

Die Entwicklung unserer Anschauungen über atmosphärische Eisbildung seit Wegener

Helmut Weickmann *

Abstract. Alfred Wegener developed his ideas on ice formation in the atmosphere on the basis of his profound experience of observations in the arctic. He postulated that „Eiskerne“ (ice nuclei) are particles which cause sublimation of water vapor directly into the solid phase. They must be characterized by a similar, „isomorphic“, crystal structure as ice and must consequently be solid particles, while particles which cause the condensation of water vapor must be liquid particles. Subsequently and logically the ice nuclei were called sublimation nuclei. These views remained essentially unchanged for 30 years in spite of physicochemist Ostwald's „Stufenregel“ (step rule) which postulated that in phase transitions that phase forms first whose surface energy with the vapor is a minimum. In the system water vapor—water—ice water would be the phase forming first, and then through a crystallisation process ice would form. The whole problem received a theoretical basis in 1939 through Volmers theory of the kinetics of phase transitions, and experimental support through the observation of the activity of „freezing nuclei“. Nowadays, the existence of sublimation nuclei can hardly be defended in view of energetic considerations which make the detour condensation-water-freezing nucleus-ice more probable, in view of very strict requirements for isomorphy between ice and a sublimation nucleus which are not even met by silver iodide or other excellent ice nuclei, in view of the fact that all phenomena of ice formation can be explained by invoking the sole existence of freezing nuclei, and in view of the homogeneous freezing point of water at a temperature of -40°C which was unknown to Wegener's time. Freezing nuclei can initiate ice formation during the condensation process at or near water saturation, during the evaporation process, through contact with a supercooled droplet, or when embedded in a supercooled droplet and reaching the threshold temperature of that particular freezing nucleus. The mechanism of ice formation is only partly understood. It is probable that several processes play a role: oriented overgrowth of a guest crystal on a host crystal (epitaxy), crystallization of thin films, electrical forces, polymerization of water (cluster formation). What remains of Wegener's concept for all future is the word „Eiskern“ (ice nucleus).

Zusammenfassung: A. Wegener postulierte, daß es bestimmte Eiskerne gäbe, die eine die Eisbildung „auslösende“ Wirkung hätten. Sie seien feste Teilchen, während Kerne, an denen Wassertropfen entstehen, flüssiger Natur sein müßten. Die Eiskerne sollten Sublimationskerne sein, welche die Eisbildung bei Erreichen der sog. Eissättigung durch Sublimation veranlassen. Die Existenz von solchen Sublimationskernen kann heutzutage aus mehreren Gründen nicht mehr aufrechterhalten werden, da a) die Ostwaldsche Stufenregel für Wasser gilt, b) die Eisbildung auf dem Umwege über Gefrierkerne energetisch leichter ist, c) echte Sublimationskerne mit Eis Mischkristalle zu bilden imstande sein müßten, d) alle Erscheinungen der Natur über Eisbildung durch Gefrierkerne erklärt werden können. Gefrierkerne können Eisbildung auslösen: beim Kondensationsprozeß bei oder vor Erreichen der Wassersättigung (Kapillarkondensation), beim Verdampfungsprozeß eines Tröpfchens durch Kontakt mit einem Tröpfchen, wenn sie von Anfang an in einem Tröpfchen sind. Der Mechanismus der „auslösenden“ Kräfte ist nur teilweise verstanden: es ist wahrscheinlich, daß mehrere Prozesse dabei eine Rolle spielen: orientiertes Aufwachsen eines Gastkristalls auf einem Wirt-Kristall, Gefrieren von dünnen Filmen, elektrische Kräfte, Polymerisation der Wassermoleküle. Unbekannt zu Wegeners Zeiten war die Tatsache, daß es einen homogenen Gefrierpunkt des Wassers bei -40°C gibt.

„Wir werden . . . zu der Annahme geführt, daß auch die eisförmigen Ausscheidungen in der Atmosphäre von irgendwelchen Kernen ausgehen, und es entsteht die Frage, ob diese Kerne von derselben Art sind, wie diejenigen, welche zur Tropfenkondensation führen. . . . Während wir die letztere auf hygroskopische Teilchen zurückführten, . . . übernimmt nunmehr die ‚auslösende‘ Eigenschaft der Kerne die Rolle der hygroskopischen Kräfte.“

„Wenngleich es wahrscheinlich ist, daß auch das chemische Verhalten hier einen Einfluß ausübt, so scheint also hier in erster Linie die Oberflächenbeschaffenheit des betreffenden Gegenstandes für die Möglichkeit der Kristallbildung den Ausschlag zu geben. Man kann sich dies vielleicht so vorstellen, daß die Kristalle nur da wachsen können, wo sie bereits ein paar Flächenelemente mit dem charakteristischen Winkel vorfinden. Sind diese groß, wie es bei den mit Eis isomorphen Substanzen der Fall ist, so genügt schon eine geringe Übersättigung, d. h. in diesem Falle Unterkühlung, um den Kristall wachsen zu lassen; sind sie dagegen sehr klein, wie bei geglätteten Gegenständen, so ist eine erhebliche größere Unterkühlung nötig, um die ersten Kristallkeime zu erzeugen.“

*) Dr. H. Weickmann, 603 Wewoka Drive, Boulder / Col. 80303, USA

„Es scheint hiernach, als ob die feste Kondensation nur von festen Kernen ausgehen kann, während bei der flüssigen Kondensation vorwiegend oder nur flüssige Kerne benutzt werden. An dem Vorkommen solcher festen Kerne in der Atmosphäre ist kaum zu zweifeln. Man braucht hierbei nicht einmal an den vom Erdboden aufgewirbelten Staub zu denken, der doch bisweilen durch die Winde sogar von einem Erdteil zum anderen transportiert wird. Denn durch den unausgesetzten Regen von Sternschnuppen, sowie durch vulkanische Eruptionen werden offenbar gerade die obersten Schichten der Atmosphäre dauernd mit Staubpartikeln versorgt, welche im Herabfallen auch die unteren Luftschichten erfüllen.“

(Alfred Wegener; Thermodynamik der Atmosphäre, Leipzig 1911)

Wegener spricht hier nur von Kernen und vermeidet das Wort Sublimationskern. Es mag bezeichnend für die zögernde Entwicklung einer Theorie der Eisbildung in der Atmosphäre sein, daß die 1935 erschienene Neuauflage des Werkes durch Kurt Wegener die oben wiedergegebenen Zitate wortwörtlich wiedergibt.

Der Begriff Sublimationskern, der sich bleibend in den meteorologischen Wortschatz eingebürgert hat, wird schon von Wegener gebraucht. Er gebraucht aber auch das Wort „Eiskern“. Ihm schwebte offenbar ein direkter Übergang von Wasserdampf in Eis vor, da er von einer die feste Kondensation „auslösenden“ Kerneigenschaft spricht. Noch 1941 schreibt daher Süring in der 2. Auflage seines Büchleins „Die Wolken“: „Solche Kerne wirken dampfdruckerniedrigend, ähnlich wie die Hygroskopizität bei der Kondensation“. So wurde die irrige Ansicht gefördert, daß Sublimationskerne Eisbildung sogar vor Erreichen der Eissättigung auslösen können, und daß es bei Wasser eine „feste Kondensation“ — direkter Übergang von Dampf in Eis bei Eissättigung, und eine „flüssige Kondensation“ — direkter Übergang von Dampf in Wasser bei Wassersättigung gäbe.

