kristallisiert noch seltener als SAD, und wurden deshalb auch erst spät entdeckt [*Gable et al.,* 1950]. Auch die peritektische Umwandlung zu SATr, nämlich die des Tetrahydrats (SAT) zu SATr und Flüssigkeit unterbleibt, da die SATr-Nukleation nicht auftritt [*Middlebrook et al.,* 1993]. Die stratosphärische Relevanz von SATr muß folglich ebenfalls als vernachlässigbar betrachtet werden.

**$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$** Das Tetrahydrat (SAT) ist im binären $H_2SO_4/H_2O$-Phasendiagramm das unter stratosphärischen Bedingungen wichtigste Hydrat der Schwefelsäure. Es ist unterhalb etwa 210 K bis knapp oberhalb des Frostpunkts die stabile Phase und ist unterhalb des Frostpunkts metastabil (siehe Abb. 2.3). SAT besitzt eine tetragonale Kristallstruktur [*Kjällmann und Olovsson,* 1972] und ist das am leichtesten zu kristallisierende Hydrat des $H_2SO_4/H_2O$-Systems, auch wenn seine absolute Nukleationswahrscheinlichkeit als eher klein betrachtet wird [*Molina et al.,* 1993; *Beyer et al.,* 1994; *Song,* 1994]. Theoretische Rechnungen deuten auf extrem kleine Ratenkoeffizienten hin [*Luo et al.,* 1994]. Mit der hier vorliegenden Arbeit werden die ersten experimentell bestimmten Nukleationsraten von SAT aus der Flüssigkeit publiziert. Insgesamt besitzt SAT wegen seines weiten Stabilitätsbereiches eine stratosphärisch hohe Relevanz.

**$H_2SO_4 \cdot 6.5H_2O$** Das Hemihexahydrat (SAH) ist nur in einen engen Temperaturbereich oberhalb des Frostpunktes stabil und bis etwa 200 K metastabil. SAH besitzt eine monokline Kristallstruktur [*Mootz und Merschenz-Quack,* 1987] und seine Kristallisation wird in Experimenten weit seltener beobachtet als die von SAT [*Molina et al.*, 1993; diese Arbeit, siehe Abschnitt 4.4]. Die stratosphärische Relevanz von SAH, besonders im Zusammenhang mit der Bildung von PSCs, kann zur Zeit schlecht eingeschätzt werden. Es könnte in der Nähe des Frostpunkts als metastabiles Zwischenprodukt entstehen, das sich bei höheren Temperaturen peritektisch in SAT umwandelt.

**$H_2SO_4 \cdot 8H_2O$** Das Oktahydrat (SAO) ist die einzige bekannte kristalline Phase im $H_2SO_4/H_2O$-System, die nur metastabil auftritt. Deshalb sind die über SAO vorliegenden Information gering und teilweise widersprüchlich. So konnten [*Hornung et al.,* 1956] trotz zahlreicher Versuche kein reines SAO erhalten, da stets auch SAT entstand. Im Gegensatz dazu gelang es *Mootz und Merschenz-Quack* [1987] die tetragonale Kristallstruktur von SAO aus einem mit einem

Zonenschmelzverfahren erzeugten Einkristall zu bestimmen, sie konnten aber die Umwandlungstemperatur oder den Stabilitätsbereich von SAO nicht angeben.

Die vorgeschlagenen eutektischen Temperaturen von Eis/SAO und die peritektischen Temperaturen für den Übergang SAO zu SAT und Flüssigkeit liegen alle zwischen 200.2 und 201.0 K [*Hornung et al.*, 1956; *Ji et al.*, 1995] und damit sehr nahe bei dem von *Gable et al.* [1950] beobachteten SAT/Eis-Eutektikum bei 200.1 K. Bis jetzt gibt es in diesem Bereich des Phasendiagramms keine eindeutige Identifizierung der einzelnen Phasengrenzen.

Die Bedeutung von SAO kann momentan nur eingeschränkt beurteilt werden. Sie ist wegen des nur kleinen metastabilen Bereichs aber als geringer als die von SAT einzustufen.

**Amorphe Festkörper** Es wurde von *Tabazadeh et al.* [1995] vorgeschlagen, daß binäre $H_2SO_4/H_2O$-Aerosole bei polaren stratosphärischen Temperaturen ($\lesssim$ 194 K) als glasartige amorphe Festkörper vorliegen. Wie jedoch in Abschnitt 2.6 gezeigt wurde, kann der Glaszustand von $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen bei diesen Temperaturen ausgeschlossen werden und auch ein amorpher glasartiger Zustand muß als äußerst unwahrscheinlich gelten.

## 3.3 $HNO_3$ in kondensierter Phase

$HNO_3$ kommt in der unteren Stratosphäre mit einem Mischungsverhältnis von etwa 7–13 ppbv vor. Dabei sind die vorwiegenden Quellen die letztendlich aus $N_2O$ entstehenden $NO_x$-Gase, die zum Beispiel nach

$$NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M \tag{3.1}$$

Salpetersäure-Moleküle bilden. Wie bereits in Abschnitt 1.3 beschrieben wurde, bestehen Typ-I PSC-Partikel zu einem wesentlichen Anteil aus $HNO_3$. Im folgenden sollen deshalb die bekannten flüssigen und festen Phasen, in denen $HNO_3$ vorkommen kann, und deren stratosphärische Relevanz diskutiert werden.

### Die Flüssigphase

Rein binäre flüssige $HNO_3/H_2O$-Aerosole sind in der Stratosphäre nicht möglich, da sie durch Aufnahme von $HNO_3$ und $H_2O$ aus dem $H_2SO_4$-Hintergrundaerosol hervorgehen müßten, also stets $H_2SO_4$ anwesend ist. Ist das Hintergrundaerosol flüssig, steigt bei tieferen Temperaturen die Löslichkeit der $HNO_3$ und bildet deshalb ternäre Aerosole (siehe Abschnitt 4.6.1). Ist es fest, können binäre $HNO_3/H_2O$-Lösungen nicht mit $H_2SO_4$-Hydraten koexistieren, wie aus dem ternären Phasendiagramm hervorgeht (siehe Kapitel 5). Unter besonderen Bedingungen kann es jedoch zur Bildung quasibinärer $HNO_3/H_2O$-Tröpfchen kommen,

in denen die $H_2SO_4$ nur noch als Spur vorliegt und die $HNO_3$-Konzentration bis zu 53 Gew% erreichen kann (siehe Abschnitt 4.6.2).

### Feste Phasen

**$HNO_3$** Pure $HNO_3$ kann wegen der im Vergleich zu $H_2O$ geringen $HNO_3$-Konzentration in der Stratosphäre weder kristallin noch als flüssige Phase existieren.

**$HNO_3 \cdot 0.25H_2O$** *Potier und Potier* [1956] beobachteten in Schmelzpunktsmessungen ein Tetartohydrat[1] (NATe), welches aufgrund seines hohen $HNO_3$-Gehalts jedoch nicht von stratosphärischer Relevanz ist.

**$HNO_3 \cdot 1H_2O$** Das Monohydrat (NAM) wurde ebenfalls in Schmelzpunktsmessungen beobachtet [*Pickering,* 1893; *Küster und Kremann,* 1904; *Ji und Petit,* 1993] und besitzt eine orthorhombische Kristallstruktur [*Delaplane et al.,* 1975]. Die Dampfdruckmessungen von *Hanson und Mauersberger* [1988] und *Worsnop et al.* [1993] zeigen jedoch, daß die $HNO_3$-Dampfdrücke über NAM mehrere Größenordnungen über den stratosphärischen Partialdrücken liegen, was die Existenz von NAM in der Stratosphäre ausschließt (vergleiche Abb. 1.4).

**$HNO_3 \cdot 2H_2O$** Das Dihydrat (NAD) ist mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie erstmals beobachtet worden [*Tolbert und Middlebrook,* 1990; *Ritzhaupt und Devlin,* 1991; *Koehler et al.,* 1992] und die Dampfdrücke [*Worsnop et al.,* 1993] sowie die Schmelzpunkte [*Ji und Petit,* 1993] sind bekannt. Dabei widersprechen sich die Werte der maximalen Stabilitätstemperatur aus Dampfdruckmessungen (212 K) und Schmelzpunkten (232.7 K) stark.[2] Dies scheint auf eine systematische Abweichung der gemessenen Dampfdrücke von *Worsnop et al.* [1993] bei Temperaturen oberhalb von etwa 200 K zurückzuführen zu sein, siehe Anhang C.1. Bei polaren stratosphärischen Bedingungen ist NAD metastabil bezüglich des Trihydrats (NAT). Dennoch wurde von *Worsnop et al.* [1993] Nukleation und Wachstum von NAD beobachtet und aufgrund der Ostwaldschen Phasenregel als kinetisch begünstigt gegenüber dem stabilen NAT eingeschätzt. Jedoch sollten wegen der genannten Widersprüchlichkeiten detaillierte Messungen zu diesem Hydrat wiederholt werden.

[1] tétarton, griech.: Viertel

[2] Unterhalb der maximalen Stabilitätstemperatur ist NAD sowohl bezüglich der Flüssigkeit als auch bezüglich der Hydrate NAM und NAT stabil. Die metastabilen Maximaltemperaturen von NAD nur bezüglich der Flüssigkeit liegen in beiden Datensätzen etwas höher, siehe Abb. C.1 in Anhang C.1.

**$HNO_3 \cdot 3H_2O$** Dampfdruckmessungen von *Hanson und Mauersberger* [1988] zeigen, daß das Trihydrat (NAT) unter stratosphärischen Bedingungen die thermodynamisch stabile Phase im $HNO_3/H_2O$-Phasendiagramm oberhalb des Frostpunkts ist (siehe auch Abb. 1.4). Ihre Daten stimmen exakt mit der beobachteten Schmelzpunktskurve überein [*Pickering,* 1893; *Küster und Kremann,* 1904] und auch *Worsnop et al.* [1993] fanden NAT als stabile Phase, auch wenn ihre Dampfdrücke bei höheren Temperaturen von denen von *Hanson und Mauersberger* [1988] abweichen, siehe Anhang C.1. Sowohl kristallographische Daten [*Taesler et al.,* 1975] als auch spektroskopische Informationen [*Tolbert und Middlebrook,* 1990; *Ritzhaupt und Devlin,* 1991; *Koehler et al.,* 1992] sind für NAT vorhanden, und es werden zwei verschiedene Kristallformen berichtet, die $\alpha$- und die $\beta$-Form [*Tolbert et al.,* 1992]. NAT ist die in den Gefrierexperimenten innerhalb der vorliegenden Arbeit und in Messungen der heterogenen Nukleation und Kondensation von gasförmiger $HNO_3$ und $H_2O$ am häufigsten beobachtete kristalline Phase.

**$HNO_3 \cdot 5H_2O$** *Marti und Mauersberger* [1994] haben auf die mögliche Existenz eines Pentahydrats (NAP) hingewiesen. In ihren Experimenten wurden $H_2O$- und $HNO_3$-Dämpfe unter stratosphärischen Bedingungen auf etwa 192–193 K abgekühlt. Die dabei entstandenen Kondensate zeigten oft ein molares Verhältnis von 1:5, woraus sie die Bildung von NAP folgerten. *Tabazadeh et al.* [1994a] wiesen darauf hin, daß unter diesen Bedingungen auch flüssige $HNO_3/H_2O$-Kondensate entstanden sein könnten. In den Experimenten lagen bei weiteren Messungen jedoch 3 von 4 Punkten auf einer 1:5 Dampfdruck-Isothermen, wobei sich bei Zugabe von $HNO_3$ oder $H_2O$ stets spontan NAT bildete [K. Mauersberger, persönliche Mitteilung, 1995]. Eine weitere experimentelle Erhärtung, zum Beispiel spektroskopisch, sowie eine Einschätzung der Bedeutung von NAP sind zur Zeit allerdings noch offen.

**$HNO_3 \cdot 10H_2O$** *Worsnop et al.* [1993] berichten über ein bei Dampfdruckmessungen erhaltenes höheres Hydrat, für dessen Komposition sie ein Dekahydrat vorschlagen. In Anhang C.2 wird jedoch gezeigt, daß der postulierte Stabilitätsbereich dieses Hydrats auf einer Dateninterpretation beruht, die thermodynamisch inkonsistent ist. Mit den in Anhang C.2 vorgebrachten Ergebnissen und Erläuterungen verbleiben keinerlei Hinweise auf ein höheres Hydrat wie von *Worsnop et al.* [1993] vorgeschlagen, weshalb dieses im folgenden nicht mehr berücksichtigt wird.

**$HNO_3 \cdot 16H_2O$** *Pickering* [1893] beobachtete einen leichten Knick in der Eis/Flüssigkeits-Koexistenzkurve bei etwa 18 Gew%, weshalb er ein Hexadekahydrat für möglich hielt. Es gibt bis heute jedoch keinerlei weitere Hinweise auf dieses Hydrat.

**Höhere Hydrate** Über andere höhere Hydrate liegen, soweit bekannt, keine Informationen vor.

**Amorphe Festkörper** *Tabazadeh und Toon* [1995] haben eine dritte Sorte von Typ-I-PSCs vorgeschlagen (Typ-Ic). Diese sollen aus amorphen festen $HNO_3$/$H_2O$-Lösungen bestehen, die sich auf gefrorenen SAT-Teilchen bilden können. Die Dampfdrücke dieser Lösungen wurden dabei aus *In-situ*-Beobachtungen abgeleitet und müssen deshalb als vorläufig betrachtet werden. Auch liegt zur Zeit kein experimenteller Beweis dafür vor, daß solche amorphen festen Lösungen tatsächlich existieren. Die in dieser Arbeit aufgeführten Daten von Glaspunkten und Kristallisationspunkten deuten nicht auf ein Auftreten solcher Phasen hin.

## 3.4 Ternäre kondensierte Phasen

In Abschnitt 1.3 wurde bereits darauf hingewiesen, daß Typ-Ib-PSCs wahrscheinlich aus ternären $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen bestehen. Außerdem wurde in der Literatur über die mögliche Existenz zweier $HNO_3$ und $H_2SO_4$ enthaltender, kristalliner Phasen berichtet. In diesem Abschnitt sollen diese Mischphasen beschrieben und bezüglich ihrer stratosphärischen Bedeutung bewertet werden.

### Die Flüssigphase

Die Zusammensetzung und Dampfdrücke ternärer $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Lösungen unter stratosphärischen Bedingungen lassen sich mit verschiedenen Flüssigphasenmodellen in sehr guter gegenseitiger Übereinstimmung beschreiben [*Tabazadeh et al.,* 1994b; *Carslaw et al.,* 1995; *Luo et al.,* 1995]. Diese sagen voraus, daß sich aus den binären $H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen bei Temperaturen unterhalb etwa 193 K ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen mit $H_2SO_4$-Konzentrationen unter 5 Gew% bilden (siehe auch Abb. 4.10). Der Grund hierfür ist die stark ansteigende $HNO_3$- und $H_2O$-Löslichkeit bei tiefen Temperaturen. Lösungen dieser Zusammensetzung werden für die Bildung von Typ-Ib-PSCs verantwortlich gemacht. Außerdem haben *Meilinger et al.* [1995] darauf hingewiesen, daß unter bestimmten Bedingungen in der Stratosphäre ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen mit nur Spuren von $H_2SO_4$ vorkommen können und dies zu einer Bildung von Typ-I-PSCs führen könnte. Ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Lösungen besitzen demzufolge eine hohe stratosphärische Relevanz.

### Feste Phasen

Experimentelle Informationen über das ternäre $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$-Phasendiagramm sind bislang begrenzt [*Carpenter und Lehrman,* 1925]. *Koop et al.* [1995]

haben die oben beschriebenen Flüssigphasenmodelle benutzt, um das ternäre Phasendiagramm zu berechnen, und konnten mit kalorimetrischen Messungen eine gute Übereinstimmung der experimentellen mit den vorhergesagten Schmelzpunkten beobachten. Die Modelle erlauben aber nur die Koexistenzgrenzen von Phasen vorherzusagen, für die bereits thermodynamische Daten wie Dampfdrücke oder Schmelzpunktskurven im binären System experimentell bestimmt wurden. Eine Vorhersage neuer Phasen wie etwa des im folgenden auch diskutierten Mischhydrats $HNO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$, ist mit ihnen allerdings nicht möglich.

**$HNO_3 \cdot 5H_2SO_4$** Es gibt Berichte über die Existenz einer solchen Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 275.5 K [*Holmes,* 1920]. Wegen der im Vergleich zu $HNO_3$ und $H_2SO_4$ um einige Größenordnungen höheren $H_2O$-Konzentration in der Stratosphäre besitzt eine solche Phase jedoch keine stratosphärische Relevanz.

**$HNO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$** *Fox et al.* [1995] haben ein metastabiles gemischtes Pentahydrat postuliert. Sie beziehen sich dabei auf Dampfdruckmessungen von $HNO_3$ und $H_2O$ über der kondensierten Phase. Da jedoch der $H_2SO_4$-Dampfdruck nicht bestimmt werden konnte, sind sie auf Messungen von Gemischen des postulierten $HNO_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$ in Koexistenz mit Hydraten desselben molaren $H_2SO_4$-Anteils (z. B. $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 3H_2O$, ...) angewiesen, wodurch ein nur indirekter Beweis für die Existenz geliefert wird. Die stratosphärische Bedeutung einer solchen metastabilen Phase läßt sich zur Zeit nicht beurteilen.

# Kapitel 4

# Gefrierexperimente

## 4.1 Experimenteller Aufbau

Der in dieser Arbeit verwendete Versuchsaufbau besteht aus einem einfachen kalorimetrischen Experiment und ist in Abb. 4.1 schematisch dargestellt.

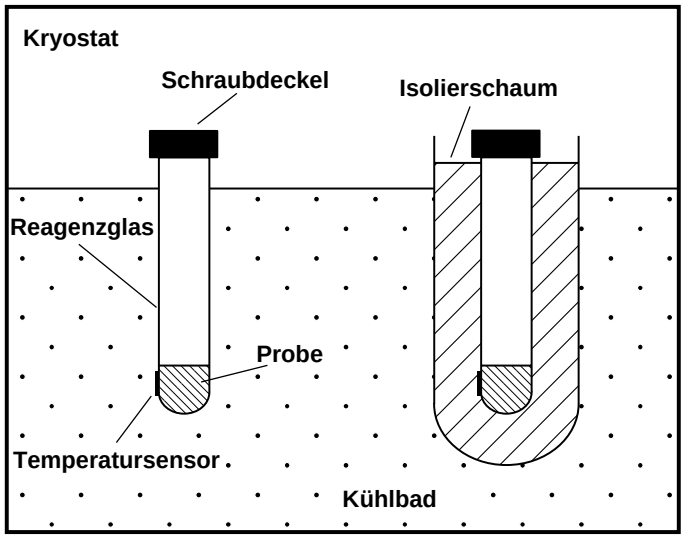



**Abbildung 4.1.** Experimenteller Aufbau.

Die Probe befindet sich in einem Reagenzglas mit einem Innendurchmesser von 9 mm und einer Wandstärke von etwa 1.5 mm. Am oberen Ende kann dieses mit einem Schraubdeckel verschlossen werden. An der Glasaußenseite ist ein kleiner Widerstandstemperatursensor mit einer Masse von nur 3.5 mg angebracht. Das Probenglas befindet sich in einem mit flüssigem Ethanol gefüllten Kühlbad eines Tieftemperaturkryostaten, der ein Abkühlen der Probe bis herunter zu 183 K erlaubt. Alternativ kann das Probenglas in ein zweites Glas eingebracht werden, das mit einem etwa 1 cm dicken Isolierschaum gefüllt ist. Dadurch lassen sich kleinere Kühl- und Aufheizraten erreichen sowie eine bessere Temperaturstabilität

und eine thermische Separation der Probe vom Kühlbad. Dies ist besonders bei der Bestimmung der Eutektika und Schmelzpunkte beim Aufheizen von Vorteil. Es können zwei Proben gleichzeitig vermessen werden. Die Temperatursensoren haben bei Raumtemperatur einen Widerstand von ungefähr 70 Ω und sind über einen parallelen Schaltkreis an jeweils ein Picoamperemeter angeschlossen. Die durch einen Sensor und den Schaltkreis fließende Stromstärke beträgt etwa 10 $\mu$A und besitzt eine Stabilität von besser als 0.05 %. Die Amperemeter sind über eine IEEE-Karte mit einem PC verbunden, dessen Meß-Software eine Datenaufnahme mit einer Frequenz von 0.5 Hz erlaubt. Die Sensoren wurden in einem Temperaturbereich von 177.8 K (Schmelzpunkt von Aceton) bis 273.15 K (Schmelzpunkt von Wasser) kalibriert. Für die Bestimmung von Glaspunkten wurde ebenfalls der Siedepunkt von flüssigem Stickstoff (77.35 K) miteinbezogen. Die relative Temperaturgenauigkeit der Sensoren und der Elektronik ist besser als ± 0.1 K, die absolute Genauigkeit beträgt ± 0.7 K für Temperaturen oberhalb von 175 K und etwa ± 2 K darunter.

Die Probenvolumina betrugen typischerweise 0.5–4 $cm^3$. Geht man von Meßzeiten zwischen 100 s als unterste sinnvoll auflösbare Zeit und 10 h als obere praktikable Grenze aus, ergibt sich mit den Überlegungen aus Abschnitt 2.2 der Bereich der mit diesem Experiment bestimmbaren homogenen Nukleationsraten. Die untere homogene Nukleationsrate $J_{min}$ ist folglich: $J_{min} = 1/(4\ cm^3\ \times 10\ h) \simeq 10^{-5}\ cm^{-3}s^{-1}$, und dementsprechend die obere homogene Rate $J_{max} = 1/(0.5\ cm^3\ \times 100\ s) \simeq 10^{-2}\ cm^{-3}s^{-1}$. Liegt die Nukleationsrate für das untersuchte System innerhalb dieser Grenzen, läßt sich die Rate direkt bestimmen. Ist sie größer als $J_{max}$ kann keine weitere Aussage über ihren Wert gemacht werden, ist sie kleiner als $J_{min}$, so kann mit Gleichung (2.10b) zumindest eine obere Rate abgeschätzt werden.

## 4.2 Vorteile und Nachteile großvolumiger Experimente

Informationen über die Gefrierwahrscheinlichkeit von Aerosolen werden nur selten durch die Bestimmung von Gefrierraten mit Hilfe großvolumiger Experimente ermittelt. Das liegt daran, daß in diesen Experimenten ein Gefrieren normalerweise nicht sehr weit unterhalb der Sättigungstemperatur geschieht, da durch die Anwesenheit von Staubkörnern und die Wände des Probengefäßes eine heterogene Nukleation viel früher ausgelöst wird, als eine homogene Nukleation in einem Aerosoltröpfchen einsetzen würde [*Tang et al.,* 1995]. So kann beispielsweise reines Wasser in großvolumigen Experimenten nur wenige Kelvin unter den Schmelzpunkt von Eis unterkühlt werden, während $H_2O$-Aerosoltröpfchen selbst bei Unterkühlungen bis etwa 40 K noch flüssig bleiben [*Pruppacher und Klett,* 1978]. Bei einem raschen Gefrieren in einem großvolumigen Experiment lassen

sich deshalb kaum Aussagen über das Gefrierverhalten der gleichen Lösung in Aerosolen bei höheren Übersättigungen beziehungsweise tieferen Temperaturen treffen. Wenn andererseits selbst mit großvolumigen Experimenten die innerhalb der untersuchten Fragestellung interessierenden Übersättigungen und Temperaturen erreicht werden, ohne daß es zu einer Nukleation kommt, werden Aerosole unter den gleichen Bedingungen auch nicht gefrieren. Gerade hier liegt nämlich der entscheidende Vorteil großvolumiger Experimente: Tritt keine Nukleation auf, können viel kleinere Ratenkoeffizienten für homogene Nukleation auf einem sehr hohen Konfidenzniveau angegeben werden, als dies mit Aerosolexperimenten möglich wäre.[1] Die im weiteren geschilderten Experimente zeigen genau diesen Fall: Binäre $H_2SO_4/H_2O$ und die meisten ternären $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Lösungen können bis auf stratosphärische Temperaturen abgekühlt werden, ohne zu gefrieren, so daß eine Nukleation von Aerosoltröpfchen unter gleichen Bedingungen nahezu ausgeschlossen ist. In den Fällen, wo es bereits oberhalb stratosphärischer Temperaturen zu einem Gefrieren kommt, kann nur über ein mögliches Gefrieren von Aerosolen bei tieferen Temperaturen und die dabei entstehenden Kristalle spekuliert werden, weshalb dann Aerosolexperimente angeraten sind.

Ein oftmals vorgebrachtes Argument gegen den Gebrauch von großvolumigen Experimenten ist, daß die Probe anderen $HNO_3$- und $H_2O$-Partialdrücken ausgesetzt sei als Aerosoltröpfchen in der Stratosphäre. Dies ist jedoch nicht der Fall, da sich über der Lösung bei vorgegebener Konzentration und Temperatur die zugehörigen $HNO_3$- und $H_2O$-Dampfrücke einstellen. Dies geschieht mit genau derselben Gasphasenzusammensetzung wie in der Stratosphäre.[2] Nur der Gesamtdruck ist ein anderer, wobei aber unter erniedrigten Drücken keine Abweichungen von bei Normaldruck bestimmten Phasenumwandlungen zu erwarten sind, und in Aerosolexperimenten mit $p < 10$ mb auch nicht festgestellt werden konnten [*Tang und Munkelwitz,* 1993].

Ein weiteres oft geäußertes Argument gegen den Gebrauch großvolumiger Gefrierexperimente ist, daß in diesen meist die stabilen Phasen kristallisieren und deshalb keine Aussagen über ein Entstehen oder Nichtentstehen von metastabilen Phasen in Aerosolen gemacht werden könnten. Es gibt aber keinen prinzipiellen Grund gegen das mögliche Entstehen eines metastabilen Kristalls in einem großen Flüssigkeitsvolumen, auch wenn in der Tat die Isolierung eines metastabilen Kri-

[1] Dies soll exemplarisch durch den Vergleich zweier angenommener Messungen von einem Tröpfchen von 5 $\mu$m Radius und einem großvolumigen Gefrierexperiment mit 1 $cm^3$ Volumen gezeigt werden. In beiden Experimenten soll unter ansonsten identischen Bedingungen innerhalb von 1 h kein Gefrieren festgestellt worden sein. Dann ergibt sich mit Hilfe von Gleichung (2.11) als obere Grenze für die homogene Nukleationsrate auf einem Konfidenzniveau von 0.999 aus dem Aerosolexperiment $J_{up}^{aer} = 3.7 \times 10^6$ $cm^{-3}s^{-1}$. Dagegen erhält man aus dem großvolumigen Experiment eine viel niedrigere und deshalb realistischere obere Rate von $J_{up}^{bulk} = 1.9 \times 10^{-3}$ $cm^{-3}s^{-1}$. In jedem Fall ist $J < J_{up}$.

[2] Dies gilt auch für die von *Meilinger et al.* [1995] beschriebenen Nichtgleichgewichtszustände, wie in Abschnitt 4.6.2 gezeigt wird.

stalls hierbei nicht einfach ist. Das hängt damit zusammen, daß oft parallel zum metastabilen auch der stabile Kristall nukleiert, weshalb sich die metastabile Phase dann zugunsten des stabilen Kristalls umwandeln muß. Trotzdem gibt es Fälle, wo auch mit dem hier benutzten Versuchsaufbau metastabile Kristalle (wie z. B. NAD oder SAH) beobachtet werden konnten. Dies ist auch nicht verwunderlich, da auch das Gefrieren eines metastabilen Kristalls eine Phasenumwandlung erster Ordnung ist und die einhergehende Freisetzung latenter Wärme somit direkt detektiert werden kann. Wird in einem großvolumigen Experiment aber keinerlei Phasenumwandlung beobachtet, wie in den meisten hier beschriebenen Versuchen, kann folglich sowohl die Nukleation des stabilen Kristalls als auch die der metastabilen Kristalle ausgeschlossen werden.

Abschließend kann man also sagen, daß der entscheidende Vorteil großvolumiger Gefrierexperimente darin liegt, daß beim Ausbleiben einer Nukleation die obere Grenze des Ratenkoeffizienten für homogene Nukleation von stabilen und metastabilen Kristallen kleiner und damit genauer bestimmt ist als in Aerosolexperimenten. Dagegen kann im Falle der schnellen Nukleation beziehungsweise dem Gefrieren bereits bei höheren Temperaturen als angestrebt nur auf ein mögliches Gefrieren von Aerosolen hingewiesen werden, welches dann aber erst in Aerosolexperimenten bewiesen oder widerlegt werden kann.

## 4.3 Experimentelle Bestimmung von Nukleationsraten

In diesem Abschnitt soll die in den Abschnitten 2.2 und 2.4 beschriebene Statistik auf großvolumige Gefrierexperimente angewendet werden. Es wird gezeigt, daß sich Nukleation tatsächlich entsprechend der Poisson-Statistik verhält, welche deshalb für die Auswertung solcher Experimente herangezogen werden kann.

**Statistisch homogene Ensembles** Abbildung 4.2 zeigt das Ergebnis von Gefrierexperimenten einer 53.8 Gew%igen $HNO_3/H_2O$-Lösung (entspricht der Stöchiometrie von 1:3 für NAT) mit einem Volumen von 3 $cm^3$ bei einer Temperatur von 226 K. Die Wahrscheinlichkeit einer Probe, nach einer bestimmten Zeit noch flüssig zu sein, $P_0(t)$, ist als Funktion der Zeit dargestellt, wobei die einzelnen Punkte mit Hilfe von Gleichung (2.5) als $n_{liq}(t)/n_{tot}$ eingezeichnet wurden. Trotz der nur geringen Anzahl von Datenpunkten ist der exponentielle Verlauf klar zu erkennen, ganz wie man es für einen stochastischen Prozeß erwartet. Dabei ist die durchgezogene Linie kein exponentieller Fit, sondern die nach Gleichung (2.9) mit der Poisson-Statistik berechnete Rate. Der Ratenkoeffizient $\omega$ beträgt $4.1 \times 10^{-3}$ $s^{-1}$. Nimmt man an, daß die homogene Nukleation der schnellste Einzelprozeß ist, ergibt sich eine homogene Nukleationsrate $J = 1.4 \times 10^{-3}$ $cm^{-3}s^{-1}$. Die oberen und unteren Konfidenzgrenzen für $J$ auf einem Konfidenzniveau von 0.999 sind $3.1 \times 10^{-3}$ $cm^{-3}s^{-1}$ und $4.6 \times 10^{-4}$ $cm^{-3}s^{-1}$. Diese wurden mit den Glei-

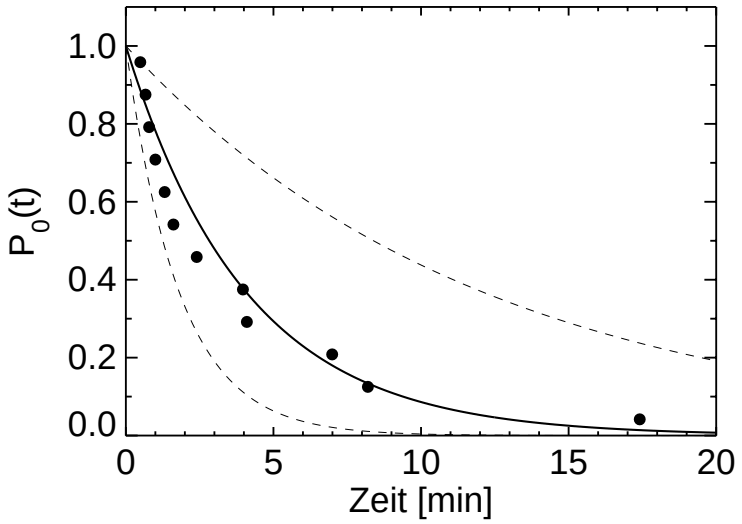



**Abbildung 4.2.** Gemessene Gefrierzeiten von NAT aus einer 1:3 $HNO_3/H_2O$-Lösung (53.8 Gew%) bei 226 K. Das Probenvolumen betrug 3 $cm^3$. Die durchgezogene Kurve ist die mit der Poisson-Statistik berechnete Rate, die gestrichelten Kurven die jeweilige obere und untere Grenze des Ratenkoeffizienten auf einem Konfidenzniveau von 0.999.

chungen (2.10a) und (2.10b) berechnet und in Abb. 4.2 als gestrichelte Kurven eingezeichnet. Es sei darauf hingewiesen, daß die homogene Nukleationsrate zwar mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.999 kleiner als die obere Konfidenzgrenze ist, jedoch kleiner als die untere Konfidenzgrenze sein kann, wenn die beobachteten Gefrierereignisse durch einen heterogenen Nukleationsprozeß ausgelöst wurden.

In Abb. 4.3a sind die von *Beyer* [1994] gemessenen Gefrierzeiten einer ternären Lösung aus 21.5 Gew% $H_2SO_4$ und 20.0 Gew% $HNO_3$ dargestellt. Diese Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Vorhersage eines exponentiellen Verlaufs über mehrere Größenordnungen. Die durchgezogene Kurve wurde wiederum mit Hilfe der Poisson-Statistik berechnet. Abbildung 4.3b zeigt $P_1(t)$ als Funktion der Zeit für den gleichen Datensatz. Dabei wurde $P_1(t)$ nach Gleichung (2.6) bestimmt. Wieder zeigt sich eine ausreichende Übereinstimmung zwischen Experiment und Poisson-Statistik.

Das hier dargestellte exponentielle Gefrierverhalten ist jedoch nicht auf großvolumige Proben beschränkt. Bereits *Wood und Walton* [1970] konnten bei Experimenten an in Öl suspendierten Wassertröpfchen einen exponentiellen Verlauf der Gefrierereignisse beobachten. Dabei lagen die Tropfendurchmesser zwischen 3 und 26 $\mu$m und die gemessenen Nukleationsraten waren unter sonst identischen Versuchsbedingungen proportional zum Tropfenvolumen der jeweiligen Größenklasse. Kürzlich konnten *Disselkamp et al.* [1996] mit einem Aerosolkammer-Experiment

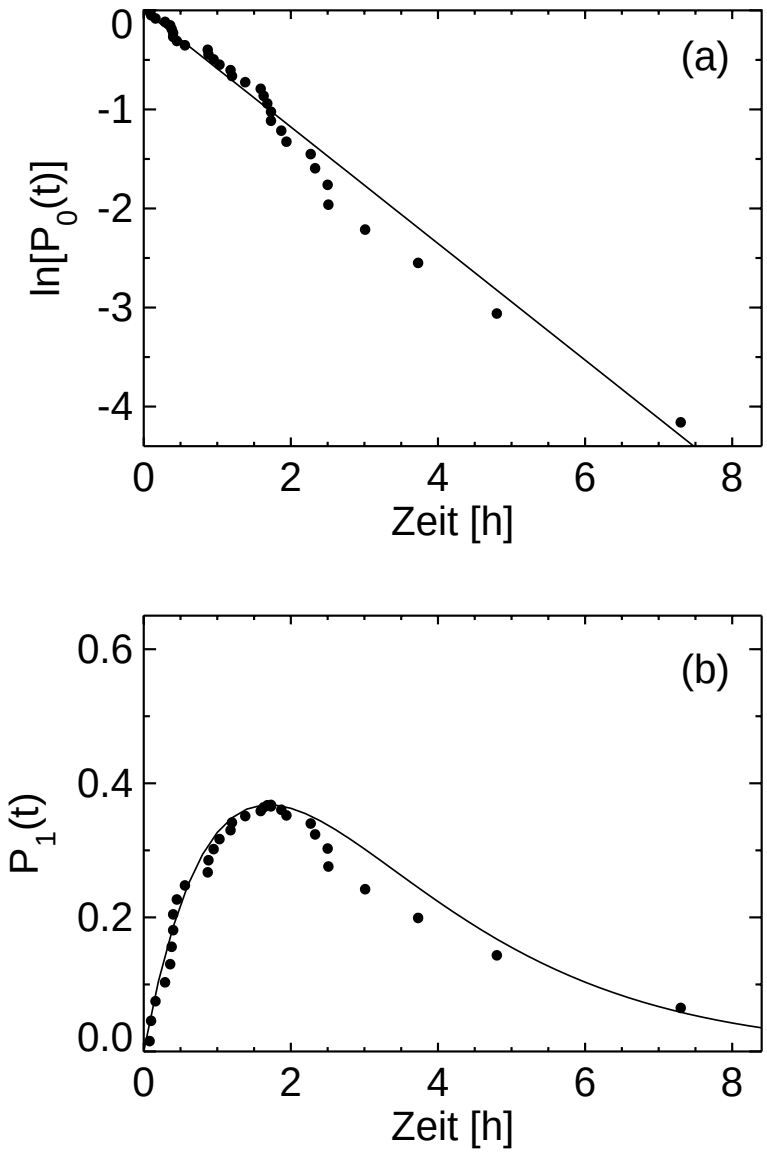



**Abbildung 4.3.** **(a)** Wahrscheinlichkeit für kein Nukleationsereignis $P_0(t)$ und **(b)** Wahrscheinlichkeit für genau ein Nukleationsereignis $P_1(t)$ von ternären Lösungen mit 21.5 Gew% $H_2SO_4$ und 20.0 Gew% $HNO_3$ bei 188.3 K und 3 $cm^3$ Volumen. Die durchgezogenen Linien sind mit der Poisson-Statistik nach Gleichung (2.5) bzw. (2.6) berechnet. Datenpunkte aus [*Beyer,* 1994].

ebenfalls den exponentiellen Gefrierverlauf bei binären $HNO_3/H_2O$-Aerosoltröpfchen ($D \simeq 1.5$ $\mu$m) bestätigen. Dabei lagen die Nukleationsraten im Temperaturbereich von 204–193 K bei etwa $10^8$–$10^{10}$ $cm^{-3}s^{-1}$.

Diese Experimente belegen, daß das exponentielle Verhalten eine generelle Eigenschaft der Nukleation ist und nicht vom Probenvolumen abhängt. Außerdem zeigen sie, daß für ein Gefrieren von Aerosoltröpfchen in stratosphärisch relevanten Zeiten Nukleationsraten von $10^8$ $cm^{-3}s^{-1}$ oder größer erreicht werden müssen (siehe hierzu auch Abschnitt 4.4).

**Statistisch inhomogene Ensembles** Wie bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben wurde, verhalten sich die einzelnen Proben eines Gefrierexperiments nicht immer als statistisch homogenes Ensemble. Deshalb ist auch ein einfacher exponentieller Verlauf oft nicht gegeben. Dies soll an einem typischen Beispiel in Abb. 4.4 näher erläutert werden. Es handelt sich hierbei um Messungen einer ternären Lösung mit 9.1 Gew% $H_2SO_4$ uns 33.1 Gew% $HNO_3$ und einem Volumen von 0.03 $cm^3$ bei 193 K [*Beyer,* 1994].

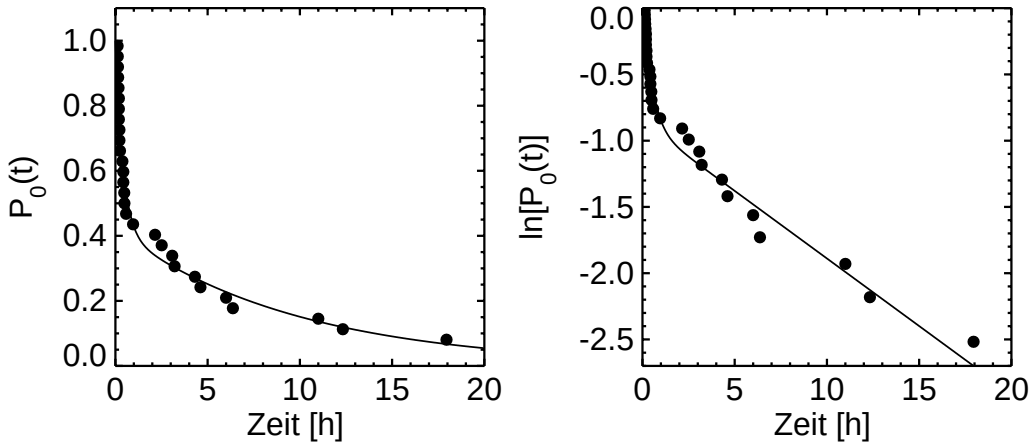



**Abbildung 4.4.** Wahrscheinlichkeit $P_0(t)$ für kein Nukleationsereignis von ternären Lösungen mit 9.1 Gew% $H_2SO_4$ und 33.1 Gew% $HNO_3$ bei 193 K und Volumina von 0.03 $cm^3$, **a:** lineare Auftragung, **b:** logarithmische Auftragung [Meßdaten entnommen aus *Beyer,* 1994]. Die zwei verschiedenen Ensembles sind in beiden Darstellungen deutlich zu erkennen und lassen sich mit Gleichung (2.22) gut beschreiben (durchgezogene Linie).

