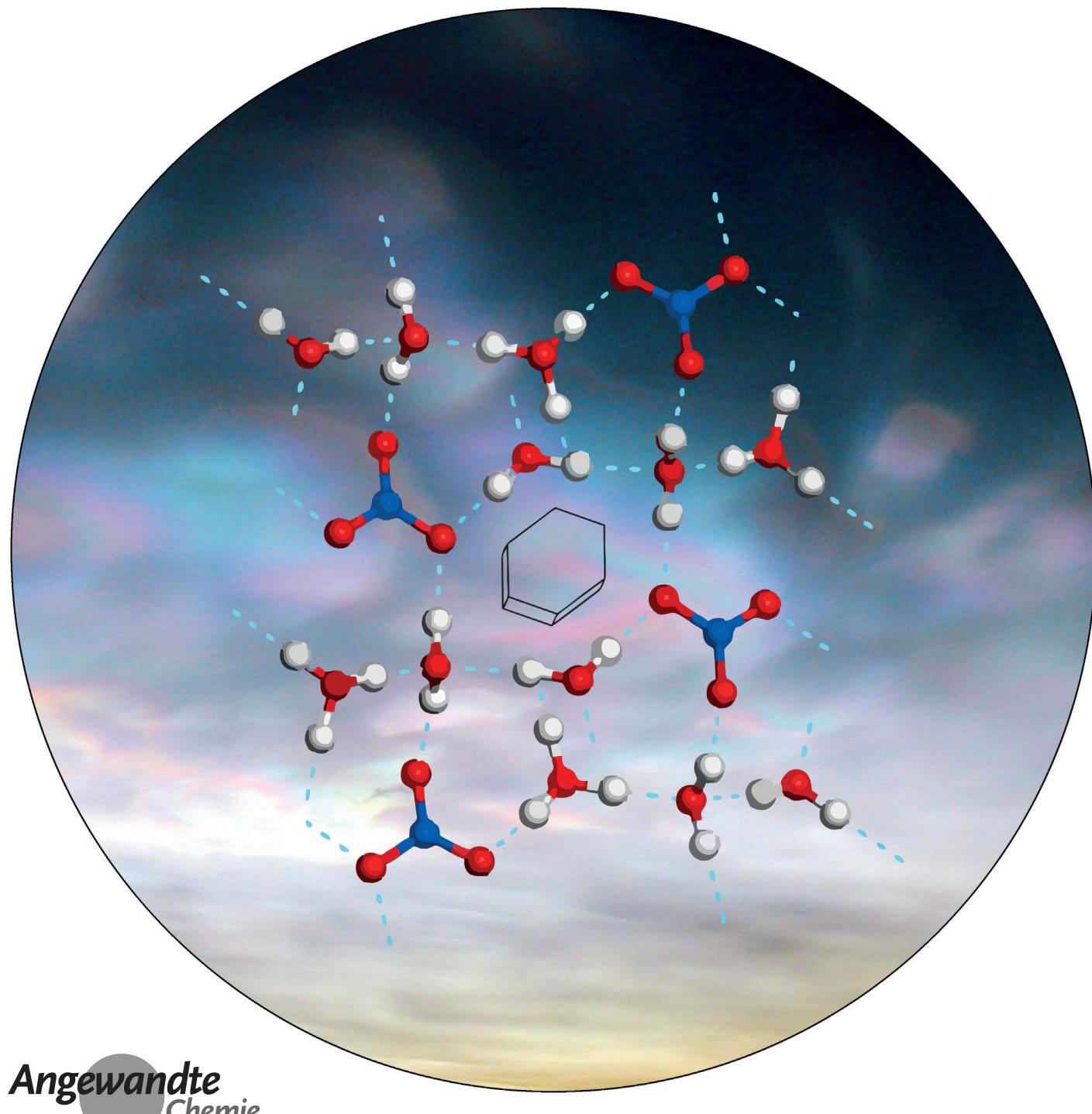


Metastabiles Salpetersäuretrihydrat in Eiswolken

Fabian Weiss, Frank Kubel, Óscar Gálvez, Markus Hoelzel, Stewart F. Parker, Philipp Baloh, Riccardo Iannarelli, Michel J. Rossi und Hinrich Grothe*



