

Chemie von Aerosolen

Thorsten Hoffmann, Cornelius Zetzsch, Michel Rossi

Aerosolpartikel spielen eine wesentliche Rolle für eine Vielzahl von chemischen und physikochemischen Prozessen in der Atmosphäre. Insbesondere mit dem Ziel die Prozesse in Zusammenhang mit dem Abbau der Ozonschicht sowie der Strahlungsbilanz der Erdatmosphäre besser zu verstehen, hat sich die atmosphärische Aerosolforschung zu einem eigenständigen Forschungsgebiet entwickelt, welches gerade in den letzten Jahren zu einem besseren Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse geführt hat.

Das Thema dieses Beitrags ist die Aerosolchemie, d.h. auf der einen Seite diejenigen chemischen Reaktionen zwischen Gasphasenkomponenten, die zur Bildung von Aerosolpartikeln führen (so genannte sekundäre Aerosole), aber auch Reaktionen zwischen Komponenten in der bereits kondensierten Phase (z.B. Kondensationsreaktionen). Ein wesentlicher Aspekt der Aerosolchemie schließlich beschäftigt sich mit chemischen Reaktionen, die an der Grenzfläche Aerosolpartikel/Gasphase ablaufen (heterogene Reaktionen).

Sekundäre Aerosole

Sekundäre Aerosole bilden sich in der Atmosphäre durch Stofftransfer von schwerflüchtigen Substanzen aus der Gasphase zur Partikelphase (*gas-to-particle conversion*). Die kondensierbaren Spezies entstehen dabei durch Oxidation der primär freigesetzten Vorläufergase. So bildet in die Atmosphäre freigesetztes SO₂ oder reduzierte Schwefelverbindungen (Dimethylsulfid, Schwefelwasserstoff) nach Reaktion mit OH-Radikalen schließlich Schwefelsäure, welche dann zusammen mit anderen Gasphasenmolekülen wie Ammoniak oder Wasser entweder direkt Partikel im Nanometerbereich bildet (homogene Nukleation), oder die H₂SO₄-Moleküle kondensieren an bereits vorhandenen Partikeln. Analog können auch Stickoxide zur sekundären Aerosolbildung beitragen. Neben den so entstandenen anorganischen Aerosolkomponenten wie Sulfat oder Nitrat, deren Bildung zu einem großen Teil auf anthropogene Aktivitäten zurückgeht, sind es vor allem organische Verbindungen, die durch Oxidationsreaktionen und anschließender Kondensation zur Bildung von Aerosolen beitragen.

Bei der Gruppe der organischen Aerosolbildner sind es hauptsächlich natürliche Quellen, die global die Aerosolbildungsprozesse dominieren. Das lässt sich indirekt bereits an frühen Beobachtungen der Cherokee Indianer ablesen, die offenbar die von atmosphärischen Aerosolen hervorgerufenen optischen Effekte zum Anlass genommen haben, bewaldete Regionen zu benennen. *Sha-co-na-ge* "Ort des blauen Dunstes" war der indianische Name für die *Great Smoky Mountains*, natürlich ohne dass die Cherokee die Ursache der Dunstigkeit über den dicht bewaldeten Hügeln gekannt hätten. Heute weiß man, dass Wälder insbesondere zu Zeiten hoher Temperaturen und intensiver Sonneneinstrahlung in großen Mengen ungesättigte Kohlenwasserstoffe abgeben (Isopren, Mono- und Sesquiterpene), welche über dem Waldbestand oxidiert werden und die schwerflüchtigen Produkte Partikel bilden. Als Folge der Lichtstreuung (Rayleigh-Streuung) an Partikeln können unter geeigneten Bedingungen derartige Aerosolbildungsprozesse in der Atmosphäre dann visuell wahrgenommen werden (siehe Abb. 1), ein Phänomen, welches auch in anderen Regionen der Erde die Namengebung von bewaldeten Bergregionen beeinflusst hat: So finden sich Blue Mountains, Blue Ridges oder Smoky Mountains in Indien nahe der burmesischen Grenze, auf Jamaica, an der Ostküste von Australien sowie gleich mehrfach in Nordamerika (Montana, Oregon, Idaho, Maine, Pennsylvania, Tennessee). Interessanterweise hängt auch ein anderer historischer Aspekt der Untersuchung sekundärer Aerosolbildungsprozesse mit der Farbe Blau zusammen. 1860 versuchte John Tyndall in Laborexperimenten die Bläue des Himmels zu erklären, welche zu dieser Zeit noch Wasserdampf in der Atmosphäre zugeschrieben wurde. Tyndall bestrahlte dazu in einem Glasrohr Kohlenwasserstoff/Luftmischungen mit einer Bogenlampe und beobachtete in der Tat die Bildung blauer Wolken in seinem Glasrohr (Abb. 2). Er schlug daraufhin das Vorhandensein eines "Himmelsstoffes" (sky matter) vor, welcher aus organischen Keimen bestünde. Während er damit die Bildung sekundärer organischer Aerosolpartikel sehr früh korrekt beschrieb, weiß man heute, dass zur Erklärung der Himmelsbläue die Streuung an Stickstoff- und Sauerstoffmolekülen ausreicht um das Phänomen des blauen Himmels zu erklären.



Abb. 1 Blue Mountains - Australien

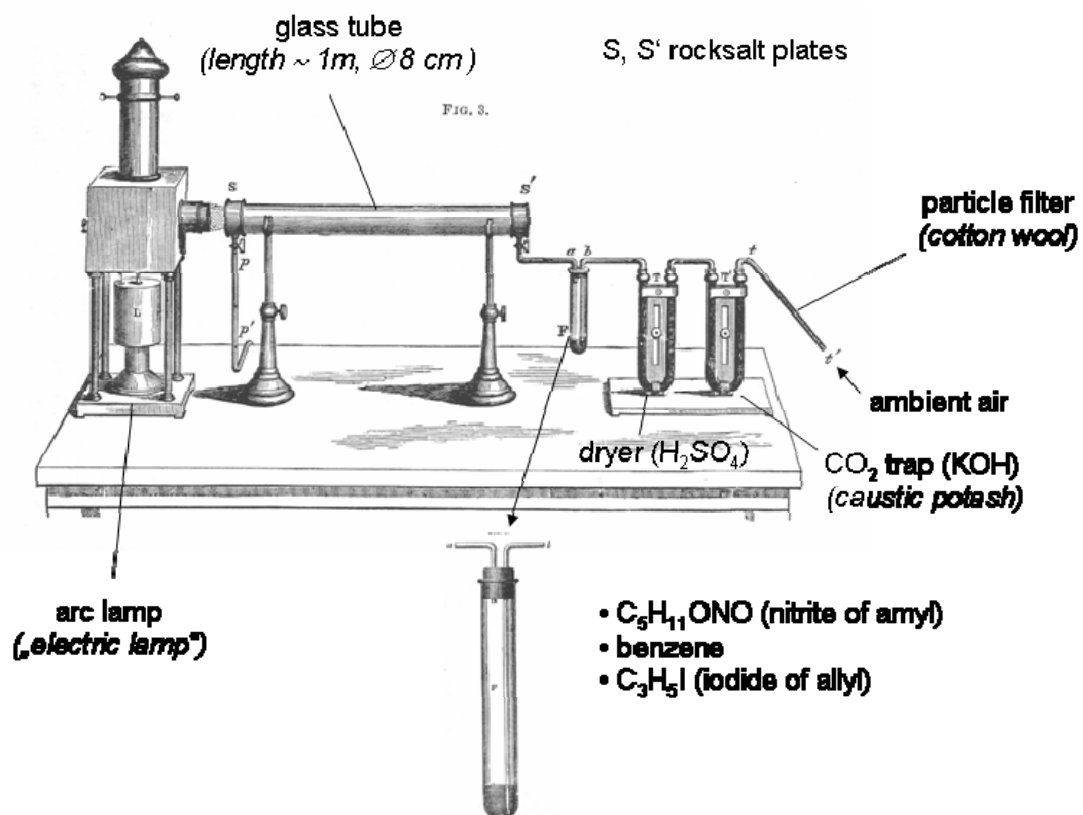


Abb. 2 aus: John Tyndall, “Fragments of Science” 1892, 96-109, experiments from 1868-69, New chemical reactions produced by light

