

Deutscher Wetterdienst in der US-Zone

Zentralamt Bad Kissingen

Leiter: Prof. Dr. Ludwig Weickmann

Berichte
des
Deutschen Wetterdienstes
in der US-Zone

Nr. 11

OZON

Bad Kissingen, 1949

„OZON“

Inhalt:

1. Vorträge und Diskussionen anlässlich der Sondertagung „Ozon“ am 17. und 18. IV. 1944 in Tharandt.
 - a) Hoelper: Überblick über die Ozonarbeiten beim Arbeitskreis Meteorologie;
 - b) Götz/Arosa: Der Stand des Ozonproblems (Frühjahr 1944);
 - c) Schröer: Theorie der Entstehung, Zersetzung und Verteilung des atmosphärischen Ozons;
 - d) Kiepenheuer: Gesetzmäßigkeiten der Ultraviolettrahlung der Sonne;
 - e) Bartels: Erdmagnetisch gemessene Schwankungen der Ultraviolettrahlung der Sonne;
 - f) Ehmert: Über das atmosphärische Ozon;
 - g) Moser: Ozon und Wetterlage;
 - h) Penndorf: Die Temperatur der Ozonschicht;
 - i) Ritschl: Instrumentelle Fragen der Ozonmessung;
 - k) Stranz: Entwicklung der Ozonradiosonde;
2. Regener, E.: Ozonschicht und atmosphärische Turbulenz. (Abdruck aus Forschungs- und Erfahrungsberichten des Reichswetterdienstes, A, Nr. 9 (1941).
3. Ehmert, Alfred und Hedwig: Über den Tagesgang des bodennahen Ozons.
4. Ehmert, Alfred: Über den Ozongehalt der unteren Atmosphäre bei winterlichem Hochdruckwetter nach Messungen im Flugzeug.
5. Ehmert, Alfred und Hedwig: Über die chemische Bestimmung des Ozongehaltes der Luft. (Abdruck aus Forschungs- und Erfahrungsberichten des Reichswetterdienstes, A, Nr. 13 (1941).

Zur Einführung.

Mit der vorliegenden Nummer der „Berichte des Deutschen Wetterdienstes in der US-Zone“ wird zunächst ein Sitzungsbericht der Sondertagung Ozon vom 17. und 18. April 1944 einem weiteren Kreise von Interessenten zugänglich gemacht. Dieser Bericht ist seinerzeit nur in engem Rahmen bekanntgegeben worden; da aber die ganze Entwicklung der Ozonfrage nicht an den damals erörterten Problemen vorbeigehen kann, erscheint es auch historisch gerechtfertigt, diese Publikation nachzuholen.

Diesem Sitzungsbericht werden dann noch 4 Arbeiten angeschlossen, die in den Forschungs- und Erfahrungsberichten des Reichswetterdienstes erschienen, aber ebenfalls nur einem ganz kleinen Kreise zugänglich waren.

Der Wetterdienst der US-Zone hofft durch diese Veröffentlichung das Ozonproblem zu fördern. Er wünscht zugleich das Andenken Dr. O. Hoelpers und Dr. E. Schröers zu ehren.

Prof. Dr. L. Weickmann.

1. Vorträge und Diskussionen anlässlich der Sondertagung „Ozon“ am 17. und 18. IV. 1944 in Tharandt

Dr. O. Hoelper †

a) Überblick über die Ozonarbeiten beim Arbeitskreis Meteorologie

Das den Meteorologen aus naheliegenden Gründen am stärksten interessierende und ihn unmittelbar angehende Ergebnis der Ozonforschung ist die Beziehung zwischen dem atmosphärischen Ozongehalt und der Wetterlage. Es ist klar, daß jede Möglichkeit zu einer vertieften Einsicht in das Zusammenspiel der das Wetter und seine Änderungen bestimmenden meteorologischen Elemente wahrzunehmen und zu studieren ist, sei es, daß diese zu einer unmittelbaren Verbesserung in der praktischen Anwendung jetzt gültiger Kenntnisse und Methoden führt, sei es, daß sie eine Überprüfung und Erweiterung unseres Wissens und der theoretischen Erkenntnisse zum Ziel hat, von denen unsere Vorstellungen über die physikalische Ursache der Wetterbildung abhängen. So zielt auch die weitere Verfolgung der eben genannten Beziehungen zwischen dem Ozongehalt der Atmosphäre und der Wetterlage zuletzt und in ihrer praktischen Bedeutung auf die Verbesserung der Wettervorhersage; allerdings ist angesichts der Schwierigkeit der Beobachtung und der Kompliziertheit der Theorie nicht zu erwarten, daß die gesuchten Zusammenhänge einfach sein werden.

Der bereits im Beginn der Ozonforschung sehr frühzeitig gefundene Zusammenhang zwischen Druckverteilung und Ozongehalt der Atmosphäre ist zunächst der Ausgangspunkt gewesen für die meteorologische Fragestellung im Rahmen des gesamten Ozonproblems. Schon bald zeigten die weiteren Untersuchungen die sehr enge Beziehung zwischen dem gesamten atmosphärischen Ozongehalt und verschiedenen meteorologischen Beobachtungen aus der oberen Atmosphäre. Neben der horizontalen trat die vertikale Verteilung des Ozons in den Blickpunkt des meteorologischen Interesses und damit ergab sich die Aufgabe, die meteorologische Frage nach der Bedeutung des Ozons für den Ablauf der troposphärischen Wettervorgänge einzuordnen in die Erforschung des viel umfassenderen Problems, das den Aufbau der gesamten Atmosphäre und die ihn bedingenden physikalischen und chemischen Ursachen zum Gegenstand hat. Die in den verschiedenen Spektralgebieten sehr verschieden wirksame Absorption der in die Atmosphäre eindringenden Strahlung und die dadurch hervorgerufene Schichtenbildung der Atmosphäre, der Zusammenhang der Ozon- und Wasserdampfabsorption mit dem Strahlungsgleichgewicht der oberen Atmosphäre, die Temperaturverteilung und die davon abhängigen Horizontal- und Vertikalbewegungen der Stratosphäre, die wechselnde vertikale Verteilungsfunktion des Ozons, die Korrelation zwischen Ozon und Luftdruck erweisen sich ebenso sehr als offene Fragen, deren Beantwortung nur im Zusammenhang des gesamten Erscheinungskomplexes angesehen werden kann, wie ihre Erforschung auch für die spezielle Fragestellung des praktischen Wetterdienstes von grundlegender und vordringlicher Bedeutung ist. Die Frage nach den

meteorologischen Auswirkungen der Schichtenbildung in der Stratosphäre, die Frage des Energieaustausches in der oberen Atmosphäre und die quantitative Kenntnis des Strahlungshaushaltes und seiner Schwankungen bei verschiedenen Wetterlagen sind das noch nicht gelöste Problem, von dem alle unsere Vorstellungen über die physikalischen Ursachen der Wetterbildung beherrscht werden, und wenn wir heute beispielsweise Höhenwetterkarten vom Niveau 40 mb zeichnen, so muß klar heraus gesagt werden, daß jede aerologische und synoptische Arbeit, die die Vorgänge der oberen Atmosphäre in Rechnung stellen will, einfach in der Luft hängt, wenn nicht über die konstituierenden Grundlagen dieser Vorgänge wenigstens annähernd Klarheit geschaffen wird.