Abstract: Die Zusammensetzung von hochliegenden Eiswolken ist ein intensiv diskutierter Gegenstand der aktuellen Forschung. Die Bildungsmechanismen und die genaue Phasenzusammensetzung sind, nicht zuletzt aufgrund der schwierigen Zugänglichkeit, noch nicht endgültig aufgeklärt. Hier wird eine lange vermutete, aber strukturell unbekannte Phase vorgestellt. Diese Phase ist alpha-Salpetersäuretrihydrat (alpha-NAT), eine metastabile Phase von NAT. Mittels Röntgen- und Neutronendiffraktionsexperimenten wurde die Phase analysiert und daraus eine schlüssige Struktur abgeleitet. Schwingungsspektren wurden aufgenommen und mit theoretischen Berechnungen verglichen. Es konnte eine starke Interaktion zwischen Eis und alpha-NAT beobachtet werden, was die experimentellen Spektren und die Kinetik beim Phasenübergang erklärt. Auf Grundlage der ermittelten Ergebnisse wird ein dreistufiger Prozess zur Bildung von NAT in stratosphärischen Wolken vorgeschlagen.

Salpetersäuretrihydrat (NAT) ist ein wichtiger Bestandteil von polarstratosphärischen Wolken (PSCs).^[1] Sowohl Messungen mit Wetterballons^[2,3], als auch mit satellitengestütztem FTIR in Kombination mit bodenbasiertem LIDAR, konnten feststellen, dass Salpetersäurehydrate in Mischung mit Eis vorliegen.^[4] Die ermittelten homogenen Nukleationsraten von NAT (oberes Limit $3 \times 10^{-10} (\text{cm}^{-3} \text{Luft}) \text{ h}^{-1}$) sind zu niedrig zur eigenständigen Wolkenbildung,^[5,6] deshalb nimmt man an, dass es zur heterogenen Nukleation auf Eis oder auf Mikrometeoriten kommt.^[7,8] Die hohe Nukleationsbarriere für die homogene Nukleation von NAT mag der Grund sein, warum es bisher nicht in Aerosolkammerexperimenten nach-

gewiesen werden konnte. Sowohl die Zeit, um homogene Nukleation zu induzieren, als auch die benötigten Keime, um eine heterogene Nukleation zu starten, fehlen hierfür.^[9] 2004 wurde von einem Forschungskonsortium der National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) NAT in Zirruswolken und in Kondensstreifen entdeckt.^[10] Auf Basis dieser Entdeckung und aufgrund der Tatsache, dass die gemessene Feuchtigkeitsübersättigung in diesen Wolken viel zu hoch ist, haben Gao et al.^[11] ein Modell entwickelt, das die Bedingungen in diesen hochliegenden Wolken zu erklären versucht.

Die Idee von Gao et al.^[11] ist, dass sich in der oberen Troposphäre nicht das thermodynamisch stabile und allgemein bekannte hexagonale Eis (I_h) bildet, sondern ein Eis komplexer Zusammensetzung (so genanntes Delta-Eis). In dieser Form soll Eis als Mischung von hexagonalem ($P6_3/mmc$) und kubischem Eis ($Fd\bar{3}m$) vorliegen (auch wenn spätere Forschungen eher darauf hindeuten, dass Stapelfehler und Verminderungen der Symmetrie in Eis I_h vorhanden sind),^[12,13] und die Oberfläche könnte mit NAT bedeckt sein. Die Oberflächenbedeckung mit NAT und die metastabile Phase könnten zusammen ein weiteres Wachstum der Teilchen verhindern und so zu einem erhöhten Wasserdampfpartialdruck führen, was die Beobachtungen in Feldexperimenten erklären würde. Die Idee wäre, dass sich statt dem thermodynamisch stabilen beta-NAT zuerst das metastabile NAT (alpha-NAT) bildet, was in Einklang mit den Beobachtungen in Labor- und Feldexperimenten wäre. Interesanterweise wurde alpha-NAT von vielen Atmosphärenwissenschaftlern wenig Aufmerksamkeit geschenkt, und der Hauptfokus bei den bisherigen Arbeiten liegt ausschließlich beim thermodynamisch stabilen beta-NAT.

