

# 15 Gefriermessungen an ternären Lösungen

Seitdem erkannt worden ist, daß die Entstehung des antarktischen Ozonloches in der Stratosphäre nur durch die Beteiligung heterogener chemischer Reaktionen auf Wolkenteilchen erklärt werden kann, wurden viele Anstrengungen unternommen, diese Aerosole zu charakterisieren. Es wurde versucht, die Entstehung, die Zusammensetzung, sowie den Aggregatzustand zu entschlüsseln. Der einfachste Weg wäre dabei, die Aerosole direkt in der Stratosphäre einzusammeln und nachfolgend zu untersuchen. Dabei stößt man aber auf vielfältige Schwierigkeiten. Zum einen gibt es keine Forschungsflugzeuge, die bis in die oberen Schichten der Stratosphäre vordringen können. Zum anderen bleiben die Aerosole bei dem Einsammeln nicht stabil. Sie befinden sich in einem ständigen Gleichgewicht mit der Umgebung und können durch ihre geringe Größe schnell ihre Zusammensetzung und den Aggregatzustand ändern. Jedoch wurden Größenverteilungen der Aerosole in der unteren Stratosphäre gemessen und es konnte festgestellt werden, welche Substanzen sich hauptsächlich in den Teilchen befinden. Leichter hingegen läßt sich die Gaszusammensetzung der Stratosphäre bestimmen, indem sie mit Hilfe von Ballon- oder Flugzeug - getragenen Meßgeräten analysiert wird. Aus der Zusammensetzung läßt sich erkennen, bei welchen Gasen eine ausreichende Übersättigung vorliegt, so daß sie auf schon existierende Aerosole aufkondensieren können oder zu Wolkenteilchen nukleieren. Aus diesen Untersuchungen wurden Zusammensetzungen der Aerosole in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung und der Temperatur berechnet. Ob diese Berechnungen richtig sind, kann auf direkte Weise nicht nachgewiesen werden. Daher haben wir versucht, einen indirekten Weg einzuschlagen. Da feste bzw. gefrorene Wolkentropfen das Licht depolarisieren, können sie mit Hilfe von LIDAR - Messungen leicht identifiziert werden. Gleichzeitige Ballonaufstiege liefern die Temperatur und Gaszusammensetzung in den Gebieten, in denen sich die Wolken befinden. Mit ergänzenden Messungen von Satelliten kann auch auf die Temperaturgeschichte dieser Wolke geschlossen werden. Heute sind daher viele Szenarien bekannt, bei denen gefrorene oder auch flüssige Wolken auftreten. Daher haben wir die Gefriereigenschaften von Tropfen im Labor untersucht, die eine Zusammensetzungen aufweisen, wie sie mit Hilfe von Gasphasenmessungen

berechnet werden. Die Experimente können auch zeigen, unter welchen Bedingungen stratosphärische Wolkentropfen gefrieren. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, da gefrorene Tropfen sich bei der heterogenen Chemie von flüssigen unterscheiden. Flüssige Tropfen scheinen im allgemeinen eine stärkere Wirkung zu entfalten als gefrorene<sup>126</sup>. Außerdem ist der Dampfdruck über der kristallinen Phase im allgemeinen niedriger als über der flüssigen. Dadurch können sich gefrorene Aerosole noch bei höheren Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht mit der umgebenden Gasphase befinden und damit länger in der Stratosphäre verbleiben<sup>127</sup>.

## 15.1 Laborexperimente zu den Gefriereigenschaften ternärer Lösungen

Die einfachste Art, Gefriereigenschaften von ternären Lösungen zu untersuchen, ist das Abkühlen der Lösung in einem Gefäß. Da der Kontakt der Flüssigkeit zu den Wänden aber immer den Gefrierprozeß einleiten kann, sind die Resultate oft sehr widersprüchlich. So haben Song et al. (1994) und Beyer et al. (1994) bei ihren Messungen festgestellt, daß ternäre Lösungen leichter gefrieren als binäre Schwefelsäure - Wasser Lösungen. Einige der ternären Lösungen gefroren bei Beyer et al. (1994) allerdings erst nach einer Beobachtungszeit von 24 Stunden. Daraus errechnen sich verschwindend kleine Nukleationsraten ( $J \sim 10^{-4} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Zum Vergleich: Stratosphärisches Aerosol mit einer mittleren Größe von  $0,2 \mu\text{m}$  im Radius benötigt zum Gefrieren Nukleationsraten von etwa  $J \sim 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Koop et al. (1995) konnte dagegen kein Gefrieren der ternären Lösungen oberhalb des Eis - Frostpunktes feststellen. In einem Laborexperiment von Anthony et al. (1997) wurde versucht, die Gefriereigenschaften freischwebender Tropfen aus ternären Lösungen zu erfassen. Schwefelsäureaerosol wurde bei diesem Experiment in einem Aerosolgenerator erzeugt. Durch die nachfolgende Aufnahme von gasförmiger  $\text{HNO}_3$  und Wasser konnten ternäre Mischungen in den Tröpfchen erzeugt werden. Durch eine Düse wurden sie in eine gekühlte Kammer entlassen, in der sich eine Stickstoffatmosphäre mit einem Druck von ca. 250 mbar befand. In einem Abstand von 80 cm unterhalb des Einlasses konnten die Aerosole mit einem FTIR Spektrometer analysiert werden. Diese Analyse diente sowohl der Messung der Zusammensetzung als auch der Detektion der Phasenumwandlung. Die Verweilzeit der Aerosole in der Kammer betrug bis zu drei

---

<sup>126</sup> Vergleiche Borrmann et al. (1997).

<sup>127</sup> Th. Peter (1997)

Stunden. Der mittlere Durchmesser der Aerosole konnte nicht gemessen werden, wurde aber in Anlehnung an frühere Messungen auf  $0,7 \mu\text{m}$  abgeschätzt. Es wurden in dem Temperaturbereich zwischen 188 K und 196 K neun Mischungsverhältnisse vermessen, die in einem Rahmen von 5% den Berechnungen von Tabazadeh et al. (1994) entsprachen (vergl. Kap. 9.5). Keine der vermessenen Aerosole aus den ternären Mischungen gefroren innerhalb der Beobachtungszeit. Daraus läßt sich auf eine Obergrenze für die homogene Nukleation mit einer Nukleationsrate von  $J < 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  schließen. Diese Obergrenze ist noch zu niedrig, um eine homogene Nukleation völlig, etwa nach langen kalten Perioden in der Stratosphäre, auszuschließen. Jedoch zeigt sie, daß eine homogene Nukleation bei Aerosol aus ternären Mischungen mit einem gesamten Säuregehalt von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  über 40 wt.% relativ unwahrscheinlich ist.

Eine höhere Grenze in der Bestimmung der Nukleationsrate läßt sich nur erreichen, wenn das Aerosol im Experiment länger beobachtet werden kann oder größere Tropfen vermessen werden. Ein Weg zu diesem Ziel besteht darin, große Wolkenkammern zu verwenden. Erste Experimente finden an der Wolkenkammer AIDA mit einem Volumen von  $78 \text{ m}^3$  im „Forschungszentrum Karlsruhe - Technik und Umwelt“ statt. Aerosole im Größenbereich von  $0,1$  bis  $1 \mu\text{m}$  im Durchmesser können in dieser Kammer bis zu einen Tag lang beobachtet werden. Der Aufwand, eine solche Kammer möglichst homogen auf tiefe Temperaturen zu bringen, ist allerdings enorm. Da wir in unserem Experiment leicht Obergrenzen für die homogene Nukleationsrate von  $J < 10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  bestimmen können, haben wir ein ähnliches Experiment wie das von Anthony et al. (1997) durchgeführt. Dabei hofften wir eine Erklärung für das Gefrieren der Wolken des Typ Ia zu finden.