Der Stand der Wissenschaft über die Beziehung atmosphärischer Eisbildung und Niederschlagsbildung bis zum Jahre 1938 wurde von Findeisen in seiner Untersuchung „Die kolloidmeteorologischen Vorgänge bei der Niederschlagsbildung“ dargelegt. Nachdem W. Peppler (1940) gefunden hatte, daß Eisbildung in der Atmosphäre für gewöhnlich erst bei Temperaturen unter -12°C beginnt, wurde angenommen, daß Sublimationskerne zwar den direkten Übergang der Dampfphase in die feste Phase veranlassen, aber so klein sind, daß sie erst bei entsprechender Eisübersättigung ansprechen. Da bei -12°C und Wassersättigung rund 12% Eisübersättigung herrschen, ergab sich durch Anwendung der W. Thomson'schen Formel eine Größenordnung für Sublimationskerne von rund 10^{-6} cm. Man nahm an, daß Sublimationskerne wegen ihrer Kleinheit bei der Kondensation zurückbleiben und daher „bei der Bildung von Wasserwolken unberührt bleiben“ (Findeisen 1938). Dieser Ansicht stand die unter Meteorologen wenig bekannte Ostwaldsche Stufenregel gegenüber. Ostwald war ein Physiko-Chemiker, der die These aufgestellt hatte, daß sich von zwei möglichen Phasen aus dem Dampf einer Substanz immer diejenige zuerst bildet, die die kleinere Oberflächenenergie gegen die Dampfphase hatte. Bezeichnen wir die Grenzflächenenergie Dampf-Wasser mit σ_{DW} und die Grenzflächenenergie Dampf-Eis mit σ_{DE} , dann gilt nach einem Vorschlag von Volmer angenähert die Beziehung:

$$\frac{\sigma_{\text{DW}}}{\sigma_{\text{DE}}} \sim \frac{\text{Kondensationswärme}}{\text{Sublimationswärme}}$$

oder $\sigma_{\text{DW}} \sim 0.88 \sigma_{\text{DE}}$. Im System Dampf-Wasser-Eis müßte sich darum immer die Wasserphase bilden, aus der dann durch Gefrieren mit einem kleinen Energieaufwand die feste Phase entsteht.

Mit Gültigkeit der Ostwaldschen Stufenregel ist das Erscheinen der neuen Phase aus dem Dampf an Kondensation und Wassersättigung gebunden, daher ist es notwendig, die Kondensationsbereitschaft der Kerne zu kennen. Während die Wirksamkeit hygroskopischer Substanzen durch die Arbeiten von Hilding Köhler (1936) erforscht war, war das Verhalten nicht hygroskopischer fester Kerne viel weniger bekannt. Junge (1938) hatte experimentell gezeigt, daß feste Stoffe erst bei 97 % relativer Feuchte Wasser aufnehmen, und daß es Fälle „irreversibler Kondensation“ gab, bei denen eine leichte Übersättigung für die erste Kondensation notwendig war, während die folgenden auch bei 97 % begannen. Diese Art „memory effect“ hing offenbar mit der einmal vollzogenen Benetzung der Oberfläche zusammen, die bei Verdampfen des Tröpfchens eine adsorbierte Wasserschicht hinterließ.

Die Bevorzugung des Kondensationsprozesses gegenüber dem Sublimationsprozeß folgt aber auch aus der Tatsache, daß das Erscheinen der neuen Phase an die Sättigungsfeuchte mit bezug auf die flüssige Phase und nicht an die Sättigungsfeuchte mit bezug auf die feste Phase gebunden ist. Die sogenannte Eissättigung, die ja ausgedrückt als relative Feuchte temperaturabhängig ist, ist durch keinerlei bedeutende Erscheinung ausgezeichnet — Adsorptionserscheinungen an festen Oberflächen sind eindeutig an Wassersättigung gebunden und nicht an einen beliebigen Wert der relativen Feuchte. Dies folgte aus Untersuchungen über die Grenzflächenenergie von festen Stoffen und feuchter Luft, die gezeigt hatten, daß diese Energie von der relativen Feuchte abhängig war. Bei Annäherung an Wassersättigung verloren feste Stoffe ihre charakteristische Oberflächenenergie und nahmen viel geringere Werte an, die offenbar durch das Entstehen einer Adsorptionsschicht verursacht waren.

Die J. J. Thomson'schen Arbeiten über das Gleichgewicht zwischen Kristallphase und Schmelze waren in der Meteorologie unbekannt und daher nicht auf die atmosphärische Eisbildung angewandt worden. So hatte sich die Sublimationskern-Hypothese fest etabliert.

DIE NEUE ZEIT

Die Sublimationskern-Hypothese sollte grundlegende Änderungen mit Ausbruch der neuen Dekade erfahren. 1939 war Volmers klassisches Werk „Die Kinetik der Phasenbildung“ erschienen, und die von ihm abgeleiteten allgemeinen Erkenntnisse über Keimbildung waren von seinem Mitarbeiter Krastanov (1940, 1941) auf die atmosphärische Eisbildung angewandt worden.

Die Entstehung der neuen Phase wurde ganz allgemein zurückgeführt auf die Arbeit, die erforderlich ist, einen „lebensfähigen“ Keim der neuen Phase zu bilden. Grundsätzlich waren zwei Wege erkannt worden: der neue Keim konnte sich entweder direkt aus der homogenen Dampfphase bilden (homogene Keimbildung) oder auf dem Umwege über einen Katalysator an einer fremden Grenzfläche (heterogene Keimbildung). Für die Entstehung eines Eiskristalls gab es daher offenbar mehrere Möglichkeiten, die allerdings erst später mit zunehmender Einsicht in die scheinbar immer verwickelter werdenden Verhältnisse erkannt wurden:

1. Primäre Entstehung direkt aus der Dampfphase.
2. Sekundäre Entstehung an einer Grenzfläche (Sublimationskern) aus der Dampfphase.
3. Primäre Entstehung direkt aus der Schmelze.
4. Sekundäre Entstehung an einer Grenzfläche (Gefrierkern) aus der Schmelze.

Es sollte sich auch später herausstellen, daß der bis dahin unbekannte Prozeß No. 3 eine große Rolle spielt beim Impfen von Wolken mit Trockeneis, und daß der Prozeß No. 4

eine Reihe wichtiger Varianten haben konnte: der Gefrierkern konnte bereits in der unterkühlten Wasserphase enthalten sein, er konnte durch Kontakt mit der unterkühlten Phase die Keimbildung veranlassen, oder er konnte erst als Kondensationskern wirken und dann als Gefrierkern.

Volmer geht von der Arbeit A_k aus, die für die Bildung eines Keimes der neuen Phase aus der homogenen alten Phase notwendig ist und leitet aufgrund der Keimgeometrie die Beziehung ab:

$$A_k = \frac{1}{3} \omega r_k^2 \sigma$$

Hierbei ist ω ein geometrischer Faktor, z. B. bei der Kugel $4 \cdot \pi$, beim Würfel $4 \cdot 6$; r_k Radius der dem Keim eingeschriebenen Kugel und σ die Grenzflächenspannung. Eine analoge Beziehung gilt für die Keimbildung in der Schmelze, nur daß als σ die Grenzflächenspannung Schmelze-Eis einzusetzen ist. Dadurch wird die Keimbildungsarbeit schon nahezu um eine Größenordnung geringer. In einem thermodynamischen System kann die Wahrscheinlichkeit W , daß in einer unendlichen Phase I die sehr kleine Masse m der Phase II als Keim vorliegt, durch die Boltzmannsche Beziehung ausgedrückt werden:

$$W = e^{-\frac{A_k}{kT}}$$

Berücksichtigt man, daß die Dauer τ des Keimzustandes begrenzt ist, und daß eine Häufigkeit I existiert, mit der der Keimzustand in der Zeit- und Volumen-Einheit eintritt, dann findet man für W

$$W = \tau I$$

Schließlich wird die in der Zeit- und Volumeneinheit gebildete Keimzahl

$$I dt = Z W' O e^{-\frac{A_k}{kT}} dt$$

Hier bedeuten Z die Zahl der Einzelmoleküle in der Mutterphase, W' die sekundliche Stoßzahl der Dampfmolekeln auf 1 cm^2 multipliziert mit dem Kondensationskoeffizienten und O die Oberfläche einer Molekel. Der Faktor ist von der Größenordnung 10^{25} . Volmer weist darauf hin, daß diese Gleichung für die Kinetik der Phasenbildung analog derjenigen für chemische Reaktionsgleichungen aufgebaut ist.

Der Teilchenradius im Ausdruck für die Keimbildungsarbeit im Exponenten kann durch verschiedene bekannte Beziehungen ausgedrückt werden. Für die Keimbildung aus der Dampfphase wird unter Benützung der W. Thomson'schen Beziehung über Teilchenradius und Übersättigung:

$$\frac{A_k}{kT} = \frac{4 \omega M^2}{3 R^2 k} \cdot \frac{\sigma^3}{d^2} \cdot \frac{1}{T^3 \ln^2 p_k \frac{P}{P}}$$

Hier bedeuten:

- ω geometrischer Faktor
- M Molekulargewicht
- R Gaskonstante
- k Boltzmann'sche Konstante
- σ Grenzflächenenergie Dampf-Wasser
- T Abs. Temperatur
- d Dichte
- p_k Sättigungsdruck über Keim
- p Sättigungsdruck über ebener Wasserfläche

Findet die Keimbildung an einer Grenzfläche statt, dann muß die Benetzbarkeit der Grenzfläche berücksichtigt werden. Der Ausdruck im Exponenten wird daher mit einer Funktion multipliziert, die den Kontaktwinkel ζ enthält. Figur 1 zeigt die Abhängigkeit der Übersättigung vom Kontaktwinkel. Die Realität dieser Kurvendarstellung ist experimentell noch nicht bewiesen; es ist möglich, daß die starke Adsorptionsneigung von Wasserdampf zur Erniedrigung des Kontaktwinkels während der Kondensation beiträgt. Figur 2 ist übertragen von Fletcher und zeigt das kritische Übersättigungsverhältnis zur Keimbildung für einen Wassertropfen pro Sekunde auf einem festen unlöslichen Kern, dessen Radius gegeben ist und dessen Oberflächeneigenschaft durch $m = \cos \zeta$ bestimmt ist. Man sieht leicht, daß $m = 1$ völlige Benetzung bedeutet.