Bei den in der unteren Stratosphäre/oberen Troposphäre (US/OT) herrschenden Bedingungen könnte alpha-NAT mehrere Stunden, in Mischung mit Eis sogar über einen Tag, existieren.^[14] Unglücklicherweise war die Kristallstruktur von alpha-NAT bis heute unbekannt, sodass eine genaue spektroskopische Identifikation schwer möglich war. Gute spektroskopische Informationen sind jedoch unerlässlich, um Feldmessungen an Eiswolken durchzuführen, da in diesem Bereich fernanalytische Methoden notwendig sind. Aufgrund der Metastabilität von alpha-NAT war es nicht möglich, einen Einkristall zu produzieren, es konnte jedoch ein reines Kristallpulver erzeugt werden. Dies ermöglichte es, erstmals die Struktur von alpha-NAT zu bestimmen. Beim kritischen Vergleich der neuen Struktur (monoklin, $P2_1/a$ – Abbildung 1) mit der bekannten beta-NAT-Struktur (orthorhomatisch, $P2_12_12_1$) fällt auf, dass die alpha-Struktur eine niedrigere Symmetrie, aber eine Elementarzelle mit ähnlichem Volumen aufweist.^[15] Die gefundene Struktur zeigt im Weiteren eine gute Übereinstimmung mit den Röntgen- und Neutronendiffraktionsdaten, die unabhängig voneinander, unter Anwendung derselben Probenpräparationsmethode, aufgenommen wurden (Abbildung 2). Die Verfeinerung wurde mit dem Programmpaket TOPAS 4.2^[16] vorgenommen, wobei eine weitgehende Übereinstimmungen erreicht werden konnte (Verlässlichkeitsfaktoren R_{prof} und wR_{prof} waren unter 5%). Damit ist dies der erste eindeutige Beweis für die Existenz der alpha-NAT-Phase auf Basis von Diffraktionsmethoden.

[*] F. Weiss, P. Baloh, Prof. Dr. H. Grothe

Institut für Materialchemie, Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9/BC/01, 1060 Wien (Österreich)
E-Mail: grothe@tuwien.ac.at
Homepage: <http://www.imc.tuwien.ac.at>

Prof. Dr. F. Kubel
Institut für Chemische Technologie und Analytik
TU Wien (Österreich)

Dr. Ó. Gálvez
Instituto de Estructura de la Materia, IEM-CSIC
Madrid (Spanien)

Dr. M. Hoelzel
Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II)
Technische Universität München (Deutschland)

Dr. S. F. Parker
ISIS Facility, STFC Rutherford Appleton Laboratory
Chilton, Didcot, OX11 0QX (Großbritannien)

Dr. R. Iannarelli, Dr. M. J. Rossi
Paul-Scherrer Institute, Laboratory for Atmospheric Chemistry
5232 Villigen (Schweiz)

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201510841> zu finden.

 © 2016 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

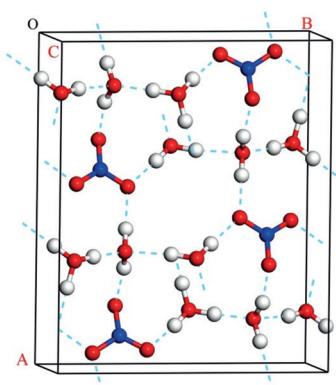


Abbildung 1. Elementarzelle der alpha-NAT-Struktur. Achsen: A, B, C (Ursprung: O). Sauerstoff rot, Stickstoff blau, Wasserstoff grau. Durchgezogene Verbindungslinien: kovalente Bindung, gestrichelte Verbindung: Wasserstoffbrücke.

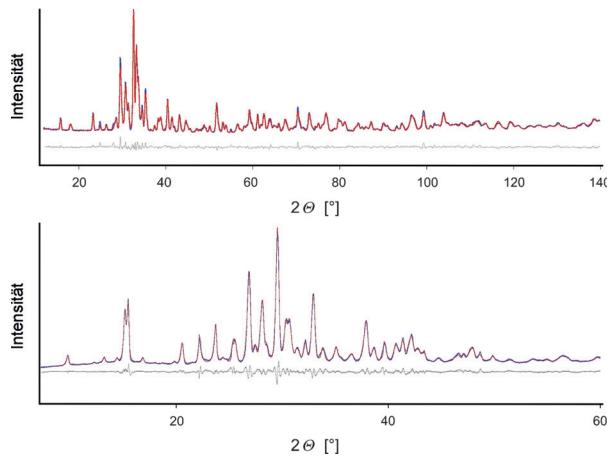


Abbildung 2. Oben: Neutronendiffraktogramm von alpha-NAT, erzeugt bei 159 K und gemessen bei 4 K. Unten: Röntgendiffraktogramm von alpha-NAT, erzeugt bei 155 K. Rot: experimentelle Daten; blau: berechnete Daten; Grau: Differenz