## 15.2 Ternäre Mischungen im Experiment

Die Abbildung 69 zeigt die ternären Mischungen, die in unserem Gefrierexperiment vermessen wurden. Zum Vergleich sind die Berechnungen von Tabazadeh et al. (1994) und Carslaw et al. (1994) eingezeichnet. Als Existenztemperatur bezeichnen wir die Temperatur, bei der eine Mischung mit der berechneten Zusammensetzung in den flüssigen Tropfen erwartet wird. Die Mischungen bestehen jeweils aus den angegebenen Gewichtsprozent  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ , der verbleibende Anteil bis 100 wt.% ist Wasser. Der Ansatz der Flüssigkeiten ist in Kapitel 11.1 beschrieben.

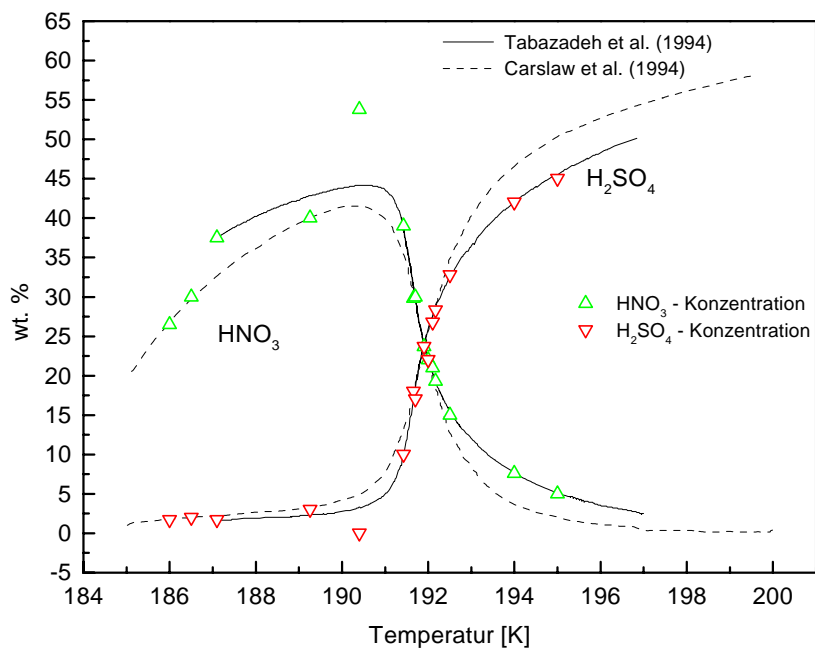


Abbildung 69: Die nach oben zeigenden Dreiecke ( $\Delta$ ) bezeichnen die  $\text{HNO}_3$  - Konzentrationen, die nach unten gerichteten Dreiecke ( $\nabla$ ) die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - Konzentrationen, die in unserem Experiment vermessen wurden.

Die gemessenen Konzentrationen sind noch einmal in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Konzentration wt.% $\text{HNO}_3$	Konzentration wt.% $\text{H}_2\text{SO}_4$	Konzentration wt.% $\text{H}_2\text{O}$
26.5	1.7	71.8
30.0	2.0	68.0
37.5	1.7	60.8
40.0	3.0	57.0
53.8	0.0	46.2
39.0	10.0	51.0
29.8	18.0	52.2
30.0	17.0	53.0
22.0	22.0	56.0
21.0	26.75	52.25
15.0	32.8	52.2
7.6	42.0	50.4

Tabelle 4: Gemessene Mischungen aus ternären Lösungen

Bei allen diesen Zusammensetzungen wurde die homogene sowie heterogene Nukleation sowohl bei der Existenztemperatur, die in Abbildung 69 angegeben ist, als auch bei 186 K gemessen. Die Ergebnisse zu der heterogenen Nukleation sind in Abschnitt 15.4 zu finden, das nächste Kapitel beschreibt die Resultate über das homogene Gefrieren der ternären Lösungen.

## 15.3 Homogene Nukleation

Bei den ternären Lösungen wurde genauso verfahren wie bei den Messungen der homogenen Nukleationsrate von Tropfen aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - Lösungen. Bei den Experimenten mit den ternären Lösungen stand aber der Bezug zu den stratosphärischen Wolken im Vordergrund. Wir empfanden es daher als ausreichend, die Tropfen jeweils auf ihre Gefriereigenschaften bei den typischen stratosphärischen Wintertemperaturen hin zu untersuchen. Die nächste Abbildung zeigt die Ergebnisse der Untersuchung zur homogenen Nukleation.

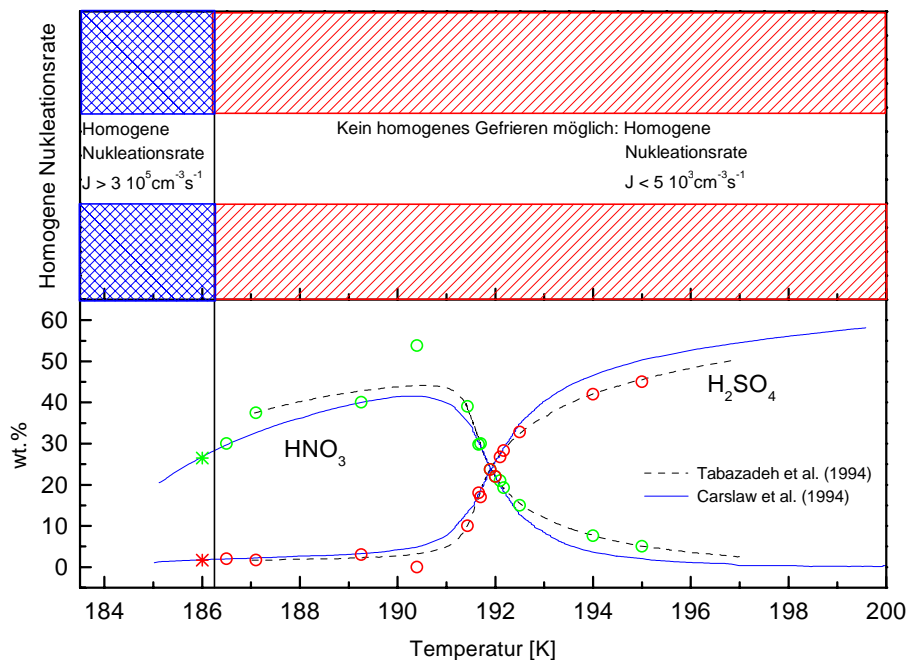


Abbildung 70: Ergebnisse zu der homogenen Nukleation bei ternären Mischungen. Die einzige Mischung, die homogen gefroren ist, besteht aus 26,5 wt.%  $\text{HNO}_3$  und 1,7 wt.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (\*). Die Mischungen, bei denen die Tropfen flüssig geblieben sind, sind mit (o) bezeichnet.