Für die Keimbildung aus der Schmelze leitet Volmer unter Berücksichtigung der J. J. Thomson'schen Beziehung den folgenden Ausdruck ab

$$A_k = \frac{4 \omega M}{3 d} \left(\frac{\sigma}{Q_s}\right)^2 \frac{\sigma^3 T_s^2}{(T_s - T)^2}$$

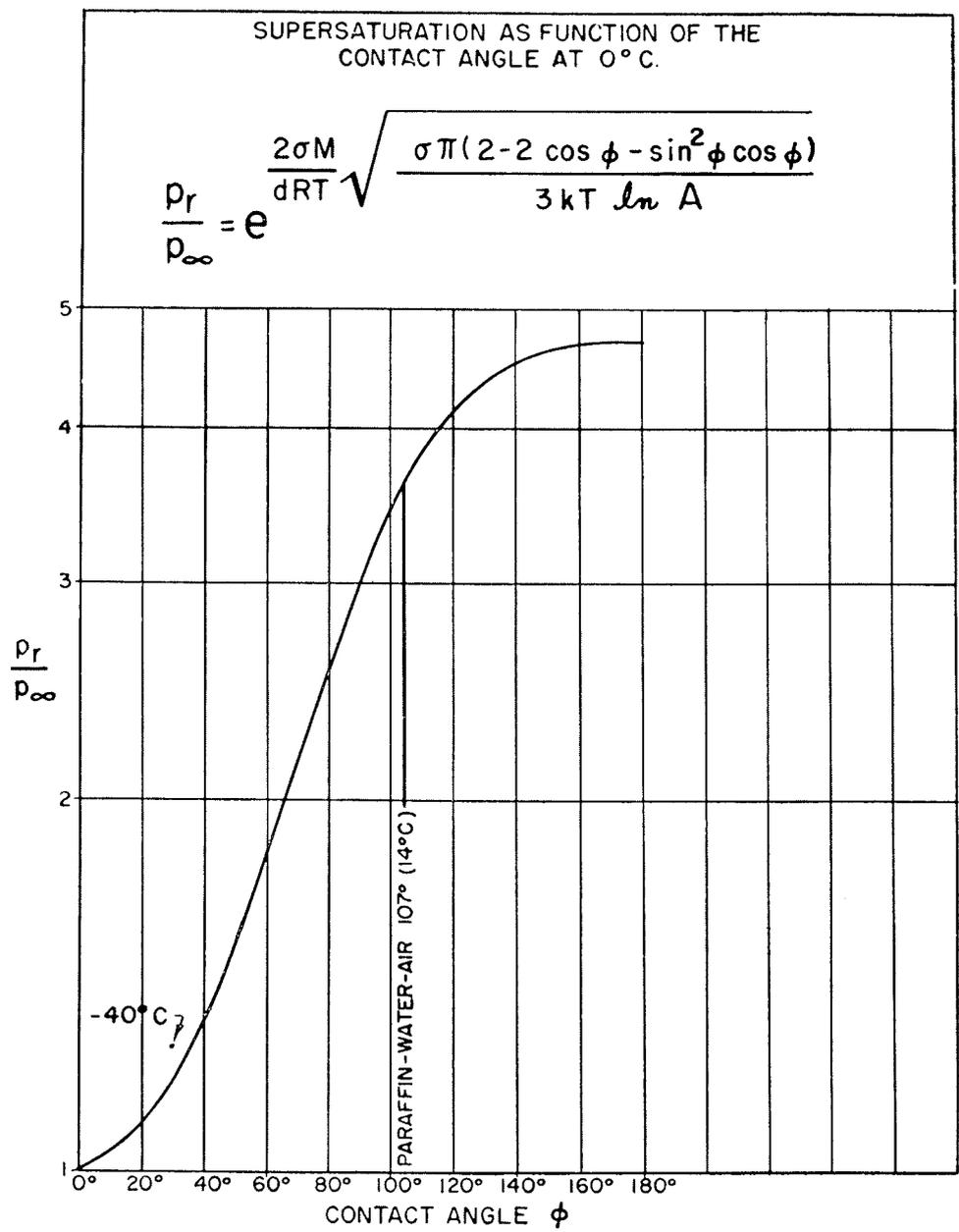
Hier bedeuten:

- σ Grenzflächenenergie Wasser-Eis
- Q_s Molare Schmelzwärme
- T_s Schmelzpunkt

Im Falle der Keimbildung an einem Kern muß neben dem Kontaktwinkel ein den „elastic strain“ berücksichtigender Ausdruck beachtet werden. Die Anwendung der Volmer'schen Theorie auf atmosphärische Eisbildung scheint in Fletchers Buch am weitesten fortentwickelt zu sein; deshalb seien hier aus seinem Buch zwei Figuren wiedergegeben, die den Verhältnissen in der Natur, so wie sie heute bekannt sind, am ähnlichsten sein dürften.

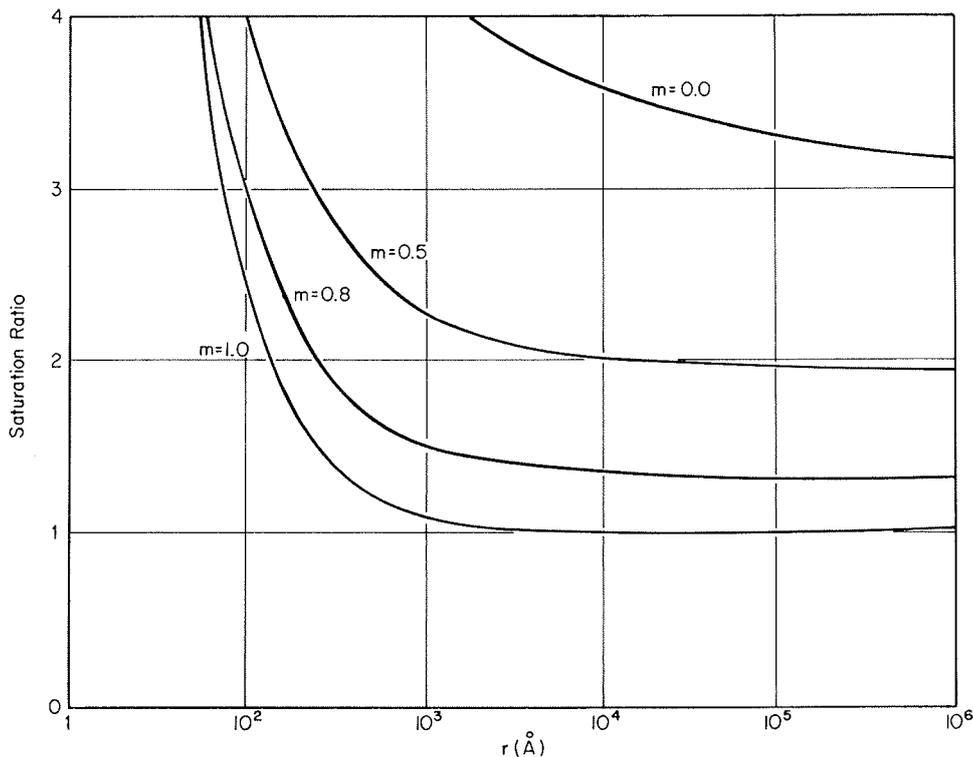
Figur 3 gilt für einen Gefrierkern, der bei Wassersättigung wirksam wird und einen Eiskristall durch Sublimation wachsen läßt. Die Abszisse ist wiederum der Kernradius, während der Parameter m den Kontaktwinkel bedeutet. „Elastic strain“ ist nicht berücksichtigt; die Kurven gelten daher streng genommen nur für einen idealen Gefrierkern.

