Die Wasserdampfkondensation an natürlichem Aerosol bei geringen Übersättigungen

Doctoral Thesis**Author(s):**

Wieland, Walter

Publication date:

1956

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089278>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Die Wasserdampfkondensation
an natürlichem Aerosol bei geringen
Übersättigungen

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT
VORGELEGT VON
WALTER WIELAND, dipl. phys.
VON
ZÜRICH und TRÜLLIKON

Referent: Herr Prof. Dr. P. Scherrer

Korreferent: Herr Prof. Dr. R. Sängler

BASEL
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1956

Die Wasserdampfkondensation an natürlichem Aerosol bei geringen Übersättigungen

Von WALTER WIELAND, Locarno-Monti¹⁾

1. Einleitung

Die Wasserdampfkondensation in der Atmosphäre ist eine alltägliche Erscheinung. Schon im vergangenen Jahrhundert wurde die Bedeutung der Kondensationskerne erkannt, doch ist bis heute unbestimmt, welche Partikeln des mannigfaltigen Aerosols bei der Kondensation bevorzugt werden. Die Ursache mag damit begründet werden, dass die Feinheit des Aerosols sowohl physikalische wie auch chemische Untersuchungen schwierig gestaltet und nicht selten mit indirekten Methoden gearbeitet werden muss, um eine bestimmte Eigenschaft der Kerne studieren zu können.

Durch geeignete Wahl der Auffangplatten und Benützung eines Doppelkonimeters ist es C. JUNGE und Mitarbeitern [1], [2]²⁾ gelungen, das Verhalten des natürlichen und künstlichen Aerosols in Abhängigkeit der relativen Feuchte (RF) der Umgebung zu untersuchen. Aus diesen aufschlussreichen Arbeiten werden folgende Resultate erwähnt:

Im Grössenbereich von $r = 10^{-6}$ cm bis 10^{-3} cm setzt sich das natürliche Aerosol vorwiegend aus Mischkernen zusammen. Die Kerne sind somit Konglomerate hygroskopischer und wasserunlöslicher Substanzen.

Ein merkliches Anwachsen der Kerne durch Adsorption oder Absorption von Wasserdampf beginnt erst oberhalb einer relativen Feuchte von 70%.

Für Kerne mit einem Radius grösser als 10^{-5} cm gilt das Verteilungsgesetz

$$\frac{dN}{d \log r} = \frac{\text{const}}{r^3}, \quad (1)$$

wobei N die Anzahl der Teilchen mit dem Radius r eines natürlichen Aerosols ist.

Die an Hand von Elektronenmikroskop-Aufnahmen gewonnenen Resultate [3], [4] geben wenig Aufschluss, da einerseits bei gut ausgebildeten Kristallen die Umrisse durch angelagerte Fremdkörperchen verdeckt werden und anderseits leicht flüchtige Stoffe im Hochvakuum verdampfen.

Über die Anzahl der Kondensationskerne, die in einer Expansionskammer mit einem Hub von 1,25 ausgefällt werden, liegen Tausende von Messungen vor [5], [6]. Die vollautomatischen Kondensationskernzähler [7], [8] erlauben

¹⁾ Osservatorio Ticinese della Centrale Meteorologica Svizzera.

²⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 459.

wohl, im Gegensatz zu den einfacheren Konstruktionen [9], [10], eine fortlaufende Registrierung des Kernganges, ergeben aber keine Aussage über die Aktivität der Kerne im eigentlichen Kondensationsbereich. Es wird nachgewiesen:

Zunahme der Kerndichte durch künstliche oder natürliche Fabrikation von Initialkernen.

Umgekehrt die Abnahme durch Diffusion, Sedimentation und Koagulation [11], [12].

Abhängigkeit des natürlichen Aerosols von der Windrichtung [13], [14], [15].

Die Abnahme der Kernzahl mit der Höhe [16], [17]. Jedoch erlaubt die geringe Anzahl der Messungen noch keine definitive Aussage über die Höhenverteilung.

Die Meteorologen interessieren sich aber vor allem für eine Angabe über den Einsatz der ersten eigentlichen Kondensation am Aerosol in der Atmosphäre und für die Eigenschaften dieser meteorologisch wirksamen Kondensationskerne. Die Lösung dieser Aufgabe wird dadurch erschwert, dass der Übersättigungsgrad in der Atmosphäre nicht genügend genau ermittelt werden kann. Nach Flugzeug- und Ballonaufstiegen schwanken die Werte zwischen 100% und 120% RF.