In Abbildung 3 sind die bei der Aerosolbildung aus biogenen und anthropogenen organischen Vorläufern ablaufenden Reaktionspfade anhand der Gasphasenoxidation von alpha-Pinen, dem mengenmässig wichtigsten Monoterpen, und Mesitylen, als Beispiel eines typischen anthropogenen freigesetzten VOC, skizziert. Beide Kohlenwasserstoffe reagieren am Tage schnell mit OH-Radikalen und bilden zunächst radikalische Zwischenstufen. Aufgrund seines ungesättigten Charakters reagiert das biogene Alken daneben auch mit Ozon und falls vorhanden mit Nitrat-Radikalen (NO₃). Auch bei diesen Reaktionen entstehen radikalische Zwischenstufen, welche durch sehr schnelle Gasphasenreaktionen (Reaktion mit Sauerstoff, Radikal-Radikalreaktionen) oder durch Zerfall stabile Produkte liefern. Allen drei Reaktionswegen gemeinsam ist die Bildung von multifunktionellen Oxidationsprodukten, wie Ketoaldehyden, Ketocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren (Abb. 3). Da die Dampfdrücke dieser Substanzen deutlich niedriger sind als die der Edukte, kommt es zur Kondensation (gas-to-particle conversion), häufig durch Anlagerung an bereits vorhandene Aerosolpartikel. Andere Produkte, z.B. die aus der Oxidation von Mesitylen entstehenden kleineren Abbauprodukte wie Glyoxal und Methylglyoxal, verbleiben zunächst in der Gasphase und beeinflussen hier gegebenenfalls die Gasphasenchemie der Atmosphäre (z.B. die Ozonbildung).

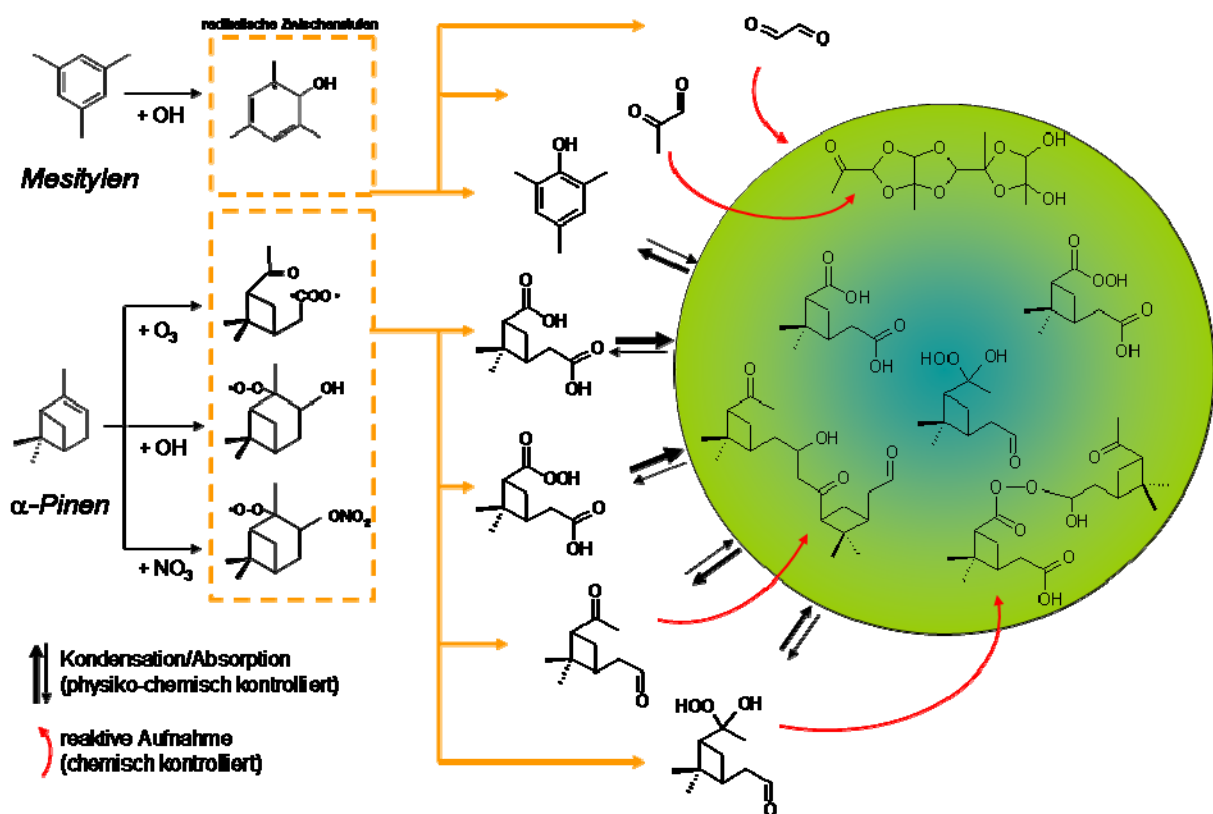


Abb. 3 Mechanismen der SOA Bildung

Die Bildung von Aerosolen bei der Gasphasenoxidation biogener Kohlenwasserstoffe läßt sich sehr anschaulich auch in einfachen Laborexperimenten zeigen. Füllt man einen Glaskolben mit ozonhaltiger Luft und überführt dann Fichten- oder Kiefernadeln in den Kolben, kommt es sehr bald zur Ausbildung hoher Partikelkonzentrationen (Abb. 4). Die aus den Nadeln freigesetzten Kohlenwasserstoffe (hauptsächlich Mono- und Sesquiterpene) reagieren unmittelbar mit Ozon. Die Partialdrücke der Produkte übersteigen rasch die Gleichgewichtsdampfdrücke der reinen Substanzen, und als Folge dieser Übersättigung kommt es zur Bildung neuer Partikel (homogene Nukleation). Durch die bereits erwähnte Lichtstreuung an Aerosolpartikeln ist dieser Prozeß bei entsprechender Beleuchtung sehr leicht mit dem Auge wahrnehmbar.



Abb. 4 Demonstrationsexperiment zur Aerosolbildung

Trotz der oben aufgeführten “historischen” Hinweise auf den Zusammenhang zwischen Kohlenwasserstoffemissionen von Pflanzen und der Bildung atmosphärischer Aerosole ist insbesondere die quantitative Beschreibung der zugrundeliegenden Prozesse noch sehr lückenhaft. Aber auch hier hat in Zusammenhang mit der Diskussion über die globale Klimaentwicklung die Frage nach dem relativen Anteil anthropogener und biogener Aerosole in der Atmosphäre in den letzten Jahren wieder an Bedeutung gewonnen. Die Ursache dafür ist in dem gleich doppelten Einfluß von Aerosolpartikeln auf den Strahlungshaushalt der

Atmosphäre zu suchen. Zum einen tragen Aerosole über Streuung, Reflektion und Absorption von Sonnenlicht direkt zum Strahlungsbudget der wolkenlosen Atmosphäre bei. Darüber hinaus spielen Aerosole eine essentielle Rolle bei der Wolkenbildung in der Troposphäre, indem sie als Kondensationskerne die Tröpfchenbildung schon bei relativ geringen Wasserdampfübersättigungen ermöglichen (Funktion als CCN, cloud condensation nuclei). Die Größe und Konzentration der CCNs sind deshalb von unmittelbarer Bedeutung für die Zahl der Wolkenröpfchen, welche ihrerseits das Reflektionsverhalten von Wolken, die Albedo (Rückstreuvermögen für Sonnenlicht), beeinflusst.

Reaktionen organischer Komponenten in der Partikelphase (Kondensationsreaktionen)

Eines der in den letzten Jahren am häufigsten diskutierten Aspekte des organischen Aerosols sind Polymerisations- bzw. Oligomerisationsreaktionen von organischen Molekülen in der Partikelphase. Bereits seit einigen Jahren weiß man um die Existenz von organischen Makromolekülen auch in der atmosphärischen Partikelphase. Da die dort identifizierten hochmolekularen Verbindungen ähnliche Eigenschaften zeigen wie Huminstoffe (z.B. Polarität, Acidität, UV- und Fluoreszenz Spektren), fasst man sie oftmals unter dem Begriff Huminstoffartige Substanzen (HULIS, humic-like substances) zusammen. Diese großen multifunktionellen Verbindungen sind wasserlöslich und oberflächenaktiv weshalb sie mit der Funktion von organischen Aerosolen bei der Wolkenbildung in Verbindung gebracht werden. Zunächst wurde ihre Existenz nahe liegender Weise mit primären biogenen Quellen in Verbindung gebracht, wie Abbauprodukte biologischer Materialien z.B. Cellulose durch Abrieb von Pflanzenoberflächen. Im Jahr 2002 fand dann eine amerikanische Arbeitsgruppe Hinweise auf die Aufnahme kleiner organischer Carbonylverbindungen in saure Aerosolpartikel (Schwefelsäurepartikel). Diese Verbindungen, wie z.B. Glyoxal, werden bei der atmosphärischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen in grossen Mengen gebildet (vergl. Abb. 3), wurden bis dahin allerdings aufgrund ihrer Flüchtigkeit nicht mit der Partikelphase in Verbindung gebracht wurden. Sie schlugen vor, dass säurekatalysierte Acetalbildung oder die Aldolkondensation der Carbonylverbindungen in der Partikelphase zu höhermolekularen und damit schwerflüchtigeren Produkte führen. Das starke wissenschaftliche Interesse erklärt sich dabei einerseits durch den bis dahin unberücksichtigter Beitrag der beteiligten Carbonylverbindungen zur Partikelbildung, andererseits durch die damit einhergehenden Einfluss der Aerosolacidität auf die Aerosolbilanz. Eine Zunahme der Acidität des atmosphärischen Aerosols, z.B. durch anthropogen freigesetztes SO₂, würde dann auch die Bildung der organischen Partikelphase begünstigen. Im Rahmen einer Vielzahl in den letzten