Diese neue Struktur wurde verwendet, um Infrarot(IR)- und inelastische Neutronenstreuungs(INS)-Spektren zu berechnen und mit experimentellen Daten zu vergleichen (Abbildung 3). In beiden Spektren wurden die Bandenpositionen mit ausreichender Genauigkeit innerhalb der Grenzen der theoretischen Berechnungen gefunden (es wurden harmonische Näherungen und kein Modell für die Berechnung der Bandenbreite verwendet). Bei den berechneten INS-Spektren ist ein Fehlen von Intensität bei 80 und 520 cm⁻¹ zu beobachten. Diese Banden können den Translations- und Librationsmodi des kristallinen Eises zugeschrieben werden, die in allen experimentellen Aufnahmen zu finden sind.^[17] Im Fall der IR-Spektren (untere Graphik in Abbildung 3) liefern die theoretischen Berechnungen keine Informationen über die Bandenbreite, sodass diese willkürlich über eine Lorentz-Funktion mit einer Halbwertsbreite von 80 cm⁻¹ für alle Wellenzahlen festgelegt wurde. Ausgenommen davon sind die OH-Streckschwingungen von H₃O⁺ (Banden bei ca. 2900–2700 cm⁻¹), für welche aufgrund vorangegangener Arbeiten^[18] eine größere Breite von ca. 200 cm⁻¹ festgelegt wurde. Trotz dieser Einschränkungen wurden die meisten Bandenpositionen des IR-Spektrums mit ausreichender Genauigkeit

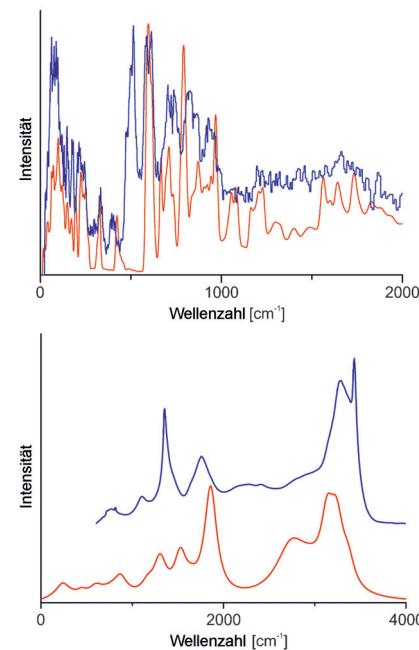


Abbildung 3. Oben: inelastische Neutronenstreuung von alpha-NAT. Unten: IR-Spektrum von alpha-NAT. Blau: experimentelle Daten; rot: mit CASTEP berechnete Daten.

festgestellt. Die schmale Bande bei 3430 cm⁻¹, die in allen experimentellen Spektren auftritt (Abbildungen S1, S2 und Tabellen S2a, S2b), konnte jedoch aufgrund der Grenzen der theoretischen Methode nicht erklärt werden. Wir folgern, dass die Bande nicht dem alpha-NAT zuzuordnen ist, sondern kleinen kristallinen Eisclustern, welche durch die Probenpräparation entstehen.

Ein möglicher Grund, weshalb es nicht möglich war, alpha-NAT in seiner reinen, wasserfreien Form herzustellen (wie bei der Analyse der Schwingungsspektren beschrieben) mag sein, dass es aufgrund seiner Struktur eine stärkere Affinität zu Wasser hat als beta-NAT. Um diese Hypothese zu stützen, wurde HNO₃-Dampf auf einem reinen Wasser-Eisfilm bei atmosphärenrelevanten Temperaturen abgeschieden. Die Aufschlüsselung des IR-Spektrums dieser Kompositsschicht zeigt eine Mischung aus alpha-NAT und reinem H₂O-Eis, jedoch kein Anzeichen von beta-NAT, das sich allerdings nach dem Tempern klar herausbildet.^[19] Die Tabellen S2 a und S2 b in den Hintergrundinformationen zeigen die charakteristischen Peak-Positionen von alpha-NAT und beta-NAT, die hier im Bereich von 170–190 K und 183–200 K beobachtet werden konnten. Die Wachstumsbedingungen wurden für die Versuche so gewählt, dass sie die Temperaturbedingungen in der oberen Stratosphäre möglichst gut simulieren (weitere Details dazu finden sich in den Hintergrundinformationen).