Zur Durchführung eines synoptischen Beobachtungsprogrammes und insbesondere zum Studium der Möglichkeiten, die in einer Nutzbarmachung der Ozonbeobachtungen für wetterdienstliche Zwecke liegen, wurde auf der Oxforder Ozontagung im Jahre 1936 mit Zustimmung der Internationalen Meteorologischen Organisation die Einrichtung eines besonderen Ozonstationsnetzes mit etwa 15 gleichmäßig über Europa verteilten Stationen vereinbart. Der Bau und die Lieferung der hierfür eingesetzten englischen Dobson-Spektrometer machte erhebliche Schwierigkeiten, so daß die ersten Stationen erst im Laufe des Jahres 1939 eingerichtet werden konnten; das für Deutschland bestimmte Gerät ist noch gerade wenige Tage vor der Mobilmachung nach Potsdam gelangt. Nachdem nun bei Ausbruch des Krieges die in Gang befindlichen Forschungsarbeiten des damaligen Reichsamtes für Wetterdienst infolge seines vordringlichen Kriegseinsatzes in weitestem Umfange vorerst zurückgestellt werden mußten, erfuhr auch die Arbeit auf dem Gebiete des Ozons zunächst eine vollständige Unterbrechung; doch konnte Ende 1940 wenigstens die Dobson-Apparatur in Betrieb genommen und laufende Ozonmessungen sichergestellt werden. Aber erst im Laufe des Sommers 1943 gelang es, die Voraussetzung für eine systematische Forschungsarbeit zu schaffen und die Bearbeitung des Ozonproblems unter den oben angedeuteten weiteren Gesichtspunkten aufzunehmen. Freilich ist durch die gegenwärtigen Kriegsverhältnisse unsere Bewegungsfreiheit in personeller und materieller Hinsicht sehr eingeengt und eine Anzahl von Problemen, die auch im Zusammenhang des Ozons und darüber hinaus für die gesamte Meteorologie von grundlegender Bedeutung sind — ich nenne nur das Problem der Solarkonstante und der extraterrestrischen Energieverteilung der Sonne, speziell im UV —, können unter den heutigen Zeitverhältnissen nicht in Angriff genommen werden.

Die Einordnung des Ozons in den Zusammenhang anderer meteorologischer Erscheinungen läßt in unseren Arbeiten das Ozonproblem naturgemäß unter vorwiegend meteorologischen Gesichtspunkten sehen; auf der anderen Seite ist die meteorologische Fragestellung nur ein Teil des Gesamtproblems und in wesentlichen Punkten ihre Beantwortung erst auf der breiteren

hängigkeit wesentlich kompliziertere Gesetzmäßigkeiten aufweist als aus den früheren Messungen gefolgert werden konnte. Wir haben Anhaltspunkte dafür, daß die idealisierten Verteilungskurven des Ozons, die uns aus der Literatur bekannt sind, den wirklichen Verhältnissen nur sehr angenähert entsprechen, daß vielmehr — mindestens zeitweise — eine markante Unterteilung der Schicht maximalen Ozongehaltes vorhanden ist, wobei die untere Träger der wetterbedingten Schwankungen ist. Herr Götze hat die theoretische Möglichkeit eines solchen Verhaltens bereits früher dargetan.

Für die praktische Ermittlung der vertikalen Verteilungsfunktion des Ozons und zur vollständigen Erfassung des Gesamtcharakters der Ozonverteilung haben wir methodische Untersuchungen aufgenommen, um aus den Messungen des Umkehrreffektes eine einheitliche und übersichtliche Verfahrensweise mit dem Ziel einer möglichst schnellen und synoptischen Unterrichtung des Wetterdienstes auszubilden. Zweifellos ist die direkte experimentelle Messung in der freien Atmosphäre der integralen Berechnung aus Bodenbeobachtungen überlegen. Die im Rahmen troposphärischer Flugzeugaufstiege aus chemischen Messungen gewonnenen Ergebnisse Regeners zeigen dies in überzeugender Weise. Die Erweiterung dieser Flugzeugaufstiege bis in die Stratosphäre würde wichtiges Beobachtungsmaterial aus diesen Schichten beibringen; ein wesentlicher Fortschritt aber für die praktische Anwendung dieser Erkenntnis ist dann zu erwarten, wenn es gelingt, im regelmäßigen Registrierballonaufstieg bis zur Höhe von 25—30 km die Struktur der Ozonschicht zu erfassen. Die Konstruktion der Ozonradiosonde ist daher eine vordringliche Aufgabe der Ozonforschung. Das Studium und die technische Verwirklichung dieses Problems, die Entwicklung und der Bau einer einfachen und kompendiösen Apparatur, die den besonderen Erfordernissen des praktischen Betriebes angepaßt ist, hat im Rahmen unseres Arbeitskreises Prof. Weickmann für das Geophysikalische Institut der Universität Leipzig übernommen; wir werden einen näheren Bericht über den Stand der Arbeiten auf unserer heutigen Tagung noch entgegennehmen. Auch Prof. Regener hat im Anschluß an seine früheren Registrierballonaufstiege das Problem erneut aufgenommen; bei seinen reichen Erfahrungen auf dem Gebiet der experimentellen Ozonforschung dürfen wir auch von den Arbeiten des Friedrichshafener Instituts zur Erforschung der Physik der Stratosphäre eine starke Förderung dieses Sonderproblems der vertikalen Ozonverteilung erwarten. Auf ganz anderem Wege hat Herr Kiepenheuer vorgeschlagen, die Struktur der Ozonschicht zu untersuchen. Entsprechend der etwas anderen Problemstellung des Sonnenphysikers interessiert ihn allerdings weniger die vertikale Verteilungsfunktion des O_3 selbst, als vielmehr durch die Ozonschicht hindurchzustoßen, um die von dieser abgeschnitten kurzweilige UV-Strahlung über ihr zu erfassen. Er will einfach photochemisch wirksame Strahlungsmesser in die hohe Atmosphäre hinaufschleusen, um auf diese Weise über die vorhandenen Intensitäten bestimmter Wellenlängen Auskunft zu erhalten. Durch geeignete Wahl dieser Indikatoren dürfte es möglich sein, das Verfahren auch auf die mit der Höhe nachlassende Absorptionswirkung des Ozons abzustellen. Die wissenschaftlichen und technischen Voraussetzungen des Vorhabens sind weitgehend geklärt, doch mußte die Verwirklichung zurückgestellt werden.

Einer der wichtigsten Punkte für die Erforschung des Zusammenhanges von Ozon und Wetterlage ist die Frage nach dem Angriffspunkt und dem Kausalzusammenhang der Kräfte, die über das Ozon die in der oberen Atmosphäre sich abspielenden Vorgänge steu-

ern und damit auch das eigentlich meteorologische Geschehen in tieferen Schichten beeinflussen. Der Antriebsmechanismus dieser Vorgänge liegt im Strahlungshaushalt der Atmosphäre; seine Kenntnis und die Kenntnis seiner Schwankungen ist daher die wichtigste Grundlage für das Verständnis dieser Vorgänge und ihrer Auswirkungen im Wetter.

Das Ozon ist nur ein Posten in der Bilanz des Strahlungshaushaltes. Seine Bedeutung für diesen kann daher nur im Zusammenhang der übrigen Strahlung absorbierenden und emittierenden Bestandteile der Atmosphäre (Wasserdampf, Kohlensäure, Dunst und Wolkenschicht) beurteilt werden. Hierfür fehlen — mindestens was die Stratosphäre angeht — noch nahezu alle Voraussetzungen; beispielsweise sind über die Verteilung der für den Wärmehaushalt wichtigsten Gase Wasserdampf und Kohlendioxyd in der oberen Atmosphäre bisher nur unsichere Annahmen möglich, so daß die Ermittlung der die Atmosphäre erwärmenden und abkühlenden Strahlungsströme also ebenfalls noch unsicher ist und das zahlenmäßige Ergebnis der von verschiedenen Seiten vorgelegten Berechnungen um mehrere Größenordnungen von einander abweicht. Auch die Frage, ob in der mittleren Stratosphäre unterhalb 50 km Strahlungsgleichgewicht existiert oder nicht, ist keineswegs eindeutig beantwortet; solange dies aber nicht der Fall ist, entbehrt eine Aussage über die resultierenden Temperaturen dieser Schichten überzeugender Begründung.