Jahren durchgeführten Laborexperimente in Atmosphärensimulationskammern, wie z.B. der AIDA im Forschungszentrum Karlsruhe (siehe Abb. 6), konnte die Bildung von höhermolekularen Reaktionsprodukten bestätigt werden. So zeigte sich bald, dass das Vorhandensein von säurehaltigen Partikeln gar nicht notwendig war um höhermolekulare Produkte beim atmosphärischen Abbau von VOCs zu bilden. Insbesondere durch Langzeitversuche in Aerosolkammern zeigte sich auch, dass die Oligomerbildung über mehrere Stunden in der Partikelphase weitergeht, lange nachdem der gasförmige Vorläuferkohlenwasserstoff bereits abgebaut war. Abb. 5 zeigt den zeitlichen Verlauf der Bildung von Oligomeren in der organischen Partikelphase während eines photochemischen Experiments mit Mesitylen als Ausgangskohlenwasserstoff in einer Atmosphärensimulationskammer, aufgezeichnet mit einem Aerosolmassenspektrometer.

Allerdings sind bisher die Mechanismen unklar, nachdem die höhermolekularen Verbindungen aufgebaut werden und es existieren eine Vielzahl von Vorschlägen welche Reaktionen dafür verantwortlich sind. Neben den oben erwähnten säurekatalysierten Reaktionen von Carbonylverbindungen werden weitere Kondensationsreaktionen vorgeschlagen, wie die Reaktion von Peroxiden mit Aldehyden in der kondensierten Phase sowie die Esterbildung oder die Anhydridbildung von in der Partikelphase vorhandenen organischen Säuren (vergl. Abb. 3). Aber auch Radikalrekombinationsreaktionen in der Gasphase könnten die Quelle für die Bildung höhermolekularer Verbindungen sein. Schließlich können auch freie Radikalpolymerisation in Wolkentröpfchen höhermolekulare Verbindungen aufbauen. Die Schwierigkeit bei der Aufklärung der genauen Reaktionsmechanismen ist die Vielzahl der beteiligten Reaktionspartner in Kombination mit der Notwendigkeit unter atmosphären-ähnlichen Bedingungen (d.h. sehr niedrigen Konzentrationen) zu arbeiten. Bereits bei Vorlage eines einzelnen VOCs führen die verschiedenen möglichen Reaktionswege der beteiligten reaktiven radikalischen Zwischenstufen (Zerfall, Radikalrekombination, Umlagerungen) bereits im ersten Schritt der Oxidation zu einer großen Zahl an Produkten mit unterschiedlichsten funktionellen Gruppen. Genau hier liegt unter Umständen auch die Erklärung für die große Zahl an vorgeschlagenen Reaktionswegen. Es ist im Moment nicht auszuschließen, dass gleich mehrere Mechanismen beteiligt sind, ein Umstand, der einen Einbau dieser Reaktionen in atmosphärenchemische Modelle deutlich erschweren würde.

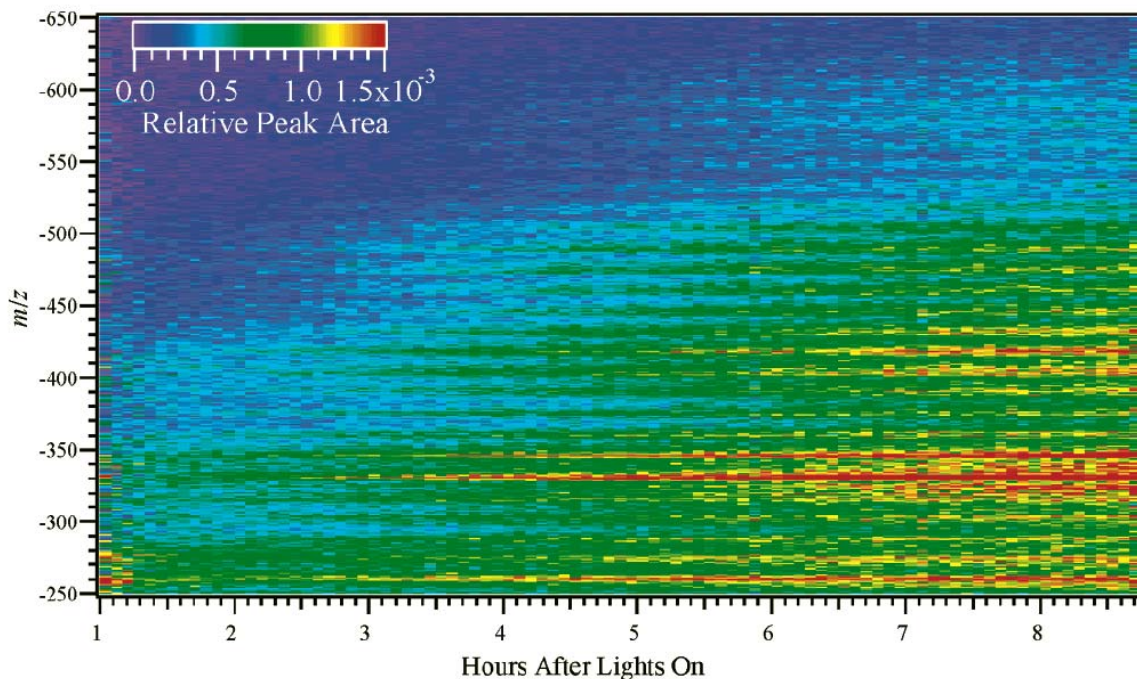


Abb. 5 Massenspektrometrische Verfolgung der Bildung höhermolekularer Verbindungen während eines Reaktionskammerexperiments zur sekundären organischen Aerosolbildung aus Mesitylen

Heterogene Reaktionen

Zum Unterschied von homogenen chemischen Reaktionen in der Gas- und Flüssigphase der Atmosphäre, die seit langem untersucht werden, ist die Rolle der Mehrphasen- oder heterogenen Reaktionen in der Atmosphäre noch nicht so lange bekannt. Der Durchbruch entstand 1985 als das Ozonloch in der Antarktis offenbar wurde, und die Hypothese der heterogenen Reaktionen in der unteren Stratosphäre in 10-12 km Höhe vor zwei anderen Erklärungsmöglichkeiten schnell die Oberhand gewann. Beispiele heterogener Reaktionen in der Atmosphäre sind die Wechselwirkung von atmosphärischen Spurengasen wie NO_y (NO , NO_2 , NO_3 , HNO_3 , N_2O_5 , PAN, etc., mit Ausnahme von N_2O), Ozon und anderen oxidierten chemischen Verbindungen, aber auch Wasserdampf mit Russpartikeln, Mineralstäuben, Eispartikeln oder Salzaerosolen. Diese heterogenen Reaktionen sind in der Atmosphäre in zweierlei Hinsicht wichtig: (a) einmal beeinflussen sie die Spurengaskonzentrationen, und vielfach damit katalytische Folgereaktionen wie die Bildung von troposphärischem Ozon, und (b) können die heterogenen Reaktionen auf bestimmten Partikeln die optischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Partikeloberfläche

nachhaltig verändern die die Funktion solcher Partikel signifikant verändern kann. Als Beispiel für letzteren Grund kann die Alterung von Russpartikeln genannt werden durch die die Partikeloberfläche teilweise oxidiert wird und deshalb aus der Atmosphäre ausgewaschen wird durch „nasse Deposition“. Dieser Vorgang verkürzt die Lebensdauer von Russpartikeln, die damit durch Einbettung in Wassertröpfchen als Niederschlag auf die Erdoberfläche zurückfallen da sie durch Oberflächenoxidation hydrophil geworden sind.