Es soll betont werden, dass das Wachstum von alpha-NAT unter den gegebenen Versuchsbedingungen ohne offensichtliche Nukleationsbarriere stattfindet, sobald ein genügend dicker Eisfilm vorhanden ist. Diese Beobachtung stützt die Tatsache, dass Eis die metastabile alpha-Phase stabilisiert. Gemäß der Arbeit von Zondlo et al.^[20] weichen die Ergebnisse in zwei Punkten voneinander ab: 1) Die Bildung eines unterkühlten H₂O/HNO₃-Flüssigfilms vor der Bildung der

alpha-NAT-Phase, wie sie in einigen Studien beschrieben wurde, konnte unter den hier verwendeten Bedingungen nicht beobachtet werden; 2) das Verdampfen von H₂O aus dem unterkühlten H₂O/HNO₃-Flüssigfilm war nicht notwendig, um die kristalline alpha-NAT-Phase zu bilden. Diese Punkte widersprechen einem Großteil der auf diesem Gebiet publizierten Arbeiten, die keine Kristallisation von NAT bei oder unter dem Eis-Frostpunkt von 188 K beobachteten. Stattdessen wurde eine Nukleation der metastabilen alpha-NAT-Phase ohne merkliche Nukleationsbarriere gefunden.^[18,19] In früheren Arbeiten zur Kinetik der Reaktion wurde bereits eine Wechselwirkung zwischen Eis und alpha-NAT beobachtet. Es konnte in kinetischen Messungen, mittels XRD und Kryo-ESEM, gezeigt werden, dass alpha-NAT-Kristalle stabilisiert werden, wenn sie in eine Eismatrix eingebunden sind, und damit weit höhere Temperaturen überstehen als in ihrer reinen Form.^[14]

Mit dem Ziel, den Zusammenhang zwischen NAT und Wasser aufzuklären, wurden quantenmechanische Berechnungen auf {001}-Oberflächen von alpha- und beta-NAT-Kristallen durchgeführt (siehe die Hintergrundinformationen für Details). Die Berechnungen sagen eine größere Adsorptionsenergie (5–30%) für Wasser an der alpha-NAT-Oberfläche im Vergleich zur beta-NAT-Oberfläche voraus, was in Einklang mit unseren Hypothesen ist. Abbildung 4 zeigt schematisch die Adsorption eines Sechsringes von Wassermolekülen auf einer {001}-Oberfläche von alpha-NAT. Es gibt verschiedene Wasserstoffbrücken zwischen dem Wasserring und der NAT-Oberfläche, die eine zusätzliche Stabilisierung für das alpha-NAT darstellen.

Unsere vorgeschlagene Struktur wird durch alpha-NAT-Wachstumsexperimente mittels FTIR-Untersuchungen gestützt. Dafür wurde HNO₃ auf einem dünnen Wasser-Eisfilm abgeschieden (siehe die Hintergrundinformationen). Besonders hervorzuheben ist das Fehlen einer wesentlichen Nukleationsbarriere bei charakteristischen OT/US-Temperaturen (<188 K) in Gegenwart von Wasser-Eis. Unter den gegebenen Bedingungen (187.5–195 K) lagert sich alpha-NAT spontan zu stabilem beta-NAT um. Wir unterscheiden daher klar zwischen drei Phasen des NAT-Wachstums: 1) Bildung

von alpha-NAT, 2) spontane Umwandlung von alpha- zu beta-NAT in einem engen Temperaturfenster (187.5–195 K), 3) weiteres Wachstum der beta-NAT-Phase bis zu 195 K. Im Gegensatz zu Zondlo et al.,^[20] jedoch in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten,^[21] konnten wir keine Bildung eines amorphen HNO₃/H₂O-Flüssigfilms nach Zugabe von HNO₃ zu einem reinen Eisfilm beobachten. Wir schlagen deshalb eine Änderung im PSC-Bildungsprozess vom Typ Ia vor, indem zwei Vereinfachungen eingeführt werden: a) Die anfängliche Bildung einer amorphen HNO₃/H₂O-Flüssigphase ist nicht notwendig, da metastabiles alpha-NAT spontan in einem heterogenem Nukleationsprozess auf Wasser-Eis als Substrat ohne merkliche Nukleationsbarriere gebildet wird; b) Kristallisationsprozesse finden direkt als Resultat einer Gasphasendeposition, ohne den notwendigen Zwischen- schritt eines langsamen Kristallisationsprozesses aus der flüssigen Phase, statt. Darum kann alpha-NAT entweder eine Matrix bilden, in der Eiskristalle eingebettet sind, oder es kann selbst in einer Matrix aus Eis eingebettet werden.