Figur 4 gibt die Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit von der Kerngröße für Eisbildung aus der Schmelze und wiederum als Funktion des Kontaktwinkels. Die Bedeutung der Figuren liegt darin, daß es möglich war, einer bestimmten Teilchengröße eine Gefrier- oder Sublimationstemperatur zuzuordnen. Da in der freien Atmosphäre Keimbildung durch Kontakt zwischen einem Gefrierkern und einem Wolkentropfen vorkommen kann, tragen auch solche Teilchen zur Eisbildung bei, die zu klein sind um erst als Kondensationskern zu wirken.



—Condensation on insoluble surfaces according to Volmer

Figur 1 Übersättigung bei Kondensation an einer Grenzfläche in Abhängigkeit vom Kontaktwinkel nach Volmer
 Fig. 1 Superaturation during condensation on a surface in dependance of the contact angle acc. to Volmer, 1939.



Figur 2 Kondensationskurven für Kerne in Abhängigkeit von Kerngröße und Kontakwinkel φ $m = \cos \varphi$ (Nach Fletcher 1962, Seite 56)
Fig. 2 Conditions for condensation on nuclei as a function of nucleus size and contact angle φ , $m = \cos \varphi$, acc. to Fletcher, 1962.

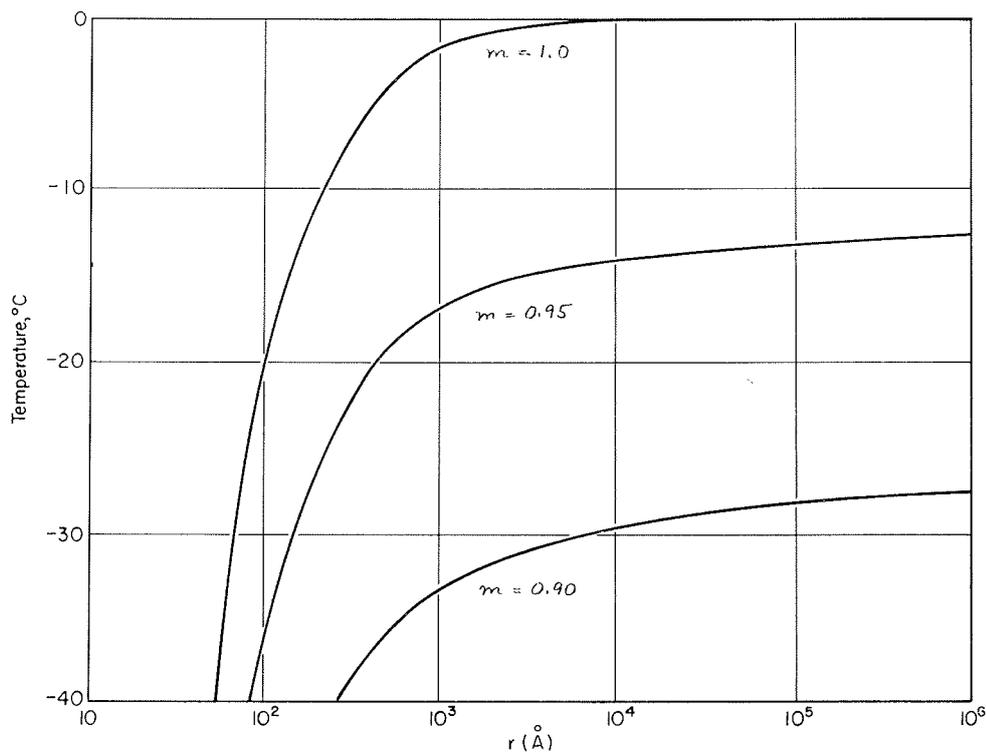
Rückblickend sei betont, daß die klassische Volmer'sche Abhandlung einen neuen Weg jenseits des unsicheren Begriffes der Sublimationskernhypothese gezeigt hat; Nachteile der Theorie sind, daß es notwendig ist, makroskopische Eigenschaften wie die Grenzflächenenergie auf Aggregate anzuwenden, die nur wenige Ångström Durchmesser haben. Wenngleich damals die Anwendung der Theorie auf die atmosphärische Eisbildung tastend und unsicher war, so war doch von Anfang nicht daran zu zweifeln, daß von ihr neue wichtige Einsichten kommen würden. Sie bestätigte im wesentlichen Ostwalds Stufenregel und ihre Quintessenz kann in der für die damalige Zeit lapidaren Feststellung zusammengefaßt werden: „Bis weit unterhalb der Gefriertemperatur entstehen primär Wassertröpfchen an Staub“. (Volmer 1939)

DIE GEFRIERKERN-HYPOTHESE

Von der beobachtenden und experimentellen Seite her wurde die Volmersche Theorie durch verschiedene Autoren unterstützt: E. Wall berichtete über Eisbildung im Strahlungsnebel von Klagenfurt (1942a) und definierte primäre und sekundäre Eisbildung, um Eisbildung durch Sublimationskerne und durch Gefrierkerne zu unterscheiden. Er schreibt (1942b): „Zur Eisbildung führen zwei Wege, der eine durch Gefrieren von Tröpfchen von einem festen Gefrierkern aus, der andere durch Sublimation am Sublimationskern“. Er war damit der erste, der den Begriff Gefrierkern in die Literatur

einführte. Es sei hier an die Beobachtungen erinnert, nach denen für die Bildung von Auspuffwolken hinter hochfliegenden Flugzeugen und Cirren Wassersättigung für notwendig gefunden worden war. Diese Beobachtungen wurden bestätigt durch experimentelle Untersuchungen, die ergaben, daß auch bei tiefen Temperaturen (-40°C) Eiskristalle nur bei Wassersättigung entstanden. Es war besonders interessant zu finden, daß erste Eisbildung an Kernen oft eine geringe Wasserübersättigung benötigte, während folgende Eisbildungen kurz vor Erreichen der Wassersättigung bei 97% relativer Feuchte stattfanden. Das entsprach der oben erwähnten irreversiblen Kondensation Junges und bedeutete offenbar, daß Gefrierkerne feste Teilchen mit beschränkter Benetzbarkeit waren. Sehr wenig Eiskristalle entstanden im Bereich der Eisübersättigung und Wasseruntersättigung.

Es konnte keinem Zweifel unterliegen, daß durch die neuen Beobachtungen und Erkenntnisse anstelle der einfachen Sublimationskernhypothese erheblich kompliziertere Zusammenhänge zur Erklärung der atmosphärischen Eisbildung angenommen werden mußten. Was von der alten Sublimationskerntheorie erhalten blieb, waren die Vorstellungen der Isomorphie, des orientierten Aufwachsens eines Gastkristalls auf einer kristallinen Unterlage. Gegen Ende des Weltkrieges waren die Erkenntnisse soweit fortgeschritten, daß als Bedingung für einen Sublimationskern die Existenz echter Isomorphie zwischen Eis und Kern erkannt war; d. h. daß beide Kristalle Mischkristalle zu bilden fähig sein mußten,



Figur 3 Eisbildung aus der Dampfphase an Gefrierkernen mit gegebenem Radius r und Benetzbarkeit ausgedrückt durch Parameter $m = \cos \varphi$ (φ Kontaktwinkel) (Nach Fletcher 1962, Seite 215)