Die zwei Untergruppen des Gesamtensembles sind deutlich zu unterscheiden. Die durchgezogene Kurve stellt einen Fit auf der Basis von Gleichung (2.22) dar. 18 der insgesamt 31 Proben ($\alpha = 0.58$) unterliegen einem schnellen Prozeß der Rate $\omega_{fast}$, die restlichen Proben zeigen eine viel kleinere Rate $\omega_{slow}$. Dabei unterscheiden sich die beiden Raten um mehr als eine Größenordnung. Es ergibt sich $\omega_{fast} = 6.8 \times 10^{-4}$ $s^{-1}$, woraus man eine theoretische homogene Nukleationsrate $J_{fast}$ von $2.3 \times 10^{-2}$ $cm^{-3}s^{-1}$ erhält, und entsprechend $\omega_{slow} = 2.8 \times 10^{-5}$ $s^{-1}$, wo-

nach $J_{slow} = 9.4 \times 10^{-4}$ cm$^{-3}$s$^{-1}$ ist.[3] Ohne die Trennung der Einzelprozesse ergibt sich nach Gleichung (2.9) eine Gesamtrate $\omega_{tot} = 6.3 \times 10^{-5}$ s$^{-1}$, was zu einem $J_{tot} = 2.1 \times 10^{-3}$ cm$^{-3}$s$^{-1}$ führt. Wird in der Auswertung der aus experimentellen Unterschieden der einzelnen Probengruppen resultierende schnelle heterogene Prozeß nicht berücksichtigt, so überschätzt man die obere Grenze der homogenen Nukleationsrate um mehr als einen Faktor 2. Eine Auftragung wie in Abb. 4.4 und eine Auswertung nach Gleichung (2.22) sind also in jedem möglichen Fall anzuraten. Ähnliche Beispiele, die einen Zerfall der Daten in zwei Untergruppen entsprechend Gleichung (2.22) zeigen, sind in *Beyer* [1994] zu finden.

Der Hauptgrund für das Auftreten zweier unabhängiger und sehr unterschiedlicher Raten ist eng mit der experimentellen Abkühlgeschwindigkeit verknüpft, also wie schnell die Probe von Raumtemperatur auf die niedrigen stratosphärischen Temperaturen gebracht wird. *Koop et al.* [1995] konnten zeigen, das in ternären Lösungen ein Gefrieren vermieden werden kann, wenn die Proben sehr langsam abgekühlt werden. Dies wird in Abschnitt 4.6.1 ausführlich anhand von Beispielen diskutiert. Trotzdem sollen die Gründe hier kurz erläutert werden. Beim Abkühlen der Probe müssen große Mengen der Gasphasenmoleküle in die Flüssigkeit oder auf die Glaswände kondensieren, um die Dampfdrücke von typischerweise 10 mb $H_2O$ und 0.1 mb $HNO_3$ bei Raumtemperatur auf die um mehr als 4 Größenordnung geringeren Werte bei etwa 190 K zu erniedrigen. Mit kleinen Kühlraten kann eine Nukleation von flüssigem oder kristallinem Kondensat an den Glaswänden vermieden werden, und die Gasmoleküle werden von der Flüssigkeit aufgenommen. Geschieht das Abkühlen andererseits sehr schnell, konnten in vielen der untersuchten Proben Kondensate an den Glaswänden beobachtet werden. Bei einem schnellen Abkühlen können in der Gasphase Übersättigungen von $10^4$ oder mehr erreicht werden, die unvermeidbar zu einer Bildung von flüssigen oder festen Kondensaten auf den Glaswänden führen. Kommt die flüssige Probe mit den Kondensaten in Kontakt, wirken diese als Impfkristalle und lösen ein Gefrieren der gesamten Probe aus. Dies kann dann zum Beispiel nur in einem Teil der Proben geschehen, wodurch sich die zwei beobachteten unterschiedlichen Raten ergeben. Da die Nukleation bei dem Impfmechanismus nicht in der Flüssigkeit auftritt, handelt es sich hierbei um einen experimentellen Artefakt, der nicht unbedingt einem exponentiellen Gesetz folgen muß.

Es gibt jedoch auch Fälle, bei denen die Aufspaltung in zwei Raten mit anderen mikrophysikalischen Prozessen erklärt werden können, etwa wenn eine Untergruppe der Proben zusätzliche heterogene Oberflächen wie Staubkörnchen oder Unterschiede in den Glaswänden (z. B. Kratzer) aufweist. Ein solches Beispiel mit Proben einer 51.8 Gew%igen $H_2SO_4/H_2O$-Lösung [*Beyer,* 1994] ist in Abb. 4.5a gezeigt. Von insgesamt 16 Proben gefrieren 10 innerhalb von 6.4 Stunden

[3] Man beachte, daß der schnelle Prozeß $\omega_{fast}$ in jedem Fall ein heterogener Prozeß sein muß, und dementsprechend eine homogene Nukleationsrate $J_{fast}$ nur rein formal zum Zahlenvergleich bestimmt werden kann.

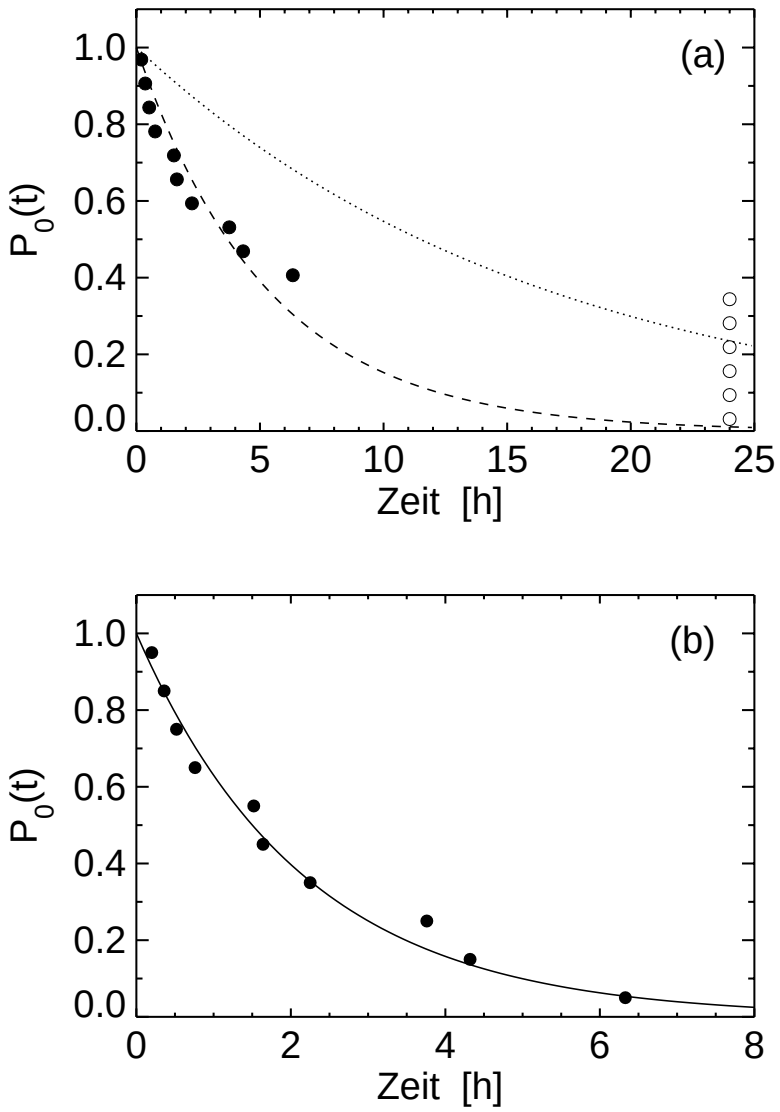



**Abbildung 4.5.** Wahrscheinlichkeit $P_0(t)$ für kein Nukleationsereignis binärer $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen mit 51.8 Gew% und Volumina von 3 $cm^3$ [Meßdaten entnommen aus *Beyer,* 1994]. **a:** ●: Gefrierzeiten verschiedener Proben; ○: diese Proben waren am Ende der Beobachtungszeit von 24 h nicht gefroren; gepunktete Kurve: Rate mit Poisson-Statistik unter Einbeziehung aller 16 Proben bei Annahme eines einzigen Gesamtprozesses; gestrichelte Kurve: exponentieller Fit nur an die gefrorenen Proben. Beide Kurven beschreiben die Meßdaten unbefriedigend. **b:** ●: Die gefrorenen Proben aus (a). Durchgezogenen Kurve: Rate mit Poisson-Statistik unter Einbeziehung nur der gefrorenen Proben berechnet. Die Meßpunkte werden sehr gut beschrieben und zeigen, daß auch die heterogene Nukleation ein stochastischer Prozeß ist.

(ausgefüllte Kreise), dagegen bleiben die anderen 6 während der Beobachtungszeit von 24 Stunden flüssig (offene Kreise). Die gepunktete Kurve gibt die unter Einbeziehung aller 16 Punkte und der Annahme eines einzigen Gesamtprozesses mit der Poissonstatistik berechnete Rate. Diese kann die Daten genauso wenig beschreiben wie ein exponentieller Fit nur an die gefrorenen Punkte (gestrichelte Kurve). Daraus läßt sich schließen, daß mindestens zwei verschiedene Prozesse beteiligt sind, ein langsamer, der ermöglicht, daß einige der Proben innerhalb eines Tages nicht gefrieren, und ein schneller, der für ein Gefrieren der restlichen Proben in einem Viertel der Zeit sorgt.

Berechnet man die obere Konfidenzgrenze des langsamen und die untere Grenze des schnellen Prozesses, erhält man, daß diese mit einer Wahrscheinlichkeit von 99.9987 % zu zwei verschiedenen Prozessen gehören. Werden jetzt nur die gefrorenen Proben berücksichtigt und mit Hilfe der Poisson-Statistik alleine ausgewertet, ergibt sich wieder in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie ein exponentieller Verlauf der Datenpunkte (Abb. 4.5b). Da es sich hierbei ja um einen heterogenen Prozeß handeln muß, bedeutet dies, daß auch die heterogene Nukleation ein stochastischer Prozeß ist. Die obere Konfidenzgrenze für die nicht gefrorenen Proben (offene Kreise in Abb. 4.5a) beträgt $\omega_{up} = 1.3 \times 10^{-5}$ s$^{-1}$, was einer oberen Grenze der homogenen Nukleationsrate $J_{up} = 4.3 \times 10^{-6}$ cm$^{-3}$s$^{-1}$ entspricht.

In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu bemerken, daß großvolumige Experimente nicht immer einen exponentiellen Verlauf zeigen. Das liegt daran, daß das stochastische Verhalten durch Impfprozesse bei zu schnellem Abkühlen verschleiert wird, oder daß sich die Oberflächeneigenschaften der einzelnen Probenbehälter nicht gleichen, und damit heterogene Nukleationsprozesse eine nicht reproduzierbare Mischung verschiedener Raten bewirken. Trotzdem läßt sich jederzeit eine obere Grenze für die homogene Nukleation bestimmen, da die eventuell vorhandenen zusätzlichen heterogenen Prozesse diesen Wert nur vergrößern können.

## 4.4 Das binäre $H_2SO_4/H_2O$-System

Wie in Abschnitt 1.3 diskutiert wurde, beruht das klassische 3-Stufen-Konzept für die Bildung von PSCs auf der Annahme, daß das $H_2SO_4/H_2O$-Hintergrundaerosol gefroren ist. In diesem Abschnitt werden Experimente zur Bestimmung von Nukleationsraten verschieden konzentrierter $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen diskutiert. Es wird gezeigt, daß eine homogene Nukleation von Aerosolen im gesamten relevanten $H_2SO_4/H_2O$-Konzentrationsbereich bei stratosphärischen Bedingungen oberhalb des Frostpunkts ausgeschlossen werden kann. Es erfolgt ein Vergleich mit in der Literatur existierenden Gefriermessungen sowie eine Diskussion, warum diese eine höhere als die in dieser Arbeit bestimmte Gefrierneigung ergaben. Schließlich wird die Möglichkeit einer heterogenen Nukleation der Aerosole beurteilt.

**Beispielhaftes Experiment** Eine typische Messung für das beobachtete Temperatursignal eines Gefrierexperiments einer binären $H_2SO_4/H_2O$-Lösung wird in Abb. 4.6 gezeigt. Hier nukleiert SAT aus der 50 Gew%igen Lösung bei einer Temperatur von 196.5 K. Dies führt wegen des Freiwerdens der latenten Wärme zu einem starken Temperaturanstieg in der gesamten Probe mit einem Maximum bei ungefähr 207 K. Durch die Kristallisation von SAT (57.6 Gew%) wird die restliche Lösung immer verdünnter und damit steigt das Sättigungsverhältnis[4] bezüglich Eis. Etwa 1.5 K unterhalb des SAT/Eis-Eutektikums (200.1 K [*Gable et al.,* 1950]) nukleiert dann Eis, wodurch sich die Probe auf die eutektische Temperatur erwärmt, da nun SAT und Eis parallel als eutektische Mischung kristallisieren. In dem anschließenden, hier nicht gezeigten, Aufwärmvorgang stimmen die gemessenen Schmelzpunkte mit denen des binären Phasendiagramms von *Gable et al.* [1950] gut überein, was zeigt, daß die Kristallisationsprodukte tatsächlich SAT und Eis sind.

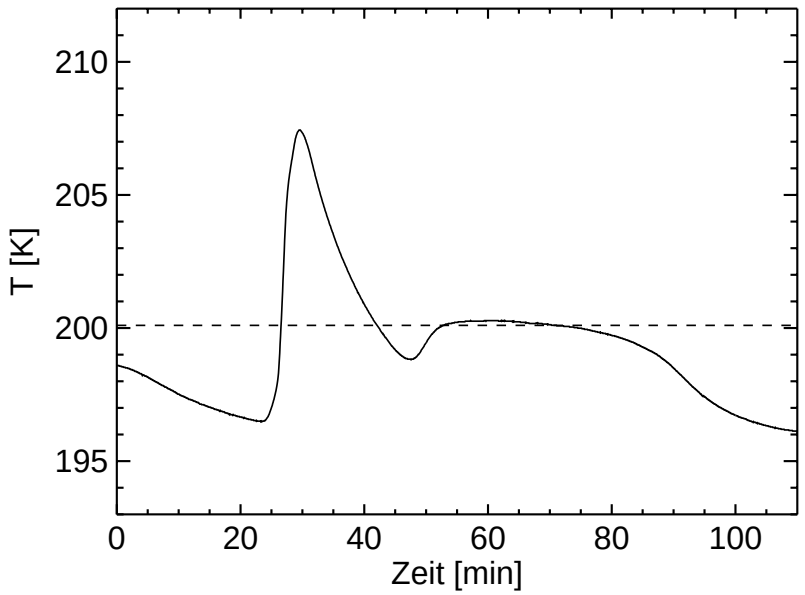



**Abbildung 4.6.** Gefrieren einer 50 Gew%igen $H_2SO_4/H_2O$-Lösung. Bei etwa 196.5 K nukleiert SAT und die Probe wärmt sich durch die freiwerdende latente Wärme auf. Bei erneutem Abkühlen unter das SAT/Eis-Eutektikum (gestrichelte Linie) nukleiert Eis.

[4] Das Sättigungsverhältnis beträgt am Schmelzpunkt exakt 1, unter dem Schmelzpunkt ist es größer als 1, darüber kleiner. Die Definition und eine ausführlichere Diskussion dieser Größe ist in Anhang B.2 zu finden.

**Homogene Nukleation** Im gesamten stratosphärisch interessanten Konzentrationsbereich von 40 Gew% bis 84.5 Gew% wurden Gefrierexperimente durchgeführt. Die Messungen ergaben, daß keine dieser Lösungen zu häufigem Gefrieren neigt. Abbildung 4.7 gibt einen Überblick auf die experimentell bestimmten oberen Konfidenzgrenzen für die homogene Nukleation im $H_2SO_4/H_2O$-System. Jeder Punkt entspricht einer maximalen homogenen Nukleationsrate von $10^{-2}$ $cm^{-3}s^{-1}$ bei der jeweiligen Temperatur und Konzentration. Die beiden durchgezogenen Linien sind die $H_2O$-Aufnahmekurven für ein typisches stratosphärisches $H_2O$-Mischungsverhältnis von 5 ppmv bei Höhen von 50 und 100 mb (entspricht etwa 20 und 16 km). Sie geben die Konzentration von $H_2SO_4/H_2O$-Aerosoltröpfchen als Funktion der Temperatur unter diesen Bedingungen an. Man erkennt, daß weder SAT noch SAM, die beiden ausgeprägtesten kristallinen Phasen, sehr leicht nukleieren.

Stratosphärische $H_2SO_4/H_2O$-Aerosole besitzen einen durchschnittlichen Radius von ungefähr $r = 0.1$ $\mu$m. Man kann also den Wert berechnen, den die homogene Nukleationsrate in diesen Tröpfchen mindestens erreichen muß, um stratosphärisch relevant zu sein. Für den Fall, daß (1–1/e) aller Aerosole (entspricht 63.2 %) nach einem Monat ($\simeq 2.6 \times 10^6$ s) gefroren sein sollen, wird mindestens folgende Rate $J$ benötigt:

$$J \simeq \frac{1}{V \cdot t} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi(0.1\ \mu\mathrm{m})^3 \cdot 2.6 \times 10^6\ \mathrm{s}} \simeq 10^8\ \mathrm{cm}^{-3}\mathrm{s}^{-1}\ .$$

Alle untersuchten Lösungen offenbaren aber homogene Nukleationsraten kleiner $10^{-2}$ $cm^{-3}s^{-1}$, womit ein homogenes Gefrieren stratosphärischer binärer $H_2SO_4/H_2O$-Aerosole ausgeschlossen werden kann.

Trotz der in Abb. 4.7 dargestellten niedrigen homogenen Nukleationsraten kam es wegen des großen Probenvolumens und der jederzeit möglichen heterogenen Nukleation des öfteren zu einem Gefrieren der Lösungen (siehe z. B. Abb. 4.6). Hier war SAT das übliche Kristallisationsprodukt für Konzentrationen zwischen 40 Gew% und 57.6 Gew%. Obwohl eine SAT-Nukleation in Lösungen in der Nähe der zugehörigen 1:4 Stöchiometrie (57.6 Gew%) zu erwarten war, ist es doch überraschend, dies auch bei verdünnteren Lösungen, wie etwa einer 1:6.5-Lösung (45.6 Gew%), häufig zu beobachten. Hier war SAT bei Temperaturen oberhalb von ungefähr 189 K das reguläre Kristallisationsprodukt, und unterhalb dieser Temperatur kristallisierte bisweilen SAT oder SAH. Interessanterweise scheint SAT aus verdünnteren Lösungen als aus der Lösung mit idealer 1:4 Stöchiometrie mit einer höheren Wahrscheinlichkeit zu nukleieren, wobei das Maximum etwa in der Gegend um 50 Gew% liegt. Dieses Maximum in der Nukleationswahrscheinlichkeit wurde auch von *Beyer et al.* [1994] und *Beyer* [1994] beobachtet, allerdings ohne eine Bestimmung der Kristallisationsprodukte. Wie bereits oben argumentiert wurde, läßt sich das Gefrieren in diesen Fällen mit sehr

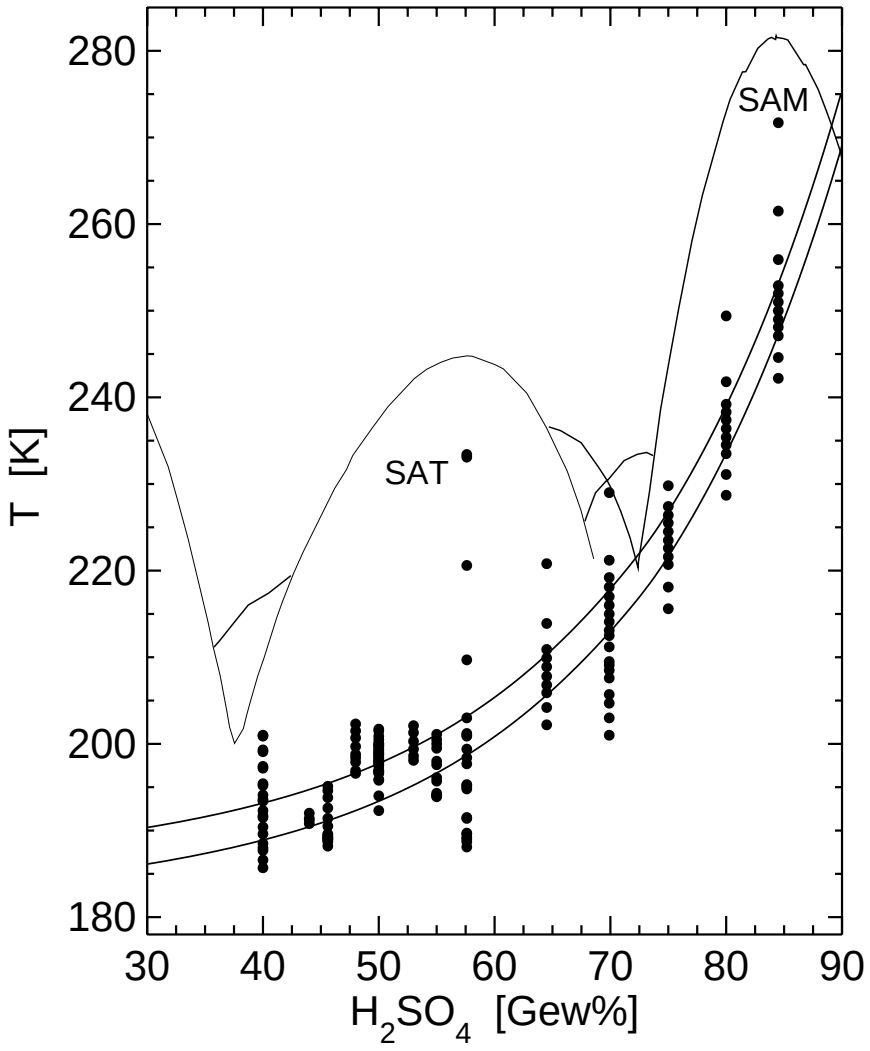



**Abbildung 4.7.** Überblick über die oberen Grenzen für homogene Nukleationsraten im $H_2SO_4/H_2O$-Phasendiagramm. Jeder Punkt entspricht einer gemessenen oberen Grenze des Ratenkoeffizienten der homogenen Nukleation von $10^{-2}$ $cm^{-3}s^{-1}$ auf einem Konfidenzniveau von 0.999 bei der jeweils angegebenen Konzentration und Temperatur. Durchgezogene Linien: $H_2O$-Aufnahmekurven, die die Konzentration stratosphärischer Aerosoltröpfchen für 5 ppmv $H_2O$ bei 50 und 100 mb anzeigen.

großer Wahrscheinlichkeit auf einen heterogenen Nukleationprozeß zurückführen. Das beobachtete Verhalten deutet also auf eine bessere Kompatibilität von SAT mit den entsprechenden Oberflächen hin als die von SAH, wobei beide Kompatibilitäten aber wegen der kleinen Raten als gering eingestuft werden müssen.

**Vergleich mit publizierten Messungen** Von *Ohtake* [1993] wurden im Konzentrationsbereich von 44 Gew% bis 60 Gew% signifikant höhere Gefriertemperaturen als die in Abb. 4.7 gezeigten veröffentlicht. In diesen Experimenten wurden die Proben sehr schnell (in 1 bis 2 Minuten) von Raumtemperatur auf die Versuchstemperatur von 190 oder 200 K abgekühlt. Wie bereits erwähnt wurde, führt ein rasches Abkühlen einer Probe aber meistens zur Bildung von Kondensaten an den Glaswänden, die bei Kontakt mit der Flüssigkeit ein Gefrieren auslösen können. Bereits *Ohtake* [1993] erwähnte, daß eventuell Frost an den Glaswänden zu einem Impfen der Lösungen führen könnte. Dies ist die wahrscheinliche Erklärung dafür, daß er höhere Gefriertemperaturen erhält als in dieser Arbeit berichtet. Die Proben in dieser Arbeit wurden sehr langsam abgekühlt, um den Temperaturgradienten innerhalb der Probe möglichst klein zu halten und damit das Entstehen von Frost an den Glaswänden zu vermeiden. Dadurch ist eine Frostbildung nahezu ausgeschlossen, da der $H_2O$-Dampfdruck von Eis oberhalb des Frostpunkts höher als der einer $H_2SO_4/H_2O$-Lösung bei gleicher Temperatur ist. Dies wurde mit verschiedenen Lösungen getestet, und es stellte sich heraus, daß mit einem langsamen Abkühlen tatsächlich tiefere Temperaturen ohne ein Gefrieren erreicht werden.

**Heterogene Nukleation** Andererseits kann ein Gefrieren von $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen durch ein Impfen mit kleinen Eiskügelchen auch absichtlich ausgelöst werden. Eine heterogene Nukleation von Schwefelsäurehydraten auf Eis könnte stratosphärisch sehr relevant sein, wie in Abb. 4.8 durch ein Experiment mit einer 40 Gew%igen Lösung gezeigt wird. Nachdem die Probe in mehreren Stunden stufenweise ohne zu gefrieren abgekühlt worden war, wurde sie bei 188.5 K mit einem Eiskügelchen geimpft (kleiner Peak in der unteren Kurve bei 5.7 h). Zu diesem Zeitpunkt entsprachen Konzentration und Temperatur der Lösung etwa denen von stratosphärischen Aerosoltröpfchen am Frostpunkt bei stark denitrifizierten antarktischen Bedingungen (vergleiche hierzu auch Abb. 2.3). Der sofortige Anstieg der Temperatur kommt höchstwahrscheinlich durch eine Nukleation von SAT mit einem anschließenden Kristallisieren der gesamten Probe zustande. Die extreme Steilheit des Anstiegs bei solch unvorteilhafter Konzentration deutet auf ein eutektisches Wachstum von SAT und Eis hin. Ein eutektisches Kristallwachstum ist nämlich oft viel schneller als das der einzelnen Kristalle unter sonst identischen Bedingungen. Dies kann man auf ein nicht mehr durch die Flüssigphasendiffusion limitiertes Wachstum zurückführen, da die einzelnen Moleküle nur noch über kurze Entfernungen diffundieren müssen. Ein eutektisches

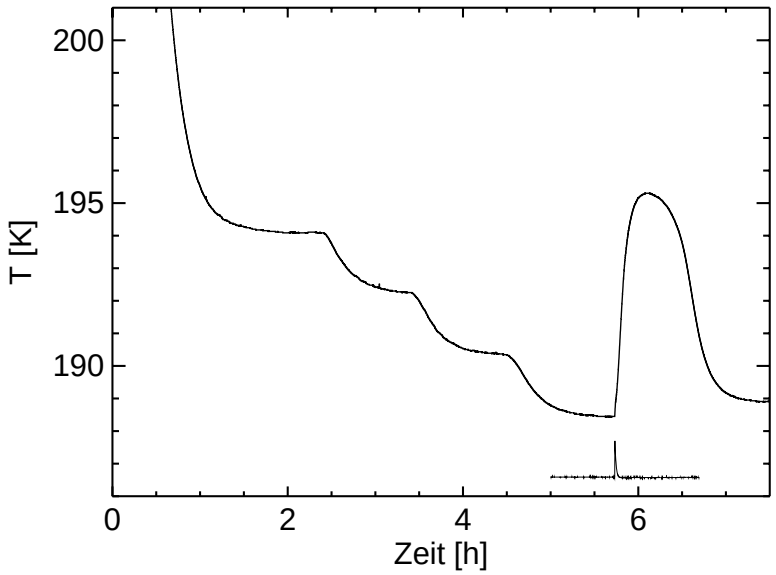



**Abbildung 4.8.** Experiment mit einer 40 Gew%igen $H_2SO_4/H_2O$-Lösung. Die Probe konnte für mehrere Stunden unterkühlt werden, gefror aber bei Impfen mit einem Eiskügelchen (kleiner Peak in der unteren Kurve) sofort aus.

Wachstum ist jedoch nur möglich, wenn die jeweilige heterogene Nukleation der Kristalle aufeinander ausreichend schnell ist. Somit deutet das beobachtete eutektische Wachstum von SAT und Eis auf eine gute Kompatibilität der beiden Kristalle hin.

Es gibt jedoch auch eine zweite mögliche Erklärung für den starken Temperaturanstieg in Abb. 4.8. Das Impfen mit Eis könnte ebenfalls eine Nukleation des Schwefelsäureoktahydrats ausgelöst haben, da die Lösung hierfür die fast exakte Stöchiometrie von 1:8.2 besitzt. Die Schmelzkurve der gefrorenen Probe ermöglicht jedoch keine Unterscheidung zwischen SAT und SAO. Die beiden gemessenen Haltepunkte bei 200 K und 207 K können einerseits das eutektische Schmelzen von SAT und Eis und das anschließende Schmelzen des verbliebenen SAT sein, andererseits aber auch die peritektische Umwandlung von SAO zu SAT und Flüssigkeit, wiederum mit einem nachfolgenden Schmelzen des restlichen SAT.[5] Ein Vergleich mit von *Middlebrook et al.* [1993] durchgeführten Experimenten deutet aber eindeutig auf die Bildung von SAT hin. In diesen Messungen gefroren flüssige $H_2SO_4/H_2O$-Filme erst, wenn sie 1–4 K unter den Frostpunkt gekühlt wurden. Dabei waren die Kristallisationsprodukte immer Eis und SAT.[6]

[5] Das SAO/SAT+Flüssigkeit-Peritektikum wird bei 200.2–201.0 K berichtet [*Hornung et al.*, 1956; *Ji et al.*, 1995], das SAT/Eis-Eutektikum bei 200.1 K [*Gable et al.*, 1950].

[6] Die Identifizierung der entstandenen Kristalle erfolgte mit FTIR-Spektroskopie.

Diese Messungen deuten darauf hin, daß unterhalb des Frostpunkts erst Eis ausfror, was wiederum eine heterogene Nukleation von SAT nach sich zog. Dies ist konform mit der oben aufgestellten Interpretation, daß Eis die Nukleation von SAT stark erleichtert.

Zusätzlich zu Eis wurden weitere, stratosphärisch relevante Substrate auf ihre Eignung untersucht, eine heterogene Nukleation in $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen auszulösen. Dazu wurden kristalline Proben von $Al_2O_3$ (Abfallprodukt von Feststoff-Antriebsmotoren von Raketen und Raumfähren), $Fe_2O_3$ und $Fe_3O_4$ (Hauptbestandteile von Meteoritenstaub), $(NH_4)_2SO_4$ (möglicher Bestandteil stratosphärischer Aerosole) und AgI (bekannt als guter Kern für eine Nukleation von Eis) mit makroskopischen Oberflächen von mindestens $10^{-2}$ cm$^2$ in einer 1:4-Lösung suspendiert und diese dann auf stratosphärische Temperaturen abgekühlt. Es konnte jedoch keine erhöhte Gefriertendenz dieser Lösungen festgestellt werden. Die oberen Raten für die heterogene Nukleation dieser Lösung auf den beschriebenen Substraten betragen $j_{up} = 0.96$ cm$^{-2}$s$^{-1}$ (bei Temperaturen um 190 K und einem Konfidenzniveau von 0.99) und zeigen, daß ein heterogenes Gefrieren von $H_2SO_4/H_2O$-Aerosolen auf diesen Substraten in der Stratosphäre äußerst unwahrscheinlich ist. Die Meßdaten dieser Experimente sind zusammen mit Messungen an echten Meteoritenpartikeln, die ebenfalls keine ausreichenden heterogenen Gefrierraten zeigen, in *Biermann et al.* [1996] detaillierter dargestellt.

## 4.5 Das binäre $HNO_3/H_2O$-System

*Meilinger et al.* [1995] konnten zeigen, daß starke Temperaturfluktuationen eine erhebliche Abweichung der Zusammensetzung flüssiger stratosphärischer Aerosole von ihren thermodynamischen Gleichgewichtswerten bewirken können.[7] Ihre kinetischen Rechnungen zeigen, daß die $HNO_3$-Aufnahme in größere Tropfen diffusiv verlangsamt wird. Dagegen können die kleinen Tropfen Kompositionen von nahezu binären $HNO_3/H_2O$-Lösungen annehmen, wobei die $HNO_3$-Konzentration auf bis zu 52 Gew% ansteigen kann. In diesem Abschnitt werden zunächst Gefrierexperimente binärer $HNO_3/H_2O$-Lösungen im Konzentrationsbereich von 45 Gew% bis 63.6 Gew% (entsprechend stöchiometrischen Verhältnissen von 1:4.3–1:2) vorgestellt, in Abschnitt 4.6.2 wird auf quasibinäre Gemische mit Spuren von $H_2SO_4$ außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts zurückgekommen.

**Gefrierexperimente** Abbildung 4.9 zeigt die Gefriertemperaturen von 1 cm$^3$ Proben dieser Lösungen. Die Gefrierpunkte liegen in einem Temperaturbereich von 201 bis 226 K. Dabei beträgt das Sättigungsverhältnis in Bezug auf NAT, $S_{\mathrm{NAT}}$, jeweils etwa 5–10. Die Proben wurden relativ schnell auf ungefähr 225 K

[7] Solche Temperaturschwankungen kommen beispielsweise in sogenannten Leewellen vor, wie man sie in der Arktis häufig östlich der norwegischen Bergkette beobachtet.

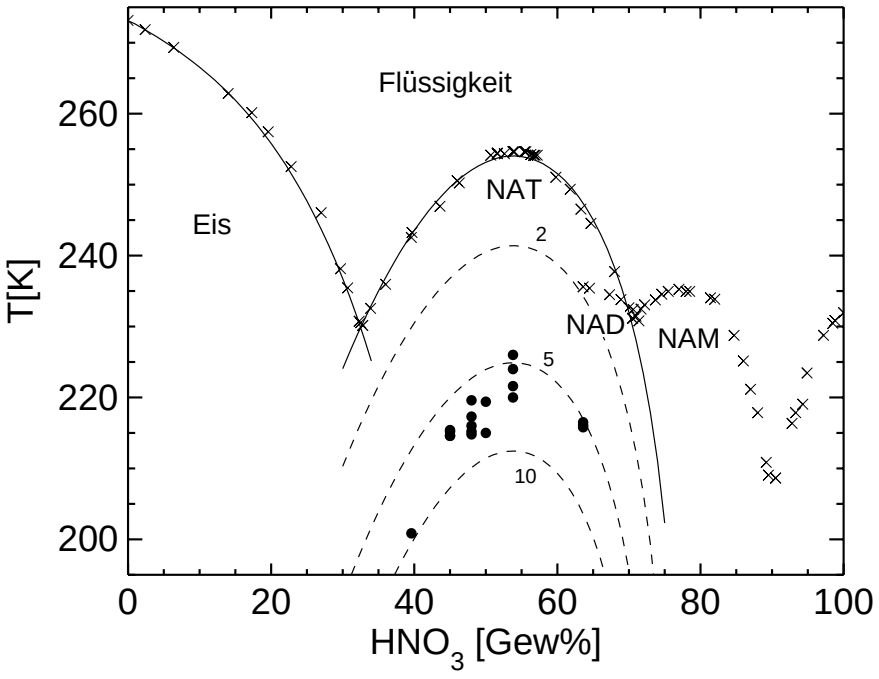



**Abbildung 4.9.** Gefriertemperaturen (●) binärer $HNO_3/H_2O$-Lösungen mit Volumina von 1 $cm^3$. ×: Schmelzpunkte im $HNO_3/H_2O$-Phasendiagramm [nach *Küster und Kremann,* 1904; *Ji,* 1994]. Durchgezogene Kurven: mit dem Flüssigphasenmodell von *Luo* berechnete Schmelzpunktkurven von Eis und NAT; gestrichelte Kurven: mit dem gleichen Modell berechnete Linien gleichen NAT-Sättigungsverhältnisses (2, 5 und 10).

gebracht, und erst dann langsamer auf tiefere Temperaturen abgekühlt. Dadurch konnte einerseits eine einigermaßen zügige Versuchsdurchführung gewährleistet werden, andererseits aber gleichzeitig die Bildung von NAT und Eis aus der Gasphase an den Glaswänden vermieden werden. Dies wurde mehrfach mit Lösungen unterschiedlicher Konzentration überprüft.[8]

Es gelang nicht, die binären $HNO_3/H_2O$-Lösungen auf stratosphärische Temperaturen ohne ein Gefrieren abzukühlen. Dies kann auf eine heterogene Nukleation aus der Flüssigkeit an den Glaswänden oder auf etwaigen in den unfiltrierten Proben vorhandenen Staubkörnchen zurückzuführen sein. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß die homogenen Nukleationsraten in diesen Lösungen sehr groß sind. Da die Probenvolumina 1 $cm^3$ betrugen, können mit dem benutzten experimentellen Aufbau maximal Raten von ungefähr $10^{-2}$ $cm^{-3}s^{-1}$ bestimmt werden. Die Beobachtungen deuten also darauf hin, daß die Nukleationsraten der binären $HNO_3/H_2O$-Lösungen wahrscheinlich größer als $10^{-2}$ $cm^{-3}s^{-1}$ sind, wo-

[8] Dies bedeutet zugleich, daß die in Abb. 4.2 gezeigte NAT-Nukleation tatsächlich in der Flüssigkeit stattfand und nicht in der Gasphase.

bei der wahre Wert an den Gefrierpunkten und bei tieferen Temperaturen aber nicht ermittelt werden kann.

**Diskussion** Wie in Abschnitt 4.6.2 noch diskutiert wird, sind binäre und nahezu binäre $HNO_3/H_2O$-Lösungen die einzigen, die mit dem in dieser Arbeit benutzten Aufbau nicht auf stratosphärische Temperaturen abgekühlt werden konnten. Dies kann bedeuten, daß Aerosoltröpfchen dieser Konzentrationen unter stratosphärischen Bedingungen tatsächlich homogen gefrieren können. Auch wenn die hier vorgestellten Experimente auf mögliche hohe Nukleationsraten in binären $HNO_3/H_2O$-Lösungen hinweisen, können jedoch keine definitiven Größen angegeben werden. Eine verbindliche Aussage hierzu können nur Gefrierexperimente mit Aerosolen geben. Diese erlauben aber nur sehr hohe Nukleationsraten zu messen und ergänzen damit sehr gut die vorliegenden großvolumigen Experimente, die nur bei kleinen Nukleationsraten einsetzbar sind. Kürzlich konnten *Disselkamp et al.* [1996] mit einem Aerosolkammer-Experiment zeigen, daß der Ratenkoeffizient für die homogene Nukleation von NAD aus Tröpfchen einer $HNO_3$-Konzentration von 63.6 Gew% (= 1:2) mit 1.5 $\mu$m Durchmesser im Temperaturbereich von 204–193 K in der Größenordnung von $10^8$–$10^{10}$ $cm^{-3}s^{-1}$ liegt, was die oben gemachten Schlußfolgerungen weiter unterstützt. Derartige Experimente fehlen aber im relevanteren verdünnten Konzentrationsbereich.

## 4.6 Das ternäre $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$-System

### 4.6.1 Stratosphärische Gleichgewichtsbedingungen

Wie bereits in Abschnitt 1.3 gesagt, zeigen sowohl Laboruntersuchungen als auch semiempirische Flüssigphasenmodelle eine sehr gute Löslichkeit von $HNO_3$ in $H_2SO_4/H_2O$-Mischungen bei tiefen Temperaturen. Dabei erlauben die thermodynamischen Modelle, die Gleichgewichtszusammensetzung flüssiger Aerosole unter stratosphärischen Bedingungen zu berechnen. In der Literatur wurden bereits eine Reihe von Gefrierexperimenten an solchen ternären Lösungen berichtet [*Molina et al.,* 1993; *Beyer et al.,* 1994; *Beyer,* 1994; *Song,* 1994]. Die Autoren kamen dabei stets zu dem Schluß, daß die Nukleationswahrscheinlichkeit mit steigender $HNO_3$-Konzentration so stark zunimmt, daß ternäre Aerosole unter stratosphärischen Bedingungen etwa 4 K oberhalb des Frostpunkts als NAT gefrieren. Im Gegensatz dazu gelangten *Koop et al.* [1995] mit vergleichbaren Gefrierexperimenten zu dem Schluß, daß die Gefrierwahrscheinlichkeit dieser ternärer Lösungen vernachlässigbar klein ist. Im folgenden sollen diese Ergebnisse nochmals näher erläutert sowie Erklärungen für die Unterschiede im Vergleich zu den bis dahin publizierten Messungen gegeben werden.

**Bestimmung von Nukleationsraten** In Abb. 4.10 sind die Konzentrationen und Temperaturen abgebildet, die in den vorliegenden Gefrierexperimenten näher untersucht wurden. Die gezeigten $T$/Gew%-Verhältnisse entsprechen denen von Aerosoltröpfchen unter typischen stratosphärischen Bedingungen von 5 ppmv $H_2O$ und 10 ppbv $HNO_3$ bei einer Höhe von 55 mb (ca. 20 km) und einer Menge von 0.53 ppbv $H_2SO_4$ im Hintergrundaerosol. Sie wurden mit einem Flüssigphasenmodell berechnet, dessen Parametrisierung in *Luo et al.* [1995] gegeben ist. Die Bedingungen sind exakt die gleichen, die von *Carslaw et al.* [1994] benutzt wurden, um den in Abb. 1.5 gezeigten Vergleich zwischen den Aerosolmessungen von *Dye et al.* [1992] und den thermodynamischen Modellen zur Beschreibung der flüssigen Aerosole durchzuführen. Die nachfolgend beschriebenen Messungen sind dazu gedacht, einen experimentellen Beweis dafür zu erbringen, daß die von *Dye et al.* [1992] beobachteten Aerosole wirklich flüssig sein konnten.