Die Kinetik der Aufnahme von Spurengasen durch Aerosolpartikel ist ihrem Oberflächen-zu-Volumenverhältnis S/V (m^{-1}) proportional. Das heisst, dass für kleiner werdende (sphärische) Aerosolpartikel, gemessen an ihrem Radius r_s , das Volumen V viel rascher abnimmt als die Oberfläche S . Deswegen stehen die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Grenzfläche für kleine Aerosolpartikel stärker im Vordergrund als die Volumenkonzentration ihrer Komponenten, und die Kinetik der Gasaufnahme wird mit Vorteil als „Aufnahmekoeffizient“ γ (uptake coefficient) formuliert. Dieser entspricht der Aufnahmewahrscheinlichkeit des Gases durch die Oberfläche pro molekularem Stoss mit der geometrischen Oberfläche der Partikel und ist gegeben durch $\gamma = 4k_{het}(S/V)^{-1}/\langle c \rangle$, wobei k_{het} die gemessene heterogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und $\langle c \rangle$ die molekulare Geschwindigkeit des Gases sind. Ein Wert von $\gamma = 0.01$ bedeutet, dass im Mittel 1% der Stösse des betrachteten Gases mit der Partikeloberfläche zur irreversiblen Aufnahme des Gases durch die Partikel führt. In der Atmosphäre ist die Geschwindigkeit einer heterogenen oder Grenzflächenreaktion direkt proportional den beiden Grössen γ und S/V : letztere wird durch die gemessene Grössenverteilung des Aerosols bestimmt und kann als Oberflächenkonzentration der Partikel pro Volumeneinheit gedeutet werden.

Die Reaktivität der Aerosoloberfläche mit atmosphärischen Spurengasen ist in den letzten Jahren vor allem im Labor untersucht worden, nachdem die Forschung aus Feldmessungen die entscheidenden Impulse erfahren hat. Im Labor kann man atmosphärische Bedingungen wie Temperatur, Luftdruck und Luftfeuchte, Konzentration des Spurengases, Zeitskala und synergistische Effekte mit anderen Spurengasen nur zum Teil herstellen, sodass die Erforschung des Reaktionsmechanismus von entscheidender Bedeutung wird, um die Ergebnisse aus Laboruntersuchungen auf atmosphärische Bedingungen zu extrapolieren. Im Labor werden atmosphärische Aerosole stellvertretend entweder durch Modellaerosole oder andere „Darreichungsformen“ wie Pulver, dünne Filme und reine Substanzen notgedrungen idealisiert. Bedingung dafür ist, dass die Modellsubstanzen eine definierte chemische

Zusammensetzung aufweisen, die man im atmosphärischen Aerosol wenigstens zum Teil wiederfindet. Auf die Komplexität der Zusammensetzung, besonders des organischen Aerosols, wurde oben bereits schon hingewiesen, und es obliegt dem Experimentator, möglichst relevante Modellverbindungen zu suchen, die eine bestimmte Klasse atmosphärischer Aerosole hinreichend genau wiedergibt. Bislang wurden im Labor höchst selten natürlich vorkommende Aerosole auf ihr Reaktionsverhalten mit Spurengasen untersucht, was zur Vorsicht bei der Anwendung der Resultate von Laboruntersuchungen auf atmosphärische Bedingungen mahnt.

Der Mechanismus einer Reaktion ist hinreichend bekannt, wenn folgende Eigenschaften des Systems erforscht sind: (a) Reaktionskinetik und geschwindigkeitsbestimmender Schritt, (b) die Temperaturabhängigkeit des Geschwindigkeitsgesetzes und (c) Reaktionsprodukte und ihre quantitativen Ausbeuten mit ihren Verzweigungen. Diese Angaben erlauben es, das Reaktionsverhalten mit vollem Vertrauen auf atmosphärische Bedingungen zu extrapolieren. Von entscheidender Bedeutung ist ferner, dass vor allem das Verhalten von reaktiven Zwischenprodukten mit atmosphärischen Substraten geklärt wird, da diese die globale Kinetik der Bildung von Spurengasen wie Ozon ausserordentlich stark beeinflusst. Beispiele solcher Zwischenprodukte sind freie Radikale wie HO_2 und NO_3 , die mit Aerosoloberflächen schnell reagieren. Demgegenüber fallen heterogene Reaktionen des Hydroxylradikals OH vermutlich viel weniger ins Gewicht, da diese bereits in der Gasphase sehr schnell abreagieren und deshalb kaum unbeschadet die „Reise“ durch die Gasphase auf die Oberfläche einer Aerosolpartikel überstehen.

Zum Studium der heterogenen Reaktionen im Labor werden vor allem zwei experimentelle Methoden herangezogen. Es sind dies Strömungsmethoden einerseits, und andererseits die Anwendung von statischen Aerosolkammern grossen Volumens. Bei den Strömungsmethoden wird ein strömendes Spurengas in Anwesenheit eines festen oder flüssigen Substrates, das an einer internen Oberfläche des Reaktors angebracht ist, bei einer variablen Verweilzeit untersucht. Beim laminaren Strömungsreaktor, bei dem das Spurengas mit einem Trägergas bei einem Totaldruck von einigen mbar mit dem festen oder flüssigen Substrat reagiert, wird das Ausmass der heterogenen Reaktion als Funktion der Reaktionszeit untersucht. Eine Abart dieser Methode ist der Aerosol-Strömungsreaktor bei atmosphärischem Druck, bei dem man das Aerosol langsam durch den Reaktor strömen lässt und das Spurengas bei variabler Reaktionszeit verfolgt. Eine andere Variante des

Strömungsreaktors benützt schnelle molekulare Diffusion bei einem Totaldruck von 10^{-3} mbar und darunter, um vor allem schnelle heterogene Reaktionen messen zu können. Diese Knudsen-Reaktoren messen absolute Reaktionsgeschwindigkeiten der Spurengasaufnahme, indem man das relative Spurengas-Signal mit und ohne Substrat mit der zuvor gemessenen Ausströmgeschwindigkeit des Spurengases vergleicht. Der Preis für die wirksame molekulare Diffusion der Spurengasmoleküle ist die vorhergehende Passivierung aller internen Oberflächen mit Ausnahme des Substrats, dessen Gasaufnahme gemessen wird. Diese Passivierung, die man mit verschiedenen Materialbeschichtungen ausführen kann (Teflon, Halocarbon-Wachs, Silanisierung, etc.) ist ein immer wiederkehrendes Problem, das allen kinetischen Methoden, die mit reaktiven Spurengasen zu tun haben, zugrunde liegt. Eine weitere Methode, die sich vor allem zur Untersuchung von heterogenen Reaktionen an Modellaerosolen bewährt hat, ist die statische Aerosolkammer, bei der in Gegenwart eines charakterisierten Modellaerosols bei $t = 0$ ein Spurengas beigemischt wird, dessen Konzentration als Funktion der Zeit *in situ* mit Hilfe mehrerer spektroskopischer Methoden verfolgt wird. Als Folge des grossen Volumens einer solchen Aerosolkammer ist wegen des vorteilhaften Verhältnisses S/V die typische Lebensdauer des Modellaerosols in der Grössenordnung von mehreren Stunden und manchmal noch länger, sodass man sich durch diese Art der Messung der Realität der atmosphärischen Prozesse in Hinsicht der Zeitskala annähert (AIDA Kammer in Karlsruhe – Schema?). Andererseits ist es unpraktisch mechanistische Studien in Aerosolkammern durchführen zu wollen wegen der begrenzten Anzahl durchführbarer Experimente. Zusätzlich gibt es einige spektroskopische Methoden, wie zum Beispiel diffuse Reflektion im mittleren IR Bereich ($4000-600\text{ cm}^{-1}$), die es erlauben, Moleküle und reaktive Zwischenprodukte, die am Substrat während der heterogenen Reaktion adsorbiert sind, qualitativ zu verfolgen. Die Untersuchungen der Zukunft werden gleichzeitig sowohl die Zusammensetzung der Gas- als auch der kondensierten Phase in multi-diagnostischen Laborexperimenten ansprechen wie es eine kleine Anzahl von Forschergruppen heute bereits tut.