Es ist dringend erforderlich, die hier vorhandenen Diskrepanzen aufzuklären; wir hoffen, daß die von Herrn Penndorf neu aufgenommenen Untersuchungen in dieser Richtung einen Fortschritt erbringen. Nach der experimentellen Seite hin haben wir die schwierige Frage einer direkten Messung des Wasserdampfgehaltes in der Atmosphäre in Angriff genommen; u. a. ist mit Bau eines speziellen Gerätes begonnen worden, um auf optischem Wege oberhalb Gipfelhöhe der Flugzeuge und Ballonaufstiege noch vorhandene Wassermengen zu erfassen.

Wenn man nach diesem kurzen Überblick über die in Gang befindlichen Ozonarbeiten nun fragt: was ist in den bisherigen Arbeiten erreicht, wo liegt das Schwergewicht der Problemstellung für uns und in welchen Punkten sind die künftigen Aufgaben mit besonderer Dringlichkeit und mit größtem Nachdruck zu fördern — so ist zu sagen:

Gegenüber den älteren Theorien der Ozonbildung und -verteilung, die weitgehend mit vorgegebenen Annahmen z. T. auf heute nicht mehr vertretbaren Grundlagen arbeiten, sind unter kritischer Bewertung sämtlicher vorhandener Grundlagen und Einflüsse neue Vorstellungen entwickelt worden und haben zu einer umfassenden Theorie geführt, die die Ozonverteilung in der Atmosphäre aus dem Zusammenwirken photochemischer Prozesse und von Turbulenzvorgängen verständlich macht. Angesichts der Bestätigung unserer theoretischen Anschauungen durch die Erfahrung (an den gemessenen Werten der Ozonverteilung) darf die Theorie als derzeit abgeschlossen gelten; in dessen erscheint die Beibringung weiteren Beobachtungsmaterials notwendig, um die Richtigkeit und die quantitative Geltung der entwickelten Vorstellungen soweit zu unterbauen, daß weitgehende Schlußfolgerungen und die praktische Anwendbarkeit der Theorie gesichert sind. Neben der Aufnahme großräumiger direkter Ozonmessungen in horizontaler und vertikaler Verteilung ist es dabei ein dringendes Erfordernis, Temperatur- und Feuchtigkeitsmessungen aus der Stratosphäre bis wenigstens 30 km zu beschaffen. Das Problem liegt in der Erfassung der gesamten thermodynamischen und strahlungsbedingten Vorgänge in der oberen Atmosphäre, von deren wirksamen Agenzien das Ozon nur ein Teil ist und nur in Wechselwir-

kung mit den übrigen Konstituenten der Atmosphäre betrachtet werden kann. Seine Bedeutung ist nicht bloß eine theoretische für das Verständnis und etwa die Berechnung der vertikalen Ozonverteilung, seine Lösung gibt vielmehr die unerläßliche Voraussetzung für jede unmittelbare praktische meteorologische Anwendung dieser Erkenntnisse. Die Grundlage für eine systematische Weiterarbeit an den von uns in Angriff genommenen Problemen ist damit gegeben. Die bisherigen Arbeiten haben die grundsätzliche Fragestellung geklärt, die experimentellen Arbeiten insbesondere sind soweit vorgetrieben, daß die Voraussetzungen für einen umfassenden apparativen Einsatz im Stationsnetz nunmehr gegeben sind. Die Entwicklungsarbeiten für die Meßapparaturen sind abgeschlossen, Versuchsapparaturen (speziell auch zur Klärung technischer Möglichkeiten regelmäßiger Messungen) sind bereits in Erprobung, die Lieferung der vorgesehenen Stationsapparaturen ist eine Frage der Zeit. Die Probleme der Ozonforschung sind zahlreich und mannigfaltig, und nur durch engste Zusammenarbeit der auf diesem Gebiet tätigen Forscher wird es möglich sein, sie ihrer Lösung entgegenzuführen. Dies ist der Sinn unseres Zusammenschlusses. Es wird die Aufgabe unserer Tagung sein, über den gegenwärtigen Stand der Ozonfrage und die Ergebnisse der bisherigen Arbeiten uns Rechenschaft zu geben, Ziel und Wege der weiteren Forschung danach festzulegen und gegebenenfalls die innerhalb unseres Arbeitskreises erforderlichen Maßnahmen zu treffen. Daß wir hierbei einen mit dem Ozonproblem so nahe vertrauten und durch seine Arbeiten zur Erforschung der atmosphärischen Ozons so verdienstvollen und geschätzten Kollegen, wie Herrn Prof. Götz unter uns sehen, begrüße ich mit besonderer Befriedigung. Wir sehen Ihrem Vortrag mit Spannung und Aufmerksamkeit entgegen und ich darf der Überzeugung schon jetzt Ausdruck geben, daß wir alle von Ihren Ausführungen neue Impulse und sicheren Gewinn für unsere gemeinsame Arbeit davontragen werden.

b) Prof. Dr. F. W. P. Götz, Lichtklimatisches Observatorium, Arosa:

Der Stand des Ozonproblems (Frühjahr 1944).

1945 werden es 100 Jahre, daß der Basler Chemiker Schönbein den Nachweis zu erbringen suchte, daß das von ihm entdeckte Ozon sich dauernd in der Atmosphäre finde. Aber erst die spektrographischen Untersuchungen der letzten 25 Jahre (Ergebnisse der kosm. Physik, Bd. I, Leipzig 1931; und Bd. III; 1938) haben entgegen manchem Zweifel gezeigt, daß dieses spurenhafte Ozon auch in Bodennähe tatsächlich vorhanden ist, daß es sich dabei aber nur um die Ausläufer einer in der hohen Atmosphäre eingelagerten Schicht handelt. An den 8 Kilometern, die das homogene gedachte Luftmeer ansteht, ist die Ozonschicht mit kaum 3 Millimeter Ozonbetrag oder Ozonmenge beteiligt. Was sie trotzdem hochbedeutsam macht, sind die ausgeprägten selektiven Absorptionseigenschaften des Ozons. Wie ein Fenster schirmt die Ozonhülle die unter ihr geborgene Lebenssphäre. Das ursprüngliche Problem hat sich in ungeahnter Weise erweitert. Den Meteorologen beispielsweise interessieren vor allem die Ströme strahlender Energie innerhalb der Atmosphäre; lange war das Interesse lediglich auf die Eigenschaften des Wasserdampfes abgestellt; nun tritt daneben mehr und mehr aus langer Aschenbrödelrolle das ebenfalls dreiatomige Ozon als gleichberechtigter Partner.

Schon zur Gewinnung des unmittelbaren Beobachtungsmaterials beruht bei der spektrographischen Ozonbestimmungsmethode natürlich alles auf einer

genauen Kenntnis der Absorptionseigenschaften.

Absorptionseigenschaften.