Wir folgern, dass die Bildung von NAT in der Atmosphäre bei $T < 188$ K (Gefrierpunkt in OT/US) über die metastabile alpha-NAT-Phase stattfindet, die sich dann bei steigender Temperatur in die stabile beta-NAT-Phase umwandelt. Ab einer Temperatur von $T > 195$ K ist aufgrund der schnellen Umwandlung kein alpha-NAT mehr zu beobachten. Das spontane Wachstum der alpha-NAT-Phase ist ein Anzeichen für die starke Affinität von NAT zu Wasser-Eis, was bei der Modellierung von Wachstumsvorgängen für PSCs in der US und für Cirren in der OT mit einbezogen werden muss.

Experimentelles

Die Ostwald'sche Stufenregel besagt, dass es im Allgemeinen nicht der stabilste, sondern der am wenigsten stabile Polymorph ist, der sich zuerst bildet.^[22] Diese Tendenz kann in der Natur bei den Polymorphismen vieler molekularer Feststoffe beobachtet werden. Ausgehend von einer ungeordneten Probe (amorph oder unterkühlt) bildet sich zuerst die am wenigsten geordnete kristalline Modifikation. Basierend auf dieser Idee wurde amorphes NAT auf einer goldbeschichteten Oberfläche durch Abscheidung kleiner Tröpfchen (2 μm) aus einem Vernebler (Meinhard TR-50-A1) hergestellt. Mit dieser Technik war es möglich, amorphe Salpetersäure-Wasser-Proben unterschiedlicher Konzentration darzustellen. Langsames Erwärmen und die sich daraus ergebende Kristallisation machen drei neue metastabile Hydratphasen zugänglich,^[23,24] von denen eine alpha-NAT (bei einer Konzentration von 25 Mol-%, bzw. 53.8 Gew.-%) ist. Die mit dieser Methode dargestellte Probenmenge war jedoch nicht ausreichend, um die Kristallstruktur mithilfe von Diffraktionsexperimenten in der gewünschten Qualität zu analysieren. Dieses Problem wurde gelöst, indem die Lösung direkt in flüssigen Stickstoff (77 K) vernebelt wurde. Dafür wurde der Vernebler etwa 30 mm über der Flüssigkeitsoberfläche von Stickstoff platziert, um eine möglichst schnelle Abkühlung zu erzielen. Nach der Produktion einer geeigneten Probenmenge wurde diese unter flüssigem Stickstoff aufbewahrt und dann in einen Kryostaten überführt, um experimentell die Amorphizität zu ermitteln. Danach wurde langsam bis zum Glasübergangspunkt (155 K) aufgewärmt, um die Kristallisation der Tieftemperaturphase zu ermöglichen. Daraufhin wurde die Probe über die Temperatur des alpha-beta-Phasenübergangs (180 K) erwärmt.

Die Struktur von alpha-NAT wurde mit der im CASTEP-Code^[25] enthaltenen Dichtefunktionaltheorie-Methode, unter Verwendung von Pseudopotential-basierenden Basissätzen mit einer „plane-wave-

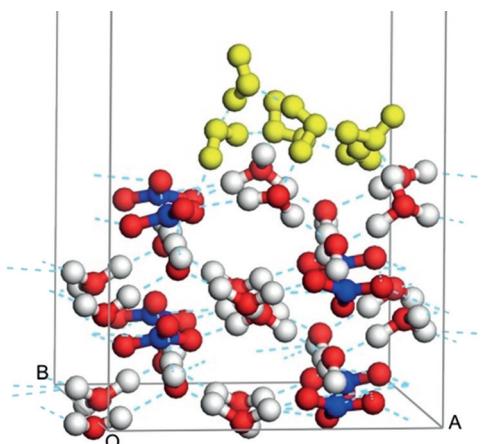


Abbildung 4. Nahansicht eines Wasserringes auf der {001}-Oberfläche von alpha-NAT. Diese Anordnung liefert die größtmögliche Adsorptionsenergie für einen Sechsring Wasser (gelb) auf einer {001}-Oberfläche von alpha-NAT.