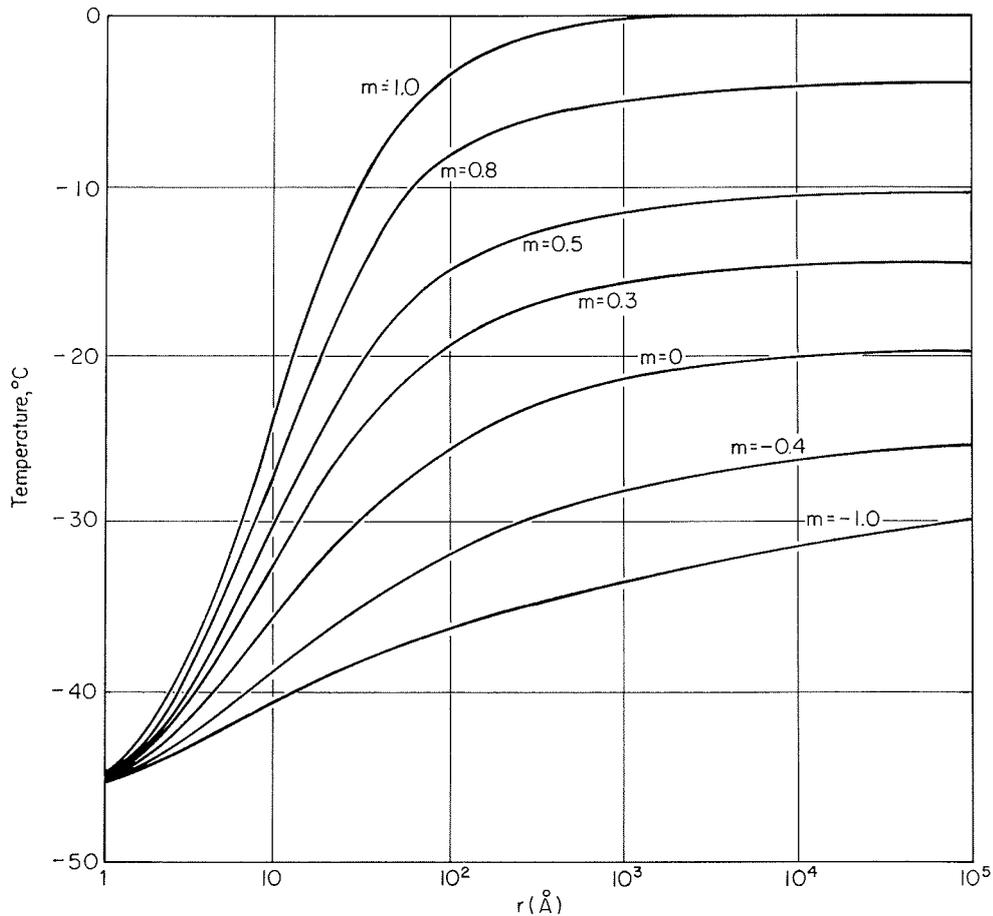
Fig. 3 Ice formation from the vapor phase on freezing nuclei as a function of radius and wettability, parameter $m = \cos \varphi$, acc. to Fletcher, 1962.

während für einen Gefrierkern die geringere Forderung des orientierten Aufwachsens genügt. Echte Isomorphie erfordert keine Keimbildungsarbeit, sondern nur Weiterwachsen eines Kristalls auf einem anderen. Ein echt isomorpher Kristall verhält sich daher wie ein kleiner Eiskeim, auf dem Eis aus der Dampfphase sublimiert, wenn Eis-sättigung erreicht ist.

Orientiertes Aufwachsen — Epitaxie — dagegen erfordert nur 2-dimensionale Ähnlichkeit der beiden Kristallebenen, wobei die Kristallsysteme von Gast- und Wirtkristall nicht identisch zu sein brauchen; die Molekülbindung im Kristallgitter kann verschieden sein. Der Wirtkristall soll aber kaum löslich und nicht hygroskopisch sein; er muß wenigstens stellenweise benetzbar sein, damit die Gastmoleküle durch die Geometrie und Energieverteilung der Unterlage veranlaßt werden, sich in der Eisstruktur zu orientieren. Der Prozeß der Eisbildung beginnt hier mit der Adsorption von H₂O-Molekülen auf der Keimoberfläche, gefolgt von Kondensation und subsequenter Eisbildung aus der Schmelze. Die Gefriertemperatur bestimmt sich dabei durch die Größe des Urkeims auf der Unterlage. Diese Größe ist gegeben durch den Grad des „misfit“ zwischen den beiden Kristallebenen.

Diese Vorstellungen schienen trotz stark hypothetischer Natur gestützt und bestätigt durch ein geniales Experiment. Von kristall-physikalischen Vorstellungen ausgehend, untersuchten Vonnegut und Turnbull (1947) verschiedene Kristalle, deren Gitterstruktur derjenigen von Eis ähnlich war, auf ihre Keimwirkung für Eisbildung. Unter diesen war Silber-Jodid, dessen Struktur wie diejenige von Eis hexagonal war und dessen Kristallgitter durch ein seltsames Spiel der Natur große Ähnlichkeit mit dem Eisgitter hatte. Der lineare „misfit“ zwischen den beiden Gittern ist nur etwa 1.4%. Weitere bemerkenswerte Eigenschaften von AgJ sind seine außerordentlich geringe Wasserlöslichkeit ($3 \cdot 10^{-7}$ g per 100 ccm Wasser), die leicht hydrophobe Eigenschaft seiner Oberfläche (Kontaktwinkel $10^\circ \pm 2^\circ$) und die Tatsache, daß AgJ, wenn verdampft, in heißer Flamme bei schneller Abkühlung des Dampfes offenbar durch homogene Keimbildung zu großen Mengen kleiner Kristalle sublimiert. Je nach der Bildungstemperatur entstehen verschiedene Varianten von AgJ, die teils kubische, teils hexagonale Struktur besitzen. Die wünschenswerte Form ist β -AgJ, das bei Temperaturen zwischen 137° und 146° C entsteht. Trotz der Hydrophobie seiner Oberfläche konnte Birstein (1952, 1955) zeigen, daß Wassermoleküle schon vor Erreichen von Wassersättigung in vielen Schichten adsorbiert werden. Er schließt daraus, daß die Orientierung dieser Schichten in der Eisstruktur das Weiterwachsen zu einem Eiskristall bei Eissättigung erlaubt, daß AgJ also ein Sublimationskern ist. Es gibt allerdings eine Reihe schwerwiegender Argumente, die gegen diese Ansicht sprechen. Zunächst bilden Eis und AgJ keine Mischkristalle; es besteht daher keine Isomorphie zwischen beiden Kristallen. Edwards und Evans (1960) bestätigten die Hydrophobie von AgJ und fanden, daß Kondensation bei 20° C an einer Silberjodid-Oberfläche erst bei einer relativen Feuchte von $120 \pm 5\%$ stattfindet. Sie schließen daher, daß Eisbildung nur durch Kontakt mit unterkühlten Wassertropfen entsteht. In der Praxis wird AgJ gewöhnlich durch einen Verbrennungsprozeß hergestellt, entweder gelöst in Azeton unter Beimengung eines Lösungsmittels wie NaJ oder NH₃, oder in einem pyrotechnischen Gemisch zusammen mit einem Sauerstoffträger. AgJ ist daher kaum je in reiner Form vorhanden, sondern gemischt mit Verbrennungsrückständen, die immer mehr oder weniger hygroskopisch sind. An einem solchen Aggregat findet Kondensation vor Erreichen der Wassersättigung statt; wenn AgJ dann als Gefrierkern wirkt, kann der ganze Prozeß leicht als die Wirkung eines Sublimationskerns interpretiert werden. Da ferner die Entstehung der Silberjodid-Kristalle offenbar durch einen Prozeß homogener Keimbildung stattfindet, muß ihr Wachstum bei hoher Über-

sättigung stattfinden und daher zu sehr unregelmäßigen Kristallformen führen. Diese Kristalle werden Stufen, Ecken, Löcher und andere Wachstumsfehler haben, in denen schon bei 90 % Feuchte Kondensation stattfinden kann. Dieser Umstand kann wiederum leicht die Wirkung eines Sublimationskernes vortäuschen (Weickmann 1951, Fletcher 1970). Laboratoriumsuntersuchungen von Mason (1960) an sorgfältig hergestellten reinen AgJ-Kristallen zeigten, daß Kristallbildung hauptsächlich an Stufen und Fehlern im Kristallgitter einsetzte. Es liegt daher nahe, die Wirksamkeit als Kapillarkondensation zu erklären und nicht als Sublimation aus der Dampfphase. Eindeutige Beobachtungen, daß AgJ als Gefrierkern durch Kontakt mit unterkühlten Wassertropfen und nicht als Sublimationskern wirkt, sind erst kürzlich durch sorgfältige Analysen der Eiskristallformen gelungen (Weickmann et al. 1970). Es konnte gezeigt werden, daß im Temperaturbereich von -10° bis -20° C charakteristische Unterschiede zwischen Eiskristallen bestehen, die durch Gefrieren von Tröpfchen und solchen die durch einen Kern entstanden waren. Wenn AgJ in einen unterkühlten künstlichen Nebel eingeführt wurde, entstanden aus-



Figur 4: Eisbildung aus der Schmelze an Gefrierkernen mit gegebenem Radius r und Benetzbarkeit ausgedrückt durch Parameter $m = \cos \varphi$ (φ Kontaktwinkel) (Nach Fletcher 1962, Seite 214)

Fig. 4 Ice formation from the liquid phase on freezing nuclei as a function of radius and wettability, parameter $m = \cos \varphi$, acc. to Fletcher, 1962.

schließlich solche Kristalle, die durch ihr Wachstum um ein gefrorenes Tröpfchen ausgezeichnet waren. Hätte AgJ als Sublimationskern gewirkt, dann hätte die andere Form entstehen müssen. Diese Form entstand, wenn Trockeneis zum Impfen in derselben experimentellen Anlage benutzt wurde.