Anscheinend wurden Messungen über den Einsatz der Kondensation an Kernen bei geringen Übersättigungen nur von J. AITKEN [18] und C. JUNGE [19] ausgeführt. Beide arbeiteten mit dem Expansionsprinzip.

Die von J. AITKEN aufgebaute Apparatur liess eine Berechnung der Wasserdampfübersättigung nicht zu, aber er konnte nachweisen, dass je nach der Zusammensetzung des Aerosols eine grössere oder kleinere Übersättigung notwendig ist, um alle Kerne auszufällen. Besonders hat er darauf hingewiesen, dass für Freiluftaerosol geringere Übersättigungen notwendig sind als für junges Rauchaerosol.

Die von C. JUNGE konstruierte Expansionskammer erlaubte eine Übersättigungsänderung von 0,5 zu 0,5%. Das zu untersuchende Aerosol musste aber vorgängig verdünnt werden. Systematische Untersuchungen an natürlichem Aerosol wurden nicht durchgeführt.

Theoretische Betrachtungen:

Die unsicheren Aussagen über das Verhalten der natürlichen Kondensationskerne bei geringen Wasserdampfübersättigungen und die spärlichen meteorologischen Angaben liessen vermuten, dass sich alle Aitken-Kerne an der Wolkenbildung beteiligen. Dies steht jedoch im Widerspruch zu der in den verschiedenen Wolkentypen gemessenen Tröpfchendichte [20], die in der Regel, besonders aber über Industriegebieten, wesentlich kleiner ist als die Kerndichte.

Dies veranlasste eine weitere Gruppe, vor allem H. KOEHLER [21], die hygroskopischen Kerne vom übrigen Aerosol zu trennen. Die Bedeutung dieser Unterscheidung wird ersichtlich, wenn wir die Grössenänderung der Kerne

mit der relativen Feuchte verfolgen. Für ein Lösungsströpfchen, das im Dampfdruckgleichgewicht mit der Umgebung steht, gilt:

$$\frac{p}{p_{\infty}} = 1 + \frac{\Delta p_1}{p_{\infty}} - \frac{\Delta p_2}{p_{\infty}},$$

dabei sind: p_{∞} Dampfdruck über der ebenen Wasserfläche,
 p Dampfdruck über der Tröpfchenoberfläche,
 Δp_1 Dampfdruckerhöhung infolge der Oberflächenkrümmung,
 Δp_2 Dampfdruckerniedrigung infolge des gelösten Stoffes.

Werden nur Lösungsströpfchen mit einem Radius grösser als 10^{-6} cm betrachtet, so kann eine eventuelle elektrische Aufladung vernachlässigt werden.

Bei Berücksichtigung des Gesetzes von THOMSON für den Einfluss der Oberflächenspannung und des Gesetzes von RAOULT für verdünnte Lösungen folgt:

$$\frac{p}{p_{\infty}} = 1 + \frac{C_1}{r} - \frac{C_2}{r^3}. \quad (2)$$

Da bei stark hygroskopischen Lösungsströpfchen oder Kernen Δp_2 wesentlich grösser sein kann als Δp_1 , ist ein Anwachsen schon unterhalb 100% RF möglich, wie dies auch in Figur 1 für H_2SO_4 -Tröpfchen dargestellt ist. Mit zunehmender Feuchte der Umgebung vergrössert sich der Radius, bis der Scheitelpunkt S der Wachstumskurve erreicht wird. Nachher wächst das Lösungsströpfchen bei konstant gehaltener Feuchte weiter an. Der Verlauf der Wachstumskurve bis 100% RF wurde durch C. JUNGE [19] experimentell bestätigt.

Als Quelle hygroskopischer Kondensationskerne werden vor allem die Meere betrachtet. Die an der Brandung und bei starkem Wellengang zersprühten Wassertröpfchen verdampfen, zurück bleiben kleine NaCl-Kristalle, die vom Luftstrom fortgetragen werden und später unter geeigneten Bedingungen als Kondensationszentren wirken können. Tatsächlich zeigt eine Analyse von Regenwasser auf Chlor und Natrium, dass eine derartige Niederschlagsregulierung möglich wäre. Ebenso hat A. H. WOODCOCK [22] in Meeresluft bis in eine Höhe von 2700 m NaCl-Kristalle nachgewiesen, in Bodennähe teilweise eine Dichte von $5 \cdot 10^6$ NaCl-Partikeln/ m^3 . Über Festland hat H. DESSENS [23] mit Hilfe der Spinnfadenmethode einzelne NaCl-Kristalle als Rückstände verdampfter Nebeltröpfchen gefunden.