cut-off“-Energie von 830 eV modelliert. Das gewählte Austauschkorrelationsfunktional war GGA-PBE,^[29] das für die Simulation von molekularen Festkörpern, ähnlich den hier untersuchten, verwendet wird.^[30–32] Für die geometrische Optimierung und das Schwingungsspektrum wurden strenge Konvergenzkriterien angelegt (5×10^{-6} eV Atom⁻¹, 0.01 eV Å⁻¹, 0.0001 Å und 0.02 GPa für Energie, maximale Kraft, maximale Verschiebung bzw. maximale Spannung). Die experimentelle Struktur wurde im geometrischen Optimierungsprozess unter Beibehaltung der experimentell ermittelten Zellparameter entspannt. INS-Spektren wurden am hochauflösenden Breitband-Spektrometer TOSCA (0–4000 cm⁻¹)^[24] am ISIS-Forschungszentrum aufgenommen. Unter Anwendung des CASTEP-Codes,^[25] mit den hier beschriebenen Einstellungen, wurden auch INS-Spektren von alpha-NAT berechnet. Die mittels Dichtefunktionaltheorie berechnete dynamische Matrix wurde unter Verwendung einer Störungsrechnung diagonalisiert, um die Phononenfrequenzen zu erhalten.^[26] Die Atomdynamiken im weiligen Modus sind im CASTEP-Programm enthalten und ermöglichen eine Visualisierung der Modi, was bei der Bandenzuordnung hilft und eine Berechnung des INS-Spektrums durch das Programm ACLIMAX^[27] zulässt.

FTIR-Spektren wurden durch Akkumulation von 10 Scans bei einer Auflösung von 4 cm⁻¹ mit einem Bruker 113v an der TU Wien^[23] und mit einem Biorad FTS-575C am PSI^[19] aufgenommen. Die Neutronendiffraktionsexperimente wurden am hochauflösenden Pulverdiffraktometer SPODI^[28] an der Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in Garching bei München aufgenommen. Der Streuwinkelbereich beträgt 0–160° mit einer Schrittweite von 0.05° und einer Wellenlänge von 1.5482 Å mit einem Germanium-(551)-Monochromator.

Die Röntgendiffraktionsexperimente wurden am XRC (TU Wien) mit einem Xpert-Pro-Pulverdiffraktometer (Panalytical), ausgestattet mit einer Kryozelle von Oxford Ltd., durchgeführt. Als Detektor wurde ein Xcelerator mit einer aktiven Scannlänge von 2.122° verwendet. Die Messungen wurden bei Cu_{Kα}-Wellenlänge mit einem Nickelfilter durchgeführt.

Danksagung

Dieses Forschungsprojekt wurde zum Teil von der europäischen Kommission im Zuge des 7. Forschungsrahmenprogrammes: „Stärkung und Ausbau der Forschungsinfrastruktur in Europa“ gefördert. Wir bedanken uns für die Messzeit an der Neutronenquelle ISIS und FRM II. Die Röntgennmessungen wurden am Röntgenzentrum der TU Wien (XRC) durchgeführt. H.G. und F.W. sind dankbar für die finanzielle Unterstützung durch den Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF) im Projekt P23027. O.G. dankt für die Unterstützung des Ministerio de Ciencia e Innovación, „Ramón y Cajal“ Programmes, in den Projekten FIS2010-16455 und CGL2013-48415. R.I. und M.R.J. danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften unter Projekt 200020_125204 und 200020_144431/1.

Stichwörter: Atmosphärenchemie · Diffraction · Eiswolken · Polarstratosphärische Wolken · Schwingungsspektroskopie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3276–3280
Angew. Chem. **2016**, *128*, 3334–3338