Eine homogene Nukleation wurde nur bei der Lösung mit der geringsten totalen Säurekonzentration gefunden: 26,5 wt.%  $\text{HNO}_3$  und 1,7 wt.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die dabei

gemessene homogene Nukleationsrate lag bei  $J = 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (187 K) und  $J = 1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (185,6 K). Die Zusammensetzung, bei der homogene Nukleation einsetzen kann, ist mit einem Stern gekennzeichnet. Sie wurde gemäß dem Modell von Carslaw et al. (1994) angesetzt. Die thermodynamische Existenztemperatur liegt bei 186 K. Stratosphärische Wolken aus dieser Konzentration können unter günstigsten Bedingungen gefrieren, wenn die Temperaturen lange Zeit auf 186 K fällt. Bei einer Nukleationsrate von  $J = 1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  muß die Temperatur drei Wochen 186 K betragen, um 5% der Wolkenteilchen zu gefrieren. Diese Messung gibt also eine Obergrenze für die  $\text{HNO}_3$  - Konzentration an, bei der Tropfen in stratosphärischen Wolken homogen gefrieren können. Drei Faktoren lassen das Gefrieren der Wolken schnell wahrscheinlicher werden, wenn die Temperatur fällt:

- Die Tropfen wachsen an
- Die temperaturabhängige Nukleationsrate steigt
- Die Lösung verdünnt sich weiter

Alle diese Faktoren führen dazu, daß die homogene Nukleationsrate in den Wolken bei sinkender Temperatur stark ansteigt. Der stärkste Faktor ist der am Schluß genannte. Schon bei einer Existenztemperatur von 185 K beträgt die Konzentration der Salpetersäure in den Tropfen nur noch 20 wt.%. Wie die Experimente an Schwefelsäure - Lösungen nahelegen, sind ähnliche Gefrierraten bei gleich großer Unterkühlung unterhalb des Schmelzpunktes zu finden. Nimmt man zudem an, daß die Abhängigkeit der Nukleationsrate sich bei 20 wt.%  $\text{HNO}_3$  nicht wesentlich von der Lösung mit 25 wt.% unterscheidet, zeigt diese Überlegung, daß stratosphärische Wolkentropfen mit einem  $\text{HNO}_3$  - Gehalt von 20 wt.% innerhalb von Minuten homogen gefrieren. Wolken dieser Art werden Typ II genannt, da sie unterhalb des Eis - Frostpunktes auftreten. Sie können, wie diese Messung zeigt, auch einen erheblichen Säureanteil besitzen, sind also nicht als reine Eis - Wolken zu bezeichnen. Aus dem Phasendiagramm der  $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$  - Mischungen<sup>128</sup> zeigt sich unter Berücksichtigung des Hebelgesetzes, daß bei einer Konzentration von 26,5 wt.%  $\text{HNO}_3$  der Tropfen von seinem Gewicht her je zur Hälfte aus Wasser und NAT besteht<sup>129</sup>. Falls sich metastabile Hydrate der Salpetersäure, wie das Pentahydrat NAP bilden können, besitzen diese Hydrate der Salpetersäure einen größeren Anteil am Gewicht der Tropfen als das Eis. Bei diesen Überlegungen wurde der kleine Anteil an Schwefelsäure nicht berücksichtigt. Wie Messungen von Koop et al. (1997a) zeigen, kann ebenfalls etwas SAT in den Lösungen gebildet werden.

---

<sup>128</sup> Vergleiche auch Koop et al. (1997a).

<sup>129</sup> Reines NAT kann sich in einer wässrigen Lösung von 53,8 wt.%  $\text{HNO}_3$  bilden.

Schon bei 186,5 K steigt die Konzentration der  $\text{HNO}_3$  auf 30 wt.%. Bei dieser und allen folgenden Konzentrationen lag die gemessene Nukleationsrate bei unter  $5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , bei der jeweiligen Existenztemperatur sowie bei 186 K. Bei dieser Nukleationsrate müßten die stratosphärischen Wolken mehrere Jahre den tiefen Temperaturen ausgesetzt sein, sollten sie gefrieren. Die Grenze bei 185 - 186 K begrenzt also sehr scharf den Temperaturbereich, unterhalb dem eine homogene Nukleation möglich ist.

Diese Messungen befinden sich in Übereinstimmung mit dem Experiment von Anthony et al. (1997). Ebenso verhält es sich mit den Experimenten an den makroskopischen Proben von Koop et al. (1995) und (1997a). Ein homogenes Gefrieren der Proben konnte in diesen Versuchen bei stratosphärischen Temperaturen nicht beobachtet werden. Allerdings hatten auch alle vermessenen Proben eine gesamt - Säurekonzentration von über 39 wt.%. Song et al. (1994) konnten ein möglicherweise homogenes Gefrieren der makroskopischen Proben bei geringen Säurekonzentrationen feststellen. Dabei froren auch Proben, die eine Mischung besaßen, die in unserem Experiment nicht homogen gefroren sind. Da bei diesen Experimenten Volumina der Flüssigkeiten vermessen werden, die im Bereich von etwa  $1 \text{ cm}^3$  liegen, werden bei einer Beobachtungszeit von durchschnittlich 60 Minuten Nukleationsraten vermessen, die im Bereich von  $10^{-4} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  liegen. Sie sind damit viele Größenordnungen unterhalb der Nukleationsraten, bei denen stratosphärische Wolken gefrieren können. Zudem können Verunreinigungen in der Flüssigkeit und der Kontakt mit dem Gefäß das Gefrieren auch heterogen einleiten. Daher sind solche Experimente eher dazu geeignet, eine Obergrenze der Nukleationsrate für die Mischungen zu bestimmen, bei denen ein Gefrieren der Proben nicht beobachtet wird.

In der Stratosphäre ist aber auch eine heterogene Nukleation möglich. Daher haben wir eine Methode entwickelt, die heterogene Nukleation von Tropfen aus ternären Lösungen zu untersuchen.

## 15.4 Heterogene Nukleation

Jedesmal, wenn die Piezospritze von außen in die kalte Klimakammer gebracht wird, um eine neue Zusammensetzung von Tropfen zu vermessen, bildet sich um sie herum eine Wolke aus Eiskristallen. Die Atmosphäre in der kalten Klimakammer hat einen geringeren Wasserdampfgehalt als die Laborluft. Daher verdampft auf dem Spritzenkörper kondensiertes Wasser in der Klimakammer. Bei den tiefen Temperaturen gefriert dieser Dampf sofort zu kleinen Eiskristallen, die die Spritze umgeben. Die so erzeugten Eiskristalle haben Durchmesser unterhalb von  $0,5 \mu\text{m}$ , da ihre Lichtstreuung im Bereich der Rayleigh Streuung liegt. Dies zeigt sich an der

verschwindenden Intensität des gestreuten Lichtes in der parallelen Polarisationsrichtung unter  $90^\circ$  (vergl. auch Kapitel 4.4). Der Wasserfilm auf dem Spritzenkörper ist nach etwa zehn Minuten verdampft, nach 30 Minuten ist kein Eisnebel mehr zu beobachten, er hat sich vollständig auf die Wände niedergeschlagen. Nach dieser Zeit beginnen wir normalerweise mit den Messungen, um die homogene Nukleation zu untersuchen. Wird aber vorher ein Tropfen in die Falle injiziert, so fängt er sich kurz nach der Erzeugung im noch warmen Zustand einen oder mehrere Eiskristalle ein. Unterkühlt dieser Tropfen, kann der Eiskeim als Nukleationskeim wirken und die Nukleation einleiten: der Tropfen gefriert heterogen. Kleine Eiskristalle mit Durchmessern von  $0,1 \mu\text{m}$  sind sehr gute Nukleationskeime, falls sich bei dem Gefrieren auch Eis bildet. Sie ersetzen dann den kritischen Keim bei der Eisbildung, der bei dem Prozeß der homogenen Nukleation erst durch Dichtefluktuationen entstehen muß.