Die mächtige Hartleybande verursacht das vorzeitige Ende des Sonnenspektrums (F. W. P. Götz, Ph. Casparis, Photographie des ultravioletten Sonnenspektralendes. Z. angew. Photogr. 4, 65; 1942) nach der ultravioletten Seite, so daß bei leistungsfähiger Apparatur schon die kürzeste Wellenlänge bei einer bestimmten Sonnenhöhe ein Maß des Ozonbetrages abgibt. Üblicherweise wird dieser aus der Schwächung einer von der Ozonschicht noch mit meßbarer Intensität durchgelassenen Wellenlänge erschlossen. Die Absorptionskoeffizienten der sich an die Hartleybande anlagernden Hugginsbanden sind temperaturabhängig, nach neuen Bestimmungen (D. Barbier, D. Chalonge, Sur les coefficients d'absorption de l'ozone dans la région des bandes de Huggins. Ann. Phys. [11], 17, 272; [1942]) jedoch durchaus nicht entsprechend der bisherigen Angaben, daß die Absorptionsmaxima unbeeinflusst wären. Unsere bisherige Zurückhaltung in den durch M. Nicolet angegriffenen Arosaer Messungen der Temperatur der Ozonschicht war also nicht unbegründet. Die Chapuisbanden im Sichtbaren sind verhältnismäßig schwach, sie liegen im Bereich maximaler Sonnenenergie; auch ihre Temperaturabhängigkeit ist zu berücksichtigen, wenn man aus der spektralphotometrisch gemessenen Sonnenintensität, etwa aus Teneriffa nach Müller und Kron oder dem riesigen Smithsonian-Material (Tien Kiu, Etude de l'absorption atmosphérique d'après les observations faites à Montezuma de 1920 à 1930, par la Smithsonian Institution. Publ. Obs. Lyon II. Ser. 1, 241 [1938]) Ozonbeträge ableitet. Endlich absorbiert Ozon im langwelligen, besonders für dunkle Ausstrahlung und Wärmehaushalt interessierenden Gebiet. Die Absorptionsbande zwischen 9,0 und 9,7 μ ist deswegen besonders bedeutsam, weil sie in dem sonst sehr transparenten atmosphärischen Fenster von 8 bis 13,5 μ liegt. Nach Strong übersteigt die Absorption der 9,6 μ -Bande die bisherigen Annahmen um wohl das Zehnfache, sie ist sehr stark druckabhängig, etwa entsprechend der 4. Wurzel aus dem Druck (J. Strong, On a new method of measuring the mean height of the ozone in the atmosphere. J. Franklin Inst. 231, 121; [1941]). Aus gleichzeitigen Bestimmungen des Ozonbetrages aus dieser Bande und wie üblich dem UV kann er so die mittlere Höhe der Ozonschicht erschließen, wobei freilich nicht zu übersehen ist, daß sich die vertikale Verteilung des Ozons über einen ziemlichen Druckbereich erstreckt.

Gleich wichtig wie die Absorption des Ozons ist für die Theorie diejenige des Sauerstoffs. Hier ist zur Zeit die Frage vor allem, in welchem Umfang für die ozonerzeugenden Sauerstoffbanden das Beer'sche Gesetz nicht gültig ist. (W. Heilpern, Die Absorption des Lichtes durch Sauerstoff bei der Wellenlänge $\lambda = 2144 \text{ \AA}$ in Abhängigkeit vom Druck. Helv. Phys. Acta 14, 329; [1941]), (Edgar Meyer, Über die Durchlässigkeit der Erdatmosphäre für Sonnenstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 2144 \text{ \AA}$, ebenda, 14, 625 [1941]).

Ozonapparaturen.

Während für Einzeluntersuchungen die verschiedensten Apparate verwendet worden sind bis zu den kleinen Kunstwerken bei den unbemannten Aufstiegsregenern und der Ozon-Radiosonde (W. W. Coblentz, R. Stair, Distribution of ozone in the stratosphere. J. of research 22, 573 [1939]), sind die laufenden Reihen des Ozonbetrages fast durchweg mit Dobson-Apparaturen gewonnen. Dem Dobson-Spektrographen folgte das empfindlichere photoelek-

trische Spektralphotometer, mit dem durchlaufend zur Zeit außer in England in Tromsö, Aarhus, Potsdam bzw. Dresden und Arosa gemessen wird. Zwecks Einheitlichkeit des älteren und neueren Materials sind die Werte des alten Dobson-Spektrographen nach Arcsaer Vergleichen unabhängig von Sonnenhöhe oder Ozonbetrag auf 88 Prozent zu reduzieren. Dies liegt an den ursprünglich zu geringen Absorptionskoeffizienten, bei Verwendung der neuen Absorptionswerte errechnet sich in guter Übereinstimmung der Korrektionsfaktor: 0,87. Übrigens gibt schon das Observatorium Zi-Ka-Wei seine Dobsonspektrographenmessungen auf Grund geänderter Absorptionskoeffizienten, so daß Vorsicht geboten ist bei der Zusammenstellung des Materials.

Bei künstlicher Lichtquelle für spektrale Bestimmungen des Ozons innerhalb einer verhältnismäßig geringen Erstreckung, wofür Penndorf zur Unterscheidung vom Ozonbetrag eine Einigung auf den Namen „Ozongehalt“ vorschlägt, genügen schon einfache Spektrographen. Hier wendet man sich übrigens bei der Wünschbarkeit eines auf einfache Weise zu gewinnenden umfangreicheren Materials in vermehrtem Maße nun auch wieder verbesserten chemischen Methoden zu. Der Kunstgriff von V. H. Rögner, (Messungen des Ozongehaltes der Luft in Bodennähe. Meteor. Z. 55, 459 [1938]) besteht in der Verwendung einer nur ganz kleinen Menge Reaktionslösung; Kondensieren des Ozons an tiefgekühltem Silicagel nach Briner (Adsorption et dosage de l'ozone de l'air au moyen du gel de silice refroidi. Verh. Schweiz. Naturf. Ges. Chur 1938, 151) sowie Edgar und Paneth (J. L. Edgar, F. A. Paneth, The separation of ozone from other gases. J. Chem. Soc. 1941, 511) wäre außer für Standardmessungen zu zeitraubend; dagegen geben Paneth und Glückauf (Measurement of atmospheric ozone by a quick electrochemical method, Nature 147, 614; [1941]) eine sehr rasch arbeitende elektrische Methode an. Solche chemischen Messungen des Ozongehaltes sollten auch rein klimatologisch interessieren als Kriterium reiner Luft, bei der Herausarbeitung des alpinen Hang- und Talklimas u. a.

Die Verteilung des Ozonbetrages über die Erde.

Als gedrängten Überblick geben wir eine Isoplethendarstellung des mittleren Ozonbetrages. Ein „mit den Jahreszeiten wandernder Gürtel maximalen Ozons“ (F. W. P. Götz, Über Ortshelligkeit im ultravioletten Licht. Verh. Schweiz. Naturf. Ges. Luzern, 2, 109, [1924]) wurde schon vor dem Vorliegen irgendwelcher Messungen vermutet. Nach Abb. 1, in der er strichpunktiert mitgezeichnet ist, liegt er im Herbst und vor allem im Winter in etwa 60° N, scheint sich im

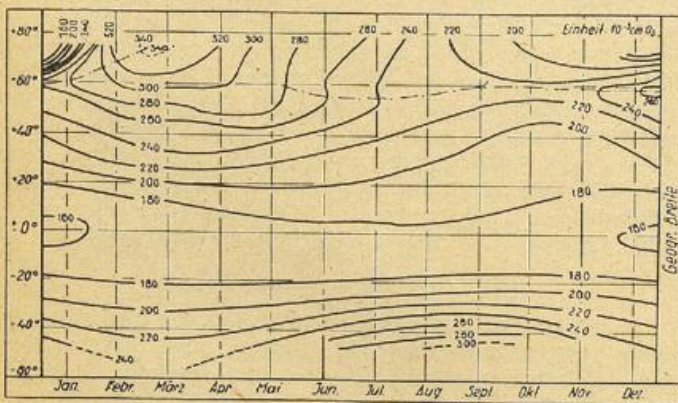


Abb. 1 Isoplethen des Ozonbetrags.