- [1] S. Solomon, R. R. Garcia, F. S. Rowland, D. J. Wuebbles, *Nature* **1986**, *321*, 755–758.
- [2] C. Voigt, J. Schreiner, A. Kohlmann, P. Zink, K. Mauersberger, N. Larsen, T. Deshler, C. Kröger, J. Rosen, A. Adriani, F. Cairo, G. Donfrancesco, M. Viterbini, J. Ovarlez, H. Ovarlez, C. David, A. Dörnbrack, *Science* **2000**, *290*, 1756–1758.
- [3] J. Schreiner, C. Voigt, C. Weisser, A. Kohlmann, K. Mauersberger, T. Deshler, C. Kröger, J. Rosen, N. Kjome, N. Larsen, A. Adriani, F. Cairo, G. Di Donfrancesco, J. Ovarlez, H. Ovarlez, A. Dörnbrack, *J. Geophys. Res.* **2003**, *108*, D58313.
- [4] M. Höpfner, N. Larsen, R. Spang, B. P. Luo, J. Ma, S. H. Svendsen, S. D. Eckermann, B. Knudsen, P. Massoli, F. Cairo, G. Stiller, T. V. Clarmann, H. Fischer, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 1221–1230.
- [5] T. Koop, U. M. Biermann, W. Raber, B. P. Luo, P. J. Crutzen, T. Peter, *Geophys. Res. Lett.* **1995**, *22*, 917–920.
- [6] D. A. Knopf, T. Koop, B. P. Luo, U. G. Weers, T. Peter, *Atmos. Chem. Phys.* **2002**, *2*, 207–214.
- [7] C. Voigt, H. Schlager, B. P. Luo, A. Dornbrack, A. Roiger, P. Stock, J. Curtius, H. Vossing, S. Borrman, S. Davies, P. Kono-pka, C. Schiller, G. Shur, T. Peter, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 1371–1380.
- [8] C. R. Hoyle, I. Engel, B. P. Luo, M. C. Pitts, L. R. Poole, J.-U. Groos, T. Peter, *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*, 9577–9595.
- [9] O. Stetzer, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6*, 3023–3033.
- [10] P. J. Popp, R. S. Gao, T. P. Marcy, D. W. Fahey, P. K. Hudson, T. L. Thompson, B. Karcher, B. A. Ridley, A. J. Weinheimer, D. Knapp, D. M. Montzka, D. Baumgardner, T. Garrett, E. Weinstock, J. Smith, D. Sayres, J. Pittman, S. Dhaniyala, T. Bui, M. Mahoney, *J. Geophys. Res. [Atmos.]* **2004**, *109*, D06302.
- [11] R. S. Gao, P. J. Popp, D. W. Fahey, T. P. Marcy, R. L. Herman, E. M. Weinstock, D. Baumgardner, T. J. Garrett, K. H. Rosenlof, T. L. Thompson, T. P. Bui, B. A. Ridley, S. C. Wofsy, O. B. Toon, M. A. Tolbert, B. Karcher, T. Peter, P. K. Hudson, A. J. Weinheimer, A. J. Heymsfield, *Science* **2004**, *303*, 516–520.
- [12] T. L. Malkin, B. J. Murray, A. V. Brukhno, J. Anwar, O. G. Salzmann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 1041–1045.
- [13] W. F. Kuhs, C. Sippel, A. Falenty, T. C. Hansen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 21259–21264.
- [14] H. Grothe, H. Tizek, D. Waller, D. Stokes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2232–2239.
- [15] alpha-NAT: ICSD-No.: 426542.beta-NAT: ICSD-No.: 1902.
- [16] TOPAS: Version 4.2, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, **2009**.
- [17] J. C. Li, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6733–6755.
- [18] B. M. Llorente, **2010** Ph.D. Thesis, UAM-CSIC.
- [19] R. Iannarelli, M. J. Rossi, *J. Geophys. Res. [Atmos.]* **2015**, *120*.
- [20] M. A. Zondlo, P. K. Hudson, A. J. Prenni, M. A. Tolbert, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 473–499.
- [21] G. Ritzhaupt, J. P. Devlin, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 90–95.
- [22] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289–330.
- [23] H. Tizek, E. Knözinger, H. Grothe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 972–979.
- [24] D. Colognesi, M. Celli, F. Cillico, R. J. Newport, S. F. Parker, V. Rossi-Albertini, F. Sacchetti, J. Tomkinson, M. Zoppi, *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, s64–s66.
- [25] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 567–570.
- [26] V. Milman, A. Perlov, K. Refson, S. J. Clark, J. Gavartin, B. Winkler, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 485404.
- [27] A. J. Ramirez-Cuesta, *Comput. Phys. Commun.* **2004**, *157*, 226.
- [28] M. Hoelzel, A. Senyshyn, N. Juenke, H. Boysen, W. Schmahl, H. Fuess, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **2012**, *A 667*, 32–37.
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [30] B. M. Giuliano, R. M. Escrivano, R. Martín-Doménech, E. Dartois, G. M. Muñoz Caro, *A&A* **2004**, *565*, A108.
- [31] X. Wu, F. Ma, C. Ma, H. Cui, Z. Liu, H. Zhu, X. Wang, Q. Cui, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 024703.
- [32] M. Dračinský, M. Šálab, P. Hodgkinson, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 6756.

Eingegangen am 23. November 2015
Online veröffentlicht am 16. Februar 2016