Auf diese Weise haben wir die heterogene Nukleation der Tropfen aus den ternären Lösungen untersucht. Da die verwendeten Eiskristalle sehr gute Nukleationseigenschaften besitzen<sup>130</sup>, kann dieser Versuch als Test verstanden werden, ob ein heterogenes Gefrieren überhaupt möglich ist. Die Abbildung 71 zeigt die Konzentrationen, bei denen eine heterogene Nukleation beobachtet worden ist. Zusätzlich sind die Kristallisationszeiten aufgetragen, die die Dauer des Gefrierprozesses beschreiben. Es zeigt sich, daß eine heterogene Nukleation bei allen Tropfen beobachtet werden konnte, deren Schwefelsäureanteil unter 35 wt.% lag. Die Tropfen, die auch homogen gefroren waren (mit einer Zusammensetzung, die bei der Existenztemperatur von 186 K erwartet wird), zeigen eine etwas erhöhte Nukleationsrate als bei der homogenen Nukleation. Die Nukleationsrate stieg bei der heterogenen Nukleation im Vergleich zu der homogenen Nukleation bei 187 K von  $J = 3 \cdot 10^5 \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  auf  $J = 2 \cdot 10^6 \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  an.

---

<sup>130</sup> Pruppacher und Klett (1978)



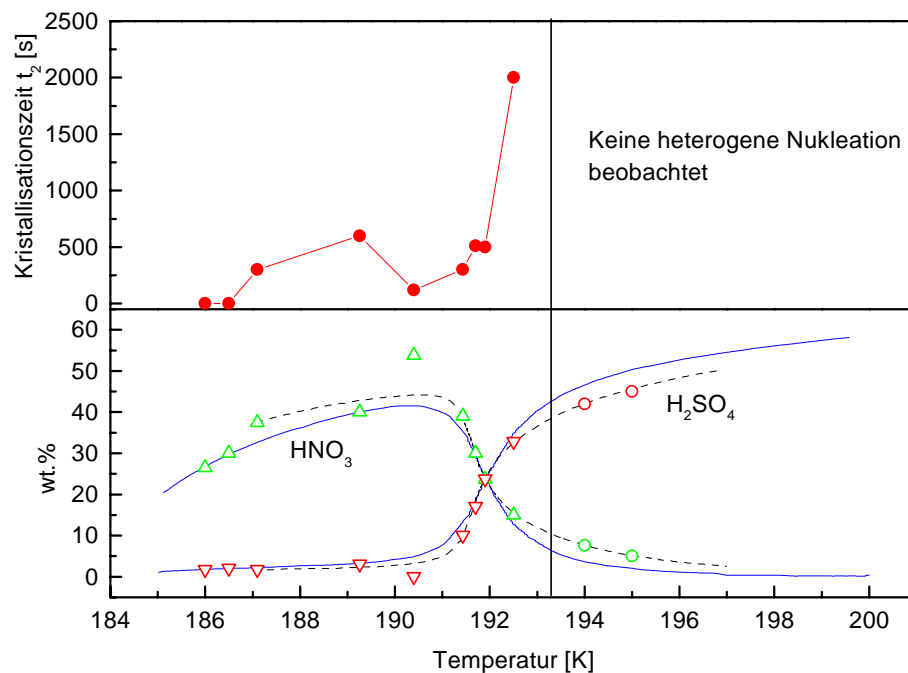


Abbildung 71: Kristallisationszeiten bei den heterogen gefrorenen Tropfen. Im unteren Teilbild sind die jeweiligen Konzentrationen an  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgetragen ( $\Delta$ ,  $\nabla$ ). Die mit ( $\circ$ ) gekennzeichneten Mischungen sind weder homogen noch heterogen gefroren.

Bei der tieferen Temperatur von 185 K vergrößerte sich die heterogene Nukleationsrate nicht, so daß der Unterschied nur noch gering ausfiel:  $J = 1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (homogen) und  $J = 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (heterogen). Damit zeigt sich, daß die heterogene Nukleation bei der vermessenen Mischung eine geringere Temperaturabhängigkeit besitzt als die homogenen Nukleation.

Betrachtet man die Kristallisationszeiten  $t_2$ , so ist zu erkennen, daß diese Zeiten bei höheren Existenztemperaturen immer länger werden. Vergleicht man Messungen mit gleichem Gesamtsäureanteil, so wird deutlich, daß bei den Schwefelsäure - reichen Tropfen der Gefrierprozeß stärker gehemmt ist als bei Tropfen mit hoher Konzentration an Salpetersäure. Betragen die Kristallisationszeiten bei den Mischungen in der Nähe von 186 K noch weniger als eine Sekunde, steigen sie bei größer werdender Konzentration von  $\text{HNO}_3$  stark an, um bei 53,8 wt.%  $\text{HNO}_3$  bzw. 0 wt.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder abzunehmen. Bei dieser Zusammensetzung kann der Tropfen vollständig zu Salpetersäure - Trihydrat (NAT) kristallisieren. Da keine langen Diffusionswege für die Moleküle anfallen, um den Kristall zu bilden, ist die Kristallisationszeit kurz. Damit zeigt sich, daß sich NAT in den Tropfen bei den

niedrigen Temperaturen bilden kann. Die Konzentration an  $\text{HNO}_3$  ist jedoch zu hoch, um unter stratosphärischen Bedingungen erreicht zu werden.

Ein großer Effekt zeigt sich, steigt die Konzentration von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 23,7 wt.% auf 32,8 wt.%. Durch den höheren Schwefelsäuregehalt wächst die Kristallisationszeit auf bis zu 30 Minuten an. Es wurden noch zwei Mischungen vermessen, deren Konzentrationen an Schwefelsäure über 35 wt.% lag. Bei beiden Zusammensetzungen konnte weder homogenes noch heterogenes Gefrieren festgestellt werden. Dieser Effekt kann zwei Ursachen haben: Entweder gefrieren die Lösungen nicht heterogen, oder aber der injizierte Eiskristall löst sich in der Schwefelsäure, bevor er anwachsen kann. Welche der beiden Möglichkeiten zutrifft, kann mit diesem Experiment nicht entschieden werden. Jedoch zeigen auch die Gefriermessungen von Koop et al. (1995) und (1997a) in makroskopischen Proben, daß auch bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen ein heterogenes Gefrieren beobachtet werden konnte, wurden kleine Eisstückchen in die Lösungen geworfen. Daher scheint das heterogene Gefrieren auch bei einer Konzentration oberhalb von 35 wt.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Eiskristalle ausgelöst werden zu können. Dazu müssen anscheinend die Eiskristalle groß genug sein, um als heterogene Keime wirken zu können, bevor sie vollständig schmelzen. Diese Beobachtung stärkt die zweite These, die erklärt, warum bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen kein Gefrieren mehr nachgewiesen werden konnte. Die Fähigkeit, das Gefrieren der Proben auszulösen, wurde von Koop et al. (1997b) auch bei anderen Verunreinigungen in einer Probe mit einem Gehalt von 57,6 wt.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser untersucht. Dabei nahmen sie verschiedene Arten von Aerosolpartikel mit einer Oberfläche von mindestens  $10^{-2}\text{cm}^2$ , darunter auch Meteoritenstaub, wie er in der Stratosphäre u. a. vermutet wird. Nur bei Mikrometeoriten konnten sie eine leichte Erhöhung der Nukleationsrate feststellen. Aus der Veröffentlichung geht jedoch nicht hervor, ob solche Experimente mit verschiedenen Verunreinigungen auch bei allen ternären Lösungen durchgeführt wurden. Daher läßt sich aus den Experimenten nicht schließen, wie die heterogene Nukleationsfähigkeit von der Zusammensetzung der ternären Mischungen abhängt. Insgesamt läßt sich daher nur sagen, daß Eiskristalle eine heterogene Nukleation bei ternären Mischungen auslösen können. Hohe Schwefelsäurekonzentrationen scheinen den Gefrierprozeß zu hindern, da bei diesen Mischungen hohe Kristallisationszeiten beobachtet worden sind.