Frühjahr allerdings gegen den Pol zurückzuziehen und tritt im Sommer, wie die Königsbucht-Messungen gezeigt haben, zunächst als sekundäres Nebenmaximum

auf. Immer und immer wieder betonte ich die Wichtigkeit von Messungen im hohen Norden bis zu der zugespitzten Formulierung: „Ein Jahresgang des Ozons über dem Pol mit seiner halbjährigen Nacht, und dieses Problem wäre gelöst“ (Umschau 1935). In Tromsö hat nun E. Tönsberg seit einer kleinen gemeinsamen Arbeit vom Winter 1934/35 dauernd gemessen und seine Ergebnisse sind ganz außerordentlich interessant. Der bekannte Abfall vom Frühjahr zum Herbst verläuft in Tromsö von 0,340 cm zu Anfang März stetig auf 0,200 cm im November; dann aber sackt das Ozon ab, besonders ausgeprägt zwischen 12. Dezember und 8. Januar, um wieder geradezu eruptionsartig bis Monatsende auf den doppelten Betrag emporzuschwellen. Der Mittelwert des Lochs ist 0,150, einzelne Werte gehen herunter bis 0,050, was etwa auch der tiefste von Hamilton (High latitude ozone measurements. Quart. J. Roy. Meteor. Soc. 65, 210; [1939]) in der Polarnacht Nordostlands gemessene Betrag ist, dessen Ergebnisse wegen der Unsicherheit der Skalengleichheit übrigens für unsere Abbildung nicht mitverwertet sind. Es steht mir nicht zu, Herrn Tönsberg (Tromsö, Aarhus und Arosa stehen in gegenseitigem Austausch ihrer Messungen) mit einer ausführlichen Diskussion seines hoffentlich bald zur Veröffentlichung kommenden Materials vorzugreifen. Interessant müßte es auch sein, einmal während eines Winters den Ozonverlauf in Tromsö und gleichzeitig einer Nachbarstation in der Breite des Polarkreises zu verfolgen. Die starken Gradienten des Polarwinters gehen Hand in Hand mit starken Schwankungen des Ozons. Während im Sommerhalbjahr keine großen meridionalen Unterschiede der interdiurnen Veränderlichkeit bestehen, sie ist Juli/August in Indien 0,005, in Arosa 0,009, in Tromsö 0,010, in Spitzbergen 0,007 cm — steigt sie im Dezember in Tromsö bis 0,056, worauf auch Penndorf (Herr Penndorf gab mir freundlichst Einblick in ein Manuskript „Beiträge zum Ozonproblem II“) zur Betonung der Wichtigkeit der Advektion hinweist. — Auch der Jahresgang gemäßigter und südlicher Breiten ist durchaus keine ideale Sinuskurve. Das Maximum in Arosa Ende April ist ein Buckel. Dem Jahresgang von Zi-Ka-Wei (Shanghai) ist August bis Oktober ein sekundäres Maximum überlagert, und ähnliches zeigt Chiplonkar (Measurements of atmospheric ozone at Bombay. Proc. Ind. Acad. Sci. A 10, 105; [1939] für Bombay. Für den Äquator weisen A. und E. Vassy (Sur l'origine des variations de l'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique. C. R. 212, 301 [1941]) gar auf zwei Hauptmaxima hin; die Senke zwischen ihnen beträgt nach den sphärischen Beobachtungen allerdings nur 1 Prozent und bedarf so weiterer Bestätigung. Schließlich zeigt die Südhalbkugel nach der Isoplethendarstellung ausgesprochen mehr Ozon als die Nordhemisphäre, was wir noch aus ihrer größeren Turbulenz verstehen werden, sind doch ihre meridionalen Temperaturunterschiede größer.

Die photochemische Ozonbildung

Den Schlüssel zum Verständnis dieser Verhältnisse haben wir in der photochemischen Theorie des Ozons. Das Ozon wird bei der Absorption der Wellenlängen um rund 2000 Å im Sauerstoff gebildet, während längere Wellenlängen, die im Ozon absorbiert werden, dann dieses wieder zersetzen; so bildet sich nach E. Rögner eine Gleichgewichtskonzentration aus. Die grundlegende Theorie der vertikalen Einlagerung einer derartigen photochemischen Gleichgewichtsschicht in der Atmosphäre gab R. Mecke. Als Gleichgewichtsbetrag sind schon im Ergebnisband I 0,16 bis 0,17 cm vermutet, wie sie nicht nur am Äquator, sondern optimal auch im Herbst mittlerer Breiten gefunden werden. Nun ist das Gleichgewicht stark temperaturabhängig, tiefe Temperatur erlaubt eine sehr viel hö-

here Konzentration; Harteck wies schon 1931 darauf hin, daß nach der kalten Polarnacht die Ozonmenge bei wiedererscheinender Sonne besonders stark zu nehmen müsse, bis die nachhinkende Erwärmung schließlich wieder das Ozon abbaut. Unwillkürlich hält man sich den Jahresgang von Tromsö vor Augen. Aber ist dies schon ausreichend? Warum haben wir denn entgegen aller Theorie gerade die geringen Ozonbeträge über dem Äquator mit seiner zudem kalten Stratosphäre, woher das wetterhafte Anschwellen des Ozons? So ist schon an der ebengenannten Stelle darauf hingewiesen, daß die photochemische Theorie nur haltbar sei bei gleichzeitiger Einbeziehung atmosphärischer Verfrachtungen. In dieser Hinsicht haben beim weiteren Ausbau der Theorie Wulf und Deming einen sehr aufschlußreichen Beitrag gegeben durch Berechnung der Halbwertszeit, in der eine Störung des photochemischen Gleichgewichts etwa infolge Konvektion durch die Sonne wieder zurückgebildet wird. In 50 km Höhe, also an der oberen Grenze der Ozonschicht, geschieht dies schon in wenigen Minuten; in 25 bis 30 km Höhe braucht es schon Tage; hier ist also konvektiv oder advektiv verfrachtetes Ozon schon im „geschützten Bereich“. Für einen Ozonstrom aus dem hohen Quellgebiet gab Jaumotte interessante Ansätze, nur müßte an Stelle der unzulänglichen Diffusion der Austausch gesetzt werden, womit sich seit Jahresfrist H. U. Dütsch auf meine Anregung befaßt.

Beobachtungsergebnisse der vertikalen Verteilung

Die vertikale Verteilung wurde erschlossen teils indirekt aus Messungen des Zenitlichtes auf Grund des Umkehrreffektes, teils in direktem Durchstoßen der Schicht mittels unbemanntem Ballon, Stratosphärenballon oder Radiosonde. Die Verteilung des Ozongehaltes auf verschiedene Höhen ist für verschiedene Ozonbeträge nach cm Ozon pro km in Abb. 2 zusammengestellt. Nach dem Umkehrreffekt liegt je die Hälfte des Ozons bei geringen Ozonbeträgen über bzw. unter 23 km ü. M.; bei hohem Ozonbetrag liegt diese mittlere Höhe in 21 km. Die aus dem Umkehrreffekt

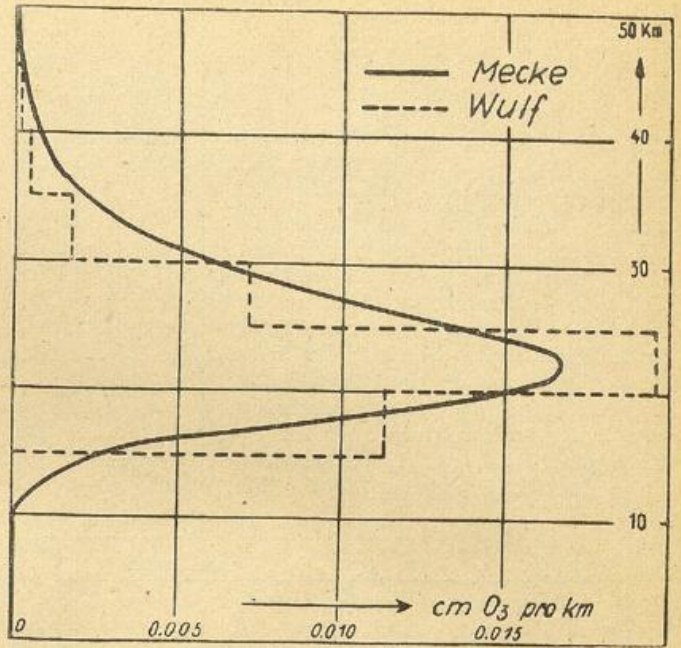


Abb. 2 Theoretische Ozonverteilung. Die Höhe maximalen Ozongehalts ist gegeben.