Sieben verschiedene ternäre Lösungen (A)–(G) wurden im Bereich der NAT-Sättigungstemperatur bis unter den Frostpunkt untersucht (siehe Abb. 4.10). In Tab. 4.1 sind die Zeitspannen $\tau$ aufgelistet, während der diese Lösungen ohne zu gefrieren unterkühlt werden konnten. Die einzelnen Temperaturen wurden um mindestens $\pm$ 1 K (in einem Fall sogar um 4.5 K) variiert, um den experimentellen

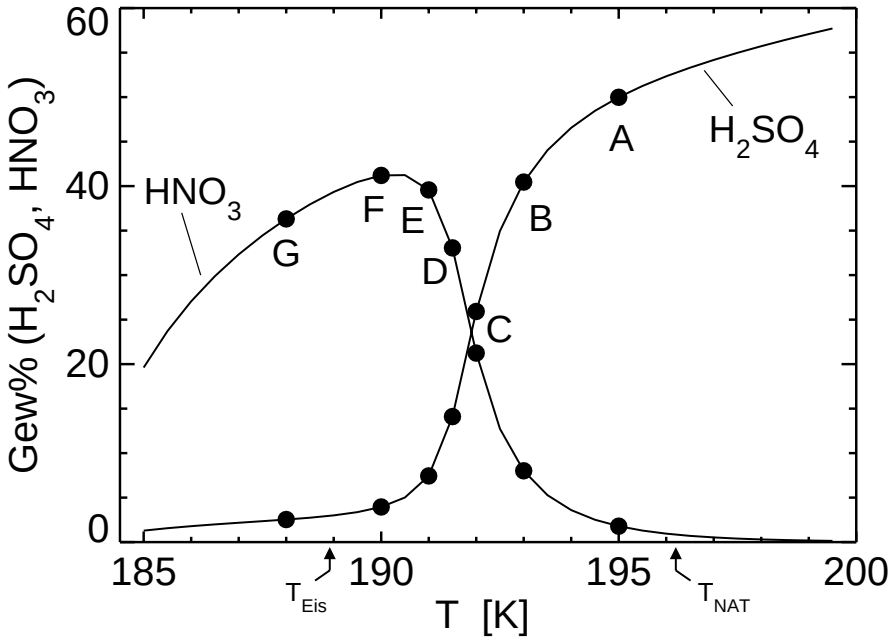



**Abbildung 4.10.** Gleichgewichtskonzentrationen ternärer stratosphärischer Aerosole als Funktion der Temperatur für 5 ppmv $H_2O$, 10 ppbv $HNO_3$ und 0.53 ppbv $H_2SO_4$ bei 55 mb [nach *Carslaw et al.,* 1994]. Die Punkte (A)–(G) geben die Zusammensetzung der Proben in den durchgeführten Experimenten an. Die Pfeile zeigen die NAT-Sättigungstemperatur und den Frostpunkt.

und theoretischen Unsicherheiten Rechnung zu tragen (experimentelle Fehler bei der Temperaturbestimmung, Unsicherheiten des thermodynamischen Modells bei der Berechnung von Abb. 4.10). Nahezu alle Proben blieben viele Minuten bis einige Stunden flüssig, bis sie schließlich mit Eis oder NAT geimpft wurden, auf eine andere Temperatur gebracht wurden oder die Messung beendet und die Probe auf Raumtemperatur aufgewärmt wurde. Nur die wenigsten der Messungen wurden dagegen durch das spontane Gefrieren der Probe beendet. Aus Tab. 4.1 lassen sich mit Hilfe von Gleichung (2.10b) und (2.11) obere Raten für die homogene Nukleation berechnen. Dies soll für Lösung (A) beispielhaft durchgeführt werden. Die Lösung konnte bei einer Temperatur von 194.5 K für 120 min unterkühlt werden ohne zu gefrieren. Zur Bestimmung der oberen Rate wird folglich Gleichung (2.11) benutzt: $\omega_{up} = (1/t_{tot}) \times \ln[1/(1-x)]$. Für ein Konfidenzniveau von $x = 0.999$ ergibt sich demnach $\omega_{up} = (1/120) \times \ln[1000]$ min$^{-1}$ $= 9.6 \times 10^{-4}$ s$^{-1}$. Da das Volumen $V$ der Probe 1 cm$^3$ betrug, ergibt sich die obere Rate für homogene Nukleation nach $J_{up} = \omega_{up}/V = 9.6 \times 10^{-4}$ cm$^{-3}$s$^{-1}$. Die oberen Raten der homogenen Nukleation für die anderen Lösungen und Temperaturen wurden entsprechend berechnet und liegen bei einem Konfidenzniveau von 0.999 bei typischerweise $10^{-2}$–$10^{-3}$ cm$^{-3}$s$^{-1}$. Folglich sind die Ratenkoeffizienten all dieser Lösungen so klein, daß die Wahrscheinlichkeit für homogenes Gefrieren eines stratosphärischen Aerosoltröpfchens mit einem Volumen von weniger als $10^{-12}$ cm$^3$ unter diesen Bedingungen vernachlässigbar gering ist (siehe auch die Ableitung hierzu in Abschnitt 4.4). Damit bestätigen die Ergebnisse der hier geschilderten Versuche den Vorschlag von *Carslaw et al.* [1994], daß die von *Dye et al.* [1992] beobachteten Aerosole tatsächlich flüssige ternäre Tröpfchen waren.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß selbst Lösung (G) 2 Stunden ohne ein Gefrieren bei 188 K und darunter gehalten werden konnte, was einer Temperatur von etwa 1 K unter dem stratosphärischen Frostpunkt (bei 55 mb und 5 ppmv $H_2O$) entspricht. Dies stellt die wahrscheinlichste Erklärung für die kleinen Werte im beobachteten Gesamtaerosolvolumen in [*Dye et al.*, 1992] dar, welche keine umfassende Eisbildung trotz der bei 188 K herrschenden Eis-Übersättigung zeigen (vergleiche Abb. 1.5). Auf Experimente mit Lösung (G) soll in Abschnitt 4.6.3 noch näher eingegangen werden.

Zusätzlich wurden auch die Nukleationseigenschaften bestimmter Substrate in ternären Lösungen näher untersucht, wie dies bereits für $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen beschrieben wurde (siehe Abschnitt 4.4). Dazu wurden kristalline Proben von $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$, $(NH_4)_2SO_4$ und AgI mit makroskopischen Oberflächen von mindestens $10^{-2}$ cm$^2$ in Lösung (D) suspendiert und diese dann auf stratosphärische Temperaturen abgekühlt. Es konnte jedoch keine erhöhte Gefriertendenz dieser Lösung festgestellt werden. Die oberen Raten für die heterogene Nukleation von Lösung (D) auf den beschriebenen Substraten betragen $j_{up} = 0.86$ cm$^{-2}$s$^{-1}$ (bei Temperaturen um 190 K und einem Konfidenzniveau von 0.99) und deuten an, daß auch ein heterogenes Gefrieren von $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Aerosolen auf diesen Substraten in der Stratosphäre äußerst unwahrscheinlich ist. Die Meßda-

**Tabelle 4.1.** Zeitspannen $\tau$, für die die Lösungen (A)–(G) flüssig blieben.

| | $H_2SO_4$ [Gew%] | $HNO_3$ [Gew%] | $T_{eq}$ [K] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| A | 50.0 | 1.8 | 195.0 | 194.5 | 120 | ⇓ |
| | | | | 193.5 | 81 | SG |
| B | 40.5 | 8.0 | 193.0 | 194.5 | 170 | ⇓ |
| | | | | 194.0 | 170 | ⇓ |
| | | | | 192.7 | 85 | MS |
| | | | | 192.3 | 85 | MS |
| C | 25.9 | 21.2 | 192.0 | 191.2 | 100 | ⇓ |
| | | | | 191.0 | 53 | SG |
| | | | | 190.0 | 37 | MS |
| | | | | 190.0 | 30 | ⇓ |
| | | | | 188.8 | 36 | ⇓ |
| D | 14.0 | 33.1 | 191.5 | 192.9 | 20 | ⇓ |
| | | | | 191.5 | 100 | ⇓ |
| | | | | 190.2 | 45 | MS |
| | | | | 190.0 | 15 | ⇓ |
| | | | | 188.4 | 39 | ⇓ |
| | | | | 187.0 | 29 | MS |
| E | 7.5 | 39.5 | 191.0 | 191.2 | 14 | IM |
| | | | | 191.0 | 10 | ⇓ |
| | | | | 190.9 | 25 | SG |
| | | | | 190.8 | 63 | IM |
| | | | | 190.1 | 25 | IM |
| | | | | 190.1 | 10 | ⇓ |
| | | | | 190.0 | 20 | IM |
| | | | | 189.9 | 23 | IM |
| F | 3.9 | 41.2 | 190.0 | 189.9 | 23 | ⇓ |
| | | | | 189.6 | 23 | ⇓ |
| | | | | 189.0 | 30 | IM |
| G | 2.5 | 36.3 | 188.0 | 190.5 | 25 | IM |
| | | | | 189.5 | 14 | IM |
| | | | | 188.0 | 18 | ⇓ |
| | | | | 184.9 | 30 | ⇑ |
| | | | | 187.2 | 72 | IM |

$T_{eq}$: Gleichgewichtstemperatur der Lösungen (A)–(G) unter stratosphärischen Bedingungen wie in Abb. 4.10 angegeben. $T_{exp}$: experimentelle Temperatur. Anm.: Was mit der Probe am Ende der Zeitspanne $\tau$ geschieht; ⇓: die Temperatur wurde ohne ein Gefrieren erniedrigt; ⇑: die Temperatur wurde ohne ein Gefrieren erhöht; SG: spontanes Gefrieren; MS: die Messung wurde gestoppt; IM: ein durch Impfen bewußt ausgelöstes Gefrieren.

ten dieser Experimente sind zusammen mit Messungen an echten Meteoritenpartikeln, die ebenfalls keine ausreichenden heterogenen Gefrierraten zeigen, in *Biermann et al.* [1996] detaillierter dargestellt.

**Experimentelle Beobachtungen** In den durchgeführten Messungen konnten bei allen Lösungen ein besonderes Verhalten festgestellt werden: Entweder erfolgte ein spontanes Gefrieren während des Abkühlvorgangs, oder die Proben erreichten die angestrebte Temperatur und konnten dann für bis zu einige Stunden flüssig gehalten werden (siehe Tab. 4.1). Beide Fälle sind in Abb. 4.11 anhand von Experimenten der Lösung (E) dargestellt. Dieses auf den ersten Blick verwirrende Verhalten kann wiederum mit der Bildung von Kondensaten aus Eis oder NAT aus der Gasphase an den Glaswänden erklärt werden. Bereits *Ohtake* [1993] berichtet über die Bildung von Frost an den Wänden seiner Probengläser, besonders dann, wenn diese nicht gut verschlossen waren. Er bemerkte auch, daß dies einen möglichen Einfluß auf das Gefrierverhalten der Proben haben könnte. Wie bereits bei der Untersuchung der $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen erläutert, konnte in den vorliegenden Experimenten aber selbst bei dicht verschlossenen Gläsern beobachtet werden, daß sich ein Teil des $H_2O$-Dampfes bei einem raschen Abkühlen nicht in der Lösung, sondern als Frost an den Wänden niederschlug. Da dieses Eis

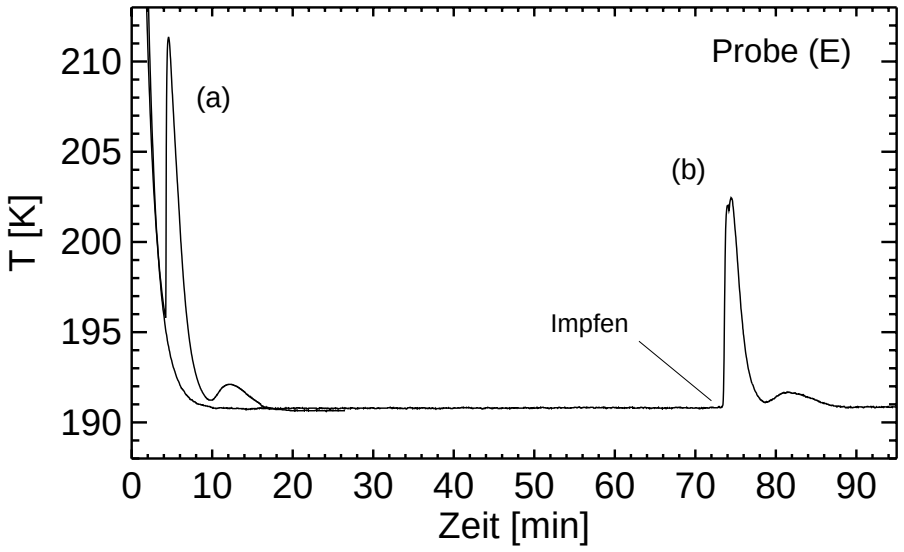



**Abbildung 4.11.** Typisches Gefrierexperiment einer ternären Lösung am Beispiel der Lösung (E). Die erste Probe (a) gefriert bevor die angestrebte Temperatur von 191 K erreicht wurde, wahrscheinlich durch ein Impfen mit an den Glaswänden gebildetem Eis oder NAT. Die zweite Probe (b) erreicht die Kühlbadtemperatur und bleibt dann etwa 63 min flüssig bevor das Gefrieren durch Impfen mit Eis absichtlich ausgelöst wurde.

bei der Endtemperatur jedoch nicht im Gleichgewicht mit dem $H_2O$-Dampfdruck über der Lösung steht, verdampft es langsam wieder. Alternativ kann das Eis allerdings auch ein Gefrieren der gesamten Probe auslösen, wenn es am Meniskus in Kontakt mit der Flüssigkeit kommt. Dies konnte durch ein leichtes Schwenken des Probenglases auch absichtlich herbeigeführt werden. Ein Gefrieren konnte auch durch Einbringen kleiner Eiskügelchen in die Flüssigkeit ausgelöst werden, was das geschilderte Erklärungsmuster weiter unterstützt. Selbst die kleinen Eiskriställchen, die beim Einhauchen in das Probenglas entstehen, waren für ein Gefrieren ausreichend. In einigen der untersuchten Fällen gibt es auch Anzeichen für die Bildung von NAT aus der Gasphase nach dem gleichen Schema.

Aus den hier geschilderten Gründen ist es sehr wahrscheinlich, daß solche Prozesse auch in den Experimenten von *Molina et al.* [1993], *Beyer et al.* [1994] und *Beyer* [1994] vorhanden waren. Wie bereits in Abschnitt 4.3 geschildert, gefror dabei unter ähnlichen experimentellen Bedingungen wie hier eine Untergruppe der Proben in sehr kurzer Zeit, während die anderen sehr lange benötigten oder sogar gänzlich flüssig blieben (siehe z. B. Abb. 4.4). Somit müssen die Schlußfolgerungen dieser Autoren, daß ein Gefrieren ternärer Aerosole wahrscheinlich ist, vermutlich auf die Nichtbeachtung dieses experimentell bedingten Artefakts zurückgeführt werden.

Bei der Durchführung verläßlicher Gefrierexperimente muß folglich die Bildung von Eis und NAT an den Probenglaswänden konsequent verhindert werden. Dies kann durch langsames Abkühlen erzielt werden, wodurch sich die angestrebte Temperatur unter ansonsten gleichen Bedingungen in fast jedem Fall erreichen läßt. Diese Beobachtungen werden durch Messungen von *Song* [1994] bestätigt, in denen ternäre Proben in 5 K-Schritten abgekühlt wurden, und dabei oft Temperaturen von bis zu 173 K ohne ein Gefrieren erreicht werden konnten.

**Gefrierverhalten nach Impfen** Wie im vorigen Abschnitt geschildert, kann in ternären Lösungen durch Impfen ein Gefrieren ausgelöst werden. Dabei können das Gefrierverhalten und die durch Auftauen bestimmten Kristallisationsprodukte mit Hilfe des ternären Phasendiagramms erklärt werden. Im folgenden Abschnitt wird am Beispiel der Lösung (F) ein Experiment mit Kristallisation und anschließendem Aufwärmen und Schmelzen vollständig gezeigt und durch Vergleich mit dem ternären Phasendiagramm detailliert ausgewertet.

Die Kristallisation und das Schmelzen von Lösung (F) sind in Abb. 4.12 dargestellt und Abbildung 4.13 zeigt isotherme Schnitte durch das ternäre Phasendiagramm, die die fest/flüssig-Koexistenzlinien von Eis, NAT und SAT mit der ternären Flüssigkeit bei 190, 206, 228 und 249 K enthalten. Dabei sind die Beschriftungen 'Eis', 'NAT' und 'SAT' jeweils auf derjenigen Seite der Koexistenzlinien angebracht, wo die ternäre Lösung in Bezug auf den entsprechenden Kristall übersättigt ist. Die Diagramme wurden mit dem thermodynamischen Flüssigphasenmodell von *Luo* berechnet, dessen Parametrisierung in *Luo et al.*

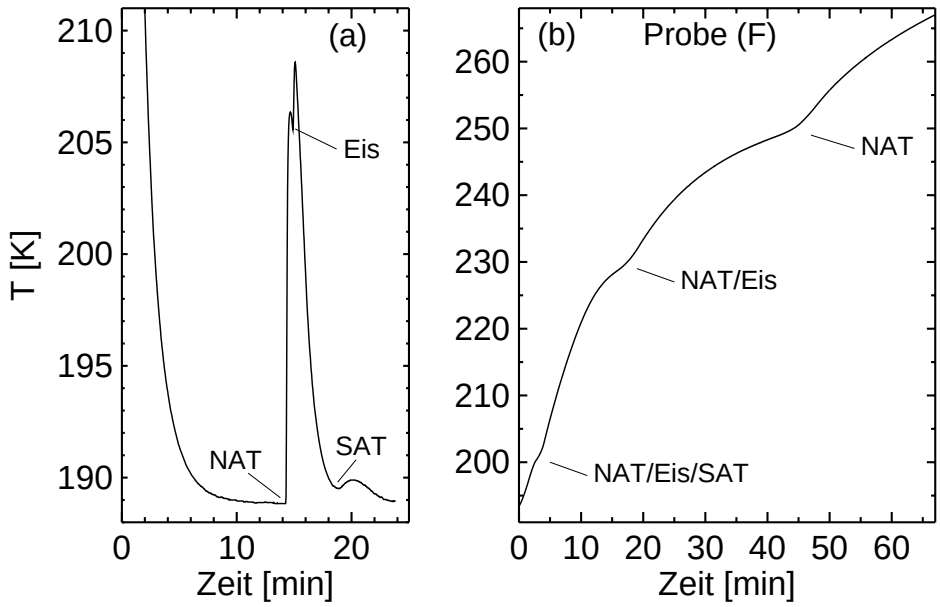



**Abbildung 4.12.** Temperaturentwicklung beim Gefrieren (a) und Schmelzen (b) von Lösung (F). In (a) wurde die Nukleation verschiedener Phasen markiert und in (b) sind die Schmelzpunkte der einzelnen Kristalle eingezeichnet.

[1995] gegeben ist. Mit Hilfe der Diagramme können die einzelnen festen Phasen identifiziert werden, die während eines Experiments kristallisieren oder schmelzen.

Lösung (F) in Abb.4.12a gefriert bei 189 K und ist zu diesem Zeitpunkt bezüglich NAT übersättigt, bezüglich Eis und SAT jedoch untersättigt (Punkt 1 in Abb. 4.13a). NAT kristallisiert folglich als erstes und die Zusammensetzung der Lösung ändert sich entlang der fett eingezeichneten Geraden.[9] Während die Temperatur der Probe wegen der freiwerdenden latenten Wärme auf etwa 206 K ansteigt (siehe Abb. 4.12a), ist sie ab dem Punkt (2) auch bezüglich Eis übersättigt. Von nun an betrachten wir Abb. 4.13b. Ungefähr bei Punkt (3) ist die Übersättigung für eine Eisnukleation ausreichend und die Probe begibt sich zum Koexistenzpunkt von NAT, Eis und der Flüssigkeit (Punkt 4). Der Weg (3–4) ist nicht exakt bekannt, da er von den Wachstumsgeschwindigkeiten der beiden Kristalle abhängt. Am Koexistenzpunkt (4) und etwa 206 K ist die verbleibende Lösung in Bezug auf SAT noch untersättigt. Erst nach einem erneuten Abkühlen auf 190 K ergibt sich eine leichte SAT-Übersättigung (Punkt 4' in Abb. 4.13a). Die nachfolgende SAT-Nukleation führt zu einem Freiwerden einer geringen Menge latenter Wärme, wie man in Abb. 4.12a sieht. Die Konzentration der restlichen Lösung verbleibt im Gebiet zwischen den Koexistenzpunkten von NAT/Eis/Flüssigkeit

[9] Die Konzentration der verbleibenden Flüssigkeit kann leicht aus stöchiometrischen Überlegungen hergeleitet werden. Für die NAT-Kristallisation werden einfach der $HNO_3$- und der $H_2O$-Stoffmengenanteil der Lösung im Verhältnis 1:3 reduziert.

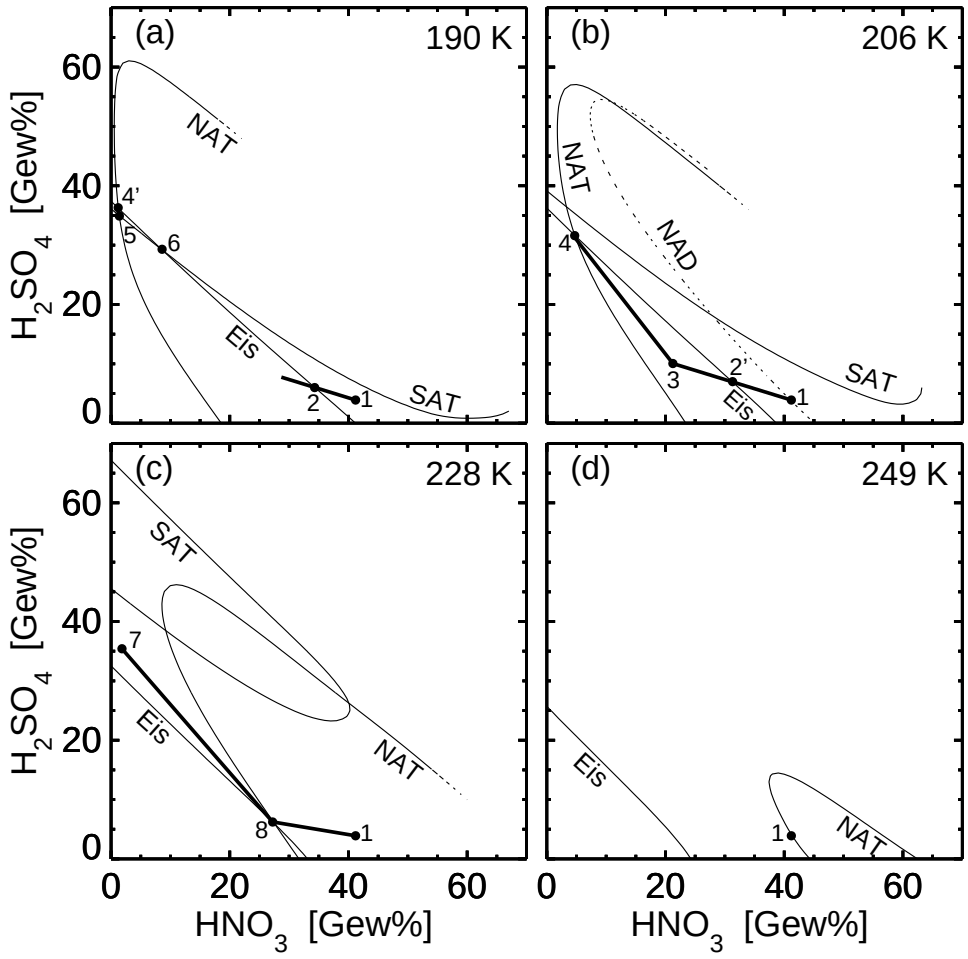



**Abbildung 4.13.** Das ternäre $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$-Phasendiagramm. Die dünnen durchgezogenen Kurven sind die Koexistenzlinien von NAT, SAT und Eis mit der Flüssigkeit bei 190 K (a), 206 K (b), 228 K (c) und 249 K (d). Die Beschriftungen 'Eis', 'NAT' und 'SAT' jeweils auf derjenigen Seite der Koexistenzlinien angebracht, wo die ternäre Lösung in Bezug auf den entsprechenden Kristall übersättigt ist. Die dicken durchgezogenen Linien zeigen den Verlauf des Gefrierens und Schmelzens der Probe (F) aus Abb. 4.12 an. Verschiedene Gefrierpunkte, Schmelzpunkte und eutektische Punkte sind mit (1–8) markiert. Punkt (1): Zustand der Lösung zu Beginn und Ende des Versuchs; (1–3): NAT wächst; (2): Eis ist übersättigt; (3): Eis nukleiert; (3–4): Eis und NAT wachsen; (4): NAT/Eis/Flüssigkeit-Koexistenzpunkt bei 206 K; (4'): NAT/Eis/Flüssigkeit-Koexistenzpunkt bei 190 K, SAT nukleiert; (5): NAT/SAT/Flüssigkeit-Koexistenzpunkt bei 190 K; (6): SAT/Eis/Flüssigkeit-Koexistenzpunkt bei 190 K; (7): berechnetes NAT/SAT/Eis-Eutektikum bei 195 K, SAT schmilzt; (8): NAT/Eis/Flüssigkeit-Koexistenzpunkt bei 228 K, Eis schmilzt; (1): NAT schmilzt bei 249 K. In (b) ist die Koexistenzkurve von NAD als gestrichelte Kurve eingezeichnet, basierend auf den Dampfdruckmessungen von *Worsnop et al.* [1993].

(4'), NAT/SAT/Flüssigkeit (5) und Eis/SAT/Flüssigkeit (6) bis die gesamte Probe gefroren ist.

Das anschließende Aufwärmen der Probe führt zu einem aufeinanderfolgenden Schmelzen der einzelnen festen Phasen. Beim NAT/Eis/SAT-Eutektikum bei ungefähr 197 K beginnen alle drei Phasen zu schmelzen, was einen Haltepunkt in der Temperaturkurve ergibt, da latente Wärme verbraucht wird (Abb. 4.12b).[10] Nachdem SAT vollständig geschmolzen ist, verläßt die Probe den ternären eutektischen Punkt (Punkt 7 in Abb. 4.13c). Die Temperatur steigt stark an und die Lösung läuft an der NAT/Eis/Flüssigkeit-Koexistenzkurve entlang (7–8), wobei ständig weitere Mengen von NAT und Eis schmelzen. Ein zweites Temperaturplateau wird bei etwa 228 K erreicht. Dort befindet sich der Punkt auf der NAT/Eis/Flüssigkeit-Koexistenzkurve, bei dem das verbleibende Eis schmilzt (Punkt 8 in Abb. 4.13c). Jetzt ist allein noch NAT vorhanden, welches bei etwa 249 K das NAT-Stabilitätsgebiet verläßt und schmilzt (Punkt 1 in Abb. 4.13d) und deshalb dort einen letzten Haltepunkt verursacht.

Diese Interpretation kann alle beobachteten Temperaturänderungen erklären, läßt jedoch offen, ob zu Beginn vielleicht NAD anstelle von NAT nukleiert ist. Bei 190 K sowie auch bei 206 K ist die Lösung nämlich auch in Bezug auf NAD übersättigt. Allerdings können NAD, Eis und Flüssigkeit bei 206 K nicht koexistieren, denn die Eis/Flüssigkeit- und die NAD/Flüssigkeit-Koexistenzkurven in Abb. 4.13b überschneiden sich nicht.[11] An diesem Punkt hätte also keine Eis-Nukleation stattfinden können, so daß die Bildung von NAD in diesem Experiment als äußerst unwahrscheinlich angesehen werden kann. Allerdings könnte auch bei 189 K zunächst NAD entstanden sein, das sich dann aber innerhalb von Sekunden in NAT umgewandelt haben müßte. Ähnliches gilt für das Entstehen von SAH anstelle von SAT. Der erste Haltepunkt unterhalb von 200 K in Abb. 4.12b stimmt nicht mit der Temperatur des NAT/Eis/SAH-Eutektikums überein, welche laut Modell bei etwa 210 K liegen sollte. Dagegen wird das NAT/Eis/SAT-Eutektikum bei etwa 195 K berechnet und stimmt im Rahmen der Ungenauigkeiten mit der gemessenen Temperatur von 197 K gut überein.

Das vorliegende Beispiel sowie weitere im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte, hier jedoch nicht gezeigte, Experimente deuten die Leistungsfähigkeit der Modelle bei der Beschreibung der flüssigen Phase und der fest/flüssig-Gleichgewichte an. In Anhang B wird näher auf das verwendete thermodynamische Modell eingegangen.

[10] Das Eutektikum in Abb 4.12b ist wegen des großen Temperaturgradienten zwischen Probe und heizendem Krystat bei etwa 200 K zu sehen. Die Ableitung der Temperaturkurve (hier nicht abgebildet) besitzt aber bereits bei ungefähr 197 K ein Maximum, was den Beginn des Schmelzens bei dieser Temperatur anzeigt.

[11] Diese Interpretation benutzt die von *Worsnop et al.* [1993] gemessenen Dampfdrücke von NAD. Wie in Anhang C.1 beschrieben wird, gibt es Gründe gegen die Genauigkeit dieser Messungen bei höheren Temperaturen, so daß die zu dem hier vorliegenden Experiment getroffenen Schlußfolgerungen bei Revision der Dampfdrücke nochmals überprüft werden sollten.

**Zusammenfassung** In diesem Abschnitt wurden Gefrierexperimente an ternären Lösungen mit Kompositionen, wie sie für flüssige Aerosole unter polaren stratosphärischen Gleichgewichtsbedingungen berechnet werden, gezeigt. Die oberen Grenzen für die gemessenen homogenen Nukleationsraten dieser Lösungen sind kleiner als $10^{-2}$ $cm^{-3}s^{-1}$ und schließen damit ein homogenes Gefrieren ternärer Aerosole oberhalb des Frostpunkts aus. Auch die heterogene Nukleation an eventuell vorhandenen Keimen kann als unwahrscheinlich eingestuft werden. Die experimentell bestimmten Gefrierkurven, Schmelzpunkte und Eutektika stehen in guter Übereinstimmung mit den für diese Punkte theoretisch vorhergesagten Temperaturen, was die Verläßlichkeit der Elektrolytmodelle zusätzlich unterstreicht.

### 4.6.2 Lösungen außerhalb des stratosphärischen Gleichgewichts

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß ternäre Lösungen mit Konzentrationen, wie sie unter stratosphärische Gleichgewichtsbedingungen in Aerosoltröpfchen vorkommen, bis auf polare Temperaturen von 188 K unterkühlt werden können. Auch bei hohen $HNO_3$-Konzentrationen von etwa 40 Gew% und einem $H_2SO_4$-Anteil von 2.5 Gew% waren die homogenen Nukleationsraten kleiner als $10^{-2}$ $cm^{-3}s^{-1}$. Andererseits konnten binäre $HNO_3/H_2O$-Lösungen in Abschnitt 4.5 nicht auf stratosphärische Temperaturen abgekühlt werden, da sie bereits vorher gefroren. Damit drängt sich die Frage auf, wie klein der $H_2SO_4$-Anteil sein muß, damit die Nukleationsrate auch in den ternären Lösungen stark erhöht wird.

Im folgenden wird gezeigt, daß nur geringe Mengen von $H_2SO_4$ ausreichen um $HNO_3/H_2O$-Lösungen vor dem frühzeitigen Gefrieren zu bewahren. Die mögliche stratosphärische Relevanz dieser Beobachtung wird anhand eines Vergleichs mit Modellrechnungen von *Meilinger et al.* [1995] diskutiert. Diese zeigen, daß stratosphärische Aerosole fern des thermodynamischen Gleichgewichts eben solche geringen $H_2SO_4$-Konzentrationen sogar unterschreiten können, so daß ein homogenes Gefrieren möglich wird.

**Gefrierexperimente** Es wurden verschiedene Lösungen angesetzt, die alle eine feste $HNO_3$-Konzentration von 48 Gew% besaßen, deren $H_2SO_4$-Anteil aber zwischen 0 und 1.4 Gew% variierte. Die Gefriertemperaturen dieser Lösungen sind in Abb. 4.14 dargestellt. Während die Lösungen mit höchstens 0.01 Gew% $H_2SO_4$ bei hohen, für binäre $HNO_3/H_2O$-Lösungen typischen Temperaturen gefrieren, sind die Gefriertemperaturen von Lösungen mit 0.1 und 1.4 Gew% signifikant erniedrigt. Zur Verdeutlichung zeigt die durchgezogene Linie den starken Abfall in den Gefrierpunkten zwischen 0.01 und 0.1 Gew%. Auf den ersten Blick mag man erwarten, daß der Zusatz einer weiteren Substanz (hier $H_2SO_4$) den Gefrierpunkt einer Lösung stark erniedrigt. Dies ist von vielen binären Systemen bekannt. So

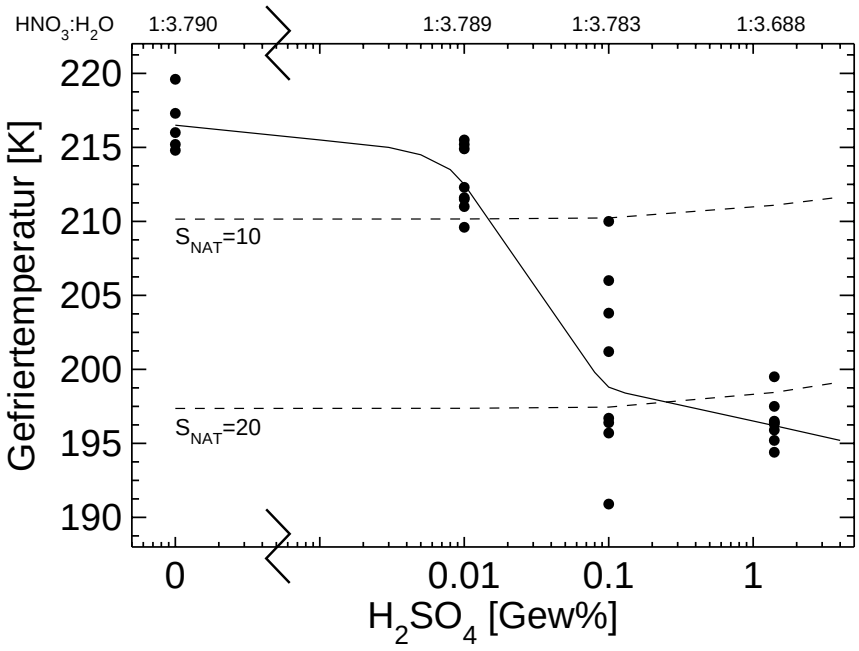



**Abbildung 4.14.** Gefriertemperaturen (●) 48 Gew%iger $HNO_3$-Lösungen (ca. 1 $cm^3$) als Funktion der $H_2SO_4$-Konzentration. Man beachte die logarithmische Auftragung. Die durchgezogene Linie soll den Verlauf der Gefrierpunkte verdeutlichen, die gestrichelten Kurven zeigen an, wann die betreffenden Lösungen NAT-Sättigungsverhältnisse von 10 und 20 aufweisen. An der Oberseite ist zusätzlich das $HNO_3$:$H_2O$-Molverhältnis angegeben.

setzt die Zugabe von $H_2SO_4$ zu $H_2O$ den Eis-Gefrierpunkt um viele Kelvin herab. Allerdings kommt es in diesen Fällen auch zu einer Schmelzpunktserniedrigung.[12] Diese führt zu einer kleineren Übersättigung bei gleicher Temperatur und folglich auch zu einer tieferen Gefriertemperatur. Im vorliegenden Fall mit kleinen $H_2SO_4$-Anteilen in einer fast binären $HNO_3/H_2O$-Lösung gilt dies jedoch nicht. Hier steigen der NAT-Schmelzpunkt und das NAT-Sättigungsverhältnis, $S_{\mathrm{NAT}}$, mit wachsender $H_2SO_4$-Konzentration, während der Gefrierpunkt fällt (der kristallisierende Festkörper ist immer NAT). In Abb. 4.14 sind zwei Isolinien des NAT-Sättigungsverhältnisses als gestrichelte Kurven eingezeichnet, die, wie gesagt, mit steigender $H_2SO_4$-Konzentration leicht ansteigen. Vergleicht man diese Linien mit den gemessenen Gefrierpunkten läßt sich keine Korrelation feststellen. Die Lösungen ohne und mit nur 0.01 Gew% $H_2SO_4$ gefrieren bei $S_{\mathrm{NAT}}$-Werten kleiner 10, wohingegen die mit 0.1 und 1.4 Gew% $H_2SO_4$ meist $S_{\mathrm{NAT}}$-Werte größer als 20 benötigen. Die starke Streuung der Gefrierpunkte bei 0.1 Gew% kommt wahrscheinlich durch kleine Unterschiede in der $H_2SO_4$-Konzentration zustande, wobei kleine Abweichungen zu starken Schwankungen im Gefrierpunkt der

[12] oft mißverständlich Gefrierpunktserniedrigung genannt

jeweiligen Lösung führen.

Um eine Beeinflussung dieser Ergebnisse durch heterogene Nukleation wegen eventuell vorhandener Unterschiede der einzelnen Proben wie Staub oder Kratzer an den Glaswänden auszuschließen, wurden spezielle Experimente durchgeführt. Zuerst wurde eine Lösung mit 48 Gew% $HNO_3$ und 0.01 Gew% $H_2SO_4$ angesetzt und zweimal bis zum Gefrieren abgekühlt. Dann wurde eine geringe Menge einer anderen Lösung mit gleicher $HNO_3$- aber etwas höherer $H_2SO_4$-Konzentration zu dieser Probe gegeben, so daß deren Zusammensetzung letztendlich bei 48 Gew% $HNO_3$ und 0.1 Gew% $H_2SO_4$ lag. Diese wurde wieder bis zum Gefrieren abgekühlt. Mit dieser Methode kann die Wahrscheinlichkeit eines heterogenen Gefrierens nur erhöht werden, da einige Staubkörnchen zusätzlich in die Lösung gelangen können und auch die Oberfläche der Glaswand, mit der die Lösung in Kontakt kommt, etwas größer wird. Wegen des geringfügig angewachsenen Volumens ist sogar auch eine homogene Nukleation wahrscheinlicher geworden. Trotzdem wurden die Gefriertemperaturen nach Zusatz der $H_2SO_4$-reicheren Lösung stark herabgesetzt. Ein solches Experiment ist in Abb. 4.15 dargestellt. Während die Lösung vor dem Zusatz bei 209.6 K (nicht gezeigt) und 211.6 K (obere Kurve) gefror, lag die Gefriertemperatur danach bei 196.7 K.

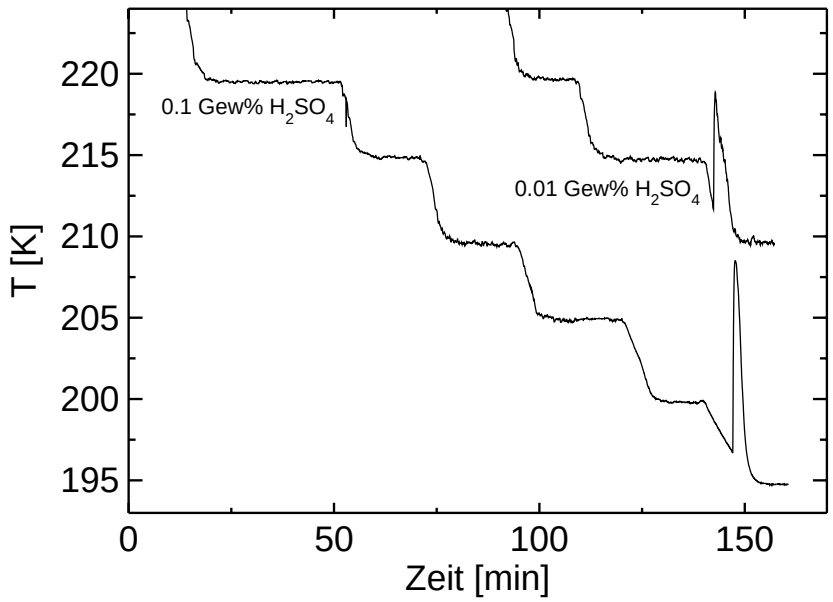



**Abbildung 4.15.** Gefrierexperimente einer 48 Gew%igen $HNO_3$-Lösung mit verschiedenen $H_2SO_4$-Konzentrationen. Während die Lösung mit 0.01 Gew% $H_2SO_4$ bereits bei 211.6 K gefriert (obere Kurve), kann dieselbe Lösung nach Zusatz von $H_2SO_4$ (dann 0.1 Gew%) bis auf 196.7 abgekühlt werden, wo sie schließlich ebenfalls gefriert (untere Kurve). Zur besseren Übersichtlichkeit wurde die obere Kurve nach rechts verschoben abgebildet.