## 15.5 Die kristalline Struktur der gefrorenen Tropfen aus ternären Lösungen

Welche Kristalle sich in den Tropfen aus ternären Mischungen gebildet haben, kann bisher nur mit Messungen an makroskopischen Proben ermittelt werden. So zeigt sich aus dem Phasendiagramm von  $\text{HNO}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$  - Mischungen, daß bei einer Konzentration unterhalb von 53,8 wt.%  $\text{HNO}_3$  Eis zusammen mit NAT ausfällt. Der jeweilige Anteil der kristallinen Phasen ist durch das Hebelgesetz gegeben (vergl. auch Kap. 13.1). Es wird allerdings auch vermutet, daß sich in stark unterkühlten Tropfen das Dihydrat (NAD) und das Pentahydrat (NAP) der Salpetersäure bilden kann<sup>131</sup>. Das Trihydrat NAT ist aber das stabilste unter ihnen und kann daher im größten stratosphärischen Temperaturbereich existieren. Für Lösungen mit einem geringen Anteil an Schwefelsäure wird daher NAT zusammen mit Eis die wichtigste Kristallstruktur sein. Bei einem hohen Wasseranteil in dem Tropfen sollte zuerst das Eis gefrieren. Hat sich die verbliebene Lösung auf über 26 wt.%  $\text{HNO}_3$  aufkonzentriert, zeigt sich aus dem Phasendiagramm, daß auch NAT kristallisieren kann. Messungen an makroskopischen Proben von Koop et al. (1995) und (1997a) zeigen, daß sich bei Anwachsen des Schwefelsäuregehaltes zusammen mit NAT und Eis auch SAT in dem Kristall bilden kann. Tropfen, die sich in dem Kreuzungsbereich der  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - Kurven in Abbildung 71 gebildet haben, werden daher höchstwahrscheinlich aus einer Mischung aus SAT, NAT und Eis bestehen.

## 15.6 Zusammenfassung der Ergebnisse an den ternären Mischungen

Die Abbildung 72 faßt die Ergebnisse zusammen, die aus den Labormessungen gewonnen wurden. Die Messungen lassen sich in drei Bereiche unterteilen: Unterhalb einer Existenztemperatur von 186 K gefrieren die Tropfen homogen, ihr Wassergehalt beträgt über 72 wt.%. Ihre homogene Nukleationsrate ist größer als  $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Die Nukleationsrate nimmt zu tieferen Temperaturen hin stark zu. Die Statistik des homogenen Gefrierprozesses zeigt, daß um so mehr Tropfen in der Wolke gefrieren, je länger die Unterkühlung andauert.

---

<sup>131</sup> Koop et al. (1997b)

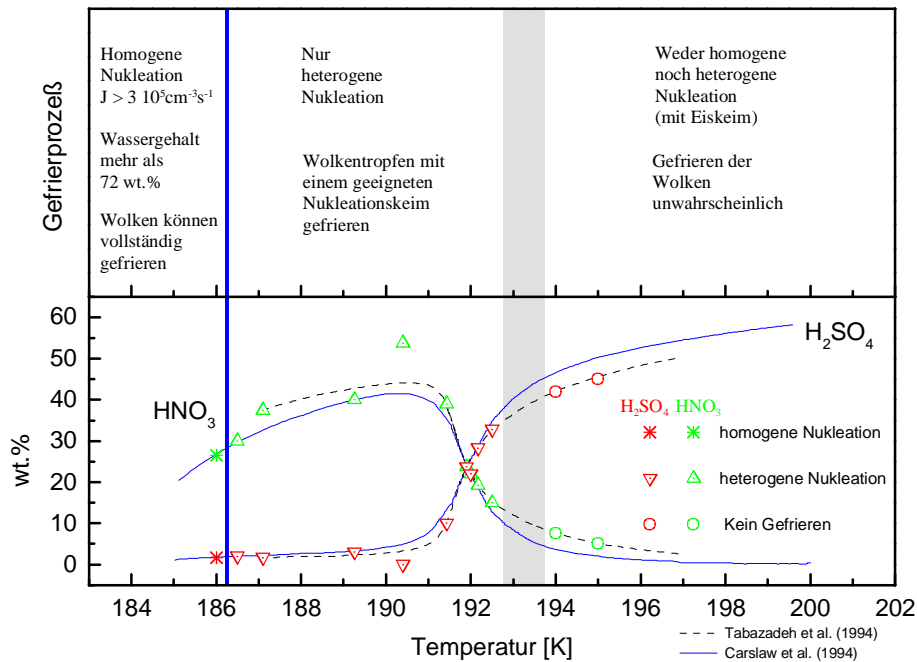


Abbildung 72: Zusammenfassung der Ergebnisse bei den Messungen der Gefriereigenschaften von Tropfen aus ternären Mischungen.

Die Grenze zu dem Bereich, in dem die Tropfen nur heterogen gefrieren, ist sehr scharf definiert (vergl. auch Kap. 15.3). Sie hängt jedoch in starkem Maße von den Wasserdampf- und  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen in der stratosphärischen Region ab, für die die Berechnungen der Tropfenzusammensetzung unternommen werden. Die Eiskristalle, die in die Tropfen injiziert wurden, sind sehr gut als Nukleationskeime geeignet. Feste Partikel, die in Wolkentropfen enthalten sein können, sind in der Regel nicht so geeignete Nukleationskeime. Daher werden nicht alle Wolkentropfen heterogen gefrieren, die eine solche feste Verunreinigung tragen. Der Übergang zum dritten Bereich, in dem kein Gefrieren der Tropfen beobachtet worden war, ist unscharf. Er wird stark davon abhängen, welche festen Partikel sich in den Wolkentropfen befinden und wie gut sie als Nukleationskeime für hoch konzentrierte Schwefelsäure geeignet sind. Im Laborexperiment sind die Nukleationseigenschaften von festen Verunreinigungen in den Wolkentropfen schwierig zu untersuchen. Mögliche Nukleationskeime besitzen in der Stratosphäre eine große Vielfalt an Größe, Zusammensetzung und Gestalt. Sie können einerseits von Meteoriten stammen oder andererseits aus der Troposphäre. Kontinentale Aerosole sind sehr gealtert, wenn sie nach langer Zeit aus der Troposphäre in die Stratosphäre gelangen. Sie können auch durch Vulkanausbrüche in stratosphärische Regionen eingebracht werden. Es sind Experimente geplant, einige dieser Aerosolarten auf ihre Nukleationsfähigkeit in

den unterkühlten Tropfen hin zu untersuchen. Im Moment läßt sich sagen, daß der heterogene Gefrierprozeß in den Tropfen mit zunehmenden Schwefelsäuregehalt immer stärker gehemmt ist (vergl. Abbildung 71). Das Gefrieren von Hintergrundaerosol mit einem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - Gehalt von über 40 wt.% erscheint unwahrscheinlich.