Damit müssen wir auf eine andere wichtige Entdeckung der Nachkriegszeit verweisen: Die Wirkung von Trockeneis. Vincent Schaefer (1946) beobachtete, daß eine unterkühlte Nebelwolke in Eiskristalle umgewandelt werden kann, wenn man ein Stückchen Trockeneis darin herumschwenkt. Trockeneis ist feste Kohlensäure und -78°C kalt. Wenn es daher in eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre von -10°C gebracht wird, ist diese mit bezug auf die Trockeneis-Temperatur mehrtausendfach übersättigt, so daß sofort homogene Kondensation einsetzt und große Mengen submikroskopischer Tröpfchen entstehen, von denen einige gefrieren und als Kristall weiterwachsen. Es besteht auch die Möglichkeit, daß gemäß der Volmerschen Theorie der homogenen Keimbildung aus der Dampfphase bei der tiefen Temperatur von Trockeneis Eis primär entsteht — ein experimenteller Nachweis steht jedoch noch aus.

Schaefer's Versuche führten jedoch zu einem überaus wichtigen Nebenprodukt; es stellte sich heraus, daß bei etwa -40°C die Schwelle der homogenen Keimbildung für unterkühltes Wasser besteht. Diese Schwelle ist auch in Laboratoriumsexperimenten mit sorgfältigst gereinigtem unterkühltem Wasser annähernd erreicht worden. Man darf annehmen, daß die dann wirksamen „Urkeime“ durch die tetraedrische Anordnung der Wassermoleküle gebildet werden. Diese Tetraeder spielen eine wichtige Rolle in röntgenspektroskopischen Aufnahmen von Eis, und es ist bekannt, daß die Struktur von unterkühltem Wasser derjenigen des Eiskristalls ähnlich wird. Eine einfache Erklärung der Schwellentemperatur existiert nicht; sie ist bedingt durch die Struktur des unterkühlten Wassers. Es sei nur darauf hingewiesen, daß die von Frenkel vorgeschlagene „Festkörperstruktur“ des Wassers als bestehend aus kurzlebigen Clustern mehr und mehr Annahme findet; in der Nähe des Schmelzpunktes werden Cluster von der Größe von 130 bis 650 Molekeln angenommen, die aus Pentagondodekaedern aufgebaut sein mögen (Luck 1964). Diese Clusterbildung kann auch als Neigung des Wassers zur Polymerisation gedeutet werden. Fletcher berechnet für die Größe eines idealen Kristallkeimes zur Eisbildung aus der Schmelze bei einer Temperatur von -40°C eine Größe von einigen wenigen Angström (siehe Figur 4); es ist daher leicht einzusehen, daß solche Cluster als Keime wirken können, wenn ihre Lebenszeit lang genug ist. Eine geschlossene Theorie gibt es darüber jedoch noch nicht.

ORGANISCHE GEFRIERKERNE

Die Hypothese, daß orientiertes Aufwachsen der grundlegende Mechanismus für die Eisbildung ist, war erstmalig ernstlich in Frage gestellt durch die Entdeckung, daß organische, nicht kristalline Substanzen eine starke Keimwirkung ausüben konnten, die derjenigen von Silberjodid nahekam. Phloroglucin, ein Trioxybenzol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, war 1957 entdeckt worden (Bashkirova et al. 1957). Am wirkungsvollsten stellte sich das Versprühen einer Lösung in Methanol heraus (Langer et al. 1963); Kristallbildung in einer unterkühlten Wasserwolke setzt dann schon bei -2°C ein. Phloroglucin ist im Vergleich zu AgJ leicht löslich in Wasser (1 g auf 100 g Wasser); es ist eine feste, etwas wachsartige Substanz, Kristallgitter rhombisch. Seine Wirksamkeit ist nicht so prompt wie die von AgJ (Braham 1963). N. O. Plaude (1969) berichtet über Versuche mit Phloroglucinkernen, die durch Verdampfen der Substanz in einer erhitzten Glasröhre erzeugt waren. Die pro Gramm erzeugten Kerne waren etwa um eine Zehnerpotenz weniger zahlreich als die durch dieselbe Menge AgJ erzeugten Kerne. Fukuta (1966) unter-

suchte 329 verschiedene organische Stoffe auf ihre Keimwirksamkeit und fand 29 davon wirksam, wenn sie als Pulver durch Zermahlen bereitet wurden. Verdampfen auf einer heißen Platte und Kondensation verschlechterte in jedem Falle die Wirkung. Fukuta ist der Meinung, daß Zermahlen frische Kristallflächen erzeugt, während beim Verdampfen und Wiederkondensieren leicht eine amorphe Tropfenform entsteht. Ferner schien die Eisbildung durch Oberflächen mit geeigneter OH-Gruppenbildung begünstigt zu werden, welche Bedingung bei rotationssymmetrischen organischen Molekülen am ehesten erfüllt ist. Da die Kristallsysteme der Substanzen meist nicht bekannt sind, ist eine eindeutige Entscheidung über den Einfluß der Epitaxie auf die Keimwirkung nicht möglich. Allerdings sind Fukutas hochwirksame Stoffe, wie Acetanilid, m-Aminophenol, m-Nitranilin, 2-Nitrosodiphenylamin, Phthalic anhydride, durch Kristallflächen mit sehr geringem „misfit“ gegen das Eiskristallgitter ausgezeichnet.

In diesem Zusammenhang sei noch auf eine wichtige Studie über den Einfluß von nichtpolaren Gasen auf die Gefrieretemperatur von Wasser hingewiesen (Parungo und Lodge 1967). Diese Autoren lösten verschiedene Gase in Wasser und verglichen die Gefrieremperaturen von Wassertropfen mit und ohne Gas. Es zeigte sich, daß Propan und Argon den größten Einfluß auf eine Gefrierpunkterhöhung hatten; sie betrug etwa 5°C. Es ist anzunehmen, daß es sich hier wieder um eine Polymerisationserscheinung von Wasser handelt, die zu „molecular freezing nuclei“, wie Parungo und Lodge es nennen, führen.

ELEKTRISCHE EFFEKTE

Da das Wassermolekül einen Dipol hat, ist anzunehmen, daß elektrische Felder auf die Orientierung einer Adsorptionsschicht von Wasser einen ebenso ordnenden Einfluß ausüben wie die unbesättigten Oberflächenkräfte eines Wirtkristalls bei der Epitaxie. Pruppacher (1963) kommt in einer Serie sorgfältiger Untersuchungen zu dem Schluß, daß ein äußeres elektrisches Feld von 3 bis 30 kV per cm die Eiskeimbildung auf einer festen Oberfläche aktivieren kann. Als Mechanismus schlägt er die Stabilisierung von Eis-Clustern vor, die im unterkühlten Wasser vorhanden sind und deren Aneinanderreihen durch das Feld begünstigt, zu einem lebensfähigen Keim führen kann. Gabarashvili und Kartsivadze (1969) finden, daß negativ geladenes SiO₂-Aerosol die Eisbildung fördert, während positiv geladenes Aerosol die Eisbildung verzögert. Sie erklären es mit dem Hinweis, daß negative Ladungen Wasserstoffbindungen fördern, positive dagegen brechen.

GEFRIEREN VON DÜNNEN FILMEN

Im Jahre 1960 waren die Forschungen über Eisbildung soweit fortgeschritten, daß Epitaxie als der einzig grundlegende Mechanismus in Frage gestellt war. Mason (1960) bemerkt: “There is not in general a high correlation between the threshold nucleation temperature and the degree of misfit between the ice and the nucleus structures, indicating that nucleating ability is only partly determined by simple geometric factors.”