**Tabelle 4.2.** Gefriertemperaturen $T_{fr}$ von 48 Gew%igen $HNO_3/H_2O$-Lösungen mit Spuren von $H_2SO_4$

| Versuch | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | $T_{fr}$ [K] | Anmerkung |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 48.0 | 0.01 | 209.6 | |
| | | | 211.6 | † |
| | | 0.1 | 196.7 | ∗ † |
| 2 | 48.0 | 0.01 | 211.0 | |
| | | | 212.3 | |
| | | 0.11 | 190.9 | ∗ |
| 3 | 48.0 | 0 | 214.8 | |
| | | 0.09 | 210.0 | ∗ |
| | | | 201.2 | |
| | | | 203.8 | |

$T_{fr}$: Gefriertemperatur der Lösungen; ∗: dieselbe Lösung nach $H_2SO_4$-Zugabe, ansonsten unverändert; †: dieses Experiment ist in Abb. 4.15 dargestellt.

Dasselbe Verhalten wurde in weiteren derartigen Experimenten beobachtet, die alle in Tab. 4.2 aufgelistet sind. Diese Daten sprechen eindeutig dafür, daß es tatsächlich der geringe $H_2SO_4$-Anteil ist, der ein Gefrieren bei höheren Temperaturen verhindert. Es soll darauf hingewiesen sein, daß in diesen Versuchen das Massenverhältnis von $HNO_3$ konstant gehalten wurde, und nicht das Stoffmengenverhältnis. Allerdings ändert sich das $HNO_3/H_2O$-Stoffmengenverhältnis durch den $H_2SO_4$-Zusatz nur unwesentlich, von 1:3.790 bei 0 Gew% $H_2SO_4$ auf 1:3.783 bei 0.1 Gew% $H_2SO_4$ (siehe auch Abb. 4.14), was das Nukleationsverhalten nicht beeinflussen sollte. Weiterhin sei angemerkt, daß die $H_2SO_4$-Stoffmengenkonzentration bei 0.1 Gew% nur extrem gering ist. So kommen auf 3570 $HNO_3$- und $H_2O$-Moleküle nur ein $H_2SO_4$-Molekül. Trotzdem scheint diese geringe Menge einen starken Einfluß auf das Nukleationsverhalten zu besitzen. Bisher konnte jedoch keine befriedigende theoretische Erklärung hierfür gefunden werden, auch wenn die experimentellen Befunde eindeutig scheinen.

**Diskussion** Rechnungen von *Meilinger et al.* [1995] haben ergeben, daß starke Temperaturfluktuationen, wie sie beispielsweise in Leewellen vorkommen, eine erhebliche Abweichung der Zusammensetzung flüssiger stratosphärischer Aerosole von ihren thermodynamischen Gleichgewichtswerten bewirken können. Dabei wird die $HNO_3$-Aufnahme in größere Tropfen diffusiv verlangsamt, und die kleinen Tropfen können Kompositionen von nahezu binären $HNO_3/H_2O$-Lösungen mit nur Spuren von $H_2SO_4$ annehmen.

In einem Modellfall mit einem Ensemble von 26 verschiedenen Tröpfchenklassen wurde die Temperatur innerhalb einer Stunde von 196 K auf 190 K abgesenkt, verblieb dort für eine Stunde, und wurde dann wieder auf 196 K erwärmt. Auf synoptischen Skalen stellt ein solcher Temperaturzyklus eine sehr starke Störung dar, in Leewellen ist dies jedoch als ein eher mildes Kühlereignis einzustufen. Während die durch eine langsame Gasphasendiffusion limitierte $HNO_3$-Aufnahme der größeren Tröpfchen (Radius 0.2–0.5 $\mu$m) dazu führt, daß diese bei 190 K noch $H_2SO_4$-Konzentrationen von 2–10 Gew% aufweisen, erreichen die kleinen Tröpfchen (Radius 0.05–0.08 $\mu$m) $H_2SO_4$-Werte, die bei ungefähr $3\times10^{-3}$ Gew% liegen.[13] Damit werden folglich $H_2SO_4$-Konzentrationen unterhalb der Werte erreicht, die in den oben geschilderten Experimenten ein Gefrieren der großvolumigen Proben noch verhindern können.

Der geschilderte Ablauf stellt einen neuen potentiellen Bildungsmechanismus von Typ-Ia-PSCs dar. Dies kann jedoch erst bewiesen werden, wenn Gefriermessungen mit Aerosolteilchen unter diesen Bedingungen die vermuteten hohen Nukleationsraten bestätigen. Interessanterweise würde es bei diesem Mechanismus vorwiegend zu einem Gefrieren der kleinsten Tröpfchen kommen. Bei den bislang in der Literatur diskutierten Nukleationsprozessen gefrieren bei gleichen Nukleationsraten nämlich zuerst die größeren Tröpfchen, da sie wegen ihres größeren Volumens eine höhere Nukleationswahrscheinlichkeit besitzen. Leider sind die zur Verfügung stehenden PSC-Messungen in der Stratosphäre bei den kleinen Teilchen ($r \lesssim 0.2\mu$m) nicht hinreichend aufgelöst, um hier eine rasche Antwort auf diese Vermutungen finden zu können. Die Möglichkeit eines durch Leewellen angetriebenen Bildungsmechanismus fester PSCs begründet jedenfalls die hohe Priorität, die der Erforschung mesoskaliger Prozesse in der arktischen Stratosphäre zukommt [*Peter et al.,* 1995].

### 4.6.3 Bedingungen unterhalb des Frostpunkts

In Abschnitt 4.6.1 wurde gezeigt, daß ternäre Aerosole im thermodynamischen Gleichgewicht in der polaren Stratosphäre oberhalb des Frostpunkts nicht gefrieren. Damit gewinnt ein Mechanismus für ein mögliches Gefrieren unterhalb des Frostpunkts zwangsläufig an Bedeutung. Im folgenden soll ein solcher Mechanismus anhand einiger experimenteller Beobachtungen und in der Literatur beschriebener Messungen mit seinen Konsequenzen diskutiert werden.

Die Experimente wurden mit einer ternären Lösung mit 2.5 Gew% $H_2SO_4$ und 36.3 Gew% $HNO_3$ durchgeführt (Lösung (G) in Abschnitt 4.6.1). Diese Konzentration entspricht der von stratosphärischen Aerosolen bei 188 K, also etwa 1 K unterhalb des stratosphärischen Frostpunkts (für 5 ppmv $H_2O$ und 10 ppbv $HNO_3$ bei 55 mb).

[13] Die Gleichgewichtskonzentrationen betragen etwa 3 Gew% $HNO_3$ und 49 Gew% $H_2SO_4$ bei 196 K und etwa 40 Gew% $HNO_3$ und 4 Gew% $H_2SO_4$ bei 190 K.

Wenn in dieser Lösung Eis kristallisierte, war dies bei Temperaturen bis herunter zu 187 K nicht mit einer sofortigen NAT-Nukleation verbunden. Obwohl die im Gleichgewicht mit dem ausfallenden Eis stehende Lösung bezüglich NAT übersättigt und die Eisoberfläche groß war (die ganze Probe war mit Eiskristallen durchzogen, vergleichbar mit feuchtem Schneematsch), dauerte es teilweise 100 min und länger bis NAT nukleierte. Dies läßt den Schluß zu, daß die Rate der heterogenen Nukleation von NAT auf Eis aus der Flüssigkeit nur klein ist. Im Gegensatz dazu konnte in der gleichen Lösung ein Gefrieren ausgelöst werden, wenn durch ein Einhauchen kleinste Eiskriställchen im Probenglas produziert wurden. Eine mögliche Interpretation ist, daß auf diesen Eiskriställchen eine heterogene Nukleation von NAT aus der Gasphase über der Lösung stattfindet, bevor sie auf die Flüssigkeitsoberfläche sedimentieren. Dort impfen sie NAT und Eis in der Lösung, was zu einem schnellen Gefrieren der Probe führt. Dies würde auf eine sehr schnelle Nukleation von NAT auf Eis aus der Gasphase hindeuten. Solche Beobachtungen werden auch in der Literatur in Experimenten beschrieben, bei denen Eisoberflächen stratosphärischen $HNO_3$- und $H_2O$-Partialdrücken ausgesetzt wurden [*Tolbert und Middlebrook,* 1990; *Hanson,* 1992]. *Tolbert und Middlebrook* [1990] beobachteten die direkte Nukleation von NAT auf Eis, allerdings bei sehr großen Übersättigungen. *Hanson* [1992] konnte bei realistischeren Gasphasenkonzentrationen ebenfalls die Bildung von NAT auf Eis beobachten, schloß aber nicht aus, daß vielleicht im ersten Schritt das metastabile NAD auf dem Eis nukleiert und sich dieses dann anschließend in NAT umwandelt. Kürzlich berichteten *Iraci et al.* [1995] von Experimenten zur Bestimmung der Nukleationsraten von NAT auf SAT-Oberflächen. Während eine NAT-Nukleation auf SAT selbst bei höheren Übersättigungen nicht beobachtet wurde, stellten sie fest, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eis unter sonst identischen Bedingungen eine NAT-Bildung einsetzt.

Der Vergleich dieser Experimente mit den oben angeführten Gefrierexperimenten läßt den Schluß zu, daß bei der Nukleation von NAT auf Eis die Diffusionsaktivierungsenergie eine große Rolle spielt. Diese ist in der Flüssigkeit groß aber in der Gasphase praktisch nicht vorhanden, womit man die schnelle heterogene Nukleation von NAT auf Eis aus der Gasphase und die nur langsame Nukleation aus der Flüssigkeit erklären kann. Die Rolle der in der Flüssigkeit anwesenden $H_2SO_4$ auf die Nukleation sollte ebenfalls nicht vernachlässigt werden (siehe auch Abschnitt 4.6.2).

**Zusammenfassung** Die hier vorgestellten Gefrierexperimente deuten darauf hin, daß die Rate für die heterogene Nukleation von NAT auf Eis in ternären Flüssigkeiten nicht von stratosphärischer Relevanz ist. Es gibt jedoch Anzeichen dafür, daß eine NAT-Nukleation auf Eis aus der Gasphase ausreichend schnell ist, um unter stratosphärischen Verhältnissen eintreten zu können. Die exakten Ratenkoeffizienten für diesen Prozeß sollten deshalb in dafür geeigneten Experimenten bestimmt werden.

# Kapitel 5

# Das Schmelzen von SAT beim Abkühlen

## 5.1 Einleitung

In Abschnitt 1.3 wurde darauf hingewiesen, daß die Teilchen des $H_2SO_4/H_2O$-Hintergrundaerosols als Kondensationskeime für die Bildung von PSCs dienen. Dabei hängen die jeweils möglichen Bildungsmechanismen natürlich vom Aggregatzusatand des Hintergrundaerosols ab. Es wurde bereits beschrieben, daß sich im Falle flüssiger $H_2SO_4/H_2O$-Hintergrundaerosole bei polaren Temperaturen ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen bilden. Andererseits kann das Hintergrundaerosol auch gefroren sein, am wahrscheinlichsten in der Form von SAT ($H_2SO_4{\cdot}4H_2O$). SAT wird häufig in Laborexperimenten beobachtet [*Molina et al.,* 1993; *Middlebrook et al.,* 1993; *Koop et al.,* 1995; *Iraci et al.,* 1995], und auf eine Existenz fester, $H_2SO_4$-enthaltender Teilchen wurde auch aus *In-situ*-Messungen geschlossen [*Rosen et al.,* 1993; *Jónsson et al.,* 1993]. Den wahrscheinlichsten Bildungsmechanismus für SAT in der Stratosphäre stellt die heterogene Nukleation auf Eis unterhalb des Frostpunkts dar (siehe Abschnitt 4.4 sowie *Middlebrook et al.* [1993] und *Tolbert* [1994]). Unter polaren stratosphärischen Bedingungen ist SAT die stabile Phase im $H_2SO_4/H_2O$-System und schmilzt erst bei Temperaturen von 210–215 K.[1]

Für eine umfassende Erklärung der Bildung von PSCs ist es deshalb wichtig herauszufinden, wie PSCs entstehen, wenn das Hintergrundaerosol in der Form von SAT vorliegt. In den meisten Modellen wird hier auf das traditionelle 3-Stufen-Konzept zurückgegriffen, welches von einer Kondensation von NAT auf SAT ausgeht (siehe Abb. 1.6). Neueste Experimente und Modellrechnungen zeigen jedoch, daß die Nukleationsraten von NAT auf SAT äußerst gering sind und eine Unterkühlung von mindestens 8 K unterhalb der NAT-Sättigungstempera-

[1] Unterhalb des Frostpunkts kann prinzipiell auch SAH ($H_2SO_4{\cdot}6.5H_2O$) entstehen, welches sich aber oberhalb 200 K in SAT umwandelt.

tur benötigt wird [*Iraci et al.,* 1995; *MacKenzie et al.,* 1995]. Dies bedeutet, daß die Häufigkeit, mit der Typ-I-PSCs auftreten, stark erniedrigt wird, sobald sich SAT-Partikel gebildet haben [*Iraci et al.,* 1995].

Im folgenden Abschnitt wird mit Hilfe des ternären Phasendiagramms ein neuer Bildungsmechanismus von Typ-I-PSCs vorgeschlagen, bei dem die SAT-Teilchen beim Abkühlen instabil werden und sich in ternäre, flüssige Tröpfchen umwandeln [*Koop und Carslaw,* 1996].

## 5.2 Thermodynamik des SAT-Schmelzens

Anhand eines Phasendiagramms lassen sich die Bedingungen bestimmen, unter denen sich eine feste Phase ausbilden kann. In Abb. 5.1a ist das binäre $H_2SO_4/H_2O$-Phasendiagramm dargestellt [*Gable et al.,* 1950]. Die dicke durchgezogene Linie gibt die mit dem Flüssigphasenmodell von *Carslaw et al.* [1995] berechnete Konzentration flüssiger $H_2SO_4/H_2O$-Aerosole unter typischen stratosphärischen Bedingungen an. Die dünnen durchgezogenen Kurven zeigen die Schmelzpunktkurven der einzelnen festen Phasen des Systems. Unterhalb dieser Kurven ist die Flüssigkeit bezüglich der jeweiligen festen Phase übersättigt. Dies kann mit dem Sättigungsverhältnis, $S$, beschrieben werden, welches in Abb. 5.1b dargestellt ist.[2] Unterhalb der Schmelzkurve ist die Flüssigkeit bezüglich der jeweiligen festen Phase übersättigt ($S > 1$), oberhalb ist die feste Phase instabil ($S < 1$). Aus Abb. 5.1 können die Bereiche abgelesen werden, wann eine bereits gebildete stabile feste Phase instabil wird. So sind SAM-Teilchen bei einem $H_2O$-Partialdruck von $2.5\times10^{-4}$ mb entlang der fett eingezeichneten $H_2O$-Aufnahmekurve etwa zwischen 266 und 216 K stabil, SAT-Teilchen von ungefähr 213 bis 188 K. Laborexperimente zeigen, daß sich SAT bei einem Aufwärmen oberhalb von etwa 210–215 K in eine flüssige $H_2SO_4/H_2O$-Lösung umwandelt (Punkt A, [*Middlebrook et al.,* 1993]), und beim Abkühlen von SAM unterhalb von ungefähr 220 K ein Schmelzen auftritt (Punkt B, [*Zhang et al.,* 1995]). Die letztere Umwandlung wird auch Deliqueszenz genannt und ist von vielen anderen Systemen her bekannt.[3] Ein Abkühlen von SAT unter 188 K würde allerdings zu einer Eisbildung und nicht zu einer Deliqueszenz führen, da SAT erst unterhalb des stratosphärischen Frostpunkts (Punkt C) instabil wird. Die mit der Eisbildung einhergehende Reduzierung des $H_2O$-Partialdrucks verhindert dann eine SAT-Deliqueszenz.

[2] Eine ausführlichere Beschreibung der Berechnung des Sättigungsverhältnisses kann in Anhang B.2 nachgelesen werden.

[3] So wandeln sich beispielsweise NaCl-Kristalle bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75 % in gesättigte Lösungströpfchen um [*Tang und Munkelwitz,* 1993]. Deliqueszenz ist eine fest/flüssig-Umwandlung durch Aufnahme von $H_2O$ aus der Gasphase bei steigender relativer Luftfeuchtigkeit, so daß das Schmelzen von SAM beim Abkühlen auch als Deliqueszenz bezeichnet werden kann.

Flüssige stratosphärische Aerosole bestehen jedoch nicht immer ausschließlich aus $H_2SO_4$ und $H_2O$. Bei tiefen Temperaturen nehmen sie große Mengen von $HNO_3$ auf, was zu starken Konzentrationsänderungen führt (siehe Abschnitt 4.6.1). Die Anwesenheit von $HNO_3$ beeinflußt aber nicht nur die Eigenschaften flüssiger Aerosole, sondern ändert auch das Verhalten von SAT-Teilchen beim Abkühlen in entscheidender Weise.

Abbildung 5.2a zeigt in einem Ausschnitt von Abb. 5.1 das Sättigungsverhältnis bezüglich SAT, $S_{\mathrm{SAT}}$, als Funktion der Temperatur für flüssige Tröpfchen unter typischen stratosphärischen Bedingungen. Die zugehörigen $H_2SO_4$- und $HNO_3$-Konzentrationen sind in Abb. 5.2b in einem Ausschnitt des ternären Phasendiagramms dargestellt. Die Kurve a beschreibt das Verhalten binärer $H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen ohne eine $HNO_3$-Aufnahme, wie bereits in Abb. 5.1 gezeigt, und die Kurve b gilt für ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen im Gleichgewicht mit $H_2O$ und einem festen $HNO_3$-Partialdruck. Die SAT-Stabilität wird durch die Anwesenheit von $HNO_3$ im Tropfen stark erniedrigt.

Das berechnete Sättigungsverhältnis entlang der Kurve b bestimmt die Stabilität von SAT in einer Umgebung mit gasförmigem $H_2O$ und $HNO_3$. SAT ist bei Temperaturen oberhalb von Punkt (1) stabil und bei tieferen Temperaturen instabil. Am Punkt (1) kann SAT unter diesen Bedingungen mit einer ternären Lösung koexistieren ($S_{\mathrm{SAT}} = 1$, siehe auch Punkt 1 in Abb. 5.2b). Folglich führt das Abkühlen eines SAT-Teilchens am Punkt (1) zur Deliqueszenz. Oberhalb der Deliqueszenztemperatur können SAT-Teilchen weder mit ternären $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$- noch mit binären $HNO_3/H_2O$-Lösungen koexistieren und bleiben deshalb "trocken". Am Deliqueszenzpunkt (1) selbst ist die Dicke des koexistierenden flüssigen Films auf dem SAT-Teilchen noch vernachlässigbar klein. Dieser besitzt deshalb eine Zusammensetzung wie ein Tropfen im Gleichgewicht mit der noch nicht in $HNO_3$ entleerten Gasphase. Ein weiteres Abkühlen führt zu einem langsamen Auflösen des SAT (dicke durchgezogene Linie), während der flüssige Film immer mehr $HNO_3$ und $H_2O$ aus der Gasphase aufnimmt. Schließlich entspricht die Zusammensetzung des Films am Punkt (2) der eines rein flüssigen Tröpfchens (dünne gestrichelte Linie), und stellt somit die Temperatur dar, bei der das SAT vollständig aufgelöst ist. Bei weiterem Abkühlen folgt die Zusammensetzung der nun vollkommen flüssigen Tröpfchen der dicken gestrichelten Linie in Abb. 5.2b.

Ohne die Anwesenheit von $HNO_3$ in der Gasphase wird SAT erst unterhalb des Frostpunkts instabil (Punkt C in Abb. 5.1 und 5.2a). Auch wenn Rechnungen zeigen, daß wahrscheinlich auf nur einem Teil der vorhandenen Aerosole Eis nukleiert [*Drdla und Turco,* 1991; *Peter et al.,* 1992], verhindert das mit dem Eiswachstum einhergehende Absinken des $H_2O$-Partialdrucks die Deliqueszenz der SAT-Teilchen. Eine SAT-Deliqueszenz mit allein $H_2O$ in der Gasphase ist nur dann möglich, wenn der Frostpunkt oberhalb des Eis/SAT-Eutektikums liegt, was

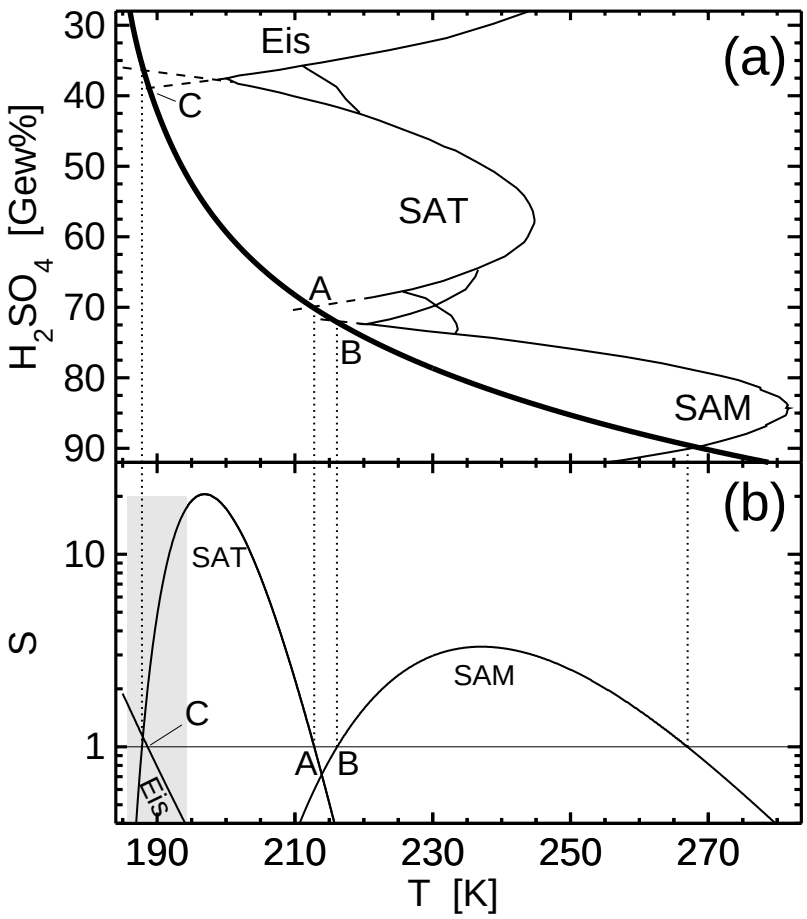
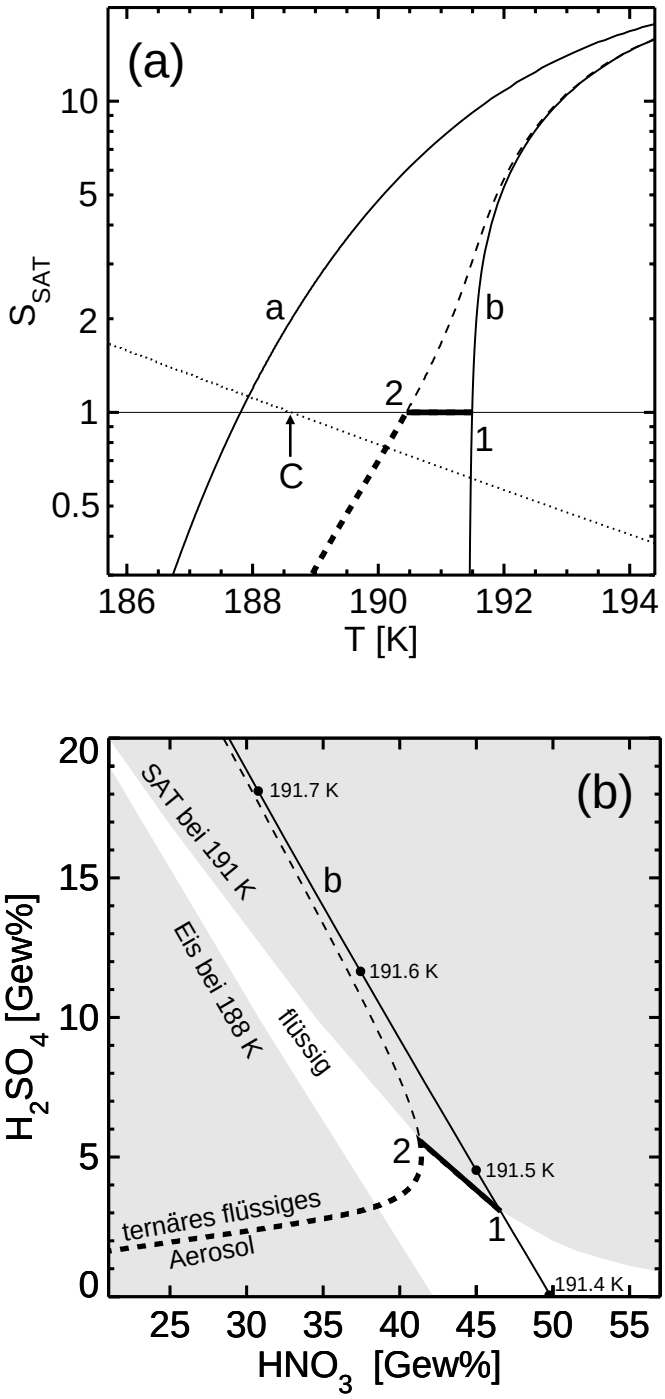



**Abbildung 5.1.** **a:** Konzentration stratosphärischer $H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen im Gleichgewicht mit einem $H_2O$-Partialdruck von $2.5\times10^{-4}$ mb (dicke durchgezogene Linie) zusammen mit dem $H_2SO_4/H_2O$-Phasendiagramm. Die dünnen Linien sind die Schmelzkurven der verschiedenen festen Phasen, von denen SAM, SAT und Eis die bedeutensten sind. **b:** Sättigungsverhältnis, $S$, bezüglich SAM, SAT und Eis in stratosphärischen Aerosolen entlang der $H_2O$-Aufnahmekurve in (a). SAT-Teilchen wandeln sich beim Aufwärmen am Punkt (A) in flüssige $H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen um, SAM-Teilchen beim Abkühlen am Punkt (B). Punkt (C) ist der Frostpunkt. Der graue Bereich ist in Abb. 5.2 detaillierter dargestellt.

**Abbildung 5.2.** (folgende Seite) **a:** SAT-Sättigungsverhältnis, $S_{\mathrm{SAT}}$, in stratosphärischen Aerosolen. **b:** Zugehörige Konzentrationen in einem Ausschnitt des ternären Phasendiagramms. Kurve a: für binäre $H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen, wie in Abb. 5.1. Kurve b: für ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen im Gleichgewicht mit 5 ppmv $H_2O$ und einem konstanten Gasphasenmischungsverhältnis von 10 ppbv $HNO_3$ bei 50 mb. Die Punkte entlang der Kurve b geben die Temperaturen an, bei denen die entsprechenden Konzentrationen erreicht werden. Dünne und dicke gestrichelte Kurve: ebenfalls für ternäre Tröpfchen, aber mit einem konstanten totalen (= flüssig + gasförmigen) $HNO_3$-Mischungsverhältnis von 10 ppbv. Bei Punkt (1) beginnt die




SAT-Deliqueszenz, zwischen Punkt (1) und (2) koexistiert SAT mit einem ternären flüssigen Film (dicke durchgezogene Linie) und bei Punkt (2) ist das SAT aufgelöst und die Aerosole sind vollkommen flüssig. Die gepunktete Linie zeigt $S_{\mathrm{Eis}}$ in den Aerosolen an und Punkt (C) ist der Frostpunkt. Die beiden grauen Flächen stellen die Stabilitätsgebiete von SAT und Eis bei den angegebenen Temperaturen dar (die Grenzen der grauen Flächen sind die Koexistenzlinien ($S = 1$) von SAT und Eis mit der ternären Flüssigkeit).

unter stratosphärischen Bedingungen vernachlässigt werden kann.[4] Die Umwandlung von SAT zu flüssigen Tröpfchen beim Abkühlen ist demnach nur in Gegenwart von $HNO_3$ möglich, wobei bereits geringe Mengen von $HNO_3$ die Deliqueszenz auf Temperaturen oberhalb des Frostpunkts verschieben (etwa 0.52 ppbv $HNO_3$ für die Bedingungen in Abb. 5.2).

Es soll darauf hingewiesen sein, daß die Deliqueszenz im vorliegenden Fall allein aus der thermodynamischen Instabilität von SAT bezüglich der ternären Lösung folgt, ähnlich dem Schmelzprozeß, und deshalb praktisch keiner Nukleationsbarriere unterliegt.[5] Im Gegensatz hierzu wurde in der Literatur die Nukleation einer binären $HNO_3/H_2O$-Lösung auf SAT-Teilchen vorgeschlagen. Während *MacKenzie et al.* [1995] die Nukleationsraten dieses Prozesses als sehr klein berechnen, halten *Tabazadeh et al.* [1994a] dies für einen wahrscheinlichen Bildungsmechanismus von PSCs. Eine Nukleation binärer amorpher $HNO_3/H_2O$-Filme auf Glasoberflächen wurde zwar in Laborexperimenten beobachtet [*Hanson,* 1990; *Marti und Mauersberger,* 1993a], jedoch ist SAT nicht wie Glas ein inertes Substrat und kann demzufolge mit einem binären flüssigen $HNO_3/H_2O$-Film im thermodynamischen Gleichgewicht auch nicht koexistieren (die SAT-Koexistenzkurve berührt die Abszisse in Abb. 5.2b nicht). Die Nukleation einer binären $HNO_3/H_2O$-Lösung kann somit ausgeschlossen werden, da ein kritischer Keim im Moment des Entstehens im Gleichgewicht mit dem unterstützenden Substrat stehen muß.

Eine wichtige Beschränkung für die Deliqueszenz ist, daß sie vor der Nukleation von NAT oder einer anderen $HNO_3$ enthaltenden festen Phase erfolgen muß, da die entstehende ternäre Lösung nur metastabil bezüglich dieser festen Phasen ist. So ist NAT am Deliqueszenzpunkt etwa 4 K bezüglich seiner Stabilitätstemperatur unterkühlt, was einem NAT-Sättigungsverhältnis in der Gasphase, $S_{\mathrm{NAT}}$, von ungefähr 20 entspricht. Laborexperimente haben jedoch bereits gezeigt, daß eine SAT-Deliqueszenz anstelle einer NAT-Nukleation erfolgt. In den nächsten Abschnitten soll deshalb ein Vergleich zwischen den Vorhersagen der SAT-Deliqueszenz und diesen Experimenten angestellt werden.

*Iraci et al.* [1995] konnten zeigen, daß sich auf SAT-Kristallschichten, die in Anwesenheit von $HNO_3$- und $H_2O$-Gasen abgekühlt wurden, nichtkristalline, $HNO_3$ und $H_2O$ enthaltende Filme ausbilden. Das Vorhandensein von $H_2SO_4$ in diesen Filmen konnte mit ihrer experimentellen Sensitivität weder bestätigt noch ausgeschlossen werden. Die nichtkristallinen Filme konnten unter diesen Bedingungen mehrere Stunden gehalten werden, ohne daß eine NAT-Nukleation eintrat, obwohl $S_{\mathrm{NAT}}$ bis zu 127 betrug. Diese Beobachtungen lassen sich mit einer

[4] Ein Frostpunkt von 200 K entspräche etwa 17 ppmv $H_2O$ bei 100 mb, eine für stratosphärische Verhältnisse viel zu hohe $H_2O$-Konzentration.

[5] Auch wenn bei einer Phasenumwandlung prinzipiell eine Nukleation erforderlich ist, wird jedoch die Phasenumwandlung von einer geordneteren in eine ungeordnetere Phase wie beim Schmelzen in realen Systemen mit nichtperfekten Oberflächenstrukturen am thermodynamisch bestimmten Punkt beobachtet.

langsamen Deliqueszenz von SAT zu einem ternären flüssigen Film erklären.[6] Ein Vergleich der experimentellen Daten mit den für diese Bedingungen vorhergesagten Deliqueszenztemperaturen, $T_D$, ergibt folgendes Bild: In 7 von insgesamt 12 Experimenten stimmen Beobachtungen und Vorhersagen überein (d. h. unterhalb von $T_D$ wurde ein nichtkristalliner Film beobachtet, oberhalb von $T_D$ keiner), und in den übrigen 5 Experimenten weichen die gemessenen Temperaturen von $T_D$ nur um 0.3–1.3 K ab. Berücksichtigt man die Unsicherheiten in Temperatur, $H_2O$- und $HNO_3$-Partialdrücken von Experiment und Modell, ergibt sich eine maximal mögliche Abweichung von etwa $\pm 1.5$ K, so daß auch diese 5 Experimente in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen SAT-Deliqueszenz stehen können.

*Hanson* [1992] untersuchte in früheren Experimenten ebenfalls die $HNO_3$-Aufnahme auf SAT unter stratosphärischen Bedingungen und beobachtete, daß bei 191.5 K soviel $HNO_3$ von der Oberfläche aufgenommen wurde, wie etwa 30 Monolagen $HNO_3$ entsprechen. Unter den Versuchsbedingungen liegt der berechnete $T_D$-Wert bei 192.5 K, so daß wahrscheinlich auch hier eine Deliqueszenz vorgelegen hat. Der $HNO_3$-Dampfdruck des beobachteten Films war um einen Faktor 10–20 größer als der von NAT und blieb während des Experiments konstant. Dies läßt darauf schließen, daß auch die Zusammensetzung des Films konstant blieb, ganz wie es für ein Gleichgewicht zwischen SAT und ternärer Lösung bei konstanter Temperatur der Fall sein muß. Der berechnete $HNO_3$-Dampfdruck der entsprechenden ternären Lösung im Gleichgewicht mit SAT ist ungefähr halb so groß wie der beobachtete, was jedoch klar innerhalb der experimentellen Unsicherheiten liegt.[7] Es sei darauf hingewiesen, daß weder in diesen, noch in den Experimenten von *Iraci et al.* [1995] eine Nukleation von NAT, NAD oder eines anderen Hydrats beobachtet wurde.

## 5.3 Diskussion und stratosphärische Konsequenzen

Die im letzten Abschnitt beschriebenen Experimente haben mehrere wichtige Konsequenzen. Erstens unterstützen sie die theoretische Vorhersage der Deliqueszenz von SAT beim Abkühlen. Zweitens zeigen sie, daß die SAT-Deliqueszenz selbst bei hohen Übersättigungen die bevorzugte Phasenumwandlung ist, und nicht die Nukleation von NAT oder eines anderen Hydrats. Drittens bedeutet

[6] Mit ihrem experimentellen Aufbau und den unter den Versuchsbedingungen herrschenden $HNO_3$-Partialdrücken von $5\times10^{-8}$–$8\times10^{-7}$ Torr liegen die Zeiten für eine vollständige SAT-Deliqueszenz im Bereich mehrerer Stunden und länger.

[7] Die berichtete experimentelle Unsicherheit im $HNO_3$-Druck ist $+100/-50\%$. Geht man andererseits von einem fehlerfrei gemessenen $HNO_3$-Druck aus, so liegt der berechnete $H_2O$-Druck, der ein Gleichgewicht der ternären Lösung mit dem SAT beizubehalten erlaubt, um 7% unter dem gemessenen. Die experimentelle Unsicherheit im $H_2O$-Druck wird mit $\pm 20\%$ angegeben.

dies, daß die SAT-Deliqueszenz bei der Interpretation von Experimenten berücksichtigt werden muß, die die heterogene Nukleation von NAT auf SAT aus der Gasphase untersuchen. Unterhalb der Deliqueszenztemperatur ist nämlich nicht mehr die Nukleation aus der Gasphase, sondern die im flüssigen Film der entscheidende Mechanismus. Eine Vernachlässigung der SAT-Deliqueszenz kann dabei zu irreführenden Schlüssen über die Nukleationsraten aus der Gasphase und dementsprechend für die Bildungsmechanismen von PSCs führen.

In Abb. 5.3 sind deshalb die SAT-Deliqueszenztemperaturen, $T_{\mathrm{D}}$ (durchgezogene Kurven), zusammen mit den entsprechenden NAT-Sättigungsverhältnissen, $S_{\mathrm{NAT}}$ (gepunktete Kurven), als Funktion der $HNO_3$- und $H_2O$-Partialdrücke dargestellt. Für typische stratosphärische Partialdrücke von $5\text{–}10\times10^{-7}$ mb $HNO_3$ und $2.5\text{–}5\times10^{-4}$ mb $H_2O$ (entsprechend Mischungsverhältnissen von 10 ppbv $HNO_3$ und 5 ppmv $H_2O$ bei 50 und 100 mb) liegt $T_{\mathrm{D}}$ zwischen 191.5 und 195.5 K, die zugehörigen $S_{\mathrm{NAT}}$-Werte im Bereich von 15–22.

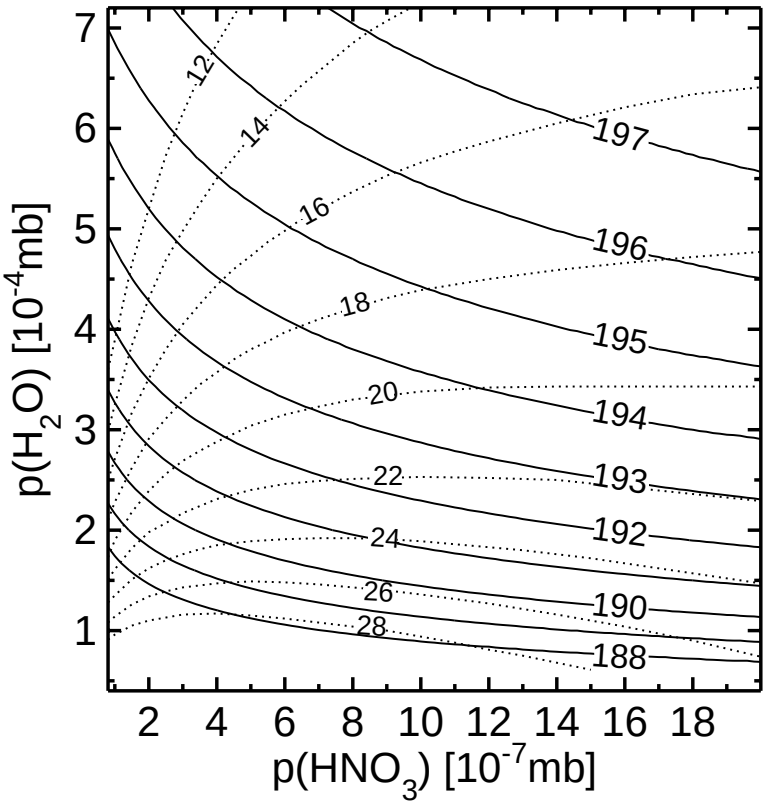



**Abbildung 5.3.** SAT-Deliqueszenztemperatur, $T_{\mathrm{D}}$ (durchgezogene Kurven), und zugehöriges NAT-Sättigungsverhältnis, $S_{\mathrm{NAT}}$ (gepunktete Kurven), als Funktion der Partialdrücke von $HNO_3$ und $H_2O$.