## 15.7 Schlußfolgerungen aus den Messungen: Entstehung, Zusammensetzung und das Gefrieren von stratosphärischen Wolken

Seitdem der Einfluß der polaren stratosphärischen Wolken auf die Ozonzerstörung erkannt worden ist, waren sie Ziel vieler Feldmessungen mit dem LIDAR - Verfahren oder direkter Messungen von Ballonen und Flugzeugen aus. Um das Entstehen dieser Wolken und die Gefrierprozesse in den Wolkentropfen zu verstehen, müssen nicht nur die thermodynamischen Verhältnisse und die Gaszusammensetzung am Ort der Wolke bekannt sein, sondern auch die thermodynamische Geschichte der Luftmasse, in der die Wolke entstanden ist. Viele Beobachtungen von Satelliten und vom Boden sowie Modellrechnungen müssen daher zusammengetragen werden, um die Entstehungsgeschichte einer Wolke zu entschlüsseln. Der Vergleich von unseren Labormessungen mit Beobachtungen aus Feldmessungen zeigt Wege auf, auf welche Weise Wolkentropfen der PSC Typ Ia, Id und II gefrieren können. Außerdem wird offenbar, wie gut sich die Labormessungen in das allgemeine Bild einfügen, das bisher von den Stratosphärenwolken gewonnen wurde.

Grundlegend für die Übertragung der Ergebnisse unserer Messungen auf stratosphärische Verhältnisse ist, daß die Existenztemperaturen der flüssigen Tropfen aus ternären Mischungen tiefer liegen als bei den gefrorenen Tropfen gleicher Zusammensetzung. Die Bindungsenergie zwischen den Molekülen ist in den Kristallen erhöht, damit sinkt der Dampfdruck über dem Kristall im Vergleich zu der Flüssigkeit. Gefrorene Tropfen können daher noch bei höheren Temperaturen existieren.

Die Temperatur, bei der ein Kristall unter atmosphärischen Bedingungen anfängt zu sublimieren, wird Existenztemperatur bezeichnet. Bei NAT ist es die NAT - Existenztemperatur, bei Eis der Eis - Frostpunkt. Bei Bedingungen, wie sie für die Berechnungen der ternären Mischungen vorausgesetzt wurden, liegen diese Temperaturen bei 188 - 189 K (Eis), 197 - 198 K (NAT) und etwa 215 K (SAT). Unter realen stratosphärischen Verhältnissen können sie auch davon abweichen, abhängig

von dem Partialdruck der beteiligten Gase. Daher wird bei LIDAR - Beobachtungen von Wolken oft die Relativtemperatur zu einer dieser Existenztemperaturen angegeben. Diese läßt sich dann leichter mit den Labormessungen vergleichen.

Im folgenden wird versucht, bei den verschiedenen Arten von Stratosphärenwolken im Hinblick auf unsere Ergebnisse und den bisherigen Stand der Forschung eine Beschreibung der Entstehung, der Zusammensetzung und der beteiligten Gefrierprozesse zu geben.

### 15.7.1 Wolken des Typ II

Wie die Experimente zeigen, können Wolkentropfen nur bei Temperaturen unterhalb von 186 K homogen gefrieren. Charakteristisch für den homogenen Gefrierprozeß ist, daß die gesamte Wolke gefrieren kann, fällt die Temperatur nur relativ kurz unter 185 K (bis die Tropfen genügend Wasser aus der Gasphase aufgenommen haben) oder lange unterhalb von 186 K (bei dieser Temperatur ist der zeitbestimmende Faktor die Nukleationsrate). Die Wolken des Typ II entstehen also nicht bei dem Eis - Frostpunkt (zwischen 188 und 189 K), wie bislang angenommen wurde, sondern etwa 2 bis 3 K darunter. Diese Aussage wird bestätigt durch eine Messung in stratosphärischen Wolken von Dye et al. (1992), die zeigte, daß die Wolkentropfen noch nicht gefroren waren, obwohl die Temperatur 188 K betrug<sup>132</sup>. Die Entstehungsgeschichte dieser Wolken kann folgendermaßen verstanden werden. Senkt sich die Temperatur in dem Luftpaket unter etwa 192 K, kann auf dem Hintergrundaerosol große Mengen von HNO<sub>3</sub> aufkondensieren. Dabei entstehen zum größten Teil Wolken des Typ Ib, deren Tropfen aus unterkühlten ternären Lösungen bestehen. Sinkt die Temperatur ausreichend langsam auf unter 189 K, haben diese Wolken fast vollständig das HNO<sub>3</sub> aus der Gasphase aufgenommen<sup>133</sup>. Wenn die Wolkentropfen dann bei Temperaturen unterhalb von 186 K homogen gefrieren, tragen sie die Salpetersäure, die sich vorher in dem Luftpaket der Wolke befand, in sich. Sind die Wolken gerade gefroren, bestehen sie höchstwahrscheinlich je zur Hälfte aus Eis und NAT, falls sich keine höheren Hydrate der Salpetersäure bilden (siehe oben). Die Dampfdrücke über Eis und NAT sind gegenüber der Lösung erniedrigt, die gefrorenen Tropfen können nun auch den umgebenden Wasserdampf soweit aufnehmen, daß der Wassergehalt in dem

---

<sup>132</sup> Vergl. auch die Argumentation in Koop et al. (1995) Seite 918.

<sup>133</sup> Eine detaillierte Berechnung über die HNO<sub>3</sub> - Gasaufnahme von Wolken des Typ Ib findet sich bei Carslaw et al. (1994).

Luftpaket der Wolke stark abnimmt<sup>134</sup>. Dadurch wachsen die Aerosole auf über 5 µm im Radius an, sie werden nun als PSC II von LIDAR Messungen wegen der starken Rückstreuung und Depolarisation detektiert. Ihre äußere Schicht besteht nun aus Eis. Vömel et al. (1997) zeigte, daß sie mit einer solchen Größe auch Fallgeschwindigkeiten im Bereich von etwa 1 cm/s erreichen. Dabei können sie in tiefere Regionen der Stratosphäre fallen oder sogar in die Tropopausenregion, steigt die Temperatur nicht über den Eis - Frostpunkt an, so daß das Eis verdampfen kann. Dieser Mechanismus ist der einzige, der eine Entfernung von Salpetersäure aus der Stratosphäre bewirken kann, die sogenannte „Denitrifikation“<sup>135</sup>. Denn nur Wasser ist im genügenden Maße in der Stratosphäre vorhanden, um solch große Tropfen in großer Anzahl zu bilden, und nur im gefrorenen Zustand sind die Tropfen so stabil, auch bei leichter Erhöhung der Temperatur nicht sofort zu verdampfen. Auf diese Weise kann eine Wolke des Typ II alles HNO<sub>3</sub> aus dem Luftpaket entfernen, in dem sie sich zuvor befand. In der Antarktis wird dieser Prozeß einen Einfluß auf die Gaszusammensetzung haben, denn dort werden Temperaturen unter dem Eis - Frostpunkt oft erreicht. Die Denitrifikation verstärkt den Prozeß des Ozonabbaues, da sie den Anteil an Stickstoffverbindungen in der Gasphase verringert, die reaktives Chlor binden können. In der Arktis hingegen werden so selten Wolken des Typ II angetroffen, daß hier die Denitrifikation keinen großen Einfluß auf die Ozonzerstörung haben sollte.