Ähnlich wie die oben erwähnte irreversible Kondensation war auch eine irreversible Kristallisation beobachtet worden. Mason (1960) berichtete, daß ein Kaolinit Kristall, der erst bei -9°C aktiv war, nach Verdampfen des Eises und Erwärmung bis nahe an 0°C schon bei -4°C wirkte. Es war jedoch seltsam, daß unter den vielen beobachteten Stoffen keiner war, der Eisbildung schon beim Gefrierpunkt von 0°C veranlaßt hätte — mit einer Ausnahme. Wir fanden bei Untersuchungen mit frisch gespaltenen Glimmerflächen, daß auf denselben beim Anhauchen keine Tröpfchen, sondern ein homo-

gener Wasserfilm entstand, dessen Homogenität durch gleichmäßige Newton'sche Farbringe sichtbar wurde. In der Kältekammer konnte beobachtet werden, daß dieser Film bevorzugt von zwei Stellen zu gefrieren begann: einmal von dort, wo Stufen durch abgerissene Blätter entstanden waren, und zum zweiten Mal von dort, wo der Film am dünnsten war, d. h. von den Rändern. Das Bemerkenswerteste war, daß der Film stets genau bei 0° C zu gefrieren begann. Diese Beobachtung ist um so erstaunlicher als die gespaltene Glimmeroberfläche Quarzstruktur hat, die als Gefrierkern für gewöhnlich erst unter — 12° C wirkt. Es scheint daher, als sei das Gefrieren eines Wasserfilms auf einer chemisch reinen Oberfläche mit geringerem Energieaufwand verbunden als das Gefrieren eines Tröpfchens. Eine weitere interessante Beobachtung hat Allee (1970) mitgeteilt, der die Bildung eines solchen Wasserfilms auf einer mit einer Tesla-Spule elektrisch gereinigten hochpolierten Chromoberfläche beobachtet hat. Auch hier kristallisierte der Film leicht in der Kältekammer. Es erscheint außerordentlich wichtig, die Keimbildung durch solche zwei-dimensionalen Filme zu studieren, da sie vielleicht Licht auf einige noch ungeklärte Beobachtungen in der Natur werfen können. Wall (1942) beschreibt z. B., wie sich beim Auflösen eines Strahlungsnebels Eiskristalle mit zunehmender Häufigkeit, wie eine „epidemische Krankheit“ bildeten. Dieselbe Erscheinung ist auch wiederholt vom Verfasser beobachtet worden. In diesem Zusammenhange sei auch an die zahlreichen Beobachtungen der letzten Jahre erinnert, wonach Cumuluswolken schon bei Temperaturen um — 4° C völlig vereist waren, während die gleichzeitig gemessenen Gefrierkernkonzentrationen nur 1/100 bis 1/1000 der Eiskristallkonzentrationen betragen (Mossop 1968). Es ist verständlich, daß beim Verdampfen der Wolkenröpfchen an den Wolkenrändern solche Wasserfilme entstehen, durch die die Keimbildung begünstigt wird. Diese Keimbildung wird wirkungsvoller an einem Verdampfungsfilm sein, da die Oberfläche durch die lösende Wirkung des Wassers gereinigt ist.

Auf die Wichtigkeit der der Kondensation vorangehenden und sie einleitenden Adsorption haben besonders Zettlemoyer und seine Mitarbeiter (1963) hingewiesen. Zettlemoyer betont, daß die Adsorption von Wasser in Form von Cluster erfolgt, so daß die Möglichkeit einer drei-dimensionalen Ordnung schon bei der Adsorption gegeben ist. Der Einfluß von zwei-dimensionalen Wasserschichten, die an einer Keimoberfläche adsorbiert sind, haben kürzlich Edwards et al. (1970) untersucht. Die Komplexität dieser Vorgänge erlaubt jedoch noch nicht, ein einfaches physikalisches Modell zu entwickeln; sie ist auch der Grund für die relativ geringe Bearbeitung, die das Problem bisher gefunden hat. Es sei noch erwähnt, daß ein interessanter und viel versprechender experimenteller Ansatz noch auf Anregung von Prof. R. Sängler unternommen war durch Untersuchungen über das Gefrieren adsorbierter Wasserschichten an AgJ mit Hilfe nuclear magnetic resonance (NMR) Methoden. Hier wurde das Gefrieren des Wassers mit Hilfe des NMR Signals der Protonen studiert. Eine eindeutige Aussage ergab sich bei AgJ, dessen adsorbierter Film nahe an 0° C zu kristallisieren begann (Barnes 1963). Es wäre möglich, daß für Adsorptionsschichten die drei-dimensionale Keimbildung durch eine zwei-dimensionale ersetzt werden könnte. Ansätze dafür finden wir bereits bei Volmer, der für die zwei-dimensionale Keimbildungsarbeit den folgenden Ausdruck ableitet:

$$A_k = \frac{\omega M \varrho^2 T_s}{2 d \delta Q_s (T_s - T)}$$

Die Symbole dieser Gleichung sind bereits oben definiert mit Ausnahme, von ϱ , welches die freie Randenergie des Keimes bedeutet und δ für die Dicke der Netzebene. Diese Verhältnisse mögen bedeutsam werden an „dislocations“ im Wirtkristall, an denen sich zwei-dimensionale Keime leicht ansetzen können und im Endprodukt zu „screw disloca-

tions“ führen. Solche Wachstumsformen haben wir häufig in Cirruswolkenkristallen gefunden (Weickmann 1949). Da zwei-dimensionale Keimbildung an die Existenz von Adsorptionsschichten gebunden ist, die bei Wasserdampf und einer festen Grenzfläche mit der Annäherung an Wassersättigung verknüpft ist, würde dieser Vorgang als die Wirkung eines Gefrierkerns und nicht eines Sublimationskerns zu deuten sein.

GEFRIERKERNMESSUNGEN

Eine einfache Methode der Gefrierkernmessung und der Bestimmung ihrer Konzentrationen gibt es nicht. Es ist immer notwendig die, wie schon Wegener sagte, „auslösende Wirkung“ der Kerne zu messen. Das erfordert entweder den Umweg über einen Kondensationsprozeß oder das Einführen der Kerne in einen unterkühlten Wassertropfen. Wenn man dabei bedenkt, daß bei -10°C auf einen Gefrierkern etwa 10^7 bis 10^8 Aitkenkerne und 10^6 bis 10^7 Wolkenkondensationskerne kommen, dann ist die Schwierigkeit solcher Messungen klar. Durch Konvention mißt man daher zunächst bei einer Temperatur von -20°C , wo das Mißverhältnis um etwa drei Zehnerpotenzen günstiger geworden ist. Dann nimmt man entweder Gefäße mit großem Volumen, oder man sammelt die Kerne an Milliporenfiltern, durch die man große Luftvolumina hindurchsaugen kann.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Messung von Gefrierkernen ist die Tatsache, daß wir nicht genau wissen, wie die Natur in Wolken Eiskristalle bildet. Es scheint, daß wir von den oben erwähnten vier Prozessen der Eisbildung den über Sublimationskerne gehenden weitgehend ausschließen können. Homogene Keimbildung aus der Schmelze wird in speziellen Fällen vorkommen, z. B. bei der Bildung eines Gewitterschirmes, wenn die Wolke durch das -40°C -Niveau getragen wird. Normalerweise wird Eis daher hauptsächlich auf dem Umwege über Gefrierkerne entstehen. Für diesen Prozeß kann der Gefrierkern a) schon im Tröpfchen enthalten sein, b) durch Kontakt mit einem unterkühlten Tröpfchen dasselbe zum Gefrieren bringen, oder c) erst als Kondensationskern und dann als Gefrierkern wirken. Dabei ist zu bedenken, daß es nach der W. Thomson'schen Beziehung Gefrierkerne geben kann, die so klein oder hydrophob sind, daß sie nicht als Kondensationskern wirken können, sondern an ein unterkühltes Tröpfchen angelagert werden müssen.

Im folgenden seien die gebräuchlichsten Methoden diskutiert, um zu verstehen, welche Kerne von ihnen erfaßt werden.

EXPANSIONSKAMMER-METHODE

Das Prinzip ist das des Aitken Kernzählers: ein feuchtes Luftvolumen wird adiabatisch expandiert, wodurch seine Temperatur auf -20°C fällt. Die an den aktivierten Kernen entstehenden Eiskristalle fallen in eine Zuckerlösung, wo sie zu sichtbaren makroskopischen Kristallen auswachsen. Mit einem Expansionsverhältnis von etwa 1:1.25 wirken etwa 60 Ångström große benetzbare Teilchen als Kondensationskerne (Figur 3).

Nach Fletcher (Figur 4) wirkt ein solches Teilchen, wenn es ein idealer Gefrierkern ist, für alle Temperaturen kälter als etwa -5°C keimbildend. Noch kleinere Teilchen entgehen dem Zähler. Als Daumenregel kann man annehmen, daß man einen Integralwert aller Gefrierkerne im Aitkenkernbereich mißt.