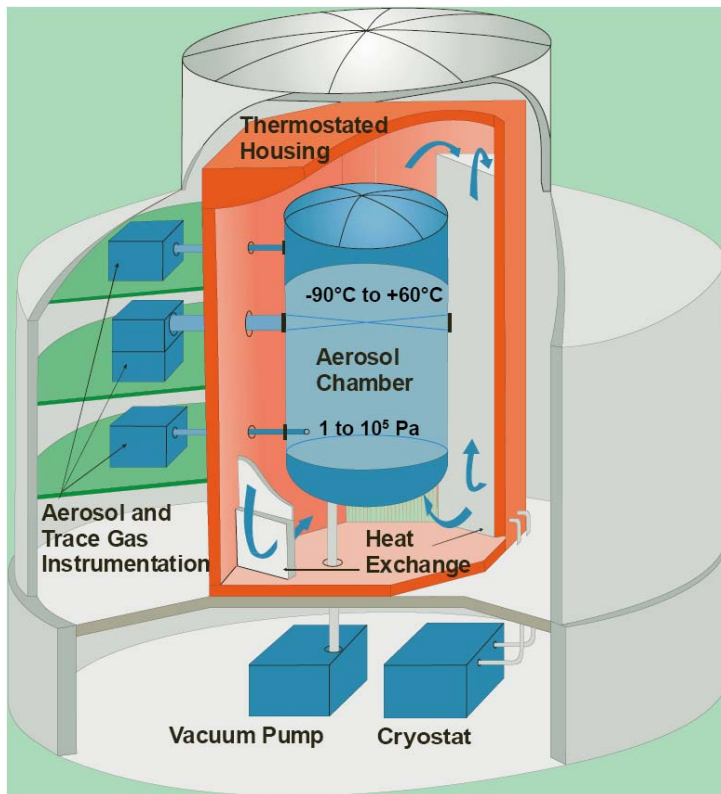


Abb. 6 Schema der Aerosolkammer AIDA, Forschungszentrum Karlsruhe

Reaktionen an Russaerosolen.

Russ ist das Produkt unvollständiger Verbrennung von fossilen Treib- und Brennstoffen und wird im Zuge der allgemeinen Energieproduktion als Russaerosol in the Atmosphäre emittiert, entweder in der planetaren Grenzschicht in Bodennähe durch Verkehr, Industrie oder Heizung oder aber in the freien Troposphäre (2-20 km Höhe je nach geographischer Breite) und unteren Stratosphäre (16-25 km Höhe) durch den internationalen Flugverkehr. Vor allem letzterer wurde im Zusammenhang mit dem Treibhauseffekt intensiv diskutiert wegen der erwarteten starken Zunahme des Luftverkehrs mit globalen Zuwachsraten von 5-6% pro Jahr für die nächsten 20 Jahre und der damit einhergehenden Zunahme der Luftverkehrsemissionen. Russaerosol nimmt unter allen atmosphärischen Aerosolen eine Sonderstellung ein insofern als es das einzige Aerosol ist, das das sichtbare Licht stark absorbiert. Des Weiteren ist die obere Grenze der Troposphäre nahe der Tropopause die empfindlichste Stelle der Atmosphäre für den Treibhauseffekt, sodass absorbierendes Russaerosol, das vom zivilen und militärischen Luftverkehr direkt in die empfindlichste Schicht eingetragen wird, auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre und den Treibhauseffekt einen ausserordentlich grossen Einfluss hat.

Gemäss Elementaranalyse von Russproben entspricht Russaerosol generell einer Substanz mit reduzierenden Eigenschaften, die in die Atmosphäre von oxydierendem Charakter direkt eingetragen wird. Diese Situation ist von beträchtlichem chemischen Interesse, da die oxydierenden Spurengase mit Russ unerwartete und reaktive Zwischenprodukte bilden können, die ihrerseits wieder die atmosphärische Spurengaskonzentration beeinflussen können. Historisch gesehen wurde man auf die heterogenen Reaktionen auf Russaerosol schon in den Siebzigerjahren des letzten Jahrhunderts aufmerksam im Zusammenhang mit der nächtlichen Bildung von HNO_3 in der verschmutzten Atmosphäre. Man vermutete, wie sich später zu Recht herausstellte, dass nachts gebildetes N_2O_5 auf Russpartikel in Gegenwart von adsorbiertem Wasser HNO_3 bildete, was beides durch *in situ* Messungen nachgewiesen werden konnte. Heterogene Reaktionen wurden aus dem Grund herangezogen, da die entsprechende Hydrolyse von N_2O_5 in der homogenen Gasphase viel zu langsam verlaufen würde, um die Menge an gebildetem HNO_3 zu rechtfertigen. Eine zweite Diskussion entbrannte ungefähr zur gleichen Zeit um das zukünftige Szenario des „Nuklearen Winters“, das die Folgen einer globalen nuklearen Konfrontation beinhaltet. Die Hypothese war, dass durch ausgedehnte Brände, die durch viele Nuklearexplosionen hervorgerufen wurden, durch Konvektion grosse Mengen an Russaerosol (Rauch) bis hinauf in die oberen atmosphärischen Schichten gelangten, wo diese sowohl troposphärisches als auch stratosphärisches Ozon beeinträchtigen würden. In diesem Fall griff man in Absenheit von experimentellen Daten auf die Hypothese, dass Ozon sich auf der Russoberfläche gemäss $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ katalytisch zersetzen würde, was sich später als falsch erwies (s. unten). Diese beiden historischen Beispiele zeigen, dass Russaerosol schon früh herangezogen wurde, um postulierte chemische Reaktionen schneller als ihr entsprechendes homogenes Äquivalent ablaufen zu lassen. Freilich, die spätere experimentelle Verifizierung vermittelte ein etwas differenzierteres Bild als es der ursprünglich einfachen, mit Sicherheit naiven Arbeitshypothese, die der Phantasie eines Modellfritzen entsprang, entsprach. Im Folgenden sollen nun einige markante Beispiele näher erläutert werden, um das Wesen von heterogenen Reaktionen im Unterschied zu ihrem homogenen Äquivalent, d. h. der entsprechenden Reaktion in der homogenen Gasphase, zu unterstreichen.

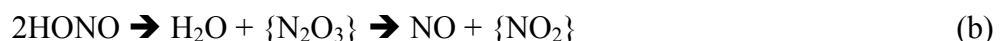
Die Russbildung geschieht in einer Diffusionsflamme unter generell oxidativen Bedingungen, wobei lokale Unterschiede im Verhältnis von Luftsauerstoff und fossilem Brennstoff auftreten können, die die Beschaffenheit des Russes bestimmen. Nur im speziellen Fall einer stöchiometrischen vorgemischten Flamme wird keine Russbildung beobachtet. Russ besteht

aus einem unlöslichen Kern aus amorphem Kohlenstoff und einer adsorbierten organischen Phase, die aus teilweise oxidierten Kohlenwasserstoffen besteht und je nach Verbrennungsbedingungen ein paar bis zu 50 Gew% ausmachen kann. Es versteht sich von selbst, dass die Oberflächeneigenschaften des Russes vor allem auf die der adsorbierten organischen Phase zurückgeführt werden kann. Aus diesem Grund sind Ergebnisse von Elementaranalysen oder anderen Analysemethoden, die das Volumen der Russpartikel ansprechen, wenig aussagekräftig. Demgegenüber geben spektroskopische Methoden, die Auskunft vor allem über die Zusammensetzung der Partikeloberfläche erteilen, die erforderliche Information zu einem besseren Verständnis der Grenzflächenreaktivität.

Eine der häufig untersuchten heterogenen Reaktionen von atmosphärischer Bedeutung ist diejenige von Flammruss mit NO₂. Abhängig von der Art des Russes wird dabei sowohl NO als auch salpetrige Säure, HONO, beobachtet. In vielen Fällen liegt die Ausbeute an HONO deutlich über 50% des reagierten NO₂ sodass Reaktion (a), die üblicherweise für die Bildung von HONO in wässriger Lösung verantwortlich gemacht wird, ausgeschlossen werden kann, da sie zu langsam abläuft:

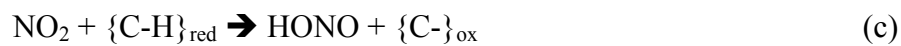


Salpetrige Säure ist ein wichtiger Vorläufer für das Hydroxylradikal OH, das aus HONO durch Photolyse im nahen UV zwischen 315 und 375 nm entsteht. Daneben ist es ein starkes Oxydationsmittel in wässriger Phase, dessen Potential dasjenige der Salpetersäure sogar noch übertrifft. HONO und NO sind Beispiele für reaktive Zwischenprodukte mittleren Oxydationsgrades, das, wie oben erwähnt, aus der Reduktion von Stickoxyden wie NO₂ auf Russ entsteht. Laborexperimente haben gezeigt, dass das Reduktionsmittel eher in der adsorbierten organischen Phase als im amorphen Kohlenstoffkern lokalisiert sein muss, denn Aufnahmeexperimente von HONO auf Russ aus einer mageren Flamme mit minimaler organischer Phase führen zur Zersetzung von HONO zu NO und NO₂, vermutlich gemäss Reaktion (b), in der die Spezies in der geschwungenen Klammer ein adsorbiertes und deswegen nicht beobachtbares Molekül darstellt:



Bei der Gesamtbetrachtung aller experimenteller Tatsachen kommt man zum Schluss, dass die Verzweigung zwischen NO und HONO stark von den Verbrennungsbedingungen des fossilen Brennstoffs abhängt. Fette Kohlenwasserstoffgemische liefern eine grosse Menge an grau-braunen Russen mit einer organischen Phase, die nach Oxidation durch NO₂ vor allem zu HONO führt, während magere Gemische vor allem zu einer kleinen Ausbeute an

schwarzen Russen führen, die NO₂ zu NO reduzieren. In diesem Fall ist es nicht klar, ob es die organische Phase des Russes oder der amorphe Kohlenstoffkern ist, der zur Reaktion führt. Die Redoxreaktion von NO₂ auf Russ kann durch Reaktionen (c) dargestellt werden, wobei auf grauem Russ das entstehende HONO von der Russoberfläche desorbiert, während auf schwarzem Russ das gebildete HONO in der schnellen Folgereaktion (b) zu NO und adsorbiertem NO₂ weiterreagiert:

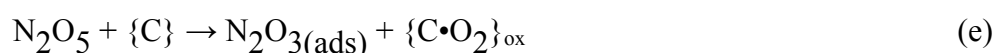


In Reaktion (c) bedeuten $\{\text{C-H}\}_{\text{red}}$ das an die organische Phase gebundene Reduktionsmittel und $\{\text{C-}\}_{\text{ox}}$ dasselbe nach erfolgter Reduktion. Die heterogene Reaktion von NO₂ auf Flammruss ist extrem abhängig von den Verbrennungsbedingungen, die durch das stöchiometrische Verhältnis (λ) von Brennstoff zu O₂ gegeben sind, und nicht so sehr von der Art des verwendeten Brennstoffs. Grauer Russ aus einer stöchiometrischen Hexan-, Oktan- oder Dekanflamme führt zu einer 100%igen HONO Ausbeute, während andererseits amorpher Kohlenstoff FW2 (Degussa), dessen Oberfläche oxidativ behandelt wurde, ausschliesslich zu NO in 100%iger Ausbeute führt. Offenbar wird die Produktbildung durch die Beschaffenheit, d. h. die Anzahl und Art der funktionellen Gruppen auf der Russoberfläche gesteuert. Dies ist auch aus Adsorptionsexperimenten von NO₂ auf verschiedenen Flammrussen ersichtlich, die eine mittlere Verweildauer von NO₂ auf der Russoberfläche von 30-70 ms bei Raumtemperatur vermitteln.

Im Unterschied zu NO, dessen Wechselwirkung mit Flammruss bei Raumtemperatur nicht messbar ist, ist die Reaktivität von NO₃ mit Flammruss beträchtlich mit $\gamma = 10^{-1}$, dessen Aufnahme auf der Zeitskala des Experiments nur langsam sättigt. NO₂ nimmt eine Mittelstellung zwischen NO und NO₃ ein mit $\gamma = 10^{-3}$ und einem ausgeprägten Sättigungsverhalten der NO₂ Aufnahme. Das Reaktionsprodukt von NO₃ auf Flammruss aus einer Dekanflamme ist ausschliesslich NO und läuft nach Reaktion (d) ab:



Hier ist offenbar wegen der grossen Reaktivität von NO₃ keine grosse Selektivität der Produktbildung von der Oberflächenbeschaffenheit des Russes zu erkennen. Die NO Ausbeute beträgt nur rund 15% und hängt nur wenig von λ ab, was bedeutet, dass 85% des adsorbierten NO₃ auf der Russoberfläche vorhanden sein muss. Ähnlich verläuft die Reaktion von N₂O₅ auf Dekanflammruss, in der formal zwei O Atome an die Oberfläche abgegeben werden gemäss Reaktion (e):



Die Reaktivität von N_2O_5 beträgt ungefähr ein Zehntel derjenigen von NO_3 mit $\gamma = 10^{-2}$. Die Reaktionsprodukte sind ein äquimolares Gemisch von NO und NO_2 , unabhängig von λ , deren Ausbeute von rund 100% bei kleinem Partialdruck auf rund 40% sinkt, wenn der Druck um den Faktor 3 erhöht wird. Die äquimolare Bildung von NO und NO_2 wird durch die Zersetzung von adsorbiertem N_2O_3 gemäss Reaktion (f) verständlich:



Eine eigentliche Überraschung war die Abwesenheit der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 zu HNO_3 auf Dekanflammruss, denn die Ausbeute an HNO_3 betrug nur gerade rund 1%.

Laborexperimente auf anderen Flammrussen können zu sehr unterschiedlichen Resultaten hinsichtlich der HNO_3 Bildung führen. Offenbar ist die Konkurrenz zwischen der Redoxreaktion (e) und der heterogenen Hydrolyse, wo der Flammruss nur als Träger adsorbierten Wassers agiert, sehr von der Beschaffenheit der Russoberfläche abhängig. Die heterogene Reaktion der Salpetersäure auf Flammruss führt zu $HONO$ im Falle von grauem Russ aus einer fetten oder stöchiometrischen Dekanflamme, während auf Flammruss aus einer mageren Dekanflamme ein Gemisch von NO und NO_2 hervorgeht. Diese Reaktion ist in Gleichung (g) dargestellt



und erinnert an die Reaktion von NO_2 mit Flammruss, wo das intermediär entstehende $HONO$ sich auf schwarzem Flammruss aus einer mageren Flamme in einer schnellen Sekundärreaktion zersetzt gemäss Gleichung (b). Reaktionen (b)-(g) sind nicht als Elementarreaktionen zu verstehen und dienen mehr der Veranschaulichung der Stöchiometrie. Hingegen ist die formale Aufnahme von zwei O Atomen durch die Russoberfläche ein Hinweis auf eine grosse Reaktivität dieser Spurengase mit Flammruss variabler Oberflächenbeschaffenheit, ausgedrückt durch die verschiedenen Werte des Brennstoff/ O_2 Verhältnisses.

Schliesslich ist die Adsorption von Wasserdampf an Russaerosol ein sehr wichtiger Prozess sowohl für die Begrenzung der atmosphärischen Lebensdauer von Russpartikeln als auch für die Bildung von Wolken und Kondensstreifen im Abgasstrahl von Düsentriebwerken von Flugzeugen in Höhen ab 5000 m. Diese Russeigenschaft hat im Rahmen der globalen Klimaerwärmung neue Dringlichkeit erfahren. Russ wird gemeinhin als „hydrophob“ bezeichnet gemäss Messungen des Kontaktwinkels von Wasser mit kompakten Russproben. Diese Sicht der Dinge ist für die molekulare Wechselwirkung zwischen Wasserdampf und Russpartikel sicher nicht die Richtige. Laborexperimente haben ergeben, dass die Enthalpie der Adsorption von Wasserdampf auf dünne Russfilme zwischen 29 und 38 kJ/Mol beträgt,

im Gegensatz zur wohlbekannteren Sublimationsenthalpie von H_2O auf hexagonalem Eis von 50 kJ/Mol. Laborexperimente von Nukleationsvorgängen an Flammruss haben denn auch ergeben, dass Russpartikel auch ohne vorgängige Adsorption von polaren Molekülen wie H_2SO_4 Wasserdampf adsorbieren können und so als Nukleationskeime in Frage kommen könnten.

Reaktionen an Mineralstäuben.

Mengenmässig ist Mineralstaub das wichtigste Aerosol auf der Erde, das vor allem während Stürmen im Frühjahr aufgewirbelt und über weite Strecken transportiert wird.

Quellenregionen sind vor allem Trockengebiete wie zum Beispiel die Sahara, die arabische Wüste oder die Wüste Gobi auf der nördlichen Halbkugel. Manchmal kommt es vor, dass feiner Mineralstaub, -denn nur feinstes Staub von einem Bruchteil eines Mikrometers wird über so weite Distanzen durch die Winde befördert- im März oder April eines jeden Jahres aus der Sahara durch ganz Süd- und Mitteleuropa bis nach Hamburg und Oslo gelangt.