Wärmt sich die Luftschicht wieder auf, in der sich die Wolke des Typ II befindet, dann können die Wolken bis zu dem Eis - Frostpunkt (188 - 189 K) bestehen, falls die Wolkenpartikel nicht vorher sedimentiert sind. Für Temperaturen darüber unterschreitet der Partialdruck in der Atmosphäre den Wasserdampfdruck von Wasserdampf über Eis, die Wolkenpartikel können sublimieren. PSC des Typ II werden aus diesem Grunde auch unterhalb des Eis - Frostpunktes beobachtet, obwohl der eigentliche Gefrierprozeß bei tieferen Temperaturen einsetzt. Ein großer Teil eines Wolkenteilchens besteht aber, wie wir gesehen haben, aus NAT und in geringen Mengen SAT. In den Tropfen wird bei ansteigender Temperatur zwar nach und nach das Eis sublimieren, NAT bleibt aber bis zu einer Temperatur von etwa 196 - 197 K stabil, SAT noch bis zu Temperaturen von ca. 215 K<sup>136</sup>. Die Wolkenteilchen, die einmal durch die homogene Nukleation gefroren sind, können daher über einen großen Temperaturbereich in gefrorenem Zustand erhalten bleiben<sup>137</sup>. Sie können später - in

---

<sup>134</sup> Diese Abnahme des H<sub>2</sub>O Dampfdruckes innerhalb einer PSC Typ II ist von Vömel et al. (1997) vermessen worden.

<sup>135</sup> Vergl. Th. Peter (1997)

<sup>136</sup> Koop et al. (1997b)

<sup>137</sup> Koop et al. (1997b)

verschiedene Luftschichten verteilt - bei sinkender Temperatur wieder anwachsen und zu den PSC Typ Ia - Wolken beitragen.

### 15.7.2 Wolken des Typ Ia und Ib

Wie unsere Experimente zeigen, können Wolkentropfen oberhalb 186 K in der Stratosphäre nur heterogen gefrieren. Dies ist eine ganz wesentliche Einschränkung für den Gefrierprozeß, da nur als Nukleationskeime geeignete Partikel einen Tropfen zum Gefrieren bringen können. Wolken, die gefrorene Teilchen auch oberhalb des Eis - Frostpunktes enthalten, müssen also zum Teil aus heterogen gefrorene Tropfen bestehen oder aus Teilchen, die ehemals aus den PSC Typ II stammen und SAT enthalten (siehe oben). In der Stratosphäre konnte nachgewiesen werden, daß etwa nur 1 bis 2% der Aerosole feste Verunreinigungen enthalten<sup>138</sup>. Es ist durchaus möglich, daß ein Bruchteil dieser festen Beimengungen eine heterogene Nukleation in den Tropfen ermöglichen kann, vor allem bei ternären Mischungen mit geringem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Gehalt, wie unsere Messungen zeigen. Die heterogen gefrorenen Tropfen bestehen, wie in Kapitel 15.5 gezeigt, zum größten Teil aus NAT (vielleicht auch aus anderen Hydraten der Salpetersäure) und Eis, sowie etwas SAT. Sie können, genauso wie die homogen gefrorenen Tropfen, bei einer Temperatur vom Frostpunkt (dort gehen die Wolkenteilchen in Partikel der PSC Typ II über) bis hinauf zu etwa 215 K existieren, bei dieser Temperatur schmilzt nach bisherigen Ergebnissen das SAT<sup>136</sup>. Durch den heterogenen Gefrierprozeß kann allerdings nur ein Bruchteil der Wolkentropfen in stratosphärischen Wolken gefrieren. Wie lassen sich diese Ergebnisse mit den Beobachtungen an stratosphärischen Wolken des Typ Ia verstehen? Abschätzungen mit Hilfe von LIDAR - Messungen zeigen, daß tatsächlich nur ein Bruchteil des Hintergrundaerosols zu gefrorenen Wolkenteilchen geführt haben kann, denn das gemessene Rückstreuverhältnis bei Wolken des Typ Ia zwischen 1 und 1,4 ist gering<sup>139</sup>. Ebenso zeigt sich, daß nur eine geringe Menge des zur Verfügung stehenden HNO<sub>3</sub> in der Gasphase von den Tropfen dieser Wolken aufgenommen wird<sup>139</sup>. Die PSC Typ Ia Wolken werden beobachtet, wenn die Temperatur für mindestens acht Stunden unter die NAT - Existenztemperatur fällt<sup>139</sup>. Für die Messungen wurde diese Temperatur jeweils abhängig von dem HNO<sub>3</sub> - Partialdruck ausgerechnet. Diese Beobachtungen stützen die These, daß die gefrorenen Teilchen in den PSC Typ Ia zu einem großen Teil aus NAT bestehen in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen ergibt. Die gefrorenen Teilchen werden oberhalb der NAT - Existenztemperatur nicht flüssig, sondern lediglich so klein, daß ihr Aggregatzustand mit der LIDAR - Technik

---

<sup>138</sup> Sheridan et al. (1994)

<sup>139</sup> Wedekind (1997)



nicht mehr nachgewiesen werden kann<sup>140</sup>. Tatsächlich verschwinden die Wolken des Typ Ia auch aus der LIDAR Beobachtung, steigt die Temperatur über die NAT - Existenztemperatur an. Wie die Messungen zeigen, scheinen die gefrorenen Teilchen über acht Stunden zu brauchen, bis sie sich bilden. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben. Einmal begünstigt eine lange Zeit das Gefrieren in den Tropfen, wenn der heterogene Nukleationskeim wenig effektiv ist<sup>141</sup>. Zudem muß auf relativ wenig Teilchen viel HNO<sub>3</sub> aufkondensieren. Dieser Prozeß kann diffusionsgehindert sein und daher lange Zeit brauchen. Außerdem wurden keine PSC des Typ Ia registriert, wenn die Temperatur mit einer Abkühlrate von über 0,5 K/h gefallen war<sup>139</sup>. Dies kann damit erklärt werden, daß dann eine zu kurze Zeit geblieben ist, in der sich die Temperatur in dem Bereich aufhielt, in dem die Wolken des Typ Ia detektiert werden. Dieser Bereich ist nach oben durch die NAT - Existenztemperatur begrenzt, nach unten durch die Bildung der Wolken des Typs Ib, die das LIDAR - Signal der gefrorenen Teilchen überdecken, wie unten gezeigt wird.