Hinweise für das Auftreten der SAT-Deliqueszenz in der Stratosphäre kann die Beobachtung von Größen- bzw. Volumenänderungen der Aerosole mit der Temperatur liefern. Die Deliqueszenz führt zu einer starken Aufnahme von $HNO_3$ und $H_2O$ und damit zu einem steilen Anstieg des Aerosolvolumens bei $T_D$, wie in Abb. 5.4 in einem Beispiel gezeigt wird. Oberhalb von $T_D$ bleibt das Aerosolvolumen der SAT-Partikel konstant (dünne durchgezogene Linie) und steigt dann wegen der Deliqueszenz unterhalb von $T_D \approx 191.5$ K stark an (dicke durchgezogene Linie) bis die Teilchen bei ungefähr 190.5 K vollständig flüssig sind (dicke gestrichelte Linie). Das Aerosolvolumen nimmt also etwa um einen Faktor 10 innerhalb eines Temperaturintervalls von 1 K zu, was man in vorhandenen und zukünftigen *In-situ*-Messungen beobachten können sollte. Zum Vergleich sind in Abb. 5.4 auch die Änderungen des Aerosolvolumen für eine NAT-Nukleation ohne Unterkühlung (gepunktete Kurve) und für flüssige ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen (dünne gestrichelte Kurve) dargestellt. Die SAT-Deliqueszenz und der

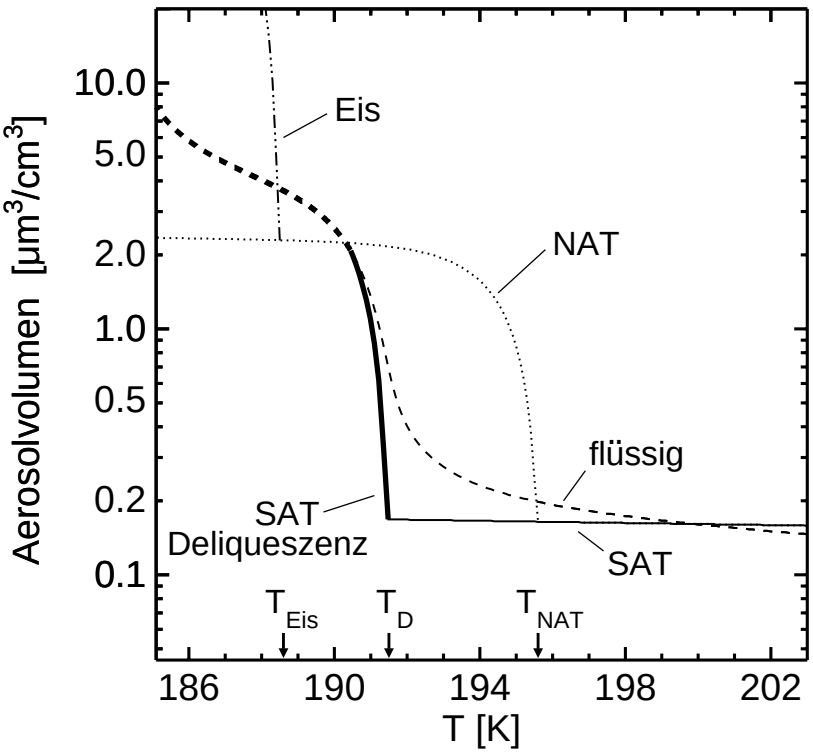



**Abbildung 5.4.** Gesamtaerosolvolumen als Funktion der Temperatur für verschiedene Szenarien: NAT-Nukleation ohne Unterkühlung (gepunktete Kurve), ternäre flüssige Tröpfchen (dünne gestrichelte Kurve) und SAT-Deliqueszenz (dicke durchgezogene Kurve). Als typische stratosphärische Bedingungen wurden 0.5 ppbv $H_2SO_4$, 5 ppmv $H_2O$ und 10 ppbv $HNO_3$ bei einer Höhe von 50 mb angenommen. Zusätzlich wurde das Volumen für eine Eisbildung am Frostpunkt als strichgepunktete Linie dargestellt.

entsprechende starke Volumenanstieg findet natürlich nur statt, wenn das Hintergrundaerosol auch in der Form von SAT vorliegt. Es kann jedoch gezeigt werden, daß SAH-Teilchen sich ganz ähnlich verhalten, wobei die SAH-Deliqueszenz bei nahezu exakt der gleichen Temperatur wie der von SAT einsetzt, jedoch erst bei etwas tieferen Temperaturen vollständig abgeschlossen ist. Unter den angenommenen Bedingungen (0.5 ppbv $H_2SO_4$, 5 ppmv $H_2O$ und 10 ppbv $HNO_3$ bei einer Höhe von 50 mb) sollten die Teilchenvolumina im Falle des Gleichgewichts zwischen den Aerosolen und der Gasphase exakt entlang der angegebenen Kurven verlaufen. Liegt das Hintergrundaerosol allerdings in externen Mischungen teils flüssig teils als SAT vor, so sollte das Aerosolvolumen zwischen dem der flüssigen Teilchen (gestrichelte Kurve) und dem von SAT mit anschließender Deliqueszenz (durchgezogene Linien) liegen.

Während die NAT-Teilchen die höchstmögliche Temperatur ($T_{\mathrm{NAT}}$) bestimmen, bei der Typ-I-PSCs noch beobachtet werden können, stellt die Deliqueszenz von SAT eine untere Grenze der Bildung von Typ-I-PSCs dar. Unterhalb von $T_{\mathrm{D}}$ sollten im Gleichgewicht immer PSCs vorhanden sein, egal ob das Hintergrundaerosol vorher flüssig war, in der Form von SAT vorlag, als Mischung aus beiden oder als SAH.

Die Nukleation von NAT setzt eine Unterkühlung voraus, die in den meisten chemischen und mikrophysikalischen Modellen oft beliebig zwischen 0 und 4 K unterhalb von $T_{\mathrm{NAT}}$ angenommen wird. Dagegen ist $T_{\mathrm{D}}$ nur eine Funktion der Partialdrücke von $HNO_3$ und $H_2O$ und damit ohne weitere Annahmen eindeutig vorhersagbar (siehe Abb. 5.3). Dies bedeutet eine enorme Erleichterung der Parametrisierung von $T_{\mathrm{D}}$ in Modellen. Während die oben aufgeführten Experimente von *Iraci et al.* [1995] und *Hanson* [1992] zeigen, daß eine direkte Nukleation von NAT auf SAT unwahrscheinlich ist, kann der hier vorgeschlagene Bildungsmechanismus zu einer genaueren Initialisierung von PSCs in chemischen Modellen beitragen. Dies gilt vor allem deshalb, weil er eine untere Temperaturgrenze der Bildung von Typ-I-PSCs liefert, sofern das stratosphärische Hintergrundaerosol in einer der bisher bekannten flüssigen oder festen Phasen vorliegt.

*Meilinger et al.* [1995] haben darauf hingewiesen, daß stratosphärische Aerosole signifikant von ihren Gleichgewichtszusammensetzungen abweichen können, wenn in relativ kurzer Zeit (z. B. in kleinskaligen Temperaturfluktuationen) große Mengen von $HNO_3$ aus den oder in die Aerosole überführt werden müssen. Dies ist auch bei dem hier beschriebenen Deliqueszenzprozeß der Fall. Dabei würden die kleinsten SAT-Teilchen entsprechend des Mechanismus von *Meilinger et al.* [1995] nach dem Schmelzen weiter $HNO_3$ aufnehmen und dabei nahezu binäre $HNO_3/H_2O$-Konzentrationen erreichen. Allerdings werden im Falle der SAT-Deliqueszenz keine starken Temperaturänderungen benötigt, sondern nur, daß die Temperatur unter $T_{\mathrm{D}}$ absinkt. Ob dies ein Gefrieren von $HNO_3$-Hydraten zur Folge hat (siehe Abschnitt 4.6.2) oder nur den in Abb. 5.4 dargestellten steilen Volumenanstieg bei $T_{\mathrm{D}}$ zeitlich verzögert, muß weiteren Laboruntersuchungen und Modellrechnungen vorbehalten bleiben.

Ein weiterer Aspekt der SAT-Deliqueszenz betrifft den reduzierten SAT-Stabilitätsbereich. Zur Zeit wird in allen chemischen und mikrophysikalischen Modellen angenommen, daß einmal gefrorene SAT-Teilchen erst oberhalb von etwa 215 K wieder in flüssige $H_2SO_4/H_2O$-Aerosole umgewandelt werden. Deshalb wird in den Rückwärtstrajektorien eine Temperatur oberhalb von 215 K als Entscheidungskriterium für das Vorhandensein flüssiger oder fester Teilchen benutzt. Der große Hystereseeffekt zwischen der SAT-Bildung unter dem Frostpunkt von 188 K und dem SAT-Schmelzen bei 215 K führt dazu, daß in der Antarktis, wo die Temperaturen selten wieder über 215 K ansteigen für nahezu den gesamten Winter feste Teilchen angenommen werden. Die hier beschriebene SAT-Deliqueszenz bietet jedoch die Möglichkeit, auch in der Antarktis immer wieder flüssige Teilchen zu erzeugen.

**Zusammenfassung** In diesem Kapitel wurde ein neuer PSC-Bildungsmechanismus vorgeschlagen, bei dem sich SAT-Teilchen beim Abkühlen in ternäre flüssige $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen umwandeln. Dies geschieht etwa 3–4 K unterhalb der NAT-Sättigungstemperatur beziehungsweise 2–3 K oberhalb des Frostpunkts. Da die Deliqueszenz-Temperatur der SAT-Teilchen allein durch die herrschenden $HNO_3$- und $H_2O$-Partialdrücke bestimmt wird, ist eine einfache Initialisierung dieses Bildungsmechanismus ohne weitere Annahmen gegeben.

# Kapitel 6

# Schlußfolgerungen

## 6.1 Diskussion der relevanten festen Phasen

In diesem Abschnitt werden aus den in Kapitel 3 beschriebenen festen Phasen diejenigen noch einmal kurz aufgeführt, denen nach den Experimenten und Diskussionen dieser Arbeit eine Relevanz für die Bildung von PSCs zugeschrieben werden kann.

**Hydrate der $H_2SO_4$** Aufgrund der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente kann ein homogenes Gefrieren der $H_2SO_4$-Hydrate in der Stratosphäre praktisch ausgeschlossen werden. Es ist jedoch noch offen, ob eines der in Frage kommenden Hydrate SAT, SAH oder SAO heterogen auf Eis- oder $HNO_3$-Hydrat-Oberflächen wie etwa NAT nukleiert. Da sich SAH bereits unterhalb von 200 K peritektisch in SAT umwandelt,[1] und auch die peritektische SAO/SAT-Umwandlung unterhalb von 200 K liegt [*Hornung et al.,* 1956; *Ji et al.,* 1995], dürfte SAT wegen seines größeren Stabilitätsbereichs das in der Stratosphäre wahrscheinlichste $H_2SO_4$-Hydrat sein.

**Hydrate der $HNO_3$** Die Existenz eines Dekahydrats (NADe) kann nach der Diskussion in Anhang C.2 ausgeschlossen werden. Auch die homogene Nukleation der übrigen in Frage kommenden Hydrate NAD, NAT und NAP aus stratosphärischen Aerosoltröpfchen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, ist sehr unwahrscheinlich. Trotzdem bleibt auch hier offen, ob eine heterogene Nukleation eine $HNO_3$-Hydrats auf Eis unter dem Frostpunkt stattfindet oder eine homogene Nukleation in fast binären $HNO_3/H_2O$-Tröpfchen in Leewellen vorkommen kann. *Worsnop et al.* [1993] haben darauf hingewiesen, daß sich metastabile Hydrate nach der Ostwaldschen Regel leichter bilden als die jeweils

[1] Mit Hilfe der Flüssigphasenmodelle kann gezeigt werden, daß SAH bei stratosphärischen $HNO_3$- und $H_2O$-Drücken oberhalb von etwa 200 K instabil wird ($S_{\mathrm{SAH}} < 1$), was in Experimenten von *Iraci et al.* [1994] auch beobachtet wird.

stabilen Hydrate. Dies würde eine Nukleation der metastabilen NAD und NAP gegenüber dem stabilen NAT begünstigen. Inwieweit hierbei auch die beobachteten $\alpha$- und $\beta$-Formen von NAT [*Koehler et al.,* 1992] eine Rolle spielen ist noch offen. Auch über die Umwandlungsgeschwindigkeit der metastabilen NAP und NAD in das stabile NAT herrscht noch Unklarheit. Während die Dampfdrücke von NAP nicht bekannt sind, wird NAD etwa 2–3 K unter der NAT-Sättigungstemperatur instabil,[2] so daß eine Umwandlung zu NAT bei diesen Temperaturen dann möglich wird. Auch hier gilt, daß NAT letztendlich wegen seines größeren Stabilitätsbereichs in der Stratosphäre das wahrscheinlichste $HNO_3$-Hydrat ist.

**Weitere feste Phasen** *Fox et al.* [1995] haben ein metastabiles, gemischtes Hydrat der Zusammensetzung $HNO_3{\cdot}H_2SO_4{\cdot}5H_2O$ postuliert. Ein direkter Nachweis dieser Phase ist bis jetzt jedoch nicht gelungen, und es bleibt unklar, welche Rolle es bei der Nukleation und Bildung von anderen $HNO_3$-Hydraten spielt. Das gemischte Pentahydrat kann jedenfalls kein Hauptbestandteil von PSCs sein; selbst wenn alle Aerosole in Form dieses Hydrats vorlägen, wäre das zugehörige Teilchenvolumen nicht wesentlich größer als das von SAT. Das gemischte Pentahydrat enthält nämlich nur ein $HNO_3$- und ein $H_2O$-Molekül pro Formeleinheit mehr als SAT (1 $H_2SO_4$ und 4 $H_2O$), so daß sich bei gleicher angenommener Dichte nur ein um einen Faktor 7/5 erhöhtes Volumen ergibt, was die beobachteten stark erhöhten PSC-Teilchenvolumina jedoch nicht erklären kann.

*Tabazadeh und Toon* [1995] haben eine dritte Sorte von Typ-I-PSCs vorgeschlagen (Typ-Ic). Diese sollen aus amorphen festen $HNO_3/H_2O$-Lösungen bestehen, die sich auf gefrorenen SAT-Teilchen bilden können. Die Dampfdrücke dieser Lösungen wurden dabei aus *In-situ*-Beobachtungen abgeleitet und müssen deshalb als vorläufig betrachtet werden. Auch liegt zur Zeit kein experimenteller Beweis dafür vor, daß solche amorphen festen Lösungen tatsächlich existieren. Die in dieser Arbeit beschriebenen Daten von Glaspunkten und Kristallisationspunkten deuten nicht auf ein Auftreten solcher Phasen hin.

**Zusammenfassung** Zur Zeit herrscht noch Unklarheit darüber, ob metastabile Phasen wie NAD, NAP, SAH, SAO oder das Mischhydrat in der Stratosphäre eine wichtigere Rolle spielen als die stabilen festen Phasen NAT und SAT. Deshalb sollen im folgenden NAT und SAT stellvertretend für die $HNO_3$- und $H_2SO_4$-Hydrate benutzt werden, da sie sowohl die beiden über den größten Temperaturbereich stabilen kristallinen Phasen unter stratosphärischen Bedingungen sind als auch die höchsten Sättigungstemperaturen besitzen. Dies bedeutet jedoch nicht, daß sie die jeweils ersten nukleierenden kristallinen Phasen sein müssen.

[2] Basierend auf den Daten von *Worsnop et al.* [1993]; siehe auch die Diskussion hierzu in Anhang C.1.

## 6.2 Übersicht möglicher Bildungsmechanismen von PSCs

In diesem Abschnitt soll ein aktualisierter Überblick der zur Zeit bekannten möglichen PSC-Bildungsmechanismen gegeben werden. Die einzelnen Mechanismen und ihre Einschätzung beruhen auf den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen sowie auf in der Literatur vorhandenen theoretischen und experimentellen Informationen. Eine schematische Übersicht ist in Abb. 6.1 dargestellt. Die Pfeile stellen thermodynamisch mögliche und kinetisch wahrscheinliche Wege zwischen den verschiedenen Arten von Partikeln dar. Kürzere, durchgestrichene Pfeile bedeuten thermodynamisch mögliche aber kinetisch unwahrscheinliche Wege. Gestrichelte Pfeile zeigen Wege, die nur unter bestimmten Bedingungen möglich und wahrscheinlich sind.

**Teilchenklassen** Im folgenden sollen die in Abb. 6.1 mit A–J bezeichneten Teilchenarten näher erläutert werden. Dabei lassen sie sich entsprechend ihrer Aggregatzustände in die drei Klassen fest, flüssig und gemischt einteilen.

- *flüssig:* Die Teilchen A1, A2, A3 und B sind flüssige Tröpfchen. A1, A2 und A3 stellen binäre $H_2SO_4/H_2O$-Aerosole mit verschiedenen Konzentrationen dar; A1 = stark konzentriert ($\gtrsim$ 85 Gew%), A2 = konzentriert ($\approx$ 65-75 Gew%) und A3 = mäßig konzentriert ($\approx$ 45-65 Gew%). Das Teilchen B repräsentiert flüssige ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Aerosole mit $HNO_3$-Konzentrationen von 30–45 Gew% und weniger als 10 Gew% $H_2SO_4$.

- *fest:* Die Teilchen D, E, F und J sind vollkommen kristallin. D besteht aus SAM, E stellvertretend für die $H_2SO_4$-Hydrate aus SAT, F aus einer Mischung eines $HNO_3$-Hydrats (hier NAT) und eines $H_2SO_4$-Hydrats (hier SAT) und schließlich J aus einer Mischung von Eis, $HNO_3$-Hydrat (hier NAT) und $H_2SO_4$-Hydrat (hier SAT). Die genaue Morphologie der kristallinen Mischungen der Teilchen F und J ist jedoch nicht bekannt.

- *gemischt:* Die Teilchen C, G und H gehören einer dritten Gruppe an, in denen feste Kristalle mit einer Flüssigkeit innerhalb desselben Teilchens koexistieren (interne Mischungen). Das Teilchen C repräsentiert Eis-Partikel, die mit einer $HNO_3$, $H_2O$ und $H_2SO_4$ enthaltenden Flüssigkeit koexistieren. Teilchen H besteht aus Eis und einem $HNO_3$-Hydrat (hier NAT) mit nur einer geringen Menge flüssiger $H_2SO_4$, $H_2O$ und $HNO_3$. Schließlich enthält Teilchen G außer dem $HNO_3$-Hydrat (hier NAT) ebenfalls flüssige $H_2SO_4$, $H_2O$ und $HNO_3$. Es sei darauf hingewiesen, daß die exakte Morphologie der Teilchen C, G und H nicht bekannt ist. Wahrscheinlich bestehen sie aus einem Kristall, der von einem flüssigen Film unterschiedlicher Dicke umschlossen ist.

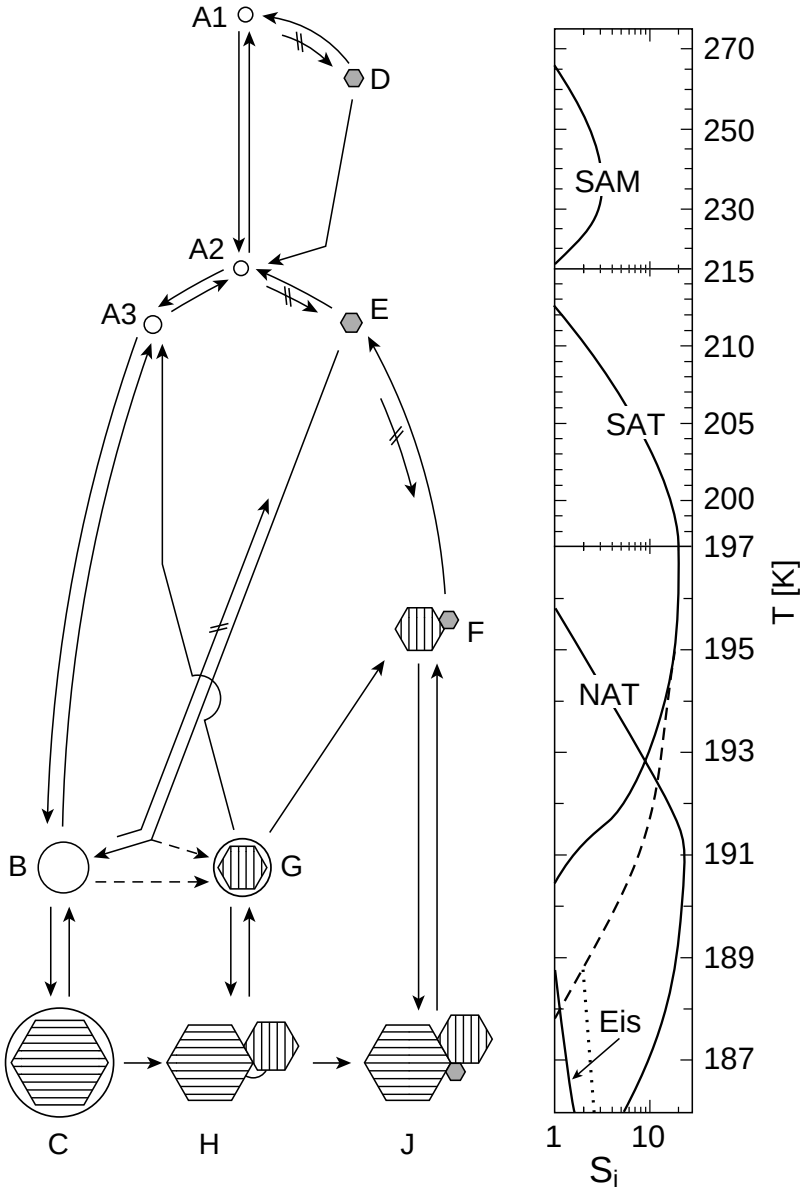



**Abbildung 6.1.** Schematische Übersicht möglicher Bildungsmechanismen von PSCs. Die Pfeile stellen thermodynamisch mögliche und kinetisch wahrscheinliche Wege zwischen den verschiedenen Arten von Partikeln dar. Kürzere durchgestrichene Pfeile bedeuten thermodynamisch mögliche aber kinetisch unwahrscheinliche Wege. Gestrichelte Pfeile zeigen Wege, die nur unter bestimmten Bedingungen möglich und wahrscheinlich sind, beispielsweise in Leewellen. Die einzelnen Partikel sind im Text näher erläutert. Man beachte, daß ihre Größe nicht maßstabsgerecht angegeben ist. Im Kasten auf der rechten Seite ist das Sättigungsverhältnis, $S_i$, in der Flüssigkeit bezüglich verschiedener Phasen $i$ als durchgezogene Linien dargestellt (für 5 ppmv $H_2O$, 10 ppbv $HNO_3$ und 0.5 ppbv $H_2SO_4$ bei 50 mb). Die gestrichelte Linie gibt $S_{\mathrm{SAT}}$ an, wenn NAT unterhalb der NAT-Sättigungstemperatur vorhanden ist, die gepunktete $S_{\mathrm{SAT}}$, wenn zusätzlich Eis unterhalb des Frostpunkts vorhanden ist.

Während die Teilchen A1, A2, A3, D und E dem sogenannten $H_2SO_4/H_2O$-Hintergrundaerosol angehören, bezeichnet man die Partikel B, C, F, G, H und J wegen ihrer stark vergrößerten Volumina und Oberflächen als PSC-Teilchen. Es ist zur Zeit allgemein akzeptiert, daß Teilchen B PSC-Partikel des Typs Ib repräsentieren ($HNO_3$-enthaltende, sphärische, flüssige Tröpfchen), und Wolken der Teilchen F werden Typ-Ia-PSCs genannt ($HNO_3$-enthaltende, asphärische, feste Kristalle). Dagegen sind die Teilchen G wegen ihrer unbekannten Morphologie schwer einzuordnen. Unter der Annahme, daß sie aus Kristallen bestehen, die mit einem flüssigen Film bedeckt sind, ergibt sich eine weitere Schwierigkeit: Bezüglich der chemischen Chlorprozessierung verhalten sie sich eher wie Typ-Ib-Teilchen (flüssiger Film), andererseits erscheinen sie in Lidar-Messungen wegen ihrer Asphärizität als Typ-Ia-Teilchen. Schließlich bilden die Teilchen C, H und J Typ-II-PSCs, da ihr Volumen bei der Eisbildung extrem ansteigt.

**Bildungsmechanismen** In diesem Abschnitt werden Thermodynamik und Kinetik der in Abb. 6.1 dargestellten Wege zwischen den einzelnen Teilchenarten diskutiert.

**A1⇌A2 und A2⇌A3:** Die Konzentration stratosphärischer $H_2SO_4/H_2O$-Aerosole hängt von Temperatur und $H_2O$-Partialdruck ab, wobei sie mit fallender Temperatur immer verdünnter werden. Dies wird durch eine Reihe theoretischer Flüssigphasenmodelle vorhergesagt [*Steele und Hamill,* 1981; *Tabazadeh et al.,* 1994b; *Carslaw et al.,* 1995; *Luo et al.,* 1995] sowie durch Experimente bestätigt [*Middlebrook et al.,* 1993; *Zhang et al.,* 1993]. Die in dieser Arbeit bestimmten Nukleationsraten konzentrierter $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen legen nahe, daß Aerosole dieser Zusammensetzung in der Stratosphäre flüssig bleiben, was ebenfalls von Experimenten mit dünnen Filmen [*Middlebrook et al.,* 1993] und Aerosolensembles [*Anthony et al.,* 1995] unterstützt wird.

**A1→D:** Wie gerade erläutert wurde, kann die homogene Nukleation von SAM aus flüssigen binären $H_2SO_4/H_2O$-Aerosolen nahezu sicher ausgeschlossen werden, obwohl *Zhang et al.* [1995] ein Gefrieren von Filmen dieser Konzentrationen bei Temperaturen zwischen 220–240 K beobachtet haben. Dies läßt sich wahrscheinlich durch eine heterogene Nukleation von SAM an der in diesem Experiment extrem großen Glasoberfläche erklären.

**D→A2:** Unter stratosphärischen $H_2O$-Partialdrücken deliqueszieren SAM-Teilchen beim Abkühlen unter Bildung flüssiger $H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen, wie experimentell von *Zhang et al.* [1995] nachgewiesen wurde.

**A3⇌B:** *Carslaw et al.* [1994] und *Tabazadeh et al.* [1994a] haben anhand von thermodynamischen Modellen zur Beschreibung der Flüssigphase darauf aufmerksam gemacht, daß flüssige $H_2SO_4/H_2O$-Aerosole wenige Kelvin unterhalb der NAT-Sättigungstemperatur große Mengen von $HNO_3$ aufnehmen und dabei ternäre flüssige $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Aerosole bilden, die als Typ-Ib-PSC-Teilchen angesehen werden. Die Zusammensetzung dieser Tröpfchen kann mit ihren Modellen berechnet werden. *Koop et al.* [1995] konnten belegen, daß ternäre Tröpfchen

dieser Konzentrationen oberhalb des Frostpunkts nicht homogen gefrieren, was durch zusätzliche Experimente in dieser Arbeit verstärkt wird. Dies widerlegt die Aussagen von *Molina et al.* [1993] und *Beyer et al.* [1994] sowie die von *Iraci et al.* [1994], die anhand von großvolumigen Gefrierexperimenten beziehungsweise Messungen an dünnen Filmen zu dem Schluß kamen, daß ternäre Aerosole unter stratosphärischen Bedingungen bereits oberhalb des Frostpunkts gefrieren. Die Nukleation in diesen Messungen läßt sich wahrscheinlich durch heterogene Prozesse erklären.

**B→C:** Sowohl für ein Gefrieren von Eis aus binären $H_2SO_4/H_2O$ [*Middlebrook et al.,* 1993] als auch aus ternären $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen [*Koop et al.,* 1995] ist mindestens eine Unterkühlung von 1 K unter den Frostpunkt erforderlich. Dann setzt eine Eis-Nukleation aber sehr rasch ein, da innerhalb von weiteren wenigen Zehnteln eines Kelvin die Unterkühlungen von Eis in den Tröpfchen um mehr als 20 K ansteigen.

**C→B, C→H und H→J:** Diese drei Wege werden stark von der Fähigkeit von Eis beeinflußt, an seiner Oberfläche die heterogene Nukleation eines $HNO_3$-enthaltenden Hydrats (z. B. NAT) auszulösen. Wie in Abschnitt 4.6.3 erklärt, ist eine Nukleation eines Hydrats so lange unwahrscheinlich, wie der Eiskristall vollständig mit einem ternären flüssigen Film umgeben ist. Damit würde bei einem nachfolgenden Temperaturanstieg und dem Verdampfen des Eises ein ternäres Tröpfchen zurückbleiben (C→B). Wenn andererseits einige der Eiskristalle so groß werden, daß sie in Kontakt mit der umgebenden Gasphase kommen, kann dabei eine $HNO_3$-Hydrat-Nukleation (z. B. die von NAT) ausgelöst werden (C→H). Abhängig von der Eignung der nun vorhandenen Eis- und $HNO_3$-Hydrat-Oberflächen, eine Nukleation der verbleibenden $H_2SO_4$ auszulösen, führt der Weg H→J möglicherweise zu einem vollkommen kristallinen Teilchen aus Eis, $HNO_3$-Hydrat (hier NAT) und $H_2SO_4$-Hydrat (hier SAT).

**A2→E:** Wie in Abschnitt 4.4 beschrieben wurde, kann die Nukleation von $H_2SO_4$-Hydraten aus binären $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen so gut wie sicher ausgeschlossen werden.

**E→A2:** *Middlebrook et al.* [1993] haben den experimentellen Nachweis erbracht, daß SAT-Teilchen beim Aufwärmen in Abhängigkeit des $H_2O$-Partialdrucks oberhalb von 210–220 K schmelzen. Dies kommt dadurch zustande, daß SAT bezüglich der Flüssigkeit instabil wird, weil sein Sättigungsverhältnis in der Flüssigkeit kleiner als 1 wird (siehe auch Abschnitt 5.2).

**E→F:** *Iraci et al.* [1995] konnten experimentell demonstrieren, daß NAT auf SAT-Oberflächen unter typischen stratosphärischen Bedingungen nicht nukleiert. Selbst bei Sättigungsverhältnissen bis zu 127 ist die Bildung von NAT stark behindert, was belegt, daß dies ein unwahrscheinlicher Mechanismus ist. Dies wird durch Nukleationsrechnungen von *MacKenzie et al.* [1995] theoretisch bestätigt.

**F→E:** Sobald NAT-Teilchen auf Temperaturen oberhalb der NAT-Sättigungstemperatur erwärmt werden, verdampfen sie, da dann die $HNO_3$- und $H_2O$-Dampfdrücke über NAT größer werden als die in der Stratosphäre herrschenden

Partialdrücke [*Hanson und Mauersberger,* 1988].

**F⇌J:** Während die Temperatur, bei der Eis sich bilden kann oder verdampft, durch den Frostpunkt gegeben ist (siehe z. B. neuere Messungen von *Marti und Mauersberger* [1993b]), sind nur begrenzte Informationen über die Kinetik des Sublimations- und Resublimationsprozesses unter stratosphärischen Bedingungen vorhanden. Allerdings scheint eine heterogene Nukleation von Eis auf NAT aus der Gasphase sehr wahrscheinlich, so daß eine Eisbildung auf NAT-Teilchen bereits knapp unterhalb des Frostpunkts geschehen wird (F→J). Auch ein Verdampfen der Eisteilchen wird bei Temperaturen oberhalb des Frostpunkts sofort einsetzen (J→F). Bezüglich des letzteren Mechanismus haben *Wofsy et al.* [1990] und *Peter et al.* [1994] jedoch vorgeschlagen, daß die Verdampfungsrate von Eis durch eine NAT-Schutzschicht stark verringert werden kann. Eine kristalline Schutzschicht würde ein Verdampfen des Eises so lange verhindern, bis auch NAT selbst instabil wird oberhalb seiner Sättigungstemperatur mehrere Kelvin über dem Frostpunkt. Zur Zeit ist jedoch nicht klar, wie verbreitet ein solcher Mechanismus in der Stratosphäre ist.

**E→B und E→G:** In Kapitel 5 wurde dargestellt, daß sich SAT-Teilchen beim Abkühlen wenige Kelvin oberhalb des Frostpunkts in ternäre Tröpfchen umwandeln können (E→B). Im Kasten auf der rechten Seite von Abb. 6.1 sieht man, daß die SAT-Deliqueszenz vollendet ist, wenn das SAT-Sättigungsverhältnis 1 wird (etwa 190.5 K unter diesen Bedingungen), jedoch bereits ungefähr 1 K höher beginnt (nicht gezeigt). Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß sich die SAT-Deliqueszenztemperatur ohne $HNO_3$ oder nur mit einer sehr kleinen $HNO_3$-Menge in der Gasphase (wie z. B. im Falle einer NAT-Nukleation) auf unterhalb des Frostpunkts verschiebt (gestrichelte Linie). Tritt dort eine Eisnukleation ein, wird die SAT-Deliqueszenz sogar gänzlich verhindert, da SAT nicht instabil wird (gepunktete Kurve). Je kleiner die SAT-Teilchen sind, desto schneller deliqueszieren sie wegen der diffusiv verlangsamten $HNO_3$-Aufnahme durch die größeren SAT-Teilchen. Somit können die kleineren Tröpfchen binäre $HNO_3/H_2O$-Konzentrationen annehmen, welche eine größere Gefrierwahrscheinlichkeit für $HNO_3$-Hydrate (z. B. NAT) besitzen (E→G). Dies könnte damit auch zu einem größenselektiven Bildungsmechanismus von Typ-Ia-Teilchen führen, wie bereits in *Meilinger et al.* [1995] beschrieben wurde (siehe auch Weg B→G).

**B→E:** *Tabazadeh et al.* [1995] haben vorgeschlagen, daß flüssige binäre $H_2SO_4/H_2O$-Tröpfchen bei Temperaturen unterhalb von 194 K einen glasartigen Zustand annehmen, und dann bei einem anschließenden Aufwärmen oberhalb von 198 K als SAT gefrieren. Im Gegensatz dazu konnte in Abschnitt 2.6 demonstriert werden, daß die Glaspunkte der relevanten binären und ternären Lösungen etwa 25–30 K unter polaren stratosphärischen Temperaturen liegen. Außerdem deutet nichts auf ein zu langsames Kristallwachstum der entsprechenden Lösungen hin. Damit kann ein solcher Mechanismus als unwahrscheinlich eingestuft werden.

**B→G:** *Meilinger et al.* [1995] haben gezeigt, daß es durch schnelle Temperaturänderungen, wie sie zum Beispiel in Leewellen entstehen, zu deutlichen Abwei-

chungen der Zusammensetzung flüssiger $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Aerosole von ihren Gleichgewichtswerten kommen kann. Dabei ist die $HNO_3$-Aufnahme der größeren Tröpfchen diffusiv verlangsamt, so daß die kleinen fast binäre $HNO_3/H_2O$-Konzentrationen erreichen und somit eine erhöhte Wahrscheinlichkeit haben, zu gefrieren und feste Typ-Ia-Teilchen zu bilden.

**G→F und G→A3:** Nach einer $HNO_3$-Hydrat-Nukleation (hier NAT) bleibt die übrige $H_2SO_4$ zuerst flüssig. *Iraci et al.* [1995] haben beobachtet, daß flüssige $H_2SO_4$ enthaltende Filme in Gegenwart von NAT bei einem Aufwärmen oberhalb von etwa 196 K entweder als SAT oder als SAH (welches wiederum wenige Kelvin höher peritektisch in SAT umgewandelt wird) gefrieren (G→F). Allerdings war die NAT-Oberfläche in ihren Experimenten im Vergleich zu Aerosolteilchen sehr groß, so daß der Ratenkoeffizient für die heterogene Nukleation von SAT auf NAT aus der Flüssigkeit noch immer unbekannt ist. Deshalb ist es auch möglich, daß die $H_2SO_4$-Hydrate in der Stratosphäre beim Aufwärmen nicht nukleieren und NAT bei der NAT-Sättigungstemperatur schmilzt, wobei ein flüssiges Tröpfchen zurückbleibt (G→A3).

**H→G:** Gefrieren unterhalb des Frostpunkts nur Eis und ein $HNO_3$-Hydrat (hier NAT) in den ternären Tröpfchen und verdampft das Eis beim Erwärmen über den Frostpunkt wieder, so bleibt ein $HNO_3$-Hydrat-Teilchen zurück, das mit einem nahezu binären flüssigen $H_2SO_4/H_2O$-Film koexistiert.

**Unsicherheiten** Wie bereits im vorigen Abschnitt angedeutet wurde, gibt es bei einigen der beschriebenen Wegen Unsicherheiten, wobei die größten bei den flüssig/fest-Umwandlungen liegen. Oft ist nicht klar, wie die einzelne Phasenumwandlung abläuft: ob sie überhaupt stattfindet, ob sie über die Bildung metastabiler Hydrate erfolgt und wie groß die Nukleationsrate ist. Die Hauptunklarheiten lassen sich in zwei Fragen zusammenfassen:

*1. Was geschieht unter dem Frostpunkt?*
Während die Nukleation von Eis unter dem Frostpunkt relativ sicher ist, kann bisher nicht beantwortet werden, ob dies zu einer Nukleation von $HNO_3$- und $H_2SO_4$-Hydraten führt, und wenn ja, welche Hydrate dies sind (Wege C→B, C→H und H→J). Weiterhin ist die Kenntnis der Morphologie solcher Teilchen extrem wichtig, da nur so geklärt werden kann, ob es einen Mechanismus gibt, der durch eine kristalline Schutzschicht (z. B. durch NAT) ein Verdampfen von Eisteilchen signifikant verzögern kann (Weg J→F).

*2. Ist in Leewellen ein Gefrieren oberhalb des Frostpunkts möglich?*
Die Antwort auf diese Frage kann durch die Bestimmung der Nukleationsraten von $HNO_3$-Hydraten aus binären und mit Spuren von $H_2SO_4$ versetzten $HNO_3/H_2O$-Lösungen bei stratosphärischen Temperaturen erbracht werden (Wege B→G und E→G). Sind die Nukleationsraten groß genug für ein Gefrieren eines $HNO_3$-Hydrates, ist ebenfalls noch unbekannt, ob dies eine Nukleation der verbleibenden $H_2SO_4$ zur Folge hat (Wege G→A3 und G→F).

Schließlich sei auf eine weitere Komplikation hingewiesen. Auch wenn die in Abb. 6.1 aufgezeigten Wege so zutreffen und sich ein einzelnes Teilchen nur entlang der beschriebenen Wege umwandelt, heißt dies nicht, daß sich alle Teilchen notwendigerweise gleich verhalten. Da die Nukleation ein stochastischer Prozeß ist und die einzelnen Teilchen in der Stratosphäre außerdem unterschiedlich groß sind, kann eine Nukleation zum Beispiel nur auf einem Teil der Partikel erfolgen, die sich ab dann natürlich entlang anderer Wege bewegen als der Rest. Die Auswirkungen solcher Szenarien kann jedoch nur anhand mikrophysikalischer Modelle abgeschätzt werden, die alle Teilchenklassen und Teilchengrößen separat behandeln, wie dies für die flüssige Phase von *Meilinger et al.* [1995] gezeigt wurde.

## 6.3 Anwendungen für chemische Modelle

Im letzten Abschnitt wurde eine Übersicht der zur Zeit bekannten möglichen Phasenumwandlungen von stratosphärischen Aerosolen und die daraus resultierenden Mechanismen für die Bildung von PSCs gegeben. Nicht alle dieser Wege sind aufgrund zum Teil noch fehlender Daten ausreichend charakterisiert. Trotzdem soll hier eine Anwendung der beschriebenen Mechanismen für chemische und mikrophysikalische Modelle vorgestellt werden. Dabei werden anhand ausgewählter Temperaturtrajektorien die jeweils wahrscheinlichsten Phasenumwandlungen entlang dieser Trajektorien diskutiert.

**Trajektorien** In den meisten chemischen Modellen sind PSCs auch heute noch nach dem klassischen 3-Stufen-Konzept parametrisiert (siehe Abb. 6.2). Dabei bildet sich SAT unterhalb von $T_{\mathrm{SAT}}$, NAT bei $T_{\mathrm{NAT}}$ und Eis bei $T_{\mathrm{Eis}}$. Dieser Fall muß aber, wie bereits diskutiert, so gut wie sicher ausgeschlossen werden. Trotzdem kann er als Referenzfall für chemische Modelle dienen und dadurch zeigen, inwieweit die weiteren realistischeren Phasenumwandlungen zu einer veränderten heterogenen Chemie führen und dementsprechend einen unterschiedlichen Ozonabbau bewirken.

Die beiden Schemata (b) und (c) berücksichtigen, daß weder in binären $H_2SO_4$/$H_2O$- noch in ternären $HNO_3$/$H_2SO_4$/$H_2O$-Tröpfchen eine Nukleation fester Phasen oberhalb des Frostpunkts wahrscheinlich ist. Deshalb können in Schema (b) bei Temperaturen oberhalb von $T_{\mathrm{Eis}}$ nur flüssige Teilchen existieren (siehe Abb. 6.3). Nimmt man an, daß etwa 1 K unterhalb des Frostpunkts die Eisbildung mit nachfolgender heterogener Nukleation von NAT und SAT einsetzt, ergibt sich ein Bild wie in Schema (c), welches beim Abkühlen flüssige Teilchen und beim Aufwärmen feste Teilchen beinhaltet (Abb. 6.4).

Erwärmt sich die Luft nach einer Nukleation von Eis, NAT und SAT unter dem Frostpunkt auf Temperaturen oberhalb von $T_{\mathrm{NAT}}$, so bleiben unterhalb von $T_{\mathrm{SAT}}$ feste SAT-Teilchen zurück (siehe Abb. 6.5). Bei einem anschließenden Abkühlen tritt bei $T_{\mathrm{D}}$ die Deliqueszenz der SAT-Teilchen ein. Die dadurch entstehenden

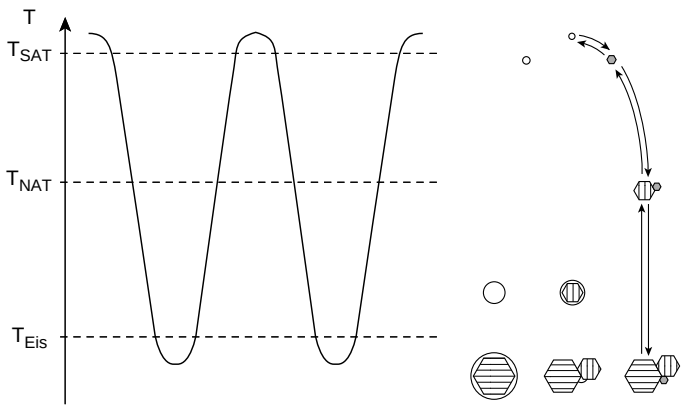



**Abbildung 6.2.** Phasenumwandlungsschema (a)

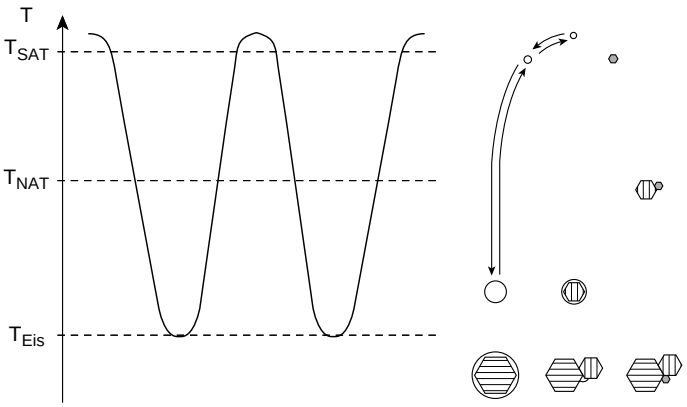



**Abbildung 6.3.** Phasenumwandlungsschema (b)

flüssigen ternären Tröpfchen können dann erst wieder unter dem Frostpunkt gefrieren.