Ob allein die durch die Meere gelieferten NaCl-Kerne als meteorologische Kondensationskerne in Betracht kommen, wird verschiedentlich bezweifelt. Die Analyse von Regenwasser auf Chlor ist nicht stichhaltig, da Chlor auch in anderen Verbindungen oder selbst als Gas in die Regentropfen gelangen kann [1]. Zudem wäre es ausgeschlossen, dass dieselbe Luftmasse über Festland zwei oder mehrmals ausregnen könnte, da der Nachschub an NaCl-Kernen fehlt. Es ist somit noch nicht abgeklärt, ob die verschiedenartigen Mischkerne oder die Meersalzkristalle die Wolkenbildung in der Atmosphäre ermöglichen.

Um den komplizierten Vorgang der Wasserdampfkondensation in der Atmosphäre etwas besser verstehen zu können, soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden:

1. Bei welcher Übersättigung tritt am Freiluftaerosol Kondensation ein?
2. Lassen sich die meteorologisch bedeutenden Kondensationskerne von den übrigen Aitken-Kernen trennen?

Figur 1

Wachstumskurven von H_2SO_4 -Lösungströpfchen nach C. JUNGE. Die mit H_2O bezeichnete Kurve ist die Dampfdruckgleichgewichtskurve für reine Wassertröpfchen.

Da bei Untersuchungen mit dem Expansionsprinzip eine bestimmte Übersättigung nur für sehr kurze Zeit erhalten bleibt, wird versucht, das Problem mit einer Methode zu lösen, die an das Mischwolkenprinzip anlehnt.

Entsprechend Figur 1 wird für diese Arbeit definiert:

1. Der Abschnitt links des Scheitelpunktes S einer Wachstumskurve gehört zur *Vorkondensation*, derjenige rechts davon zur eigentlichen *Kondensation*.
2. Entsprechend wird bis und mit Scheitelpunkt von Kondensationskernen oder Lösungströpfchen gesprochen und nach dem Überschreiten der Schwelle von Kondensströpfchen.

Es ist somit ausgeschlossen, dass bei gleichbleibender Feuchte und ruhiger Luft ein Kondenströpfchen andauernd schwebt, es wird weiter anwachsen, bis es im Schwerfeld ausfällt.

Es ist denkbar, dass auch ein grosses Lösungströpfchen dank seiner Masse rasch sedimentiert, jedoch sind bei den vorgenommenen Experimenten die Messzeiten so kurz, dass dieser Einfluss vernachlässigt werden darf.

2. Vorversuche

1. Experiment

Zwei Luftmassen mit verschiedenem Wasserdampfdruck und verschiedener Temperatur sollen unter folgenden Bedingungen durchmischt werden: die beiden Volumen V_1 und V_2 und der Luftdruck seien gleich, die Wände des Behälters sollen den Vorgang nicht beeinflussen.

Dann gilt nach vollendeter Mischung

$$\text{für den Dampfdruck: } p = \frac{p_1 + p_2}{2};$$

$$\text{für die Temperatur: } T = \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Besitzen die beiden Luftmassen eine relative Feuchtigkeit von 100%, so ist die gemischte Luft immer mit Wasserdampf übersättigt (Figur 2), und bei Anwesenheit von hinreichend aktiven Kondensationskernen bildet sich ein feiner Nebel. Zur Bestimmung der Übersättigung des Gemisches aus den Anfangstemperaturen T_1 und T_2 und den entsprechenden Sättigungswerten p_1 und p_2 erweist sich die in Figur 3 dargestellte Kurvenschar als zweckmässig. Ist für eine bestimmte Kurve die Temperatur T_1 konstant und T_2 variabel, so kann für jede Temperaturdifferenz $\Delta T = T_2 - T_1$ aus dem Temperaturmittel und dem Mittelwert der entsprechenden Sättigungsdampfdrucke die relative Feuchte berechnet werden. In Figur 3 sind die Übersättigungspromille $\bar{U}$ gegen die Temperaturdifferenzen ΔT aufgetragen.

2. Experiment

In der Anordnung, wie sie Figur 4a zeigt, wird ein zylindrisches Gefäss von 65 mm Durchmesser und 10 mm Höhe mit einem Aluminiumblock, auf dessen Unterseite ein feuchtes Löschpapier aufgeklebt ist, zugedeckt. Die eingeschlossene Luft wie auch die Wandung und Bodenfläche besitzen die Tem-