Fällt die Temperatur mehr als 3,5 K unter die NAT - Existenztemperatur, werden Wolken des Typ Ib beobachtet, die ein hohes Rückstreuverhältnis haben und eine niedrige Depolarisation aufweisen<sup>142</sup>. In den Diagrammen, die die Zusammensetzung der Tropfen aus ternären Mischungen beschreiben (vergl. Abbildung 72), entspricht diese Temperatur einer Existenztemperatur von etwa 193 K. Unterhalb dieser Temperatur kann der Teil der flüssigen und nicht heterogen gefrorenen Aerosole viel HNO<sub>3</sub> aufnehmen und anwachsen. Mittlere Größen dieser flüssigen Aerosole betragen im Radius zwischen 0,4 und 0,8 µm, die Zusammensetzung wird durch die Berechnungen von Tabazadeh et al. (1994) und Carslaw et al. (1994) gut wiedergegeben, wie in Kapitel 9.4 beschrieben wurde. Werden Wolken des Typ Ib beobachtet, müssen jedoch auch die heterogen gefrorenen Partikel vorhanden sein, da unter den genannten Bedingungen nach unseren Messungen das heterogene Gefrieren der Tropfen gut möglich sein müßte. Wie Wedekind (1997) zeigt, zeichnen sich die Wolken des Typ Ib durch eine geringe Depolarisation aus. Die Intensität der senkrecht polarisierten Komponente des zurückgestreuten Lichtes, die nur für asphärische Teilchen sensitiv ist, ist jedoch mit der Intensität dieser Komponente, gemessen an Wolken des Typ Ia, vergleichbar. Daraus läßt sich schließen, daß die heterogen gefrorenen Teilchen, die bei einer Temperatur detektiert werden, bei der die flüssigen HNO<sub>3</sub> - reichen Tropfen noch nicht anwachsen konnten, auch in vergleichbarer

---

<sup>140</sup> Die Tropfen befinden sich ihrer Größe nach bei diesen Temperaturen im Rayleigh - Bereich. Dort kann von der Depolarisation nicht auf den Aggregatzustand geschlossen werden.

<sup>141</sup> Siehe auch Pruppacher und Klett (1978).

<sup>142</sup> Wedekind (1996)

Häufigkeit in Wolken des Typ Ib vorhanden sind. Zudem konnte gezeigt werden, daß in einer PSC des Typ Ib viele kleine flüssige Tröpfchen zusammen mit wenigen großen festen Partikeln vorkommen. Tatsächlich sollten wegen der Dampfdruckerniedrigung über der kristallinen Phase die gefrorenen Teilchen mehr  $\text{HNO}_3$  aufnehmen können als die flüssigen. Dies bestätigt auch im wesentlichen das Resultat von Toon et al. (1990), daß PSC des Typ Ia aus wenig festen und PSC des Typ Ib aus vielen flüssigen Teilchen bestehen.

Steigt die Temperatur wieder über 3,5 K unterhalb der NAT - Existenztemperatur, verdampfen die flüssigen Tropfen und zurück bleiben die heterogen gefrorenen Tropfen, die als PSC Typ Ia detektiert werden, zusammen mit dem stark schwefelsäurehaltigen Hintergrundaerosol. Sie können aufgrund der Dampfdruckerniedrigung über NAT gegenüber der ternären Flüssigkeit bis zu der NAT - Existenztemperatur bei gleicher Größe verbleiben und bei LIDAR - Messungen detektiert werden. Erst bei Temperaturen darüber sublimiert die Salpetersäure. Ihre Größe nimmt ab, zurück bleiben kleine SAT - Kristalle.

### 15.7.3 Wolken des Typ Id

In etwa 10% der Fälle, bei denen Wolken des Typ Ia angetroffen werden, sind Wolken zu finden mit einer etwas anderen Charakteristik. Sie zeigen ein Rückstreuverhältnis wie Wolken des Typ Ib, jedoch eine Depolarisation von 5 - 15% wie die Wolken des Typ Ia. Die Wolkentropfen müssen daher zum großen Teil gefroren sein und entweder zahlreicher vorkommen oder aber größer sein als die Tropfen der Wolken des Typ Ia. Ein Name hat sich für diese Wolken noch nicht etabliert, er wird oft als Typ Id bezeichnet. Beobachtet werden sie nur bei Temperaturen von mindestens 2 K unter der Existenztemperatur von NAT<sup>143</sup>. Abschätzungen zeigen, daß die gesamte Salpetersäure als NAT in den Wolkenteilchen kondensiert sein kann<sup>143</sup>. Wie lassen sich solche Wolken im Licht unserer Erkenntnisse erklären? Diese Wolken befinden sich ebenso wie die des Typ Ia in einem Temperaturbereich, bei dem nur eine heterogene Nukleation das Gefrieren der Tropfen verursachen kann. Es scheint unwahrscheinlich, daß in einer solchen Wolke plötzlich mehr Verunreinigungen in den Tropfen zu finden sind, die zu einer größeren Dichte an gefrorenen Teilchen führen kann. Daher vermuten wir, daß die Wolke mit den heterogen gefrorenen Tropfen sich lange in dem Temperaturbereich von etwa 2 K unterhalb der NAT - Existenztemperatur befunden hat. Bei dieser Temperatur ist die Übersättigung an  $\text{HNO}_3$  noch nicht hoch genug, daß die Tropfen aus flüssigen ternären Mischungen sehr groß werden können. Die

---

<sup>143</sup> Wedekind (1997)

Möglichkeit ist aber gegeben, daß sie soweit angewachsen sind, um etwas zu dem Rückstreuverhältnis beizutragen. Für die heterogen gefrorenen Tropfen, die neben Eis aus NAT bestehen, ist die Übersättigung in diesem Bereich sehr groß. Sie können daher anwachsen und das in der Gasphase befindliche  $\text{HNO}_3$  völlig in sich aufnehmen. Da diese heterogen gefrorenen Tropfen aber in viel geringerer Häufigkeit vorkommen als die flüssigen Tropfen, muß das gasförmige  $\text{HNO}_3$  weitere Wege zurücklegen, um auf den Teilchen zu kondensieren. Der zeitlich limitierende Faktor wäre bei diesem Prozeß durch die Gasphasendiffusion gegeben. Die Voraussetzung für das Entstehen dieser Wolken ist daher, daß die Temperatur eine relativ lange Zeit in einem engen Temperaturbereich um die 2 K unterhalb der NAT - Existenztemperatur verweilt, um diesen Prozeß zu ermöglichen. Solche klimatische Verhältnisse sind in der Tat nicht oft zu finden und können das seltene Auftreten dieser Wolken erklären. Würde die Temperatur in der Luftschicht der Wolke diesen Temperaturbereich zu schnell durchqueren, dann würde unterhalb des Bereichs das gasförmige  $\text{HNO}_3$  auf die viel häufiger vorkommenden flüssigen Tropfen kondensieren. Eine Wolke des Typ Id könnte sich nicht bilden. Haben die gefrorenen Teilchen erst einmal einen Großteil der  $\text{HNO}_3$  aus der Gasphase in sich aufgenommen, kann auch das flüssige Hintergrundaerosol bei sinkender Temperatur durch  $\text{HNO}_3$  Aufnahme nicht weiter anwachsen. Das Auftreten der PSC des Typ Id verhindert also die Bildung der Wolken des Typ Ib. Tatsächlich konnten PSC des Typ Id auch bei Temperaturen nachgewiesen werden, bei denen sonst PSC des Typ Ib vermutet worden wären<sup>143</sup>.

Diese mögliche Erklärung für die Existenz der Wolken des Typ Id hat auch eine Konsequenz auf die Zusammensetzung der Wolkenteilchen. Der geschilderte Prozeß kann nur ablaufen, wenn sich in den Tropfen als großer Bestandteil NAT ausbildet. Alle anderen Hydrate der Salpetersäure haben eine zu niedrige Existenztemperatur, um bei diesem Prozeß beteiligt zu sein<sup>144</sup>.

---

<sup>144</sup> Vergl. Koop et al. (1997b), Abbildung 1.