Mineralstäube sind sehr heterogen zusammengesetzt bestehen je nach Herkunft aus den verschiedensten Mineralien wie Silikate und Alumosilikate, Tonerden wie Kaolinite und Calcit (CaCO_3). Letzteres findet sich in praktisch allen mineralischen Aerosolen und hat die Eigenschaft, mit sauren Spurengasen wie zum Beispiel H_2SO_4 , HNO_3 und HCl chemisch zu reagieren, während die anderen Komponenten der Mineralstäube gegenüber den meisten bekannten Spurengasen in der Atmosphäre inert sind und daher nur als Substrat für molekulare Adsorption dienen. Mit Ausnahme von Calcit haben die Mineralstäube hinsichtlich ihrer heterogenen Reaktionen mit Spurengasen eine zweifache Funktion: einmal gehen sie Hydrolysereaktionen mit entsprechenden Spurengasen wie N_2O_5 oder Cl_2 ein, indem das an der Mineralstauboberfläche adsorbierte Wasser chemisch reagiert, oder aber der Mineralstaub stellt den Spurengasen spezifische Adsorptionsplätze zur Verfügung, die diese in den kondensierten Zustand überführt.

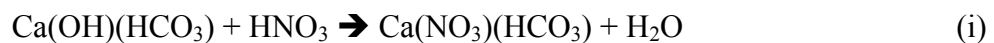
Calcit ist eine stabile Modifikation von CaCO_3 die zum Beispiel in Kalkstein, Marmor und Sandstein auftritt. Da die drei genannten Materialien oft als Baustoffe verwendet werden, sind die heterogenen Reaktionen atmosphärischer Spurengase mit diesen Substraten von spezieller Bedeutung für die Erhaltung und Sanierung von Bauwerken, die der korrosiven Natur der verschmutzten Atmosphäre ausgesetzt sind. Das Verständnis über den Zerfall von Bauwerken, seine zeitliche Entwicklung und die Abhilfe, die man schaffen muss, um das Bauwerk zu erhalten, sind stark an das Verständnis des chemischen Mechanismus geknüpft.

Reiner Calcit ist unreaktiv gegenüber typischen Spurengasen. Hingegen wird dieses Material reaktiv nach langsamer Verwitterung gemäss Reaktionsgleichung (h):

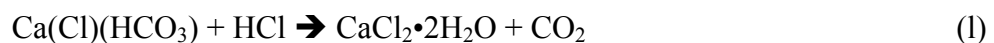


Spektroskopische Methoden haben eindeutige Beweise für das Vorhandensein von reaktiven Hydroxyl- und Bicarbonat Ionen an der Oberfläche von gealterten Calcitkristallen erbracht und haben dabei die molekularen Grundlagen für die sogenannte Karst-Auflösung von Calcit geliefert. Diese gealterte Form von Calcit erklärt zwanglos alle Beobachtungen zur heterogenen Reaktion, einschliesslich der trockenen Deposition von HNO_3 auf Kalk- und Sandstein, die bei der Korrosion von historischen Bauwerken der Gothik eine grosse Rolle spielt.

Atmosphärische Säuren wie zum Beispiel HNO_3 und HCl reagieren vornehmlich mit der Hydroxylgruppe gemäss Reaktionsgleichung (i) und (j), während SO_2 hauptsächlich mit der Bicarbonatgruppe gemäss Gleichung (k) reagiert:



Bei Reaktion (j) ist zu bemerken, dass das reaktive Zwischenprodukt $\text{Ca(Cl)(HCO}_3)$ sofort gemäss Reaktion (l) mit einem weiteren Mol HCl weiterreagiert, wobei global kein H_2O freigesetzt wird, da es als stabiles Produkt zwei Mole H_2O als Kristallwasser enthält und so das Endprodukt bindet:



Die aufgeführten Reaktionsprodukte, die allesamt nur als grenzflächenaktive Verbindungen postuliert wurden, harren noch der positiven spektroskopischen Identifizierung. Hingegen ist die neulich postulierte Existenz und Stabilität von adsorbierter Kohlensäure samt ihrer vermeintlichen spektroskopischen Charakterisierung mit Sicherheit falsch. Die Reaktionen (i), (j) und (k) laufen mit grosser Geschwindigkeit ab und entsprechen Aufnahmekoeffizienten von der Grössenordnung $\gamma = 0.1$. Dadurch, dass es sich um einen reaktiven Abbau des Substrats handelt, laufen diese Reaktionen ohne Sättigung der Adsorption ab zum Unterschied der Adsorption von Spurengasen an nicht-reaktive Substrate wie Silikate und Alumosilikate, Tonerden und andere.

Die obgenannten Reaktionen hängen all von der Menge adsorbierten Wassers ($\text{H}_2\text{O(ads)}$) ab. Als Beispiel sei genannt, dass auf Calcit bei 33% relativer Luftfeuchte 4 Monolagen Wasser

adsorbiert sind, die die heterogenen Reaktionen begünstigen. Heizen unter Vakuum verringert die Reaktivität des Substrats unter gleichzeitiger Abnahme des adsorbierten Wassers. Jedoch ist zu bemerken, dass sogar nach längerem Abpumpen des adsorbierten Wassers immer noch ungefähr eine Monolage von $\text{H}_2\text{O}(\text{ads})$ übrig bleibt, die die heterogenen Reaktionen ermöglichen. Das oben vorgestellte reaktive Zwischenprodukt $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HCO}_3)$ hat die Fähigkeit, sowohl CO_2 als auch SO_2 zu binden. Eine quantitative Messung legt dar, dass die Menge an $\text{H}_2\text{O}(\text{ads})$ bei Weitem nicht ausreicht, die gemessenen Mengen an CO_2 und SO_2 als wässrige Lösung im Sinne des Henry Gesetzes aufzunehmen. Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass CO_2 und SO_2 , deren Löslichkeit in Wasser gering ist, mit spezifischen Adsorptionsstellen im gealterten Calcit reagiert und so namhafte Mengen an diesen beiden Gasen aufzunehmen imstande ist. Die oben kurz angetönte Alterung von Calcit ist offenbar eine Reaktion, die unter atmosphärischen Bedingungen nur langsam abläuft und deswegen geschwindigkeits bestimmend ist. Diese ist aber für die Reaktivität von Calcit von entscheidender Bedeutung, da sie die Aufnahme von Spurengasen erst ermöglicht.

Im Zusammenhang mit der Adsorption von Spurengasen an nicht reaktive mineralische Substrate sowie ihrer Modellverbindungen wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , u.a. liegen zahlreiche spektroskopische Befunde über die Identität und die Vielfalt von adsorbierten reaktiven Zwischenprodukten vor, die durch diffuse Reflektion im IR Spektralbereich gewonnen wurden. Die Adsorption von NO_y Verbindungen wie NO_2 , N_2O_5 und HNO_3 führt vor allem zur Bildung von stabilen Nitraten auf der Mineralstauboberfläche. Hingegen besteht ein beträchtlicher Unterschied zwischen kinetischen Resultaten, die durch Beobachtung eines adsorbierten Zwischenprodukts durch diffuse Reflektion und durch Messung der Gasaufnahme in Strömungsreaktoren erzielt wurden.

Reaktionen an atmosphärischen Eiskristallen.

Neben reinem H_2O -Eis, das in der Atmosphäre zum überwiegenden Teil in hexagonaler Kristallform auftritt, und zum Beispiel als Eiswolken (Cirrus) oder Flugzeugkondensstreifen ab 5000 m Höhe zu sehen sind, gibt es eine ganze Reihe anderer Eiskristalle in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre im Temperaturbereich 180 – 230 K, die sowohl vom klimatischen als auch vom luftchemischen Standpunkt von Bedeutung sind. Diese Eiskristalle leiten sich durch die Wechselwirkung von reinem H_2O Eis mit sauren Spurengasen wie H_2SO_4 , HNO_3 und HCl ab und führen zum Beispiel zum Auftreten von Salpetersäuretrihydrat ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder NAT), dessen Existenz durch *in situ* Messungen in

der Atmosphäre sichergestellt wurde, und anderen postulierten Säurehydraten, wie $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (SAT), $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (NAD), $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NAM) und anderen. Manche dieser Säurehydrate, die oft auch in nicht-stöchiometrischer Form als amorphe Phasen auftreten können, sind bei atmosphärischen Bedingungen metastabil. Dies heisst aber nicht, dass sie in der Atmosphäre nicht existieren könnten, denn die Umwandlungsgeschwindigkeit einer Phase kann bei den tiefen Temperaturen, die zuweilen auftreten, sehr langsam sein, sodass eine Phase unter Bedingungen tiefer Temperatur durchaus kinetische Stabilität erlangen kann.