analytisch erschlossene Blockverteilung in Ergebnisband III zeigt nun klar, wie sich bei mittleren Verhältnissen über Arosa schon bei einem Ozonbetrag 0,280 der oberen Gleichgewichtsschicht von 0,160 eine tiefere geschützte Schicht von 0,120 unterschiebt, diese unter schwillt bei weiterer Zunahme des Ozonbetrages entsprechend an, wobei dann auch die ursprünglich scharfe Trennung der beiden Schichten in etwa 20 km Höhe etwas verschwommener wird. Für Ozonbetrag 0,280 cm ergab sich die mittlere Höhe der tieferen Schicht in 11, die Höhe der oberen in 29 km Höhe, wobei allerdings zunächst nicht einzusehen ist, warum die Gleichgewichtsschicht nun höher liegen sollte. (Abb. 3). Daß diese Doppelschichtung noch von

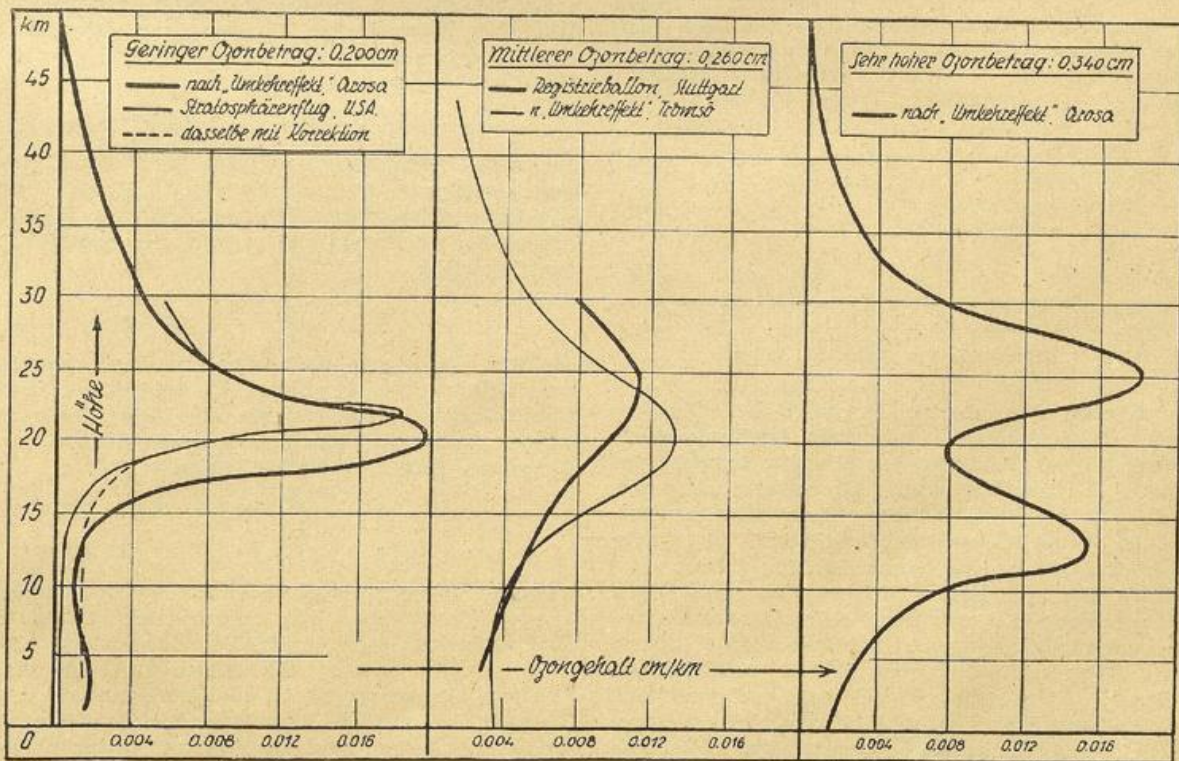


Abb. 3 Messungen der vertikalen Ozonverteilung.

keiner direkten Methode erbracht werden konnte, be-
rechtigt wohl zu dem Appell, daß dem Umkehreffekt
auch heute noch weitere Pflege zugewandt werden
möchte. Von anderer Seite wird nun neuerdings auf
ganz anderem unabhängigen Wege eine Advektions-
schicht in 11 km Höhe nachgewiesen. Damit nähern
wir uns schon mehr dem bodennahen Bereich mit sei-
nen meteorologischen Faktoren, die kürzlich E. Re-
gener (Ozonschicht und atmosphärische Turbulenz.
Meteor. Z. 60, 253; [1943]) sehr eindringlich dargelegt
hat, worauf ganz besonders verwiesen sei. Die Fried-
richshafener chemischen Messungen (R. Auer, Über
den täglichen Gang des Ozongehaltes der bodennahen
Luft. Gerl. Beitr. 54, 137; [1939] und A. Ehmert,
s. S. 58) zeigen in Bestätigung der Tagesgänge von
Cauer sehr schön das Aufräumen stagnierender
ozonarmer Luft in unmittelbarer Bodennähe durch die
Turbulenz. Dem von Auer gegebenen Ozongang beim
Föhn des 21. November 1938 (Abb. 4) entspricht gut

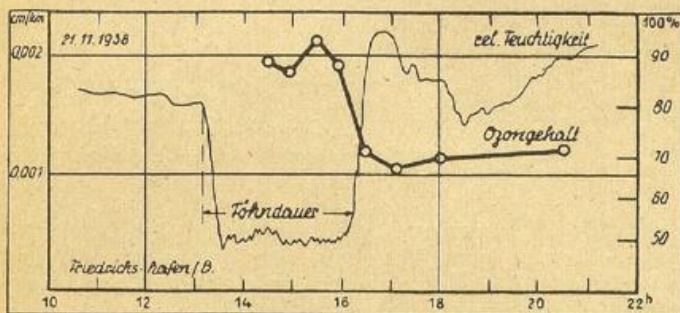


Abb. 4 Tagesgang des Ozons bei Föhn.

ein Arosaer Beispiel vom 14. Oktober 1939, bei dem
allerdings der Gesamtbetrag, als „Ozonwolke“ (F. W.
P. Götz Ozonwolken, Helv. Phys. Acta 13, 3; [1940]),
gemessen ist (Abb. 5); der weitere Verlauf am 15. mit
dem Einbruch von Saharastaub illustriert wohl in hübs-
cher Weise die Ausführungen auf Seite 262 der eben
zitierten Arbeit von E. Regener.

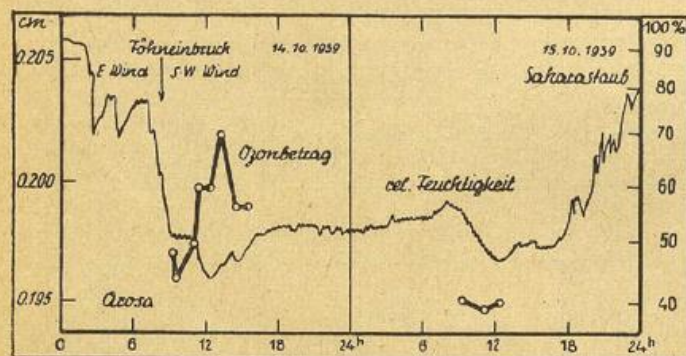


Abb. 5 Tagesgang des Ozons bei Föhn.