Erwärmt sich die Luft nach einem Gefrieren unter dem Frostpunkt nur wenig und verbleibt dabei unterhalb von $T_{\mathrm{NAT}}$ wie in Schema (e) (Abb. 6.6), kommt es abwechselnd zu einer Eisnukleation auf den vorhandenen NAT-Teilchen und einem Verdampfen des Eises oberhalb von $T_{\mathrm{Eis}}$.

Bei den bisherigen fünf Schemata (a–e) wurden Temperaturfluktuationen, wie sie in Leewellen auftreten können, nicht berücksichtigt. Dabei kann man sich prinzipiell zwei Arten von Leewellen-Temperaturänderungen vorstellen. Erstens wie in Schema (f) (siehe Abb. 6.7), bei der die synoptische Temperatur immer oberhalb des Frostpunkts verbleibt, jedoch innerhalb der Leewellen kurzzeitig unter $T_{\mathrm{Eis}}$ sinkt und dort ein Gefrieren auslöst. Weiterhin ist ein zweiter Fall denkbar, bei dem weder die synoptische Temperatur noch die innerhalb der Leewellen un-

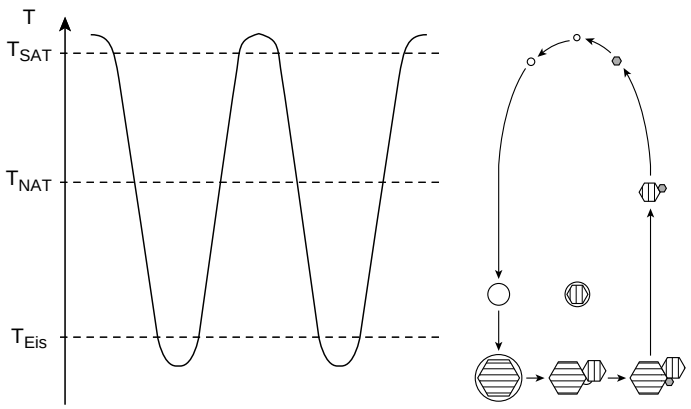



**Abbildung 6.4.** Phasenumwandlungsschema (c)

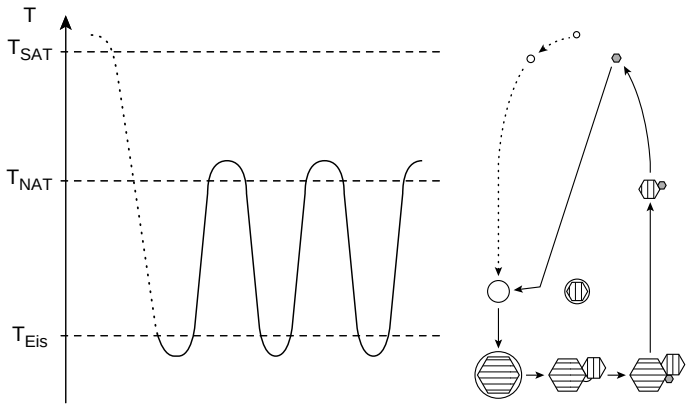



**Abbildung 6.5.** Phasenumwandlungsschema (d)

ter den Frostpunkt absinkt (siehe Abb. 6.8). Hierbei kann es in den Leewellen zu starken Kompositionsschwankungen in den Tröpfchen kommen (siehe Abschnitt 4.6.2), was zu einem bevorzugten Gefrieren, etwa von NAT, in den kleinsten Tröpfchen führen könnte. Hat die NAT-Nukleation auch ein Gefrieren der verbleibenden Schwefelsäure zur Folge, verläuft das Schema (g) beim Aufwärmen entlang der mit '2' markierten Pfeile. Ist dies nicht der Fall, führt es oberhalb von $T_{\mathrm{NAT}}$ wieder zu flüssigen Tröpfchen (Weg '1').

Die Schemata (b) und (c) spielen besonders in der Arktis eine Rolle, aber auch in der Antarktis zu Beginn und Ende des Winters sowie am Rand des Polarwirbels, da dann regelmäßig Temperaturen oberhalb von $T_{\mathrm{SAT}}$ erreicht werden. Schema (d) kommt sowohl in der Antarktis als auch in der Arktis vor, wo es wegen der größeren Temperaturschwankungen jedoch häufiger ist. Der in Schema (e) gezeigte Fall ist fast nur in der Antarktis anzutreffen, da nur hier die Tem-

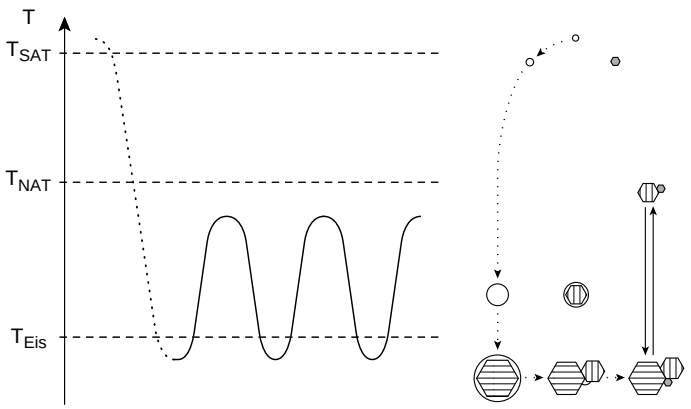



**Abbildung 6.6.** Phasenumwandlungsschema (e)

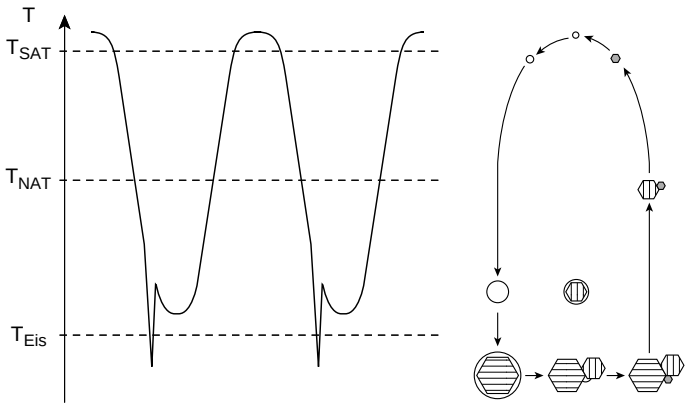



**Abbildung 6.7.** Phasenumwandlungsschema (f)

peratur für längere Zeiträume unterhalb von $T_{\mathrm{NAT}}$ verbleibt. Leewellen kommen vorwiegend in der Arktis vor, weshalb die beiden Schemata (f) und (g) nur hier wichtig sind. Da die synoptischen Temperaturen in der Arktis aber nur selten unter den Frostpunkt sinken (siehe Abb. 1.7), kommt den Leewellen hier jedoch eine entscheidende Bedeutung bei der Ausbildung fester PSCs zu.

**Ozonabbau** Der stratosphärische Ozonabbau im polaren Frühling hängt direkt mit der Bildung von PSCs zusammen (siehe Abschnitt 1.3). Ein detailliertes Wissen über die Bildungsmechanismen und die Zusammensetzung von PSCs trägt deshalb zu einem besseren Verständnis der polaren stratosphärischen Chemie und einer verläßlicheren Prognostizierbarkeit des zukünftigen Ozonabbaus bei.

Bisher werden PSCs in chemischen Modellen meist nach dem 3-Stufen-Konzept parametrisiert (Abb. 6.2, siehe z. B. *Müller et al.* [1994], *Chipperfield et al.* [1994]

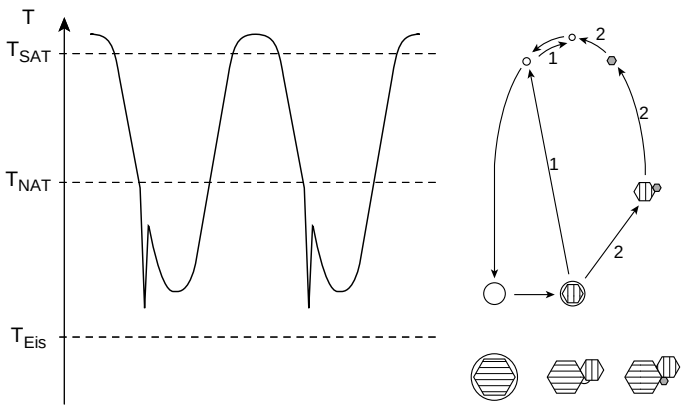



**Abbildung 6.8.** Phasenumwandlungsschema (g)

oder *Lefèvre al.* [1994]). Flüssige PSCs vom Typ-Ib (Abb. 6.3 und 6.4) wurden bisher erst in Einzelfällen angewendet [*Sessler et al.,* 1996; *Kawa et al.,* 1995]. Alle weiteren Schemata (d–g) (Abb. 6.5–6.8) und die Wege im Übersichtsdiagramm (Abb. 6.1) sind in Bezug auf die heterogene Chloraktivierung und den nachfolgenden Ozonabbau noch nicht getestet worden. Hinzu kommt, daß bisher nur die Kinetik heterogener Reaktionen auf beziehungsweise in flüssigen Aerosolen detailliert verstanden ist [*Hanson et al.,* 1994]. Die bislang publizierten Reaktionsraten auf NAT- und SAT-Oberflächen unterscheiden sich teilweise um mehr als eine Größenordnung [*Carslaw und Peter,* 1995], und der molekulare Verlauf der Oberflächenreaktionen ist noch nicht detailliert bekannt und daher schlecht parametrisierbar.

Somit lassen sich die unmittelbaren Auswirkungen der in dieser Arbeit vorgeschlagenen PSC-Bildungsmechanismen auf die Ozonzerstörung zur Zeit noch nicht abschließend beurteilen.

## 6.4 Ausblick

Dieser Abschnitt beschreibt, wie die momentan noch offenstehenden Fragen in Laborexperimenten, Feldmessungen und Theorie kurz- bis mittelfristig aufgeklärt werden können.

**Laborexperimente** Diese sollten vor allem auf die in Abschnitt 6.2 angesprochenen Unsicherheiten beim Gefrieren flüssiger ternärer Tröpfchen unter dem Frostpunkt, die mögliche Ausbildung einer NAT-Schutzschicht auf Eisteilchen und das Gefrierverhalten binärer $HNO_3/H_2O$-Lösungen eingehen. Bei allen Untersuchungen wird man in Zukunft auf Aerosolexperimente (Einzelteilchen oder Aerosolkammer) abzielen müssen. Auch sollte eine experimentelle Bestätigung der in dieser Arbeit vorgeschlagenen SAT-Deliqueszenz angestrebt werden. Ebenfalls

steht eine Untersuchung aus, ob die postulierten amorphen festen $HNO_3/H_2O$-Lösungen existieren oder nicht, und falls ja, welche Eigenschaften sie haben, sowie welche Rolle metastabile Phasen wie NAD, NAP oder das gemischte Pentahydrat spielen. Letztlich ist die Bestimmung von Brechungsindizes und Mie-Streuverhalten flüssiger und kristalliner Teilchen sehr nützlich, um damit die Auswertung von Lidar-Messungen zu erleichtern und zu verbessern.

**Feldmessungen** Im Bereich der Feldexperimente dürfte die größte Herausforderung bei *In-situ*-Kompositionsmessungen liegen. Hier wäre eine parallele Bestimmung von Zusammensetzung und physikalischem Zustand der Teilchen als Funktion der Partikelgröße bis zu den kleinsten Teilchen sicherlich das letztendliche Ziel. Während weitere kontinuierliche Lidar-Fernerkundungsmessungen und eine einheitliche Auswertung und Zusammenführung der dabei erhaltenen Datensätze über längere Zeiträume wertvolle Informationen über Häufigkeit und Typen von PSCs liefern können, ist eine Aufklärung der eigentlichen Bildungsmechanismen mit ihnen nur sehr begrenzt möglich. Hierfür werden zwingend Lagrangesche Feldexperimente benötigt, bei denen sich das (z. B. ballongetragene) Detektionsinstrument zusammen mit ein und derselben Luftmasse bewegt, und so entlang einer Temperaturtrajektorie *in situ* die PSC-Bildung verfolgt werden kann.

**Theorie** Im Modellierbereich können momentan drei Hauptaufgabengebiete formuliert werden. Erstens die Entwicklung mikrophysikalischer Modelle, die die in Abb. 6.1 gezeigten Teilchenwege für realistische Aerosolgrößenverteilungen separat für verschiedene Größenklassen entlang ausgewählter Trajektorien berechnen können. Zweitens sollten meteorologische Modelle erarbeitet werden, die nicht ausschließlich synoptische Temperaturdaten liefern, sondern kleinskaligere Temperaturfluktuationen in Leewellen enthalten. Daraus sollte eine realistische, die Mesoskala berücksichtigende Temperatur-Klimatologie aufgebaut werden, also eine Auswahl von Temperaturtrajektorien, mit denen etwa ein gesamter polarer Winter wiedergegeben werden kann. Schließlich müßten drittens mit diesem Trajektoriensatz die im ersten Punkt beschriebenen mikrophysikalischen Modelle angetrieben werden und dann als Initialisierung für chemische Modelle dienen, angefangen von nulldimensionalen Kastenmodellen bis hin zu großskaligen zweidimensionalen und dreidimensionalen Modellen.

**Zusammenfassung** Basierend auf den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten und theoretischen Überlegungen und unter Einbeziehung der Literatur wurde in diesem Kapitel ein neues Übersichtsschema für die Bildungsmechanismen von PSCs präsentiert. Anhand dieses Schemas wurden Anwendungsmöglichkeiten in chemischen und mikrophysikalischen Modellen aufgezeigt. Die offenen Fragen und Unklarheiten des vorgestellten PSC-Schemas wurden diskutiert und Vorschläge entwickelt, wie diese mit Hilfe von Laborexperimenten, Feldmessungen und Theorie in nächster Zukunft aufgeklärt werden können.

# Anhang A

# Nukleationsstatistik

## A.1 Die Poisson-Verteilung

**Herleitung** Die Binomialverteilung in Gleichung (2.1) kann durch die Poisson-Verteilung in Gleichung (2.2) angenähert werden, wenn $m - k \gg 1$ und $p \ll 1$ gilt. Dann können die Fakultäten mit Hilfe der Stirlingschen Formel vereinfacht werden:

$$x! \simeq (2\pi x)^{1/2}\, x^x\, e^{-x}\,. \tag{1.1}$$

Anschließend wird $p$ als $p = (k - \epsilon)/m$ ausgedrückt und $\epsilon$ bis zur ersten Ordnung entwickelt, so daß

$$\begin{aligned}\left(\frac{1-p}{m-k}\right)^{m-k} &= m^{-m+k} \exp\left[(m-k)\ln\left(1+\frac{\epsilon}{m-k}\right)\right] \\ &\simeq m^{-m+k} e^{k-mp}\,. \end{aligned} \tag{1.2}$$

Hiermit kann Gleichung (2.2) leicht hergeleitet werden.

**Konfidenzgrenzen** Mit Hilfe der Poisson-Statistik können die oberen und unteren Konfidenzgrenzen für $\omega$ durch die Gleichungen (2.10a) und (2.10b) berechnet werden. In Tabelle A.1 sind diese beispielhaft für verschiedene Werte von Gefrierereignissen $n_{fr}$ bei einem Konfidenzniveau von $x = 0.999$ aufgeführt.

**Tabelle A.1.** Untere und obere Poisson-Konfidenzgrenzen von $\omega$ für ausgewählte Werte von beobachteten Gefriererereignissen, $n_{fr}$, bei einem Konfidenzniveau von $x = 0.999$.

| $\omega_{low} t_{tot}$ | $n_{fr}$ | $\omega_{up} t_{tot}$ |
|---|---|---|
| nd | 0 | 6.907 |
| 0.002 | 1 | 9.233 |
| 0.046 | 2 | 11.228 |
| 0.191 | 3 | 13.062 |
| 0.429 | 4 | 14.794 |
| 0.740 | 5 | 16.454 |
| 1.108 | 6 | 18.061 |
| 1.521 | 7 | 19.626 |
| 1.971 | 8 | 21.156 |
| 2.453 | 9 | 22.657 |
| 2.961 | 10 | 24.133 |
| 5.794 | 15 | 31.243 |
| 8.959 | 20 | 38.041 |
| 12.337 | 25 | 44.636 |
| 15.870 | 30 | 51.083 |
| 19.519 | 35 | 57.417 |
| 23.260 | 40 | 63.662 |
| 27.078 | 45 | 69.833 |
| 30.959 | 50 | 75.941 |
| 38.878 | 60 | 88.007 |
| 46.963 | 70 | 99.909 |
| 55.181 | 80 | 111.681 |
| 63.506 | 90 | 123.347 |
| 71.922 | 100 | 134.924 |
| 159.130 | 200 | 247.675 |
| 433.740 | 500 | 573.027 |

Das Konfidenzniveau $x = 0.999$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß gilt $\omega_{low} < \omega$ oder $\omega < \omega_{up}$. nd: nicht definiert. Die Werte wurden mit Hilfe der Gleichungen (2.10a) und (2.10b) berechnet. $\omega_{low}$ und $\omega_{up}$ werden dadurch erhalten, daß der jeweilige Wert in der Zeile mit der beobachteten Anzahl von Gefriereereignissen durch die Beobachtungszeit geteilt wird. So ist $\omega_{up}$ für ein Experiment mit 8 Gefriereereignissen innerhalb von 1000 s entsprechend $\omega_{up} = 21.156/1000 \simeq 2.1 \times 10^{-2}$.

## A.2 Die Normalverteilung

**Herleitung** Die Binomialverteilung in Gleichung (2.1) kann durch die Normalverteilung in Gleichung (2.12) angenähert werden, wenn $m - k \gg 1$ und $k \gg 1$ gilt. So können die Fakultäten für $m - k \geq 50$ und $k \geq 50$ mit Hilfe der Stirlingschen Formel mit einer Genauigkeit von besser als 0.17 % vereinfacht werden. Anschließend wird $p$ als $p = (k - \epsilon)/m$ ausgedrückt und alle Terme werden bis zur zweiten Ordnung in $\epsilon$ entwickelt. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned}\left(1-\frac{\epsilon}{k}\right)^k \left(1+\frac{\epsilon}{m-k}\right)^{m-k} &= \exp\left[k\ln\left(1-\frac{\epsilon}{k}\right)+(m-k)\ln\left(1+\frac{\epsilon}{m-k}\right)\right] \\ &\simeq \exp\left[-\frac{\epsilon^2}{2}\left(\frac{1}{k}+\frac{1}{m-k}\right)\right] \\ &= \exp\left[-\frac{\epsilon^2}{2\sigma^2}\right] = \exp\left[-\frac{(k-mp)^2}{2\sigma^2}\right] . \qquad (1.3)\end{aligned}$$

Hieraus folgt unmittelbar Gleichung (2.12).

**Konfidenzgrenzen** Die Konfidenzgrenzen von $\omega$ für die Normalverteilung werden ganz ähnlich denen der Poisson-Verteilung in den Gleichungen (2.10a) und (2.10b) definiert:

$$x = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{n_{fr}-1} dk \exp\left(-\frac{(k-\omega_{low}t_{tot})^2}{2\sigma^2}\right) , \qquad \text{(A.4a)}$$

sowie

$$x = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \int_{n_{fr}+1}^{\infty} dk \exp\left(-\frac{(k-\omega_{up}t_{tot})^2}{2\sigma^2}\right) . \qquad \text{(A.4b)}$$

Die Integrale werden mit Hilfe der Fehlerfunktion $\mathrm{erf}(x) = 2\pi^{-1/2}\int_0^x dt \exp(-t^2)$ bestimmt. Solange der Erwartungswert $n_{fr} = mp \ll m$ ist, kann $\sigma$ durch $\sigma^2 = n_{fr}$ angenähert werden, woraus sich die Gleichungen (2.13a) und (2.13b) ergeben. In Tabelle A.2 sind einige der mit diesen Gleichungen bestimmten Konfidenzgrenzen von $\omega$ für ein Konfidenzniveau von $x = 0.999$ aufgeführt. Ein Vergleich mit Tabelle A.1 zeigt, daß bei 50 oder mehr Gefriereignissen die Poisson-Konfidenzgrenzen mit Hilfe der Normalverteilung gut angenähert werden können. Es sei bemerkt, daß die Konfidenzgrenzen der Normalverteilung nicht symmetrisch zu denen der Poisson-Verteilung sind. Dies wird in *Regener* [1951] näher erläutert.

In Tabelle A.3 werden zur vereinfachten Anwendung der Konfidenzgrenzen der Normalverteilung einige Werte des Terms $\mathrm{erf}^{-1}(2x-1)$ in den Gleichungen (2.13a) und (2.13b) für typische Konfidenzniveaus $x$ aufgeführt.

**Tabelle A.2.** Untere und obere Konfidenzgrenzen von $\omega$ nach der Normalverteilung für ausgewählte Werte von Gefriereignissen, $n_{fr}$, bei einem Konfidenzniveau von $x = 0.999$.

| $\omega_{low} t_{tot}$ | $n_{fr}$ | $\omega_{up} t_{tot}$ |
|---|---|---|
| 27.149 | 50 | 72.851 |
| 68.098 | 100 | 131.902 |
| 155.298 | 200 | 244.702 |
| 429.900 | 500 | 570.100 |

Das Konfidenzniveau $x = 0.999$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß gilt $\omega_{low} < \omega$ oder $\omega < \omega_{up}$. Die Werte wurden mit Hilfe der Gleichungen (2.13a) und (2.13b) berechnet.

**Tabelle A.3.** Zahlenwerte der inversen Fehlerfunktion $\mathrm{erf}^{-1}(2x-1)$ für ausgewählte Konfidenzniveaus $x$.

| $x$ | $\mathrm{erf}^{-1}(2x-1)$ |
|---|---|
| 0.900 | 0.90619 |
| 0.950 | 1.16309 |
| 0.990 | 1.64498 |
| 0.999 | 2.18512 |

**Anwendung auf Aerosolexperimente** Eine typische Anwendung der Konfidenzgrenzen der Normalverteilung sind Aerosolkammer-Gefrierexperimente, bei denen FTIR-Spektroskopie als Detektionsmethode eingesetzt wird, wie beispielsweise in *Anthony et al.* [1995] oder *Disselkamp et al.* [1996]. Es sei im folgenden angenommen, daß in einem Experiment nach einer bestimmten Beobachtungszeit $3 \times 10^5$ von insgesamt $10^6$ Aerosoltröpfchen als gefroren detektiert werden. Dann kann die statistische Unsicherheit in der Anzahl der Gefriereignisse $n_{fr}$ auf einem Konfidenzniveau von $x = 0.999$ mit Hilfe der Terme in den eckigen Klammern der Gleichungen (2.13a) und (2.13b) bestimmt werden:

$$\begin{aligned} & [1 + (2n_{fr})^{1/2}\, \mathrm{erf}^{-1}(2x-1)] \\ = \;\; & 1 \;+\; (2 \times\; 3 \times 10^5)^{1/2} \;\times\; 2.18512 \;\simeq\; 1694\,. \end{aligned} \tag{A.5}$$

Damit ergibt sich für die relative statistische Unsicherheit ein Wert von $1694/(3 \times 10^5) \simeq 0.6\%$. Im Gegensatz hierzu liegt die typische Meßgenauigkeit in der Detektion des gefrorenen Aerosolanteils in FTIR-Experimenten bei etwa $\approx 5\%$, so daß der statistische Fehler im vorliegenden Beispiel viel kleiner ist und deshalb vernachlässigt werden kann.

# Anhang B

# Die Flüssigphasenmodelle

## B.1 Allgemeines

Um die chemischen Auswirkungen flüssiger stratosphärischer Aerosole in atmosphärischen Modellen berücksichtigen zu können, müssen die Abhängigkeiten der Dampfdrücke von den Konzentrationen unter stratosphärischen Bedingungen bekannt sein. Da die Labormessungen hierfür jedoch lückenhaft sind, müssen thermodynamische Modelle herangezogen werden, die die Eigenschaften von Flüssigkeiten unter diesen Bedingungen beschreiben können. Wie in Kapitel 3 diskutiert, handelt es sich bei den interessierenden $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$-Lösungen um konzentrierte Elektrolyte mit daraus folgenden starken Abweichungen von dem Verhalten einer idealen Lösung. Während die Aktivitäten der Ionen in verdünnten Lösungen entsprechend der Theorie von *Debye und Hückel* [1923] mit den langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen beschrieben werden können, ist dies in konzentrierten Elektrolyten nicht mehr möglich. Das liegt daran, daß die kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen mehreren Ionen, die dann an Bedeutung gewinnen, nicht durch die Debye-Hückel-Theorie beschrieben werden können. Ähnlich dem Vorgehen bei nichtidealen Gasen kann man die kurzreichweitigen Wechselwirkungen aber mit einer Virialreihenentwicklung semiempirisch beschreiben. Dazu werden die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen in der Flüssigkeit aus der freien Zusatzenthalpie abgeleitet. Diese setzt sich dabei aus zwei Termen zusammen: einem erweiterten Debye-Hückel-Term für die langreichweitigen Wechselwirkungen in verdünnten Lösungen und einer Reihenentwicklung für die kurzreichweitigen Wechselwirkungen bei hohen Konzentrationen. Die Reihenentwicklung enthält Parameter, die die Wechselwirkungen zwischen spezifischen Ionensorten beschreiben, wobei deren Werte nur durch Anpassung an experimentelle Daten möglich ist. Eine detaillierte Beschreibung der Theorie dieser Modelle findet sich in *Pitzer* [1991].

Zur Anpassung der Wechselwirkungsparameter in diesen Modellen werden experimentelle Daten benötigt. Diese stammen beispielsweise aus Messungen der

Löslichkeit, der Dampfdrücke, der Schmelzpunkte, der Wärmekapazitäten und des elektrochemischen Potentials von entsprechenden binären und ternären Systemen über einen weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich. Dabei erweisen sich die Modelle durch die Einbettung der verschiedenen experimentellen Daten in ein thermodynamisches Gerüst als äußerst zuverlässig und erlauben eine selbstkonsistente Extrapolation auch in Gebiete, in denen keine experimentellen Daten vorhanden sind.

Die in dieser Arbeit verwendeten Flüssigphasenmodelle von *Luo* [Parametrisierung in *Luo et al.,* 1995] und von *Carslaw et al.* [1995] beschreiben die Aktivitäten und Dampfdrücke (bzw. Henry-Konstanten) von Mischungen des $H_2O/H_2SO_4/HNO_3/HCl$-Systems für Konzentrationen kleiner als etwa 70 Gew% und Temperaturen von 328 K bis unterhalb von 190 K. Neuere, nach Fertigstellung der Modelle erfolgte Dampfdruck- und Löslichkeitsmessungen für Konzentrationen und Temperaturen, bei denen bis dahin keine Daten vorhanden waren, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den extrapolierten Vorhersagen der Modelle [*Elrod et al.,* 1995; *Hanson und Lovejoy,* 1996].

## B.2 Die Beschreibung der festen Phasen

Lidar-Beobachtungen [*Browell et al.,* 1990; *Toon et al.,* 1990] belegen, daß PSCs auch aus festen Teilchen bestehen können. Daher ist nicht nur eine Beschreibung der flüssig/gasförmig-Gleichgewichte von Bedeutung, sondern auch die der fest/flüssig- und fest/gasförmig-Gleichgewichte. Dies kann ebenfalls mit Hilfe der durch die Flüssigphasenmodelle berechneten Aktivitäten geschehen, verlangt aber den Einbau von experimentellen Daten, wie etwa Schmelzpunkte und Dampfdrücke der entsprechenden Kristalle. Im folgenden wird dies näher erläutert.

**Aktivitätsprodukte** Das Gleichgewicht einer festen Phase mit der Flüssigkeit soll im folgenden am Beispiel von SAT ($H_2SO_4{\cdot}4H_2O$) erläutert werden. Dazu sei das Lösungsgleichgewicht ähnlich einer chemischen Reaktion formuliert:

$$H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O(s) \;\rightleftharpoons\; 2\,H^+(aq) \;+\; SO_4^{2-}(aq) \;+\; 4\,H_2O(l)\,. \tag{B.1}$$

Dabei deuten die Symbole in den Klammern den jeweiligen Zustand fest (s), flüssig (l) und gelöst (aq) an. Entsprechend dem Löslichkeitsprodukt für verdünnte Lösungen läßt sich in nichtidealen Lösungen ein Gleichgewichtsaktivitätsprodukt $K_{a,\mathrm{SAT}}$ definieren:

$$K_{a,\mathrm{SAT}} \;=\; (a_{H^+})^2_{\mathrm{eq}} \cdot (a_{SO_4^{2-}})_{\mathrm{eq}} \cdot (a_{H_2O})^4_{\mathrm{eq}}\,, \tag{B.2}$$

wobei $a$ die Aktivität der entsprechenden Spezies ist und der Index (eq) die Gleichgewichtsaktivitäten andeuten soll. $K_a$ ist nur eine Funktion der Temperatur. Man kann $K_a$ beispielsweise aus den Aktivitäten in einer Flüssigkeit im

Gleichgewicht mit dem Festkörper entlang der Schmelzpunktkurve für verschiedene Temperaturen bestimmen. Dies wurde in den Modellen für die Schwefelsäurehydrate sowie für die Salpetersäurehydrate bei höheren Temperaturen benutzt. Es sei darauf hingewiesen, daß die Aktivität einer einzelnen Ionensorte $(a_{\mathrm{i}})_{\mathrm{eq}}$ im Gleichgewicht mit einem binären Festkörper nicht eindeutig bestimmt ist, da wegen der Gibbsschen Phasenregel mindestens ein Freiheitsgrad besteht. Nur das Aktivitätsprodukt $K_a$ ist eine Konstante (bei gegebener Temperatur).

**Dampfdruckprodukte** Das Gleichgewicht eines Festkörpers mit der Gasphase kann ähnlich dem fest/flüssig-Gleichgewicht eingeführt werden. Dies wird hier am Beispiel von NAT ($HNO_3{\cdot}3H_2O$) gezeigt. Das Sublimationsgleichgewicht wird ebenfalls als chemische Reaktion formuliert:

$$\mathrm{HNO_3 \cdot 3\,H_2O(s)} \quad \rightleftharpoons \quad \mathrm{HNO_3(g)} \;+\; \mathrm{3\,H_2O(g)}\;. \tag{B.3}$$

Der Buchstabe (g) deutet den gasförmigen Aggregatzustand an. Entsprechend kann das Dampfdruckprodukt $K_p$ formuliert werden:

$$K_{p,\mathrm{NAT}} \;=\; (p_{\mathrm{HNO_3}})_{\mathrm{eq}} \cdot (p_{\mathrm{H_2O}})^3_{\mathrm{eq}}\;. \tag{B.4}$$

Auch $K_p$ ist nur eine Funktion der Temperatur. Die einzelnen Dampfdrücke $p_{\mathrm{i}}$ sind wegen des bestehenden Freiheitsgrads selbst im Gleichgewicht variabel. Die Gleichgewichtsdampfdrücke kann man auch schreiben als:

$$(p_{\mathrm{H_2O}})_{\mathrm{eq}} \;=\; p^0_{\mathrm{H_2O}} \cdot (a_{\mathrm{H_2O}})_{\mathrm{eq}}\;, \tag{B.5}$$

$$(p_{\mathrm{HNO_3}})_{\mathrm{eq}} \;=\; \frac{(a_{\mathrm{H^+}})_{\mathrm{eq}} \cdot (a_{\mathrm{NO_3^-}})_{\mathrm{eq}}}{K_H}\;, \tag{B.6}$$

wobei $p^0_{\mathrm{H_2O}}$ der Dampfdruck von reinem Wasser ist und $K_H = H \cdot K_s$ das Produkt aus der Henry-Konstante $H$ und der Dissoziationskonstante $K_s$ von $HNO_3$ ist. Durch Einsetzen erhält man für $K_{p,\mathrm{NAT}}$:

$$\begin{aligned} K_{p,\mathrm{NAT}} \;&=\; \frac{(a_{\mathrm{H^+}})_{\mathrm{eq}} \cdot (a_{\mathrm{NO_3^-}})_{\mathrm{eq}}}{K_H} \;\cdot\; \left(p^0_{\mathrm{H_2O}} \cdot (a_{\mathrm{H_2O}})_{\mathrm{eq}}\right)^3 \\ &=\; \frac{(p^0_{\mathrm{H_2O}})^3}{K_H} \;\cdot\; (a_{\mathrm{H^+}})_{\mathrm{eq}} \cdot (a_{\mathrm{NO_3^-}})_{\mathrm{eq}} \cdot (a_{\mathrm{H_2O}})^3_{\mathrm{eq}} \\ &=\; \frac{(p^0_{\mathrm{H_2O}})^3}{K_H} \;\cdot\; K_{a,\mathrm{NAT}}\;. \end{aligned} \tag{B.7}$$

Da sowohl $p^0_{\mathrm{H_2O}}$ als auch $K_H$ von den Modellen geliefert werden, kann aus den durch Dampfdruckmessungen gewonnenen Werten von $(p_{\mathrm{H_2O}})_{\mathrm{eq}}$ und $(p_{\mathrm{HNO_3}})_{\mathrm{eq}}$ das Aktivitätsprodukt $K_a$ bestimmt werden. Dies wird in den Modellen für die Salpetersäurehydrate bei tieferen Temperaturen benutzt.

**Sättigungsverhältnisse** Das Sättigungsverhältnis einer Flüssigkeit bezüglich einer festen Phase definiert man den Quotienten aus dem Produkt der Aktivitäten der Lösung und dem Gleichgewichtsaktivitätsprodukt. So gilt beispielsweise für NAT:

$$S_{\mathrm{NAT}} = \frac{a_{\mathrm{H^+}} \cdot a_{\mathrm{NO_3^-}} \cdot a_{\mathrm{H_2O}}^3}{(a_{\mathrm{H^+}})_{\mathrm{eq}} \cdot (a_{\mathrm{NO_3^-}})_{\mathrm{eq}} \cdot (a_{\mathrm{H_2O}})_{\mathrm{eq}}^3} = \frac{a_{\mathrm{H^+}} \cdot a_{\mathrm{NO_3^-}} \cdot a_{\mathrm{H_2O}}^3}{K_{a,\mathrm{NAT}}} \,. \tag{B.8}$$

Entsprechend gilt für das Sättigungsverhältnis in der Gasphase bezüglich der festen Phase NAT:

$$S_{\mathrm{NAT}} = \frac{p_{\mathrm{HNO_3}} \cdot p_{\mathrm{H_2O}}^3}{(p_{\mathrm{HNO_3}})_{\mathrm{eq}} \cdot (p_{\mathrm{H_2O}})_{\mathrm{eq}}^3} = \frac{p_{\mathrm{HNO_3}} \cdot p_{\mathrm{H_2O}}^3}{K_{p,\mathrm{NAT}}} \,. \tag{B.9}$$

Der Wert von $S_{\mathrm{i}}$ beträgt am Schmelzpunkt beziehungsweise am Sublimationspunkt genau 1. Gilt $S_{\mathrm{i}} < 1$, so ist die feste Phase instabil, und für $S_{\mathrm{i}} > 1$ ist die betreffende Flüssigkeit beziehungsweise die Gasphase metastabil bezüglich der stabilen festen Phase. Die Gleichungen (B.8) und (B.9) sind equivalent und lassen sich mit Hilfe der Gleichung (B.7) leicht ineinander überführen. Entsprechend Gleichung (B.8) wurde das ternäre Phasendiagramm berechnet, wie es in den Kapiteln 4 und 5 benutzt wurde.

**Modellvergleich** Die beiden Modelle von *Luo* und *Carslaw et al.* [1995] sollen abschließend kurz bezüglich der mit ihnen berechneten Sättigungsverhältnisse verglichen werden. Dazu wurden mit beiden $S_{\mathrm{SAT}}$, $S_{\mathrm{NAT}}$ und $S_{\mathrm{Eis}}$ für Aerosole unter typischen stratosphärischen Bedingungen (0.5 ppbv $H_2SO_4$, 5 ppmv $H_2O$ und 10 ppbv $HNO_3$ bei 55 mb) berechnet, siehe Tabelle B.1. Obwohl die Modelle unabhängig voneinander entwickelt wurden, ergeben sich nur unwesentliche Abweichungen in den Stabilitätstemperaturen $T_{\mathrm{i}}$ der einzelnen festen Phasen, was die Zuverlässigkeit der Modelle eindrücklich unterstreicht.

**Tabelle B.1.** Vergleich zwischen den mit den Modellen von *Luo* und *Carslaw et al.* [1995] berechneten Stabilitätstemperaturen von SAT, NAT und Eis.

| | *Luo*-Modell | *Carslaw*-Modell |
|---|---|---|
| $T_{\mathrm{SAT}}$ | 213.7 K | 213.3 K |
| $T_{\mathrm{NAT}}$ | 196.3 K | 196.4 K |
| $T_{\mathrm{Eis}}$ | 189.0 K | 189.1 K |

$T_{\mathrm{SAT}}$, $T_{\mathrm{NAT}}$ und $T_{\mathrm{Eis}}$ geben die Temperaturen an, bei denen das Sättigungsverhältnis der jeweiligen Phase in stratosphärischen Aerosolen den Wert 1 besitzt. Es wurden typische Bedingungen von 0.5 ppbv $H_2SO_4$, 5 ppmv $H_2O$ und 10 ppbv $HNO_3$ bei 55 mb gewählt.

# Anhang C

# Diskussion der Hydrate NAD und NADe

## C.1 Das Dihydrat (NAD)

Während spektroskopische Informationen zu NAD in guter Übereinstimmung vorliegen [*Tolbert und Middlebrook,* 1990; *Ritzhaupt und Devlin,* 1991; *Koehler et al.,* 1992], gibt es bei den thermodynamischen Daten noch Inkonsistenzen. So widersprechen sich die Werte der maximalen Stabilitätstemperatur von NAD aus Dampfdruckmessungen (212 K) und Schmelzpunktmessungen (232.7 K) stark. *Worsnop et al.* [1993] haben die bisher einzigen Dampfdruckmessungen von NAD durchgeführt. Dabei ergab sich eine maximale Stabilitätstemperatur von 212 K, bei der NAD mit NAM und NAT koexistieren kann, und bei höheren Temperaturen ist entsprechend der herrschenden $HNO_3$- und $H_2O$-Partialdrücke eines der beiden letzteren Hydrate die stabile Phase. Im Gegensatz dazu stehen kalorimetrische Schmelzpunktmessungen von *Ji und Petit* [1993], die die maximale Stabilitätstemperatur von NAD als 232.7 K angeben. Bei dieser Temperatur beobachten sie die peritektische Umwandlung von NAD in NAT und Flüssigkeit. Auch kalorimetrische und FTIR-Messungen von *Wooldridge et al.* [1995] sowie Aerosolexperimente von *Disselkamp et al.* [1996] bestätigen, daß die maximale Stabilitätstemperatur bei etwa 230 K liegt.

Im folgenden wird gezeigt, daß der Unterschied in der maximalen NAD-Stabilitätstemperatur zwischen den Messungen von *Worsnop et al.* [1993] und den anderen aufgeführten experimentellen Daten vermutlich auf eine systematische Abweichung der publizierten Dampfdruckprodukte von *Worsnop et al.* [1993] bei Temperaturen oberhalb von etwa 200 K zurückgeführt werden kann.