Eine der einfachsten, aber gleichzeitig auch wichtigsten „Reaktionen“ des Eises ist die Geschwindigkeit des Phasenübergangs fest-gasförmig, ein kinetischer Vorgang, der der Sublimation von H_2O entspricht. Der Dampfdruck von H_2O Eis wurde bis hinunter auf 165 K gemessen, hingegen ist der Aufnahmekoeffizient $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ und die entsprechende Verdampfungsgeschwindigkeit $R_{\text{ev}}(\text{H}_2\text{O})$ nur ungenügend bekannt. Neuere Labormessungen von $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ vermitteln ein differenziertes Bild, in dem die Kinetik des H_2O Aufnahme signifikant von der Art des Eises abhängt. $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ weist eine negative Temperaturabhängigkeit auf, der auf die Existenz eines Vorläufers und daher auf einen komplexen Reaktionsmechanismus hinweist. $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ liegt im Bereich 0.2 bis 0.55 bei 150 K und nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich ab, um bei 220 K, der typischen Temperatur der unteren Stratosphäre, einen Wert von 0.1 zu erreichen. Viele Modellierer nehmen noch heute an, dass $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 1.0$ ist, was zu Lebensdauern von Eiskristallen führt, die um eine Grössenordnung zu klein sind. In der Tat ist die Lebensdauer von reinen Eiskristallen zehnmal länger als bis anhin aufgrund $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 1.0$ angenommen. Des Weiteren haben Labormessungen an dünnen Eisfilmen gezeigt, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit von H_2O nach der Adsorption von sauren Spurengasen wie HNO_3 , HCl und HBr noch mehr abnimmt je nach der Menge des adsorbierten Gases. Diese Ergebnisse zeigen, dass man ohne die Verlangsamung der Verdampfungsgeschwindigkeit von H_2O durch den Dopierungseffekt durch saure Spurengase die effektive Lebensdauer von Eispartikeln in the Atmosphäre um gut einen Faktor von 50 bis 100 unterschätzt, je nach der Menge der „reaktiven Verunreinigung“. Es muss betont werden, dass die Menge des aufgenommenen Spurengases gering ist und daher den Dampfdruck des reinen Eises nicht beeinflusst.

Heterogene Reaktionen auf Eis kann man grob in zwei Klassen unterteilen: zum Einen handelt es sich um Halogen- oder NO_y -Austauschreaktionen, zum Anderen um

Hydrolysereaktionen, bei denen H₂O Moleküle des Eissubstrats verbraucht werden.

Hinsichtlich der chemischen Reaktionsbereitschaft eines heterogenen Systems ist Eis nicht lediglich nur ein Trägermaterial oder „Zuschauer“, denn sogar bei Austauschreaktionen spielt die Eisoberfläche eine wichtige Rolle. Als Beispiel für eine Halogenaustauschreaktion auf Eis diene Reaktion (m), und für eine Hydrolysereaktion (n):



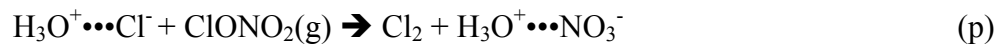
Reaktion (m) beschreibt eine überaus wichtige heterogene Reaktion, deren Wichtigkeit uns alljährlich immer wieder vor Augen geführt wird, wenn in der Antarktis, und bis zu einem gewissen Grad auch in der Arktis, die Werte für stratosphärisches Ozon im Verlauf des sogenannten polaren Ozonlochs einknicken. Diese Reaktion erfüllt in der unteren Stratosphäre eine doppelte Rolle: einmal wird ein chemisch inertes Chlorreservoir, HCl, zu Cl₂ aktiviert, das unter Photolyse schnell zu atomarem Chlor zerfällt. Es ist dieses Cl das für den spektakulären Ozonzerfall verantwortlich ist. Zum Anderen wird ein NO_y Molekül in der Form von ClONO₂ vernichtet und damit auch das Potential, neues Ozon zu bilden nach erfolgter Photolyse von ClONO₂ zu ClO + NO₂. Die Doppelrolle dieser Reaktion bewirkte eine intensive Beschäftigung im Labor mit dieser Reaktion auf vielen verschiedenen Arten von Eissubstraten. Im Folgenden werden nun einige wichtige Ergebnisse dieser Studien vorgestellt.

Die heterogene Reaktion von ClONO₂ mit einer reinen Eisoberfläche führt zur Hydrolyse (Reaktion (o)), deren Geschwindigkeit sehr schnell abnimmt (sättigt):



Ab T ≥ 160 K desorbiert HOCl und wird nach geraumer Zeit messbar, während HNO₃ auf der Eisoberfläche adsorbiert bleibt, vermutlich in dissoziierter Form H₃O⁺NO₃⁻. Die Anwesenheit von ionisiertem HNO₃ ist vermutlich der Grund der Sättigung der ClONO₂ Aufnahme. Bei Anwesenheit von HCl auf der Eisoberfläche ist die Situation grundverschieden: Die ClONO₂ Aufnahme ist viel schneller und sättigt praktisch nicht mehr bis zu Temperaturen um 210 K. Die Cl₂ Bildung gemäss Reaktion (m) ist augenblicklich im Unterschied zur HOCl-Bildung, die erst nach einiger Zeit einsetzt, da offenbar auf der Eisoberfläche die Zersetzung des reaktiven Zwischenprodukts H₂OCl⁺•••NO₃⁻ einige Zeit erfordert. Übrigens ist H₂OCl⁺•••NO₃⁻, das als protoniertes und durch Nitrat stabilisiertes HOCl angesehen werden kann, unreaktiv gegenüber HCl, da kein Cl₂ beobachtet wird. Im Gegensatz dazu ist H₃O⁺•••Cl⁻, das auf der Eisoberfläche dissoziiertem HCl entspricht, reaktiv gegenüber

ClONO_2 , dessen Oxidationszustand oder Polarisierung einem Nitrat entspricht (Cl^+NO_3^-) und nicht einem Chlorid oder Hypochlorit ($\text{ClO}^-\text{NO}_2^+$). Die Eisoberfläche ermöglicht daher eine nukleophile Substitution gemäss Reaktion (p), nicht aber gemäss (q):



Die Affinität von HCl, HBr und HI gegenüber Eisoberflächen ist schon seit langem bekannt und ist mit der enormen Löslichkeit von HX in flüssigem Wasser verknüpft. So kann HCl oberhalb eines durch das Phasendiagramm bestimmten Dampfdrucks eine Eisoberfläche schmelzen, während die Struktur des Eises unterhalb dieses Partialdrucks nachhaltig gestört ist und quasi-flüssige Eigenschaften zeigt („quasi-liquid“). Diese Eigenschaft macht das mit HCl verunreinigte Eis sehr reaktiv, was sich zum Teil in den heterogenen Reaktionen wie zum Beispiel (p) niederschlägt. Die Situation mit HBr und HI ist zur Zeit viel unsicherer, vor allem wegen der Abwesenheit relevanter Phasendiagramme. Ein wichtiger Faktor der Reaktivität aller heterogenen Reaktionen mit HCl ist die Tatsache, dass eine mit HX verunreinigte Eisoberfläche spezielle Massentransporteigenschaften besitzt. Offenbar wird eine mit HCl beschickte Eisoberfläche morphologisch gesehen sehr rau, weil diese Laserlicht bei 628 nm sehr wirksam streut. Die molekulare Diffusion von HCl über diese Oberfläche ist unmessbar schnell, und eine Abschätzung der Dimension dieser rauhen Grenzschicht ergab 50 bis 200 nm, je nach der Art des Eises. Dies bedeutet demnach, dass ein Spurengas wie ClONO_2 HCl in einer Grenzschicht von 200 bis 800 Monolagen von H_2O im Kristallverband „sehen“ kann und mit HCl gemäss Reaktion (m) reagieren kann. HCl ist innerhalb dieser Schicht sehr mobil, was sicher ein Grund für die rasche und effiziente heterogene Reaktion mit HCl ist. Umgekehrt kommuniziert die Gasphase mit einer relativ dicken Eisschicht, deren Struktur offen ist und reagiert daher rasch mit ihren Komponenten.

Viele Hydrolysereaktionen wurden in den letzten Jahren auf Eisoberflächen mechanistisch untersucht. Reaktion (n) sticht besonders hervor, weil sie vom luftchemischen Standpunkt wichtig ist und offenbar auf der Eisoberfläche nicht säurekatalysiert ist, wie man das für ein Säureanhydrid erwarten könnte. Laborexperimente geben Hinweise auf einen komplexen Reaktionsmechanismus.