DIFFUSIONSKAMMER-METHODE

Der wesentliche Unterschied zu der vorgehend beschriebenen Methode besteht in der kleineren Übersättigung bei der Entstehung der Tröpfchen. Nebel wird entweder durch eine feuchte warme Oberfläche erzeugt oder durch einen Tropfengenerator. In einem Typ

wird durch eine 35° C warme wassergefüllte, halbdurchlässige Haut die Wolkenbildung erzeugt; es ist wahrscheinlich, daß hierbei ähnlich große Übersättigungen erzeugt werden wie bei der Expansionsmethode. In einem anderen Muster werden die Tropfen durch einen Tropfengenerator erzeugt, und die Wände zur Verhütung von Reifbildung mit Glycerin berieselt. Hier darf man annehmen, daß nur ganz geringe Übersättigungen nahe an 100% relativer Feuchte vorhanden sind. In diesem Modell können daher nur Gefrierkerne ansprechen, die gut benetzbare Kondensationskerne sind, die sich während der etwa 1 Minute langen Verweilzeit der Luftprobe in der Nebelkammer an ein Tröpfchen anlagern, oder die im Wasser des Tropfengenerators bereits vorhanden sind. Nach Vergleichsmessungen, die mit solchen Geräten im September 1967 in Lannemezan, Frankreich, durchgeführt sind, gab die letztere Methode etwa um eine Zehnerpotenz kleinere Kernkonzentrationen als die beiden erst genannten (Weickmann 1968).

MILLIPORE FILTER-METHODE

Hier werden die in einem bekannten Luftvolumen enthaltenen Kerne an einem Milliporefilter abgelagert und danach in einer Kältekammer entwickelt. Die Methode ist attraktiv, aber nicht kritikfrei, da damit gerechnet werden muß, daß bei dem großen Mißverhältnis zwischen Aitken- und Gefrierkernzahlen die letzteren von den ersteren zugedeckt oder auch „vergiftet“ werden können. Die mit dieser Methode gemessenen Kernzahlen liegen etwa im Bereich der mit der Expansionsmethode gemessenen Werte; hierbei wird jedoch die Art der Kernentwicklung eine große Rolle spielen.

ZUSAMMENFASSEND kann man die Bedeutung der Meßmethoden wohl folgendermaßen deuten: Die Methoden, die eine hohe Übersättigung für die Erzeugung der unterkühlten Tröpfchen verwenden, messen die Summe aller potentiellen Gefrierkerne zwischen 0 und -20° C, während die Methoden mit geringer Übersättigung angenähert eine Konzentration messen werden, welche typisch ist für eine Wolke, die sich bei -20° C bildet. Die ersteren messen also Integralwerte, die letzteren Differentialwerte bei einer bestimmten Temperatur.

L i t e r a t u r

- Alfred Wegener: Thermodynamik der Atmosphäre. 1911, Leipzig. Johann Ambr. Barth 331 S.
 Alfred Wegener und Kurt Wegener: Physik der Atmosphäre. 1935, Leipzig, Johann Ambr. Barth, 482 S.
 Max Volmer: Kinetik der Phasenbildung. 1939, Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff, 220 S.
 N. H. Fletcher: The Physics of Rainclouds. 1962, Cambridge University Press, 386 S.
 L. Dufour and R. Defay: Thermodynamics of Clouds. 1963, New York and London, Academic Press.
 B. J. Mason: The Physics of Clouds. 1957, Oxford, Clarendon Press.
 Peppler, W., 1940: Unterkühlte Wasserwolken und Eiswolken. Forsch. und Erfahrungs-Ber., Bd. 1.
 Findeisen, W., 1938: Die kolloidmeteorologischen Vorgänge bei der Niederschlagsbildung. Met. Zt. 55, 121—133.
 Köhler, H., 1936: The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. Trans. Faraday Soc. 32, 1152.
 Junge, Chr., 1938: Übersättigungsmessungen an atmosphärischen Kondensationskernen. Gerl. Beitr. Geophys. 46, 108.
 Krastanow, L., 1940: Über die Bildung der unterkühlten Wassertropfen und der Eiskristalle in der freien Atmosphäre. Meteor. Z. 57, 357.
 Krastanow, L., 1941: Beitrag zur Theorie der Tropfen- und Kristallbildung in der Atmosphäre. Meteor. Z. 58, 37.
 Wall, E., 1942 a: Material zur Frage der Eiskeimbildung in der Atmosphäre. Meteor. Z. 59, 109—120.
 Wall, E., 1942 b: Einfaches Schema der atmosphärischen Eiskeimbildung. Meteor. Z. 59, 177—183.

- Vonnegut, B., 1947: The nucleation of ice formation by silver iodide. *J. Appl. Phys.* 18, 593—595.
- Birstein, S. J., 1952: The effect of relative humidity on the nucleation properties of photolyzed silver iodide. *Bull. Amer. Met. Soc.* 33, 431.
- Birstein, S. J., 1955: The role of adsorption in heterogeneous nucleation. I: Adsorption of water vapor on silver iodide and lead iodide. *J. Meteor.* 12, 324—331.
- Edwards, G. R. and L. F. Evans, 1960: Ice nucleation by silver iodide: I. Freezing vs. Sublimation. *J. Meteor.* 17, 627—634.
- Weickmann, H., 1951: A theory of the Formation of Ice Crystals. *Arch. Met. Geoph. und Bioklim. A*, 4, 309—323.
- Fletcher, N. H., 1970: Physical basis of ice crystal nucleation: Developments since 1960. Second Nat. Conf. on Wea. Mod., Santa Barbara, 320—324.
- Mason, B. J., 1960: The Nucleation and Growth of Ice Crystals. *Geophys. Monogr. No. 5*, Amer. Geophys. Union, 226—232.
- Weickmann, H., U. Katz and R. Steele, 1970: Ag. — Sublimation or Contact nucleus? Second Nat. Conf. on Wea. Mod. Santa Barbara, 332—336.
- Schaefer, V., 1946: The production of ice crystals in a cloud of supercooled water droplets. *Science* 104, 457.
- Luck, W., 1964: Über die Assoziation des flüssigen Wassers. *Fortschr. Chem. Forsch.* 4, 653—781.
- Bashkirowa, G. M. und P. N. Krasikow, 1947: Investigation of certain substances as crystallization reagents of supercooled fog. *Trudy Glavnoi Geofiz. Obs.* 72, 118—126.
- Langer, G., J. Rosinski and S. Bernsen, 1963: Organic crystals as icing nuclei. *J. Atmos. Sc.* 20, 557—562.
- Braham, Jr., R., 1963: Phloroglucinol seeding of undercooled clouds. *J. Atmos. Sc.* 20, 563—568.
- Plaude, N. O., 1969: Ice-nucleating ability of Phloroglucinol. *Proceedings, 7th Int. Conf. Cond. & Ice Nucl.*, 211—214.
- Fukuta, N., 1966: Experimental studies of organic ice nuclei. *J. Atmos. Sc.* 23, 191—196.
- Parungo, F. P. and J. P. Lodge, Jr., 1967: Freezing of aqueous solutions of non-polar gases. *J. Atmos. Sc.* 24, 439—441.
- Pruppacher, H. R., 1963: The effects of electric fields on cloud physical processes. *ZAMP* 14, 590—598.
- Gabarashvili, T. G. und A. I. Kartsvadze, 1969: Influence of electric charges upon the ice forming activity of artificial nuclei. *Proc., 7th Int. Conf. Cond. & Ice Nucl.*, 220—224.
- Allee, P., 1970: persönl. Mitteil.
- Mossop, S. C., 1968: Comparisons between concentration of ice crystals in cloud and the concentration of ice nuclei. *J. Rech. Atmos.* 3, 119—124.
- Zettlemoyer, A. C., Tcheurekdjian, N., Hosler, Ch. L., 1963: Ice nucleation by hydrophobic substrates. *ZAMP* 14, 496—502.
- Edwards, G. R., L. F. Evans and A. F. Zipper, 1970: Two-dimensional phase changes in water adsorbed on ice-nucleating substrates. *Trans. Farad. Soc.* 66, 220—234.
- G. T. Barnes, 1963: Phase transitions in water sorbed on ice forming nuclei. *ZAMP* 14, 510—518.
- Weickmann, H., 1949: Die Eisphase in der Atmosphäre. *Ber. Deutsch. Wetterdienst, US-Zone*, Nr. 6, 53 S.
- Weickmann, H., 1968: Report on highlights of the international workshop on cloud nuclei. *J. Rech. Atmos.* 3, 11—16.