Dazu wurden die Dampfdruckprodukte $K_p(T) = p_{HNO_3} \cdot (p_{H_2O})^n$ von NAM ($n = 1$), NAD ($n = 2$) und NAT ($n = 3$) sowie die Dampfdrücke über Eis aus *Worsnop et al.* [1993] entnommen und der von *Wooldridge et al.* [1995] angegebene Wert für NAD benutzt. Zusätzlich wurden die Werte für Eis, NAT

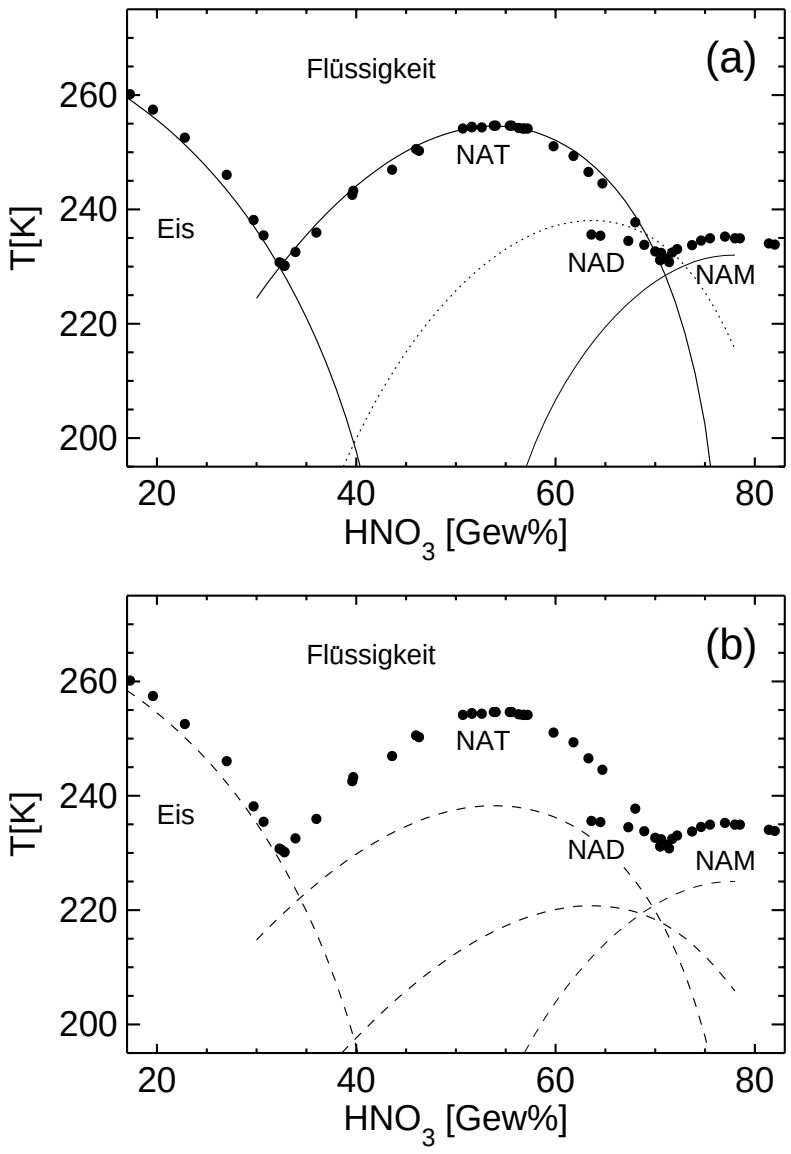



**Abbildung C.1.** Das binäre $HNO_3/H_2O$-Phasendiagramm zusammen mit berechneten Schmelzpunktkurven nach dem Modell von *Luo* [Parametrisierung in *Luo et al.,* 1995]. ●: Kalorimetrisch bestimmte Schmelzpunkte für Eis, NAT und NAM [*Küster und Kremann,* 1904] sowie für NAD [*Ji und Petit,* 1993]. **a**: Die durchgezogenen Linien sind die berechneten Schmelzpunktkurven für Eis, NAT und NAM basierend auf den Dampfdruckmessungen von *Hanson und Mauersberger* [1988], die gepunktete Kurve für NAD beruht auf den Daten von *Wooldridge et al.* [1995]. **b**: Die gestrichelten berechneten Schmelzpunktkurven für Eis, NAT, NAD und NAM basieren auf den Dampfdruckdaten von *Worsnop et al.* [1993].

und NAM aus den publizierten Dampfdruckformeln von *Hanson und Mauersberger* [1988] berechnet. Anschließend wurden die Dampfdrücke von $HNO_3$ und $H_2O$ über flüssigen Lösungen des binären $HNO_3/H_2O$-Systems mit dem Flüssigphasenmodell von *Luo* [Parametrisierung in *Luo et al.,* 1995] bestimmt. Da am Schmelzpunkt einer festen Phase die koexistierende Lösung dasselbe Dampfdruckprodukt wie der Kristall hat, können die Schmelzpunkte von Eis, NAT, NAD und NAM aus dem Vergleich der Dampfdruckprodukte der jeweiligen festen Phase mit dem der Lösung erhalten werden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abb. C.1 zusammen mit den kalorimetrisch gemessenen Schmelzpunkten dargestellt. Abbildung C.1a zeigt, daß die aus den Dampfdruckmessungen von *Hanson und Mauersberger* [1988] bestimmten Schmelzpunktkurven (durchgezogen) für Eis, NAT und NAM in sehr guter Übereinstimmung mit den kalorimetrisch von *Küster und Kremann* [1904] und *Ji und Petit* [1993] gemessenen Schmelzpunkten (gefüllte Kreise) stehen. Auch die Werte für NAD von *Wooldridge et al.* [1995] (gepunktete Kurve) beschreiben die Meßdaten gut. Dagegen zeigen die aus den Dampfdruckmessungen von *Worsnop et al.* [1993] bestimmten Schmelzpunktkurven (gestrichelt) in Abb. C.1b für alle $HNO_3$-Hydrate eine systematische Abweichung von etwa 10–15 K. Dies gilt nicht nur für NAD, sondern ganz entsprechend auch für die beiden anderen Hydrate NAM und NAT. Nur die Werte für Eis beschreiben die Schmelzpunkte gut. Diese Ergebnisse scheinen also auf eine systematische Abweichung der von *Worsnop et al.* [1993] publizierten Dampfdruckprodukte von NAM, NAD und NAT hinzudeuten. Ob dies durch Meßfehler in den $HNO_3$-Dampfdrücken bei höheren Temperaturen oder durch einen Fehler in der Auswertung der Daten zustande kommt, läßt sich schwer sagen. Die gemessenen Dampfdrücke sollten aber bis zu einer eventuellen Revidierung mit Vorsicht betrachtet werden. Dies ist besonders im Falle von NAD sehr bedauerlich, da die Daten von *Worsnop et al.* [1993] die bislang einzigen publizierten Dampfdruckmessungen dieses Hydrats sind, weshalb eine unabhängige weitere Messung sicherlich förderlich wäre.

## C.2 Das Dekahydrat (NADe)

*Worsnop et al.* [1993] berichten über ein bei Dampfdruckmessungen erhaltenes höheres Hydrat, für dessen Komposition sie ein Dekahydrat vorschlagen. Im folgenden wird jedoch gezeigt, daß der postulierte Stabilitätsbereich dieses höheren Hydrats auf einer Dateninterpretation beruht, die thermodynamisch inkonsistent ist.

In Abb. C.2a ist das von *Worsnop et al.* [1993] publizierte Dampfdruckdiagramm dargestellt. Die Eis/NAT- und NAT/NAM-Koexistenzlinien sind als durchgezogenen Linien dargestellt, und die gestrichelten Kurven sind die von *Worsnop et al.* [1993] aus den Daten von *Pickering* [1893] berechneten Schmelzpunktkurven der jeweiligen festen Phasen (Eis, NAT, NAM). Die gepunktete Linie

ist die aufgrund der Dampfdruckdaten (fette Punkte) vorgeschlagene Koexistenzlinie von Eis mit dem Dekahydrat (Eis/NADe). Dabei soll die grau schraffierte Fläche den Stabilitätsbereich von NADe darstellen.

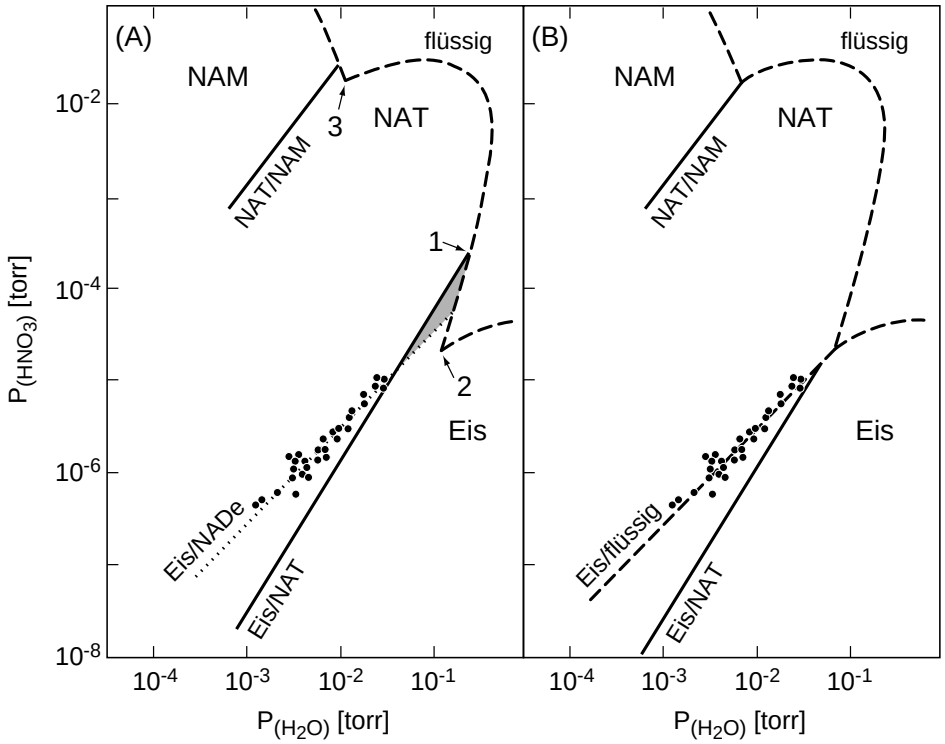



**Abbildung C.2.** Das binäre $HNO_3/H_2O$-Dampfdruckdiagramm nach [*Worsnop et al.,* 1993]. **A:** Original wie publiziert, mit dem Stabilitätsbereich des postulierten Dekahydrats (NADe) als grau schraffierte Fläche. Die gepunktete Kurve mit den Datenpunkten soll die Eis/NADe-Koexistenzlinie darstellen. Punkt (1) wird im Text näher erläutert und die Punkte (2) und (3) sind die eutektischen Punkte von Eis/NAT und NAT/NAM. **B:** Wie in A, jedoch mit einer horizontalen Verschiebung der gestrichelten Schmelzkurve, so daß die Eutektika (2) und (3) mit den jeweiligen Koexistenzlinien zusammenfallen. Der NADe-Stabilitätsbereich verschwindet und die gemessenen Datenpunkte lassen sich mit der Eis/Flüssigkeit-Kurve erklären.

An dieser Interpretation gibt es jedoch mehrere Kritikpunkte. Zunächst ist unplausibel, warum das NADe-Stabilitätsgebiet auf der linken Seite von der Eis/NAT-Koexistenzlinie begrenzt wird. Eine damit einhergehende Inkonsistenz wird im folgenden anhand einer näheren Betrachtung des auf dieser Linie liegenden Punktes (1) aufgezeigt. Dort koexistieren laut Abb. C.2a Eis, NAT, NADe, Flüssigkeit und Gasphase (also 5 Phasen). Da nur zwei Komponenten ($H_2O$ und

$HNO_3$) vorhanden sind, ergibt sich mit Hilfe der Gibbsschen Phasenregel für die Anzahl der Freiheitsgrade $f$:

$$f \;=\; 2 + \text{Komponenten} - \text{Phasen} \;=\; 2 + 2 - 5 \;=\; -1\,.$$

Dementsprechend ist Punkt (1) überbestimmt und folglich thermodynamisch unmöglich. Ebenfalls sollten laut Abb. C.2a an den Punkten (2) beziehungsweise (3) Eis, Flüssigkeit und Gas beziehungsweise NAT, Flüssigkeit und Gas koexistieren. Dort ist $f$ jeweils $f = 2 + 2 - 3 = 1$. Allerdings besteht dieser Freiheitsgrad gar nicht, da die flüssige Phase bei einem weiteren Abkühlen durch die Knicke in der Schmelzpunktkurve nicht mehr existieren kann.

Die Ursache für diese Widersprüche kann auf ein unkorrektes Einzeichnen der gestrichelten Schmelzpunktkurven aus den Daten von *Pickering* [1893] zurückgeführt werden. So trifft die Eis/NAT-Koexistenzlinie nicht, wie sie sollte, auf das Eis/NAT-Eutektikum (Punkt 2) und entsprechendes gilt für das NAT/NAM-Eutektikum (Punkt 3). In Abb. C.2b werden deshalb die gemessenen Daten beibehalten, jedoch wird die Schmelzpunktkurve (gestrichelt) horizontal nach links verschoben, so daß die beiden Eutektika dann korrekterweise bei der jeweiligen eutektischen Temperatur auf die entsprechende Koexistenzlinie treffen. Damit verschwindet das NADe-Stabilitätsgebiet vollständig. Vielmehr deutet vieles an, daß es sich bei den gemessenen Punkten nicht um eine Eis/NADe-Koexistenzlinie handelt, sondern um die verlängerte, metastabile Eis/Flüssigkeits-Koexistenzlinie. *Worsnop et al.* [1993] wiesen darauf hin, daß die gemessenen Datenpunkte zwischen etwa 203 und 230 K liegen, wobei unterhalb von 203 K NAT nukleierte und eine Rückbildung zu NADe dann nicht mehr erreicht werden konnte. Auch dies spricht für Eis im Gleichgewicht mit einer metastabilen Lösung, die nach einer NAT-Kristallisation natürlich nicht mehr existieren kann. Als experimentelle Unterstützung der hier vorgebrachten These wurde ein Gefrierversuch durchgeführt, bei dem in einem Reagenzglas etwa 2 $cm^3$ Eis ausgefroren und anschließend bei ungefähr 240 K mit einer $HNO_3$-Lösung überschichtet wurde. Nachdem sich das durch Rühren beschleunigte Gleichgewicht zwischen Eis und Lösung eingestellt hatte, wurde die Probe langsam abgekühlt, wie in Abb. C.3 dargestellt. Eine Nukleation von NAT setzte erst bei 200.9 K ein, wie man am starken Temperaturanstieg auf 229.5 K bei etwa 90 min erkennt (das NAT/Eis-Eutektikum liegt bei 230.1 K [*Küster und Kremann,* 1904]). Dieses Experiment beweist, daß eine $HNO_3$-Lösung im Gleichgewicht mit Eis stark unterkühlt werden kann und gibt damit eine schlüssige Erklärung für die von *Worsnop et al.* [1993] gemessenen Daten.

Mit den in diesem Abschnitt vorgebrachten Ergebnissen und Erläuterungen verbleiben keinerlei Hinweise auf ein höheres Hydrat wie von *Worsnop et al.* [1993] vorgeschlagen, weshalb dieses im folgenden nicht mehr berücksichtigt wird.

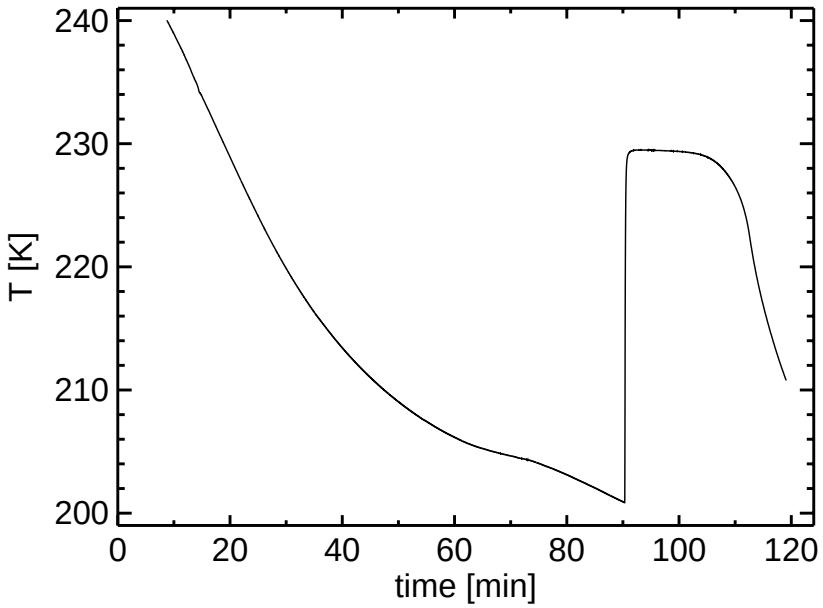



**Abbildung C.3.** Gefrierexperiment einer $HNO_3$-Lösung im Gleichgewicht mit Eis. Bei 90 min nukleiert NAT und die Probe erwärmt sich auf 229.5 K (NAT/Eis-Eutektikum bei 230.1 K [*Küster und Kremann,* 1904]). Bei etwa 70 min wurde die Kühlbadtemperatur stärker erniedrigt, dadurch der kleine Knick in der Temperaturkurve.

# Anhang D

# Meßdaten der Gefrierexperimente

## D.1 Binäre $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen

**Tabelle D.1** Daten von Gefrierexperimenten an binären $H_2SO_4/H_2O$-Lösungen.

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| bs-A | 0 | 40.0 | 1 | 2 | 201.1 | 16.0 | ⇓ |
| | | | | | 199.3 | 20.0 | ⇓ |
| | | | | | 197.4 | 28.0 | ⇓ |
| | | | | | 195.4 | 25.5 | ⇓ |
| | | | | | 193.6 | 22.5 | ⇓ |
| | | | | | 191.7 | 35.0 | ⇓ |
| | | | | | 189.8 | 0 | SG |
| | | | 2 | 2 | 200.9 | 16.0 | ⇓ |
| | | | | | 199.1 | 20.0 | ⇓ |
| | | | | | 197.2 | 28.0 | ⇓ |
| | | | | | 195.2 | 25.5 | ⇓ |
| | | | | | 193.4 | 22.5 | ⇓ |
| | | | | | 191.5 | 35.0 | ⇓ |
| | | | | | 189.6 | 29.5 | ⇓ |
| | | | | | 187.8 | 6.0 | MS |
| | | | 3 | 1 | 188.0 | 59.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 65.0 | ⇓ |
| | | | | | 186.6 | 34.5 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 65.0 | ⇓ |
| | | | | | 185.7 | 28.0 | MS |
| | | | 4 | 1 | 187.7 | 72.0 | IM |
| | | | 5 | 1 | 194.1 | 47.0 | ⇓ |

wird fortgesetzt

**Tabelle D.1** (fortgesetzt)

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | ⋮ | 31.0 | ⇓ |
| | | | | | 192.3 | 20.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 44.0 | ⇓ |
| | | | | | 190.4 | 21.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 49.0 | ⇓ |
| | | | | | 188.5 | 24.0 | IM |
| | | | 6 | 3 | 218.0 | 8.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 80.0 | ⇓ |
| | | | | | 186.0 | 7.0 | ⇑ |
| | | | | | ⋮ | 361.0 | ⇑ |
| | | | | | 220.0 | 0 | ⇑ |
| | | | | | ⋮ | 391.0 | ⇑ |
| | | | | | 242.0 | 0 | MS |
| bs-B | 0 | 44.0 | 1 | 1 | 191.4 | 8.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 70.5 | ⇓ |
| | | | | | 191.2 | 47.5 | IM |
| | | | 2 | 1 | 190.8 | 26.5 | MS |
| | | | 3 | 1 | 192.0 | 34.5 | IM |
| bs-C | 0 | 45.6 | 1 | 0.7 | 195.1 | 95.0 | MS |
| | | | 2 | 0.7 | 194.6 | 90.0 | MS |
| | | | 3 | 0.7 | 193.8 | 96.0 | MS |
| | | | 4 | 0.7 | 191.4 | 105.0 | MS |
| | | | 5 | 0.7 | 192.6 | 59.0 | MS |
| | | | 6 | 0.7 | 190.5 | 87.0 | MS |
| | | | 7 | 0.7 | 189.6 | 80.0 | MS |
| | | | 8 | 0.7 | 189.0 | 34.0 | SG |
| | | | 9 | 0.7 | 189.5 | 34.0 | ⇓ |
| | | | | | 189.3 | 60.0 | ⇓ |
| | | | | | 189.2 | 130.0 | MS |
| | | | 10 | 0.7 | 189.1 | 128.0 | ⇓ |
| | | | | | 188.9 | 25.0 | ⇓ |
| | | | | | 188.7 | 26.0 | ⇓ |
| | | | | | 188.2 | 26.0 | ⇓ |
| | | | | | 186.1 | 6.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 29.0 | ⇓ |
| | | | | | 183.3 | 0 | MS |
| | | | 11 | >0.7 | 198.7 | 0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 14.0 | ⇓ |
| | | | | | 192.0 | 0 | IM |
| | | | 12 | >0.7 | 203.3 | 0 | IM(Eis) |
| | | | | | 203.3 | 129.0 | ⇓ |
| | | | | | 196.3 | 0 | SG(Rest) |

wird fortgesetzt

**Tabelle D.1** (fortgesetzt)

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| bs-D | 0 | 48 | 1 | 1 | 198.4 | 20.0 | ⇓ |
| | | | | | 196.6 | 86.0 | SG |
| | | | 2 | 1 | 202.3 | 18.0 | ⇓ |
| | | | | | 201.5 | 24.0 | ⇓ |
| | | | | | 200.7 | 24.0 | ⇓ |
| | | | | | 199.7 | 48.0 | ⇓ |
| | | | | | 198.8 | 30.0 | ⇓ |
| | | | | | 197.9 | 71.0 | ⇓ |
| | | | | | 196.9 | 24.5 | ⇓ |
| | | | | | 195.9 | 0 | SG |
| bs-E | 0 | 50 | 1 | 1 | 198.9 | 15.5 | ⇓ |
| | | | | | 197.2 | 6 | SG |
| | | | 2 | 1 | 198.8 | 48.0 | ⇓ |
| | | | | | 196.5 | 0 | SG |
| | | | 3 | 1 | 201.7 | 28.0 | ⇓ |
| | | | | | 199.9 | 64.5 | ⇓ |
| | | | | | 198.0 | 220.0 | MS |
| | | | 4 | 1 | 201.5 | 28.0 | ⇓ |
| | | | | | 199.5 | 64.5 | ⇓ |
| | | | | | 197.5 | 9.0 | SG |
| | | | 5 | 1 | 200.5 | 18.0 | ⇓ |
| | | | | | 199.7 | 14.0 | ⇓ |
| | | | | | 198.8 | 4.0 | SG |
| | | | 6 | 1 | 200.9 | 18.0 | ⇓ |
| | | | | | 200.0 | 14.0 | ⇓ |
| | | | | | 199.0 | 26.5 | ⇓ |
| | | | | | 198.0 | 47.0 | ⇓ |
| | | | | | 195.9 | 44.0 | ⇓ |
| | | | | | 194.0 | 24.0 | ⇓ |
| | | | | | 192.4 | 0 | SG |
| | | | 7 | 1 | 199.8 | 51.0 | ⇓ |
| | | | | | 198.9 | 59.0 | ⇓ |
| | | | | | 197.9 | 32.0 | ⇓ |
| | | | | | 196.9 | 5.5 | MS |
| | | | 8 | 1 | 200.1 | 51.0 | ⇓ |
| | | | | | 199.2 | 59.0 | ⇓ |
| | | | | | 198.2 | 32.0 | ⇓ |
| | | | | | 197.2 | 5.5 | MS |
| | | | 9 | 1 | 198.5 | 39.0 | ⇓ |
| | | | | | 197.8 | 31.5 | SG |
| | | | 10 | 1 | 198.8 | 39.0 | ⇓ |
| | | | | | 198.0 | 121.5 | ⇓ |

wird fortgesetzt

**Tabelle D.1** (fortgesetzt)

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 197.0 | 71.5 | ⇓ |
| | | | | | 196.0 | 0 | SG |
| | | | 11 | 1 | 199.5 | 64.5 | ⇓ |
| | | | | | 198.7 | 120.5 | ⇓ |
| | | | | | 197.9 | 139.0 | SG |
| | | | 12 | 1 | 198.9 | 64.5 | ⇓ |
| | | | | | 197.8 | 120.5 | ⇓ |
| | | | | | 196.8 | 37.5 | SG |
| | | | 13 | 1 | 197.6 | 61.5 | SG |
| | | | 14 | 1 | 196.6 | 142.0 | ⇓ |
| | | | | | 195.8 | 32.5 | SG |
| | | | 15 | 1 | 198.7 | 77.5 | ⇓ |
| | | | | | 197.8 | 96.5 | MS |
| | | | | 1 | 197.6 | 77.5 | ⇓ |
| | | | | | 196.7 | 73.5 | SG |
| | | | 16 | 1 | 199.3 | 87.5 | ⇓ |
| | | | | | 198.5 | 206.0 | ⇓ |
| | | | | | 197.6 | 78.5 | MS |
| | | | 17 | 1 | 198.4 | 87.5 | ⇓ |
| | | | | | 197.6 | 127.5 | SG |
| | | | 18 | 1 | 199.8 | 43.5 | ⇓ |
| | | | | | 198.9 | 113.0 | ⇓ |
| | | | | | 198.1 | 143.5 | SG |
| | | | 19 | 1 | 198.4 | 43.5 | ⇓ |
| | | | | | 197.5 | 113.0 | ⇓ |
| | | | | | 196.9 | 31.0 | SG |
| bs-F | 0 | 53.0 | 1 | 1 | 202.1 | 18.0 | ⇓ |
| | | | | | 201.3 | 24.0 | ⇓ |
| | | | | | 200.3 | 24.0 | ⇓ |
| | | | | | 199.4 | 48.0 | ⇓ |
| | | | | | 198.6 | 30.0 | ⇓ |
| | | | | | 197.7 | 0 | SG |
| | | | 2 | 1 | 198.1 | 20.0 | ⇓ |
| | | | | | 196.4 | 11.5 | SG |
| bs-G | 0 | 55 | 1 | 1 | 194.0 | 73.0 | ⇓ |
| | | | | | 192.3 | 0 | SG |
| | | | 2 | 1 | 194.1 | 73.0 | ⇓ |
| | | | | | 192.3 | 104.5 | ⇓ |
| | | | | | 190.5 | 0 | SG |
| | | | 3 | 1 | 200.5 | 29.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 32.0 | ⇓ |
| | | | | | 199.5 | 40.0 | ⇓ |

wird fortgesetzt

**Tabelle D.1** (fortgesetzt)

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | ⋮ | 40.0 | ⇓ |
| | | | | | 197.6 | 47.5 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 42.0 | ⇓ |
| | | | | | 195.7 | 45.5 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 42.0 | ⇓ |
| | | | | | 193.9 | 43.0 | MS |
| | | | 4 | 1 | 201.1 | 29.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 32.0 | ⇓ |
| | | | | | 200.0 | 40.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 40.0 | ⇓ |
| | | | | | 198.0 | 47.5 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 42.0 | ⇓ |
| | | | | | 196.1 | 45.5 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 42.0 | ⇓ |
| | | | | | 194.3 | 43.0 | MS |
| bs-H | 0 | 57.6 | 1 | 3 | 201.2 | 101.0 | MS |
| | | | 2 | 3 | 201.0 | 58.0 | MS |
| | | | 3 | 3 | 199.4 | 22.0 | ⇓ |
| | | | | | 198.4 | 83.0 | MS |
| | | | 4 | 3 | 200.9 | 127.0 | ⇑ |
| | | | | | 202.0 | 5.0 | ⇓ |
| | | | | | 199.5 | 6.0 | MS |
| | | | 5 | 3 | 198.0 | 36.0 | ⇓ |
| | | | | | 197.7 | 142.0 | MS |
| | | | 6 | 3 | 195.0 | 83.0 | ⇑ |
| | | | | | 195.2 | 66.0 | ⇓ |
| | | | | | 194.8 | 43.0 | ⇑ |
| | | | | | 195.3 | 11.0 | MS |
| | | | 7 | 1 | 189.2 | 43.0 | MS |
| | | | 8 | 1 | 188.7 | 36.0 | MS |
| | | | 9 | 1 | 220.6 | 31.5 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | ⋮ | ⇓ |
| | | | | | 188.7 | 67.0 | MS |
| | | | 10 | 1 | 209.7 | 23.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | ⋮ | ⇓ |
| | | | | | 189.7 | 78.0 | MS |
| | | | 11 | 1 | 242.5 | 5.0 | ⇓ |
| | | | | | 233.1 | 23.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 89.5 | ⇓ |
| | | | | | 189.0 | 29.5 | MS |
| | | | 12 | 1 | 242.9 | 5.0 | ⇓ |
| | | | | | 233.4 | 23.0 | ⇓ |

wird fortgesetzt

**Tabelle D.1** (fortgesetzt)

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | ⋮ | 88.0 | ⇓ |
| | | | | | 189.6 | 32.5 | MS |
| | | | 13 | 1 | 203.0 | 12.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 102.0 | ⇓ |
| | | | | | 188.1 | 100.0 | MS |
| | | | 14 | 2 | 194.0 | 0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 63.0 | ⇓ |
| | | | | | 191.4 | 17.0 | IM |
| | | | 15 | 2 | 194.5 | 0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 38.0 | ⇓ |
| | | | | | 191.2 | 3.0 | IM |
| | | | 16 | 1 | ⋮ | ⋮ | ⇓ |
| | | | | | 187.5 | 3.0 | IM |
| | | | 17 | 1 | ⋮ | ⋮ | ⇓ |
| | | | | | 191.5 | 30.0 | IM |
| bs-I | 0 | 64.5 | 1 | 1 | 243.0 | 17.0 | ⇓ |
| | | | | | 230.5 | 10.0 | ⇓ |
| | | | | | 220.8 | 14.5 | ⇓ |
| | | | | | 213.9 | 23.0 | ⇓ |
| | | | | | 210.9 | 30.0 | ⇓ |
| | | | | | 209.9 | 27.0 | ⇓ |
| | | | | | 208.9 | 29.0 | ⇓ |
| | | | | | 207.8 | 47.0 | ⇓ |
| | | | | | 206.8 | 30.0 | ⇓ |
| | | | | | 205.9 | 62.0 | ⇓ |
| | | | | | 204.2 | 33.0 | ⇓ |
| | | | | | 202.2 | 32.0 | MS |
| bs-J | 0 | 69.9 | 1 | 1 | 253.0 | 15.5 | ⇓ |
| | | | | | 243.5 | 32.5 | ⇓ |
| | | | | | 230.7 | 28.0 | ⇓ |
| | | | | | 221.2 | 25.0 | ⇓ |
| | | | | | 218.1 | 16.5 | ⇓ |
| | | | | | 217.0 | 21.0 | ⇓ |
| | | | | | 216.0 | 22.5 | ⇓ |
| | | | | | 215.0 | 25.0 | ⇓ |
| | | | | | 214.1 | 34.0 | ⇓ |
| | | | | | 213.1 | 28.0 | ⇓ |
| | | | | | 211.2 | 33.5 | ⇓ |
| | | | | | 209.1 | 26.5 | ⇑ |
| | | | | | ⋮ | 25.9 | ⇑ |
| | | | | | 228.4 | 0 | MS |
| | | | 2 | 1.5 | 242.0 | 17.0 | ⇓ |

wird fortgesetzt

**Tabelle D.1** (fortgesetzt)

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 229.0 | 10.0 | ⇓ |
| | | | | | 219.2 | 14.5 | ⇓ |
| | | | | | 212.5 | 23.0 | ⇓ |
| | | | | | 209.5 | 30.0 | ⇓ |
| | | | | | 208.5 | 27.0 | ⇓ |
| | | | | | 207.6 | 29.0 | ⇓ |
| | | | | | 206.7 | 47.0 | ⇓ |
| | | | | | 205.7 | 30.0 | ⇓ |
| | | | | | 204.7 | 62.0 | ⇓ |
| | | | | | 203.0 | 33.0 | ⇓ |
| | | | | | 201.0 | 32.0 | MS |
| bs-K | 0 | 75.0 | 1 | 1 | 248.1 | 8.5 | ⇓ |
| | | | | | 235.4 | 7.0 | ⇓ |
| | | | | | 229.8 | 40.0 | ⇓ |
| | | | | | 227.4 | 28.0 | ⇓ |
| | | | | | 226.4 | 26.0 | ⇓ |
| | | | | | 225.5 | 30.0 | ⇓ |
| | | | | | 224.5 | 26.0 | ⇓ |
| | | | | | 223.5 | 30.0 | ⇓ |
| | | | | | 222.6 | 32.0 | ⇓ |
| | | | | | 221.6 | 30.0 | ⇓ |
| | | | | | 220.7 | 39.0 | ⇓ |
| | | | | | 218.1 | 28.0 | ⇓ |
| | | | | | 215.6 | 30.0 | ⇑ |
| | | | | | ⋮ | 40.0 | ⇑ |
| | | | | | 262.8 | 0 | MS |
| bs-L | 0 | 80.0 | 1 | 1 | 249.4 | 14.0 | ⇓ |
| | | | | | 241.8 | 32.0 | ⇓ |
| | | | | | 239.2 | 25.0 | ⇓ |
| | | | | | 238.3 | 49.0 | ⇓ |
| | | | | | 237.4 | 56.0 | ⇓ |
| | | | | | 236.4 | 36.0 | ⇓ |
| | | | | | 235.4 | 40.0 | ⇓ |
| | | | | | 234.5 | 57.0 | ⇓ |
| | | | | | 233.5 | 49.0 | ⇓ |
| | | | | | 231.1 | 26.0 | ⇓ |
| | | | | | 228.7 | 31.0 | ⇑ |
| | | | | | ⋮ | 78.0 | ⇑ |
| | | | | | 278.9 | 0 | MS |
| | | | 2 | 1 | 253.5 | 6.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 112.0 | ⇑ |
| | | | | | 184.2 | 76.0 | ⇑ |

wird fortgesetzt

**Tabelle D.1** (fortgesetzt)

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 221.0 | 0 | SG |
| bs-M | 0 | 84.5 | 1 | 1 | 271.7 | 21.0 | ⇓ |
| | | | | | 261.5 | 50.0 | ⇓ |
| | | | | | 255.9 | 57.0 | ⇓ |
| | | | | | 252.9 | 38.0 | ⇓ |
| | | | | | 252.0 | 51.0 | ⇓ |
| | | | | | 251.0 | 28.0 | ⇓ |
| | | | | | 250.0 | 24.0 | ⇓ |
| | | | | | 249.0 | 21.0 | ⇓ |
| | | | | | 248.1 | 43.0 | ⇓ |
| | | | | | 247.1 | 29.0 | ⇓ |
| | | | | | 244.6 | 29.0 | ⇓ |
| | | | | | 242.2 | 34.0 | ⇓ |
| | | | | | 223.9 | 0 | SG |
| | | | 2 | 1 | 252.0 | 6.0 | ⇓ |
| | | | | | 225.6 | 0 | SG |

$T_{exp}$: experimentelle Temperatur
$\tau$: Zeitspanne, für die die Probe flüssig blieb
bs-i: binäre Schwefelsäurelösung i
Anm.: was mit der Probe am Ende der Zeitspanne $\tau$ geschieht
⇓: die Temperatur wurde ohne ein Gefrieren erniedrigt
⇑: die Temperatur wurde ohne ein Gefrieren erhöht
$\vdots$: die Temperatur wurde kontinuierlich erhöht oder erniedrigt
SG(x): spontanes Gefrieren (nur von Substanz x)
MS: die Messung wurde gestoppt
IM: ein durch Impfen bewußt ausgelöstes Gefrieren

## D.2 Binäre $HNO_3/H_2O$-Lösungen

**Tabelle D.2** Daten von Gefrierexperimenten an binären $HNO_3/H_2O$-Lösungen.

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| bn-A | 45.0 | 0 | 1 | 1 | 220.1 | 21.4 | ⇓ |
| | | | | | 215.4 | 0 | SG |
| | | | 2 | 1 | 224.9 | 14.4 | ⇓ |
| | | | | | 220.0 | 14.8 | ⇓ |
| | | | | | 215.2 | 1.3 | SG |
| | | | 3 | 1 | 224.6 | 25.6 | ⇓ |
| | | | | | 219.6 | 27.2 | ⇓ |
| | | | | | 214.6 | 15.7 | SG |
| | | | 4 | 1 | 224.5 | 14.0 | ⇓ |
| | | | | | 219.5 | 1.5 | ⇓ |
| | | | | | 214.6 | 0 | SG |
| bn-B | 48.0 | 0 | 1 | 1 | 246.6 | 15.1 | ⇓ |
| | | | | | 238.7 | 15.1 | ⇓ |
| | | | | | 231.5 | 14.3 | ⇓ |
| | | | | | 224.3 | 21.6 | ⇓ |
| | | | | | 219.6 | 0 | SG |
| | | | 2 | 1 | 247.1 | 16.3 | ⇓ |
| | | | | | 239.3 | 18.9 | ⇓ |
| | | | | | 234.6 | 19.5 | ⇓ |
| | | | | | 229.9 | 19.5 | ⇓ |
| | | | | | 224.8 | 24.2 | ⇓ |
| | | | | | 220.0 | 24.2 | ⇓ |
| | | | | | 215.2 | 0 | SG |
| | | | 3 | 1 | 247.0 | 17.3 | ⇓ |
| | | | | | 239.0 | 12.2 | ⇓ |
| | | | | | 234.3 | 16.7 | ⇓ |
| | | | | | 229.5 | 26.7 | ⇓ |
| | | | | | 224.6 | 17.3 | ⇓ |
| | | | | | 219.7 | 20.0 | ⇓ |
| | | | | | 217.3 | 1.2 | SG |
| | | | 4 | 1 | 230.3 | 47.3 | ⇓ |
| | | | | | 220.9 | 15.7 | ⇓ |
| | | | | | 216.0 | 6.0 | SG |
| | | | 5 | 1.3 | 229.1 | 36.3 | ⇓ |
| | | | | | 224.6 | 46.1 | ⇓ |
| | | | | | 219.7 | 12.3 | ⇓ |
| | | | | | 214.8 | 6.3 | SG |
| bn-C | 50.0 | 0 | 1 | 1 | 256.4 | 23.5 | ⇓ |

wird fortgesetzt

**Tabelle D.2** (fortgesetzt)

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 246.4 | 60.5 | ⇓ |
| | | | | | 238.5 | 14.6 | ⇓ |
| | | | | | 233.8 | 10.6 | ⇓ |
| | | | | | 228.9 | 22.4 | ⇓ |
| | | | | | 224.1 | 19.6 | ⇓ |
| | | | | | 219.2 | 11.8 | ⇓ |
| | | | | | 215.0 | 0 | SG |
| | | | 2 | 1 | 256.1 | 19.5 | ⇓ |
| | | | | | 246.4 | 27.4 | ⇓ |
| | | | | | 238.6 | 17.4 | ⇓ |
| | | | | | 233.9 | 43.8 | ⇓ |
| | | | | | 229.0 | 12.7 | ⇓ |
| | | | | | 224.2 | 12.7 | ⇓ |
| | | | | | 219.4 | 0 | SG |
| bn-D | 53.8 | 0 | 1 | 1 | 251.7 | 12.0 | ⇓ |
| | | | | | 243.7 | 10.9 | ⇓ |
| | | | | | 239.0 | 8.4 | ⇓ |
| | | | | | 234.2 | 8.8 | ⇓ |
| | | | | | 229.3 | 8.0 | ⇓ |
| | | | | | 224.4 | 12.1 | ⇓ |
| | | | | | 220.0 | 0 | SG |
| | | | 2 | 1 | 256.2 | 20.8 | ⇓ |
| | | | | | 246.3 | 19.3 | ⇓ |
| | | | | | 238.4 | 25.4 | ⇓ |
| | | | | | 231.2 | 12.9 | ⇓ |
| | | | | | 223.9 | 11.4 | ⇓ |
| | | | | | 221.6 | 10.0 | SG |
| bn-E | 63.6 | 0 | 1 | 1 | 230.5 | 37.9 | ⇓ |
| | | | | | 225.7 | 25.9 | ⇓ |
| | | | | | 220.7 | 18.8 | ⇓ |
| | | | | | 216.5 | 0 | SG |
| | | | 2 | 1 | 230.8 | 33.7 | ⇓ |
| | | | | | 225.7 | 27.4 | ⇓ |
| | | | | | 220.8 | 35.9 | ⇑ |
| | | | | | ⋮ | 55.2 | ⇑ |
| | | | | | 237.5 | 4.5 | MS |
| | | | 3 | 1 | 230.3 | 30.2 | ⇓ |
| | | | | | 225.5 | 12.8 | ⇓ |
| | | | | | 220.7 | 30.6 | ⇓ |
| | | | | | 215.8 | 21.3 | SG |
| | | | 4 | 1 | 230.6 | 18.4 | ⇓ |
| | | | | | 225.8 | 35.9 | ⇓ |

wird fortgesetzt

**Tabelle D.2** (fortgesetzt)

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 220.8 | 24.5 | $\Downarrow$ |
| | | | | | 216.1 | 0 | SG |

$T_{exp}$: experimentelle Temperatur
$\tau$: Zeitspanne, für die die Probe flüssig blieb
bn-i: binäre Salpetersäurelösung i
Anm.: was mit der Probe am Ende der Zeitspanne $\tau$ geschieht
$\Downarrow$: die Temperatur wurde ohne ein Gefrieren erniedrigt
$\Uparrow$: die Temperatur wurde ohne ein Gefrieren erhöht
$\vdots$: die Temperatur wurde kontinuierlich erhöht oder erniedrigt
SG: spontanes Gefrieren
MS: die Messung wurde gestoppt
IM: ein durch Impfen bewußt ausgelöstes Gefrieren