Nun auch noch die obere Grenze der Ozon-
schicht. Eine schöne Möglichkeit bestünde nach
Ergebnisband I im Studium der Mondfinsternisse im
Ultraviolett, da hier die ganze Ozonschale ja einen
einheitlichen Lichtschirm bildet. Mein alter Lehrer,
Geh.-Rat M. Wolf, hat sich auf der Sternwarte
Königstuhl-Heidelberg in seinen letzten Jahren auf
meine Bitte hin in dieser Richtung bemüht, doch
hatten die damaligen spektralen Hilfgeräte des Waltz-
reflektors nicht die nötige Lichtstärke. Hier dürfte
wohl das Interferenzfilter für Ultraviolett künftig
weiterführen. Neuerdings gelangen Barbier,
Chalonge und Vigroux (Utilisation des éclipses
de lune à l'étude de la haute atmosphère. C. R. 214,
983 (1942). — Etude spectrophotométrique de l'éclipse
de lune des 2 et 3 mars 1942. Ann. Astrophys. 5, 1 [1942])

zu Aussagen bis vorläufig 16 km Höhe; sie betonen
auch die Möglichkeit, solchermaßen etwaige weitere
unbekannte Spurengase der Atmosphäre zu entdecken.
Von den verschiedenen anderen Möglichkeiten zu einer
Aussage über die obere Grenze des Ozons interessiert
neuerdings vor allem die Natriumschicht. Als
Bernard aus dem Dämmerungseffekt ihre Höhe zu
60 km angab, wies ich unter der Annahme, daß es
sich nicht um Resonanzfluoreszenz, sondern um Photo-
lumineszenz handle, in Ergebnisband III kurz darauf
hin, daß entsprechend auch hier die Höhe der Ozon-
schicht als gewissermaßen den festen Erdkern ver-
größernd wieder hinzugeschlagen werden müßte. In der
Tat fanden dann Vegard und Tönsberg (Investiga-
tions on the auroral and twilight luminescence,
Geofys. Publ. 13, Nr. 1 [1940]) eine obere Natrium-
grenze von 116 km. Penndorf (Die Ozonverteilung
zwischen 40 und 50 km Höhe und die Lage der Ozon-
schattengrenze bei Sonnenuntergang. Meteor. Z. 60,
401 [1943]) hat unter schärferer Definition der Ozon-
schattengrenze die Absorptionsverhältnisse unterhalb
der Obergrenze der Ozonschicht durchgerechnet mit
dem Ziel, gerade die Obergrenze der Ozonschicht mög-
lichst genau zu erfassen. Auch Cario und Stille
(Bestimmung und Deutung der Natrium-Fluoreszenz-
strahlung im Dämmerungsleuchten. Z. Phys. 116, 122
[1940]) sollen anstelle ihrer früheren auf Resonanz-
fluoreszenz beruhenden Angaben (G. Cario, U. Stille,
l.c.) nun neue Messungen gemacht haben, die eine
Ozonobergrenze von 54 km ergeben. Übrigens mag
das Natriumleuchten mitunter gewissermaßen un-
mittelbar sichtbar werden in den Leuchtstreifen, für
die sich am 27. 1. 1941 nach einer etwas ungenauen
parallaktischen Höhenbestimmung als Höhe die untere
Ionosphäre ergab (F. W. P. Götz, Das Nachthimmels-
licht. Handb. der Geophys. 8, 122 [1940]). — Eine ge-
naue Ozonverteilung an der Obergrenze ist natürlich
sehr erwünscht für die Theorie der „warmen Schicht“,
an die uns das Phänomen des anomalen Schalls zurzeit
leider nur allzuoft erinnert, ein Gebiet, das nach
Kriegsende vielleicht wieder mehr gepflegt werden
kann, nachdem sich mit den heutigen ausgedehnten
aerologischen Daten die Schallbahn viel sicherer fest-
legen lassen muß als vor 20 Jahren. An der gelegent-
lich noch bezweifelten Existenz der warmen Schicht
ist schwerlich zu zweifeln, aktueller ist zur Zeit wohl,
daß das Ozon auch für die

Temperatur der tieferen kalten Stratosphäre

mehr und mehr bedeutungsvoll wird. Nach einer Ver-
anschaulichung von Raethjen (Zum Strahlungsgleich-
gewichtsproblem. Meteor. Z. 57, 317 [1940]) ergibt
schon der elementarste Ansatz für das Strahlungsgleichgewicht

$$2 \sigma T_s^4 \cdot k = S \cdot k_s + L \cdot k_L$$

in dem die rechte Seite das aus Sonnenstrahlung S
und tellurischer Strahlung L bei den Absorptions-
koeffizienten k absorbierte, die linke Seite das von
beiden Seiten der stratosphärischen Schicht zur Kom-
pensation Ausgestrahlte bedeuten,

$$\frac{S \cdot k_s}{L \cdot k_L} = \begin{cases} 0,18 & \text{für 15 km Höhe} \\ 1,0 & \text{für 30 km Höhe} \end{cases}$$

Reine Wasserdampfabsorption würde selbst dem
oberen Wert schon nicht mehr gerecht, zumal sie nach
den neueren Daten nach Elsasser und Strong
viel weniger ausgibt (die Absorption in atmosphä-
rischem Wasserdampf ist viel geringer als in reinem
Dampf). Da ist die Kohlensäure: Sie absorbiert zwischen
13 und 17 μ fast total, ihre Ausstrahlung wird darum
erst in der Stratosphäre wirksam, aber wegen ihres
überall sich gleichbleibenden Anteils kann sie die

stratosphärischen Temperaturunterschiede zwischen Tropen und gemäßigten Breiten auch nicht erklären. Deren Ursache sieht F. Möller (Zur Erklärung der Stratosphärentemperatur. Naturw. 31, 148 [1943]. — F. Linke, F. Möller, Langwellige Strahlungsströme in der Atmosphäre und die Strahlungsbilanz. Handb. d. Geophys. 8 [1944]) so in der veränderlichen Schutzwirkung des über der Kohlensäure liegenden, im genannten Spektralbereich ebenfalls absorbierenden Ozons: Am Äquator bedeutet das dort geringe Ozon vermehrte Ausstrahlungsfähigkeit der Kohlensäure und entsprechend niedrigere Temperaturen der Tropopause. Noch unmittelbarer ist die zum selben Ergebnis kommende Darstellung von Dobson (Atmospheric radiation and the temperature of the lower stratosphere. Quart. J. Meteor. Soc. 68, 202 [1942]). Nachdem nicht nur der Wasserdampf an Bedeutung verloren, sondern andererseits die 9,6 μ -Ozonabsorption sehr gewonnen hat, mag man wohl in erster Annäherung nun Wasserdampf, Kohlensäure und Ozon als gleich starke Absorber einschätzen. Wasserdampf und vor allem Kohlensäure haben wohl eine Strahlungsgleichgewichtstemperatur unter 200° abs. Für die Ozongleichgewichtstemperatur darf man natürlich nicht die hohen Werte setzen, die an der einer vollen Intensität der kurzwelligeren Sonnenstrahlung ausgesetzten Ozonobergrenze die warme Schicht schaffen. Aber selbst unter der Annahme, daß alles kurzwellige Licht schon weggefiltert ist und so das Ozon der tieferen Stratosphäre nur terrestrische Strahlung absorbiert, kommt man schon auf 250° abs.; einige kurzwellige Strahlung wird aber zweifellos absorbiert und die Temperatur erhöhen. So wäre für unsere Breiten die rohe Bilanz

O ₃	260°	}	im Mittel 220° abs.
CO ₂	200°		
H ₂ O	200°		

was sich sehr annehmbar ausnimmt.

Ozonbetrag und Wetter

Daß eine enge Beziehung zwischen Ozon und selbst Bodenwetterkarte (in Schanghai zeigen sich umgekehrt zu Mitteleuropa höhere Ozonwerte in der Antizyklone), vor allem aber den meteorologischen Daten der Stratosphäre besteht, zeigten Dobson, Duckert, und in einer besonders gründlichen Studie Meetham. Überraschend eng ist die positive Korrelation des Ozonbetrages und der potentiellen Temperatur in 18 km Höhe, negativ ist sie zur Dichte, zum Druck und zur Höhe der Tropopause (H. Johansen, Eine aerologische Untersuchung mittels Radiosondierungen in Tromsø während der Zeit 31. März bis 30. April 1939 [Abschnitt III, Ozonvariationen in Zusammenhang mit Tropopausen- und Temperaturvariationen]. Met. Annaler 1. 54, [1942]). Als Gedächtnisregel diene folgendes Schema in der Art des Gegenläufigkeitsgesetzes:

tief	Ozonbetrag entspricht	hoch
tief	Stratosphärentemperatur	hoch
hoch	Tropopausenhöhe	tief
hoch	Troposphärentemperatur	tief
TW	Luftmasse	AK