## D.3 Ternäre $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Lösungen

**Tabelle D.3** Daten von Gefrierexperimenten an ternären $HNO_3/H_2SO_4/H_2O$-Lösungen.

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| tu-A | 48.0 | 0.01 | 1 | 1 | 229.5 | 14.7 | ⇓ |
| | | | | | 224.7 | 12.9 | ⇓ |
| | | | | | 219.9 | 27.4 | ⇓ |
| | | | | | 215.1 | 12.6 | ⇓ |
| | | | | | 213.9 | 0 | SG |
| | | | 2 | 1 | 229.3 | 30.7 | ⇓ |
| | | | | | 224.8 | 15.6 | ⇓ |
| | | | | | 220.0 | 19.3 | ⇓ |
| | | | | | 215.5 | 1.0 | SG |
| | | | 3 | 1 | 229.8 | 60.8 | ⇓ |
| | | | | | 225.0 | 62.7 | ⇓ |
| | | | | | 220.1 | 12.3 | ⇓ |
| | | | | | 215.2 | 4.2 | SG |
| | | | 4 | 1 | 229.6 | 139.3 | ⇓ |
| | | | | | 224.7 | 8.6 | ⇓ |
| | | | | | 219.9 | 46.0 | ⇓ |
| | | | | | 211.2 | 0 | SG |
| | | | 5 | 1.4 | 228.9 | 20.4 | ⇓ |
| | | | | | 224.2 | 15.6 | ⇓ |
| | | | | | 219.3 | 19.3 | ⇓ |
| | | | | | 214.5 | 35.7 | ⇓ |
| | | | | | 209.6 | 0 | SG |
| | | | 6 | 1.4 | 229.3 | 32.4 | ⇓ |
| | | | | | 224.4 | 18.6 | ⇓ |
| | | | | | 219.6 | 10.9 | ⇓ |
| | | | | | 214.7 | 21.2 | ⇓ |
| | | | | | 211.6 | 0 | SG |
| | | | 7 | 1.4 | 230.3 | 33.6 | ⇓ |
| | | | | | 225.6 | 20.1 | ⇓ |
| | | | | | 220.7 | 11.7 | ⇓ |
| | | | | | 215.9 | 32.7 | ⇓ |
| | | | | | 211.0 | 0 | SG |
| | | | 8 | 1.4 | 220.8 | 27.4 | ⇓ |
| | | | | | 216.0 | 75.7 | ⇓ |
| | | | | | 213.3 | 0 | SG |
| tu-B | 48.0 | 0.1 | 1 | 1 | 230.7 | 36.0 | ⇓ |
| | | | | | 225.5 | 14.1 | ⇓ |
| | | | | | 220.8 | 18.0 | ⇓ |

wird fortgesetzt

**Tabelle D.3** (fortgesetzt)

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 216.0 | 18.8 | ⇓ |
| | | | | | 211.0 | 14.9 | ⇓ |
| | | | | | 206.0 | 14.7 | SG |
| | | | 2 | 1 | 224.9 | 16.9 | ⇓ |
| | | | | | 220.3 | 15.5 | ⇓ |
| | | | | | 215.4 | 14.2 | ⇓ |
| | | | | | 210.6 | 15.5 | ⇓ |
| | | | | | 206.0 | 19.9 | ⇓ |
| | | | | | 200.8 | 12.0 | ⇓ |
| | | | | | 195.7 | 10.1 | MS |
| | | | 3 | 1 | 230.6 | 88.0 | ⇓ |
| | | | | | 220.8 | 100.3 | ⇓ |
| | | | | | 216.0 | 28.5 | ⇓ |
| | | | | | 210.9 | 14.7 | ⇓ |
| | | | | | 206.1 | 25.3 | ⇓ |
| | | | | | 201.1 | 14.7 | ⇓ |
| | | | | | 196.4 | 0 | SG |
| | | 0.09 | 4 | 1.4 | 229.7 | 23.6 | ⇓ |
| | | | | | 224.8 | 20.3 | ⇓ |
| | | | | | 219.8 | 20.8 | ⇓ |
| | | | | | 214.9 | 10.7 | ⇓ |
| | | | | | 210.0 | 13.7 | SG |
| | | | 5 | 1.4 | 229.6 | 19.7 | ⇓ |
| | | | | | 224.8 | 16.0 | ⇓ |
| | | | | | 219.9 | 27.2 | ⇓ |
| | | | | | 215.2 | 12.3 | ⇓ |
| | | | | | 210.1 | 66.1 | ⇓ |
| | | | | | 205.3 | 11.8 | ⇓ |
| | | | | | 201.2 | 0 | SG |
| | | | 6 | 1.4 | 229.6 | 126.0 | ⇓ |
| | | | | | 219.8 | 37.3 | ⇓ |
| | | | | | 214.9 | 17.4 | ⇓ |
| | | | | | 209.9 | 11.6 | ⇓ |
| | | | | | 205.0 | 15.4 | ⇓ |
| | | | | | 203.8 | 0 | SG |
| | | 0.1 | 7 | 1.5 | 229.3 | 23.5 | ⇓ |
| | | | | | 224.4 | 19.0 | ⇓ |
| | | | | | 219.5 | 32.5 | ⇓ |
| | | | | | 214.9 | 12.5 | ⇓ |
| | | | | | 209.6 | 15.0 | ⇓ |
| | | | | | 205.0 | 17.5 | ⇓ |
| | | | | | 199.8 | 10.3 | ⇓ |

wird fortgesetzt

**Tabelle D.3** (fortgesetzt)

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 196.7 | 0 | SG |
| | | 0.11 | 8 | 1.5 | 220.3 | 19.5 | ⇓ |
| | | | | | 215.5 | 14.6 | ⇓ |
| | | | | | 210.6 | 17.3 | ⇓ |
| | | | | | 205.8 | 13.6 | ⇓ |
| | | | | | 200.7 | 16.3 | ⇓ |
| | | | | | 195.7 | 22.6 | ⇓ |
| | | | | | 190.9 | 0 | SG |
| tu-C | 48.0 | 1.4 | 1 | 1 | 248.3 | 11.2 | ⇓ |
| | | | | | 240.8 | 14.6 | ⇓ |
| | | | | | 233.5 | 14.1 | ⇓ |
| | | | | | 225.5 | 11.2 | ⇓ |
| | | | | | 220.8 | 27.3 | ⇓ |
| | | | | | 216.0 | 11.2 | ⇓ |
| | | | | | 211.3 | 9.3 | ⇓ |
| | | | | | 206.3 | 16.6 | ⇓ |
| | | | | | 201.0 | 11.7 | ⇓ |
| | | | | | 196.3 | 0 | SG |
| | | | 2 | 1 | 247.4 | 13.3 | ⇓ |
| | | | | | 232.9 | 13.6 | ⇓ |
| | | | | | 218.4 | 29.5 | ⇓ |
| | | | | | 203.9 | 16.7 | ⇓ |
| | | | | | 195.2 | 0 | SG |
| | | | 3 | 1 | 247.7 | 33.4 | ⇓ |
| | | | | | 228.2 | 19.5 | ⇓ |
| | | | | | 199.5 | 0 | SG |
| | | | 4 | 1 | 236.7 | 9.4 | ⇓ |
| | | | | | 229.4 | 13.7 | ⇓ |
| | | | | | 221.8 | 66.7 | ⇓ |
| | | | | | 214.3 | 97.4 | ⇓ |
| | | | | | 207.1 | 72.6 | ⇓ |
| | | | | | 199.8 | 14.6 | ⇓ |
| | | | | | 195.9 | 0 | SG |
| | | | 5 | 1 | 251.3 | 64.1 | ⇓ |
| | | | | | 236.9 | 26.0 | ⇓ |
| | | | | | 229.1 | 47.6 | ⇓ |
| | | | | | 221.8 | 70.1 | ⇓ |
| | | | | | 214.2 | 26.8 | ⇓ |
| | | | | | 204.4 | 18.2 | ⇓ |
| | | | | | 199.6 | 30.7 | ⇓ |
| | | | | | 197.5 | 1.1 | SG |
| | | | 6 | 1 | 251.3 | 59.3 | ⇓ |

wird fortgesetzt

**Tabelle D.3** (fortgesetzt)

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 238.5 | 20.7 | ⇓ |
| | | | | | 231.3 | 15.3 | ⇓ |
| | | | | | 224.1 | 66.5 | ⇓ |
| | | | | | 216.7 | 11.7 | ⇓ |
| | | | | | 209.2 | 19.8 | ⇓ |
| | | | | | 204.4 | 16.2 | ⇓ |
| | | | | | 199.3 | 9.9 | ⇓ |
| | | | | | 194.4 | 14.2 | SG |
| | | | 7 | 1 | 220.8 | 11.1 | ⇓ |
| | | | | | 216.1 | 21.1 | ⇓ |
| | | | | | 210.9 | 67.5 | ⇓ |
| | | | | | 206.0 | 19.5 | ⇓ |
| | | | | | 201.5 | 25.3 | ⇓ |
| | | | | | 196.5 | 0 | SG |
| | | | 8 | 1 | 210.9 | 9.2 | ⇓ |
| | | | | | 206.1 | 24.7 | ⇓ |
| | | | | | 201.5 | 17.3 | ⇓ |
| | | | | | 196.4 | 0 | SG |
| tg-G | 36.3 | 2.5 | 1 | 1 | 202.1 | 13.5 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 48.0 | ⇓ |
| | | | | | 187.6 | 74.5 | IM |
| | | | 2 | 1 | 202.2 | 15.5 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 38.0 | ⇓ |
| | | | | | 189.3 | 22.5 | IM |
| | | | 3 | 1 | 193.2 | 0 | SG(Eis) |
| | | | | | 193.2 | 142.0 | ⇓ |
| | | | | | 190.4 | 111.0 | SG(Rest) |
| | | | 4 | 1 | 190.5 | 24.5 | IM(Eis) |
| | | | | | 190.5 | 52.5 | ⇑ |
| | | | | | 194.5 | 14.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 39.5 | ⇓ |
| | | | | | 186.7 | 1.0 | ⇑ |
| | | | | | 189.5 | 4.5 | MS |
| | | | 5 | 1 | 195.7 | 0 | SG(Eis) |
| | | | | | 195.7 | 68.0 | MS |
| | | | 6 | 1 | 192.4 | 0 | SG(Eis) |
| | | | | | ⋮ | 62.0 | ⇓ |
| | | | | | 191.2 | 1.0 | ⇑ |
| | | | | | ⋮ | 61.0 | ⇑ |
| | | | | | 208.9 | 1.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 138.0 | ⇓ |
| | | | | | 191.6 | 21.0 | ⇓ |

wird fortgesetzt

**Tabelle D.3** (fortgesetzt)

| Lösung | $HNO_3$ [Gew%] | $H_2SO_4$ [Gew%] | Versuch # | Volumen [$cm^3$] | $T_{exp}$ [K] | $\tau$ [min] | Anm. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | ⋮ | 233.0 | ⇓ |
| | | | | | 188.0 | 0 | MS |
| | | | 7 | 1 | 194.7 | 0 | SG(Eis) |
| | | | | | 194.7 | 311.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 17.0 | ⇓ |
| | | | | | 189.9 | 0 | SG(Rest) |
| | | | 8 | 1 | 198.1 | 0 | SG(Eis) |
| | | | | | 198.1 | 95.0 | ⇓ |
| | | | | | ⋮ | 20.5 | ⇓ |
| | | | | | 191.0 | 0 | SG(Rest) |

$T_{exp}$: experimentelle Temperatur
$\tau$: Zeitspanne, für die die Probe flüssig blieb
tu-i: ternäre Lösung i entsprechend Bedingungen außerhalb des stratosphärischen Gleichgewichts
tg-i: ternäre Lösung i entsprechend stratosphärischen Gleichgewichtsbedingungen
Anm.: was mit der Probe am Ende der Zeitspanne $\tau$ geschieht
⇓: die Temperatur wurde ohne ein Gefrieren erniedrigt
⇑: die Temperatur wurde ohne ein Gefrieren erhöht
⋮: die Temperatur wurde kontinuierlich erhöht oder erniedrigt
SG(x): spontanes Gefrieren (nur von Substanz x)
MS: die Messung wurde gestoppt
IM: ein durch Impfen bewußt ausgelöstes Gefrieren

# Literaturverzeichnis


Anderson, J.G., D.W. Toohey und W.H. Brune, Free radicals within the Antartic vortex: the role of CFCs in the Antarctic ozone loss, *Science*, *251*, 39–46, 1991.

Anthony, S.E., R.T. Tisdale, R. Disselkamp, M.A. Tolbert und J.C. Wilson, FTIR studies of low temperature sulfuric acid aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 1105–1108, 1995.

Barton, N., B. Rowland und J.P. Devlin, Infrared spectra of large acid hydrate clusters: Formation conditions of submicron particles of $HNO_3 \cdot 2H_2O$ and $HNO_3 \cdot 3H_2O$, *J. Phys. Chem.*, *97*, 5848–5851, 1993.

Biermann, U.M., T. Presper, T. Koop, J. Mößinger, P.J. Crutzen und Th. Peter, The Unsuitability of Meteoritic and Other Nuclei for Polar Stratospheric Cloud Freezing, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 1693–1696, 1996.

Beyer, K.D., Laboratory experiments of chemical reactions on PSC particles, Dissertation, 167 pp., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1994.

Beyer, K.D., S.W. Seago, H.Y. Chang und M.J. Molina, Composition and freezing of aqueous $H_2SO_4/HNO_3$ solutions under polar stratospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.*, *216*, 871–874, 1994.

Brandt, S., *Datenanalyse*, 3. Aufl., BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1992.

Browell, E.V., C.F. Butler, S. Ismail, P.A. Robinette, A.F. Carter, N.S. Higdon, O.B. Toon, M.R. Schoeberl und A.F. Tuck, Airborne Lidar observations in the wintertime Arctic stratosphere: Polar stratospheric clouds, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 385–388, 1990.

Carpenter, C.D. und A. Lehrman, The solid-liquid temperature relation in the ternary system $H_2SO_4$-$HNO_3$-$H_2O$ and its relation to the ternary system $N_2O_5$-$H_2O$-$SO_3$, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, *17*, 35–73, 1925.

Carslaw, K.S., B.P. Luo, S.L. Clegg, Th. Peter, P. Brimblecombe und P.J. Crutzen, Stratospheric aerosol growth and $HNO_3$ gas phase depletion from coupled $HNO_3$ and water uptake by liquid particles, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 2479–2482, 1994.

Carslaw, K.S. und Th. Peter, Current Uncertainties in Reactive Uptake Coefficients on Solid and Liquid PSCs, p.726–729, In: J.A. Pyle, N.R.P. Harris und G.T. Amanatidis (Eds.), *Polar stratospheric ozone, Proceedings of the 3rd European workshop*, Schliersee, Germany, 1995.

Carslaw, K.S., S.L. Clegg und P. Brimblecombe, A thermodynamic model of the system HCl-$HNO_3$-$H_2SO_4$-$H_2O$, including solubilities of HBr, from 328 K to $<$ 200 K, *J. Phys. Chem.*, *99*, 11557–11574, 1995.

Chapman, S., A theory of upper-atmospheric ozone, *Mem. Roy. Meteorol. Soc.*, *3*, 103–125, 1930.

Chipperfield, M.P., A three-dimensional model comparison of PSC processing during the Arctic winters of 1991/1992 and 1992/1993, *Ann. Geophysicae*, *12*, 342–354, 1994.

Clegg, S.L. und P. Brimblecombe, Application of a multicomponent thermodynamic model to activities and thermal properties of 0–40 mol $kg^{-1}$ aqueous sulfuric acid from $<$ 200 K to 328 K, *J. Chem. Eng. Data*, *40*, 43–64, 1995.

Crutzen, P.J., The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc. 96*, 320–325, 1970.

Crutzen, P.J., The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *3*, 73–76, 1976.

Crutzen, P.J. und F. Arnold, Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: A major cause for the springtime "ozone hole", *Nature*, *324*, 651–655, 1986.

Crutzen, P.J., R. Müller, Ch. Brühl und Th. Peter, On the potential importance of the gas phase reaction $CH_3O_2 + ClO \rightarrow ClOO + CH_3O$ and the heterogeneous reaction $HOCl + HCl \rightarrow H_2O + Cl_2$ in 'Ozone Hole' chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, *19*, 1113–1116, 1992.

Debye, P. und E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen, *Physik. Z.*, *24*, 185–206, 1923.

Delaplane, R.G., I. Taesler und I. Olovsson, Hydrogen Bond Studies. XCIII. Oxonium Ion in Nitric Acid Monohydrate, *Acta Cryst.*, *B31*, 1486–1489, 1975.

DeMore, W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb und M.J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling Evaluation No. 10*, JPL Publ. No. 94-26, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California, 1994.

Disselkamp, R.S., S.E. Anthony, A.J. Prenni, T.B. Onasch und M.A. Tolbert, Crystallization Kinetics of Nitric Acid Dihydrate Aerosols, *J. Phys. Chem.*, *100*, 9127–9137, 1996.

Drdla, K. und R.P. Turco, Denitrification through PSC Formation: A 1-D Model Incorporating Temperature Oscillations, *J. Atmos. Chem.*, *12*, 319–366 1991.

Drdla, K., A. Tabazadeh, R.P. Turco, M.Z. Jacobson, J.E. Dye, C. Twohy, D. Baumgardner, K.K. Kelly, R.P. Chan und M. Loewenstein, Analysis of the physical state of one Arctic polar stratospheric cloud based of observations, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 2473–2478, 1994.

Dye, J.E., D. Baumgardner, B.W. Gandrud, S.R. Kawa, K.K. Kelly, M. Loewenstein, G.V. Ferry, K.R. Chan und L.B. Gary, Particle size distributions in Arctic polar stratospheric clouds, growth and freezing of sulphuric acid droplets and implications for cloud formation, *J. Geophys. Res.*, *97*, 8015–8034, 1992.

Elrod, M.J., R.E. Koch, J.E. Kim und M.J. Molina, HCl Vapour Pressures and Reaction Probabilities for $ClONO_2$ + HCl on Liquid $H_2SO_4$-$HNO_3$-HCl-$H_2O$ Solutions, *Faraday Discuss.*, *100*, 269–278, 1995.

Fahey, D.W., K.K. Kelly, G.V. Ferry, L.R. Poole, J.C. Wilson, D.M. Murphy und K.R. Chan, In situ measurements of total reactive nitrogen, total water, and aerosols in polar stratospheric clouds in the Antarctic, *J. Geophys. Res.*, *94*, 11299–11315, 1989.

Farman J.C., B.G. Gardiner und J.D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal $ClO_x/NO_x$ interaction, *Nature 315*, 207–210, 1985.

Fox, L.E., D.R. Worsnop, M.S. Zahniser und S.C. Wofsy, Metastable Phases in polar stratospheric aerosols, *Science*, *267*, 351–355, 1995.

Gable, C.M., H.F. Betz und S.H. Maron, Phase equilibria of the system sulfur trioxide-water, *J. Am. Chem. Soc.*, *72*, 1445–1448, 1950.

Giauque, W.F., E.W. Hornung, J.E. Kunzler und T.R. Rubin, The thermodynamic properties of aqueous sulfuric acid solutions and hydrates from 15 to 300 K, *J. Am. Chem. Soc.*, *82*, 62–70, 1960.

Graedel, T.E. und P.J. Crutzen, *Chemie der Atmosphäre*, 511 pp., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1994.

Ha, A., I. Cohen, X. Zhao, M. Lee und D. Kivelson, Supercooled Liquids and Polyamorphism, *J. Phys. Chem.*, *100*, 1–4, 1996.

Hamill, P., O.B. Toon und R.P. Turco, Charecteristics of polar stratospheric clouds during the formation of the Antarctic ozone hole, *Geophys. Res. Lett.*, *13*, 1288–1291, 1986.

Hanson, D.R. und K. Mauersberger, Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implications for the south polar stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *15*, 855–858, 1988.

Hanson, D.R., The vapor pressures of supercooled $HNO_3/H_2O$ solutions, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 421–423, 1990.

Hanson, D.R., The uptake of $HNO_3$ onto ice, NAT, and frozen sulfuric acid, *Geophys. Res. Lett.*, *19*, 2063–2066, 1992.

Hanson, D.R., A.R. Ravishankara und S. Solomon, Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosols: A framework for model calculations, *J. Geophys. Res.*, *99*, 3615–3629, 1994.

Hanson, D.R. und E.R. Lovejoy, Heterogeneous Reactions in Liquid Sulfuric Acid: HOCl + HCl as a Model System, *J. Phys. Chem.*, *100*, 4459–4465, 1996.

Hofmann, D.J., J.M. Rosen, J.W. Harder und S.R. Rolf, Observations of the decay of the El Chichon stratospheric aerosol cloud in Antarctica, *Geophys. Res. Lett.*, *14*, 614–617, 1987.

Holmes, W.C., The freezing points of mixtures of sulfuric and nitric acids, *J. Ind. Eng. Chem.*, *12*, 781–783, 1920.

Hornung, E.W., T.E. Brackett und W.F. Giauque, The low temperature heat capacity and entropy of Sulfuric Acid Hemihexahydrate. Some observations on Sulfuric Acid "Octahydrate", *J. Am. Chem. Soc.*, *78*, 5747–5751, 1956.

Hülsmann, O. und W. Biltz, Über die thermische Analyse des Systems Schwefelsäure/Wasser und die Tieftemperaturdichten kristallisierter Schwefelsäurehydrate, *Z. Anorg. u. Allg. Chem. 218*, 369–378, 1934.

Iraci, L.T., A.M. Middlebrook, M.A. Wilson und M.A. Tolbert, Growth of nitric acid hydrates on thin sulfuric acid films, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 867–870, 1994.

Iraci, L.T., A.M. Middlebrook und M.A. Tolbert, Laboratory studies of the formation of polar stratospheric clouds: Nitric acid condensation on thin sulfuric acid films, *J. Geophys. Res.*, *100*, 20969–20977, 1995.

Ji, K. und J.-C. Petit, Identification par microcalorimétrie d'un nouvel hydrate de l'acide nitrique pouvant jouer un rôle dans la chimie hétérogène stratospherique, *C. R. Acad. Sci. Paris*, *316*, 1743–1748, 1993.

Ji, K., Etudes de la compositions des aerosols stratosphériques polaires au moyen des diagrammes de phase stables, metastables et cinétiques des systems: $HNO_3/H_2O$, $HCl/H_2O$ et $H_2SO_4/H_2O$, Dissertation, 135 pp., L'université de Paris, Paris, 1994.

Ji, K., J.B. Poirier und J.C. Petit, The use of emulsions in the construction of kinetic phase diagrams as a mean to access the physical state of stratospheric aerosols, Poster präsentiert beim European Geophysical Society General Assembly, Hamburg, 3.–7. April, 1995.

Jones, A.E. und J.D. Shanklin, Continued decline of total ozone over Halley, Antarctica, since 1985, *Nature*, *376*, 409–411, 1995.

Jónsson, H.H., J.C. Wilson und C.A. Brock, Evidence for the Presence of SAT in Extensive Regions of the Lower Northern Stratosphere in the Winter of 1992 (abstract A41D-14), *EOS Trans. AGU*, *74*, 157, 1993.

Junge, C.E., C.W. Chagnon und J.E. Manson, Stratospheric aerosols, *J. Meteorol.*, *18*, 81–108, 1961.

Kanno, H. und H. Itoi, Glass formation study of sulphuric acid (auf Japanisch), *Ryusan to Kogyo (engl. Suphuric Acid and Industry)*, *37*, 181–187, 1984.

Kawa, S.R., P.A. Newman, L.R. Lait, M.R. Schoeberl, R.M. Stimpfle, J.G. Anderson, D.W. Kohn, C.R. Webster, R.D. May, D. Baumgardner, J.E. Dye, J.C. Wilson, K.R. Chan, M. Loewenstein, Activation of Chlorine in Sulfate Aerosol as Inferred from Aircraft Observations, eingereicht zu *J. Geophys. Res.*, 1995.

Kjällmann, T. und I. Olovsson, Hydrogen-Bond Studies. LVIII. The crystal structures of normal and deuterated sulphuric acid tetrahydrate, $(H_5O_2^+)_2SO_4^{2-}$ and $(D_5O_2^+)_2SO_4^{2-}$, *Acta Cryst.*, *B28*, 1692–1697, 1972.

Koehler, B.G., A.M. Middlebrook und M.A. Tolbert, Characterization of model polar stratospheric cloud films using Fourier transform infrared spectroscopy and temperature programmed desorption, *J. Geophys. Res.*, *97*, 8065–8074, 1992.

Koop, T., U.M. Biermann, W. Raber, B.P. Luo, P.J. Crutzen und Th. Peter, Do stratospheric aerosol droplets freeze above the ice frost point?, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 917–920, 1995.

Koop, T. und K.S. Carslaw, Melting of $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ Particles Upon Cooling: Implications for Polar Stratospheric Clouds, *Science*, *272*, 1638–1641, 1996.

Küster, F.W. und R. Kremann, Über die Hydrate der Salpetersäure, *Z. Anorg. Chem.*, *41*, 1–42, 1904.

Larsen, N., B. Knudsen, J.M. Rosen, N.T. Kjome und E. Kyrö, Ballonborne backscatter observations of type 1 PSC formation: Inference about physical state from trajectory analysis, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 1091–1094, 1996.

Lefèvre, F., G.P. Brasseur, I. Folkins, A.K. Smith und P. Simon, Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter: Three-dimensional model simulations, *J. Geophys. Res.*, *99*, 8183–8195, 1994.

Luo, B.P., Th. Peter und P.J. Crutzen, Freezing of stratospheric aerosol droplets, *Geophys. Res. Lett. 21*, 1447–1450, 1994.

Luo, B.P., K.S. Carslaw, Th. Peter und S. Clegg, Vapour pressures of $H_2SO_4/HNO_3/HCl/HBr/H_2O$ solutions to low stratospheric temperatures, *Geophys. Res. Lett. 22*, 247–250, 1995.

MacKenzie A.R., M. Kulmala, A. Laaksonen und T. Vesala, On the theories of type 1 polar stratospheric cloud formation, *J. Geophys. Res.*, *100*, 11275–11288, 1995.

Marti, J. und K. Mauersberger, Laboratory simulations of PSC particle formation, *Geophys. Res. Lett. 20*, 359–362, 1993.

Marti, J. und K. Mauersberger, A survey and new measurements of ice vapor pressure at temperatures between 170 and 250 K, *Geophys. Res. Lett.*, *20*, 363-366, 1993.

Marti, J. und K. Mauersberger, Evidence for Nitric Acid Pentahydrate formed under stratospheric conditions, *J. Phys. Chem.*, *98*, 6897–6899, 1994.

McCormick, M.P., H.M. Steele, P. Hamill, W.P. Chu und T.J. Swissler, Polar Stratospheric Cloud Sightings by SAM II, *J. Atmos. Sci.*, *39*, 1387–1397, 1982.

McCormick, M.P., L.W. Thomason und C.R. Trepte, Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption, *Nature*, *373*, 399–404, 1995.

Meilinger, S.K., T. Koop, B.P. Luo, Th. Huthwelker, K.S. Carslaw, U. Krieger, P.J. Crutzen und Th. Peter, Size-dependent stratospheric droplet composition in mesoscale temperature fluctuations and their potential role in PSC freezing, *Geophys. Res. Lett. 22*, 3031–3034, 1995.

Middlebrook, A.M., L.T. Iraci, L.S. McNeill, B.G. Koehler, M.A. Wilson, O.W. Saastad, M.A. Tolbert und D.R. Hanson, Fourier transform-infrared studies of thin $H_2SO_4/H_2O$ films: Formation, water uptake, and solid-liquid phase changes, *J. Geophys. Res.*, *98*, 20473–20481, 1993.

Molina, L.T. und M.J. Molina, Production of $Cl_2O_2$ from the self-reaction of the ClO radical, *J. Phys. Chem.*, *91*, 433–436, 1987.

Molina, M.J. und F.S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine-catalyzed destruction of ozone, *Nature*, *249*, 810–812, 1974.

Molina, M.J., R. Zhang, P.J. Wooldridge, J.R. McMahon, J.E. Kim, H.Y. Chang, und K.D. Beyer, Physical chemistry of the $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ system: Implications for polar stratospheric clouds, *Science*, *261*, 1418–1423, 1993.

Mootz, D. und A. Merschenz-Quack, Zur Kenntnis der höchsten Hydrate der Schwefelsäure: Bildung und Struktur von $H_2SO_4 \cdot 6.5H_2O$ und $H_2SO_4 \cdot 8H_2O$, *Z. Naturforsch.*, *42b*, 1231–1236, 1987.

Müller, R., Th. Peter, P.J. Crutzen, H. Oelhaf, G.P. Adrian, Th. v. Clarmann, A. Wegner, U. Schmidt und D. Lary, Chlorine chemistry and the potential for ozone depletion in the arctic stratosphere in the winter of 1991/92, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1427–1430, 1994.

Ohtake, T., Freezing points of $H_2SO_4$ aqueous solutions and formation of stratospheric ice clouds, *Tellus*, *45B*, 138–144, 1993.

Peter, Th., R. Müller, K. Drdla, K. Petzoldt und E. Reimer, A Micro-Physical Box Model for EASOE: Preliminary Results for the January/February 1990 PSC Event over Kiruna, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, *96*, 362–367, 1992.

Peter, Th., R. Müller, P.J. Crutzen und T. Deshler, The lifetime of leewave-induced ice particles in the Arctic stratosphere: II. Stabilization due to NAT-coating, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1331-1334, 1994.

Peter, Th., Polar Stratospheric Clouds on Earth, in *Solar System Ices*, herausg. von M. Festou, C. de Bergh und B. Schmitt, Astrophysics and Space Science Library Series, Kluwer, im Druck, 1995.

Peter, T., R. Müller, S. Pawson und H. Volkert, POLECAT: Preparatory and Modelling Studies, *Phys. Chem. Earth*, *20*, 109–121, 1995.

Pickering, S.U., Isolation of Two Predicted Hydrates of Nitric Acid, *J. Chem. Soc.*, *63*, 436–443, 1893.

Pitzer, K.S. (Hrsg.), *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd Edition, 524 pp., CRC Press, Boca Raton, 1991.

Poole, L.R. und M.P. McCormick, Airbornr Lidar observations of Arctic polar stratospheric clouds: Indication of two distinct growth stages, *Geophys. Res. Lett.*, *15*, 21–23, 1988.

Poole, L.R. und M.P. McCormick, Polar stratospheric clouds and the Antarctic ozone hole, *J. Geophys. Res.*, *93*, 8423–8430, 1988.

Poole, L.R. und M.C. Pitts, Polar stratospheric cloud climatology based on Stratospheric Aerosol Measurement II observations from 1978 to 1989, *J. Geophys. Res.*, *99*, 13083–13089, 1994.

Potier, J. und A. Potier, Sur un nouvel hydrate de l'acide nitrique, *C. R. Acad. Sci. Paris*, *242*, 1474–1477, 1956.

Prather, M.J., More rapid polar ozone depletion through the reaction of HOCl with HCl on polar stratospheric clouds, *Nature*, *355*, 534–537, 1992.

Pruppacher, H.R. und D. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation*, 714 pp., D. Reidel, Dordrecht, 1978.

Ravishankara, A.R. und D.R. Hanson, Differences in the reactivity of Type I polar stratospheric clouds depending on their phase, *J. Geophys. Res.*, *101*, 3885–3890, 1996.

Regener, V.H., Statistical Significance of Small Samples of Cosmic-Ray Counts, *Phys. Rev.*, *84*, 161–162, 1951.

Ritzhaupt, G. und J.P. Devlin, Infrared Spectra of Nitric and Hydrochloric Acid Hydrate Thin Films, *J. Phys. Chem.*, *95*, 90–95, 1991.

Rosen, J.M., The boiling point of stratospheric aerosols, *J. Appl. Meteor.*, *10*, 1044–1046, 1971.

Rosen, J.M., N.T. Kjome und S.J. Oltmans, Simultaneous ozone and polar stratospheric cloud observations at south pole station during winter and spring 1991, *J. Geophys. Res.*, *98*, 12741–12751, 1993.

Satoh, K., und H. Kanno, Anomalous crystallization behavior in the glass forming composition region of the $H_2O$-$HNO_3$ system, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *55*, 1645-1646, 1982.

Sessler, J., P. Good, A.R. MacKenzie und J.A. Pyle, What role do type I PSC and aerosol parameterizations play in modeled lower stratospheric chlorine activation and ozone loss?, eingereicht zu *J. Geophys. Res.*, 1996.

Solomon, S., R.R. Garcia, F.S. Rowland und D.J. Wuebbles, On the depletion of Antarctic ozone, *Nature*, *321*, 755–758, 1986.

Song, N., Freezing temperatures of $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$ mixtures: Implications for polar stratospheric clouds, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 2709–2712, 1994.

Stanford, J.L. und J.S. Davis, A century of stratospheric cloud reports: 1870–1972, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, *55*, 213–219, 1974.

Steele, H.M. und P. Hamill, Effects of temperature and humidity on the growth and optical properties of sulphuric acid-water droplets in the stratosphere, *J. Aerosol Sci.*, *12*, 517–528, 1981.

Steele, H.M., P. Hamill, M.P. McCormick und T.J. Swissler, The formation of polar stratospheric clouds, *J. Atmos. Sci.*, *40*, 2055–2067, 1983.

Stolarski, R.S., A.J. Krueger, M.R. Schoeberl, R.D. McPeters, P.A. Newman und J.C. Alpert, NIMBUS 7 satellite measurements of the springtime Antarctic ozone decrease, *Nature*, *322*, 808–811, 1986.

Tabazadeh, A., R.P. Turco, K. Drdla, M.Z. Jacobson und O.B. Toon, A study of Type I polar stratospheric cloud formation, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 1619–1622, 1994, Korrektur, *21*, 2869, 1994.

Tabazadeh, A., R.P. Turco und M.Z. Jacobson, A model for studying the composition and chemical effects of stratospheric aerosols, *J. Geophys. Res.*, *99*, 12897–12914, 1994.

Tabazadeh, A. und O.B. Toon, The presence of metastable $HNO_3/H_2O$ solid-phases in the stratosphere inferred from ER-2 data, *J. Geophys. Res.*, *101*, 9071-9078, 1996.

Tabazadeh, A., O.B. Toon und P. Hamill, Freezing behavior of stratospheric sulfate aerosols inferred from trajectory studies, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 1725–1728, 1995.

Taesler, I., R.G. Delaplane und I. Olovsson, Hydrogen Bond Studies. XCIV. Diaquaoxonium Ion in Nitric Acid Trihydrate, *Acta Cryst.*, *B31*, 1489–1492, 1975.

Tang, I.N. und H.R. Munkelwitz, Composition and temperature dependence of the deliquescence properties of hygroscopic aerosols, *Atmospheric Environment*, *27A*, 467–473, 1993.

Tang, I.N., K.H. Fung, D.G. Imre und H.R. Munkelwitz, Phase Transformation and Metastability of Hygroscopic Microparticles, *Aerosol Sci. Technol.*, *23*, 443–453, 1995.

Tolbert, M.A. und A.M. Middlebrook, FTIR studies of model polar stratospheric cloud surfaces: Growth and evaporation of ice and nitric acid/ice, *J. Geophys. Res.*, *95*, 22423–22431, 1990.

Tolbert, M.A., B.G. Koehler und A.M. Middlebrook, Spectroscopic studies of model polar stratospheric cloud film, *Spectrochim. Acta*, *48A*, 1303–1313, 1992.

Tolbert, M.A., Sulfate Aerosols and Polar Stratospheric Cloud Formation, *Science*, *264*, 527–528, 1994.

Toon, O.B., P. Hamill, R.P. Turco, und J. Pinto, Condensation of $HNO_3$ and HCl in the winter polar stratospheres, *Geophys. Res. Lett.*, *13*, 1284–1287, 1986.

Toon, O.B., E.V. Browell, S. Kinne und J. Jordan, An analysis of Lidar observations of polar stratospheric clouds, *Geophys. Res. Lett. 17*, 393–396, 1990.

Vuillard, G., Le systeme binaire eau-anhydride sulfurique, *Bull. Soc. Chim.*, *1954*, 802–807, 1954.

WMO (World Meteorological Organization), *Scientific assessment of ozone depletion: 1994*, Report No. 37, World Meteorological Organization, Genava, 1995.

Wofsy, S.C., R.J. Salawitch, J.H. Yatteau, M.B. McElroy, B.W. Gandrud, J.E. Dye und D. Baumgardner, Condensation of $HNO_3$ on falling ice particles: Mechanism for denitrification of the polar stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *17*, 449-452, 1990.

Wood, G.R, und A.G. Walton, Homogeneous Nucleation Kinetics of Ice from Water, *J. Appl. Phys. 41*, 3027–3036, 1970.

Wooldridge, P.J., R. Zhang und M.J. Molina, Phase equilibria of $H_2SO_4$, $HNO_3$, and HCl hydrates and the composition of polar stratospheric clouds, *J. Geophys. Res.*, *100*, 1389–1396, 1995.

Worsnop, D.R., L.E. Fox, M.S. Zahniser und S.C. Wofsy, Vapor pressures of solid hydrates of nitric acid: Implications for polar stratospheric clouds, *Science*, *259*, 71–74, 1993.

Wuebbles, D.J., F.M. Luther und J.E. Penner, Effect of coupled anthropogenic pertubations on stratospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, *88*, 1444–1456, 1983; Korrektur, *88*, 5502–5504, 1983.

Zhang, R., Laboratory investigations of heterogeneous chemistry important to ozone depletion in the stratosphere, Dissertation, 267 pp., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 1993.

Zhang, R., P.J. Wooldridge, J.P.D. Abbatt und M.J. Molina, Physical chemistry of the $H_2SO_4/H_2O$ binary system at low temperatures: Stratospheric implications, *J. Phys. Chem.*, *97*, 7351–7358, 1993.

Zhang, R., M.T. Leu und L.F. Keyser, Sulfuric acid monohydrate: Formation and heterogeneous chemistry in the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, *100*, 18845–18854, 1995.

# Lebenslauf

### Zur Person

| | |
|---|---|
| Name | Thomas Koop |
| Anschrift | Backhaushohl 25 |
| | 55128 Mainz |
| | 0 61 31 / 33 87 81 |
| geboren am | 3. April 1967 in Homberg |
| Familienstand | verheiratet |

### Schulausbildung

| | |
|---|---|
| 8.1973 – 7.1977 | Besuch der Grundschule Ottostraße in Homberg |
| 8.1977 – 6.1986 | Besuch des Franz-Haniel-Gymnasiums in Homberg |
| 6.1986 | Abitur |

### Wehrdienst

| | |
|---|---|
| 7.1986 – 9.1987 | in Wuppertal und Dülmen |

### Studium

| | |
|---|---|
| 10.1987 – 9.1992 | Studium der Chemie an der Gerhard-Mercator-Universität Gesamthochschule Duisburg |
| 3.1992 | Diplomprüfungen in Chemie |
| 4.1992 – 9.1992 | Diplomarbeit im Fachbereich Angewandte Physikalische Chemie bei Prof. W. Borchard mit einem Thema zur Adsorption von Gelatine an Silika-Partikeln in wäßrigen Suspensionen |
| 9.1992 | Diplom in Chemie |

### Promotion

| | |
|---|---|
| seit 1.1993 | Promotion am Max-Planck-Institut für Chemie bei Prof. P.J. Crutzen mit einem Thema zu Bildungsmechanismen von Polaren Stratosphärenwolken |
| seit 1.1995 | Mitglied der Nachwuchsgruppe für heterogene Chemie und Mikrophysik atmosphärischer Aerosole bei Dr. Th. Peter |

# Danksagung

Ich danke ...

... Herrn Prof. Dr. Paul J. Crutzen für die Freiheit, die Dinge zu tun, die mich interessierten, und für seine stets spontane Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

... Herrn Prof. Dr. Bernhard A. Wolf für die Übernahme des Korreferats.

... ganz besonders Herrn Dr. Thomas Peter für die vielen Diskussionen, Anregungen, Unterstützungen und Motivationen während des gesamten Verlaufs dieser Arbeit.

... der gesamten Nachwuchsgruppe für ein herzliches, keksspendierendes und motivierendes Umfeld, in dem diese Arbeit entstand.

... Beiping Luo für die vielen Ideen bei der Interpretation der Meßdaten und die Möglichkeit, sein Flüssigphasenmodell zu benutzen, sowie Hilfestellungen bei Programmieraufgaben.

... Ken Carslaw für zahlreiche Diskussionen über die Thermodynamik stratosphärischer Aerosole und die Zusammenarbeit beim 'SAT-Melting'-Kapitel.

... Uta Biermann für die gemeinsame experimentelle Arbeit und die Durchführung eines Teils der Gefriermessungen sowie für die ständige Diskussionsbereitschaft.

... Stefanie Meilinger, durch deren Modellresultate einige der Gefrierexperimente ausgelöst wurden.

... Jens-Uwe Grooß für ein immer offenes Ohr sowohl bei Erfolgen als auch bei Problemen.

... Gerhard Schuster, Frank Helleis und John Crowley für experimentelle Hilfen.

... Frau Iris Bambach und Frau Gerhild Feyerherd vom Zeichenbüro für die Erstellung zahlreicher Grafiken.

... Keith Beyer, Laura Iraci, Kyuil Ji, Konrad Mauersberger, Mario Molina, Azadeh Tabazadeh, Maggie Tolbert und Renyi Zhang, die mir teilweise unveröffentlichte Daten und Vorabdrucke ihrer Arbeiten zur Verfügung gestellt haben.

... meinen Eltern und meinem Bruder für Ihre langjährige Unterstützung sowie das Korrekturlesen der Arbeit.

... am allermeisten Petra; für Deine Liebe, Geduld und Hilfe bin ich zutiefst dankbar.