Man ist versucht, einen ursächlichen Zusammenhang entsprechend den Darlegungen des letzten Abschnittes zu suchen. Falls die Druckminderung in höheren Schichten eine Folge erhöhten Ozons ist, so müßte sich durchschnittlich die negative Korrelation zwischen Ozonbetrag und der absoluten Höhe der 500-mb- bzw. 225-mb-Fläche des Folgetages größer ergeben als die gleiche Korrelation am Vortag. Nach einer derzeitigen Untersuchung von F. Baur und Götz erfolgt aber Ab- und Zunahme des Ozonbetrages fast gleichzeitig

mit der Hebung und Senkung der Flächen gleichen Luftdruckes, also genau dasselbe Ergebnis, das schon früher Meetham für Ozon und potentielle Temperatur erhalten hatte. Wenn etwas derartiges existiert, wird es offenbar vollkommen überdeckt durch die Strömungsvorgänge, und das Ozon wäre als konservative Eigenschaft im wesentlichen dann nur deren „Indikator“ (Chapman). Aber auch dies rechtfertigt schon voll ausreichend das Interesse des Meteorologen. Wenn man seit Jahren Tag für Tag den Ozonbetrag mißt und immer wieder sieht, wie bei einem Einbruch von Arktikluft der Ozonbetrag steigt, bei einer Ozonabnahme auf einen Vorstoß des Azorenmaximums hofft, so bleibt nicht der geringste Zweifel an der überwiegenden Rolle advektiver Vorgänge, wenn diese streng natürlich auch nur mittels der modernen Höhenwetterkarten verfolgt werden können, die mir persönlich übrigens nicht zugänglich sind. Auch die Übereinstimmung der wetterhaften und der Gegenläufigkeit in meridionaler Richtung („kosmischen“ Gegenläufigkeit) erklärt sich am einfachsten durch Advektion. Aber ebenso wie die Advektion es nicht allein erklären kann, warum die Tropopause in tiefen Zyklonen weiter herabreicht (Palmén'scher Tropopausentrichter) als je in polaren Gebieten, finden sich auch bei der Neubildung von Zyklonen höhere Ozonbeträge, als sie durch Advektion allein herangeschafft werden könnten. Eine junge Mittelmeerdepression mag den Ozonwert in Arosa plötzlich emporschnellen lassen. Neben der Advektion spielen sicher auch Vertikalbewegungen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Die alte Scheidewand zwischen Stratosphäre und Troposphäre ist ja längst gefallen (siehe Abb. 1 bei A. Refsdal, Meteor. Z. 50, 216 [1933]); in die Zykone (Tropopausentrichter) wird Luft heruntergesaugt aus höherem ozonreicherem Niveau, sei es nach üblicher Darstellung aus der sich photochemisch spontan wieder erneuernden Gleichgewichtsschicht oder aus einer durch Advektion sich wieder erneuernden sekundären Advektionsschicht. Palmén (Über die dreidimensionale Luftströmung in einer Zykone und die Ozonverteilung, Procés-Verbaux Assoc. de Météor. Washington 1939 II, Bergen 75 [1940]) sieht sowohl Tropopausentopographie wie Ozonverteilung als Effekt der dreidimensionalen Luftströmung. Ein weiterer Fortschritt kann hier nur erreicht werden durch Schaffung eines dichten synoptischen Beobachtungsnetzes. — Die besprochene Verknüpfung von „Tropopausenwellen“ und Ozon führt uns auf die Frage von Ozonwellen (F. W. P. Götz, Ozonwellen, Verh. Schweiz. Naturf. Ges. Schaffhausen 1943, 87) ganz allgemein. Da vom Luftdruck kaum schon ausreichend lange Reihen aus den für die Frage der Steuerung interessierenden Höhen vorliegen, sollte der Indikator Ozon eine willkommene Ergänzung bieten. Bei der in Bälde zur Veröffentlichung kommenden Arosauer Reihe wurden die Abstände benachbarter Ozon-Spiegelpunkte (Abb. 6) abgegriffen. An

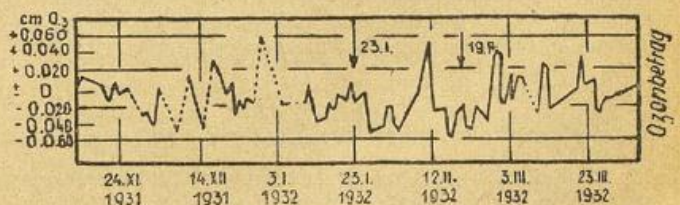


Abb. 6 Spiegelungspunkte.

erster Stelle stehen Wellen von 27 und 31 Tagen, weniger häufig finden sich auch 36 1/2, 10 oder 20 und 15 1/2 Tage. Bei Durchsicht der Reihen zeigt sich manches, das im Einzelnen näher untersucht werden sollte. Der starke Einsatz des Ozonbetrages im Winter 1939/40, dem ersten kalten Winter, zeigt sich in Arosa deutlich in

wellenartigen Schüben, die im Abstand von 24 Tagen einsetzen, der aus den Leipziger Untersuchungen bekannten polaren meridionalen troposphärischen Welle. Vor allem wird aber nun der langjährige Verlauf interessieren. Ich möchte kaum daran zweifeln, daß in dieser Reihe eine 3½jährige Periode steckt, die der von Baur und Schubert untersuchten dreijährigen Luftdruckwelle entspricht. Wir haben zur Arosaer Ozonreihe den Luftdruckgang im Mittel einiger Höhenstationen invers beigezeichnet (Abb. 7). Während eines

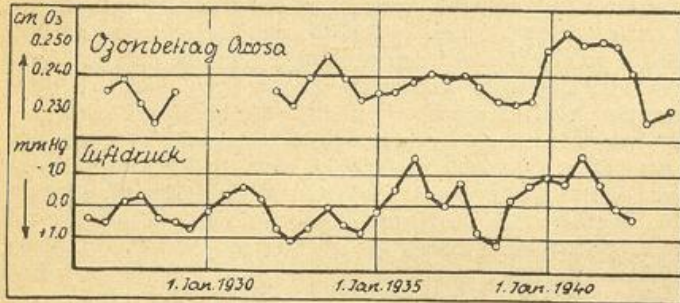


Abb. 7 Langjähriger Gang des Ozonbetrags in Arosa in halbjährig übergreifenden Jahresmitteln.

ganzen Jahrzehnts verhältnismäßig schwacher Ausschläge im Jahresmittel des Ozonganges brachte nur 1933 einen höheren Betrag; in jenem Jahr meldeten Jaumotte und Zistler bei hohen Aufstiegen eine stärkere Temperaturzunahme als üblich; wie mag es sich hier bei dem starken Ozonanstieg der letzten Jahre verhalten haben? Die 27tägige Welle berechtigt uns schließlich, kurz auch noch auf die immer gern diskutierte Frage Ozon und Sonnenaktivität einzugehen. Während die wetterhaften Ozonschwankungen, wie wir sahen, in relativ tiefen Schichten vor sich gehen, sollte ein Einfluß der Sonnenaktivität, mindestens primär, die Gleichgewichtsschicht treffen. Immer wieder findet man in der Literatur noch wie selbstverständlich die Annahme hoher Ozonwerte im Sonnenfleckenmaximum. Aber nur eine sehr starke Änderung der solaren Spektralverteilung ließe sie etwas erwarten. Mir schien der sicher nicht große Einfluß immer eher in der Richtung zu liegen, daß im Gegenteil das Sonnenfleckenmaximum den Ozongehalt vermindert. In Abb. 7 liegt im Sonnenfleckenminimaljahr der Ozonbetrag höher, als der Ausschlag der Luftdruckkurve erwarten ließe; umgekehrt bleibt er beim Sonnenfleckenmaximum 1937 entschieden zurück. Den Einfluß im Einzelnen, etwa bei magnetischen Stürmen, würde man vorteilhaft an nächtlichem Ozonmaterial verfolgen. Den Mechanismus könnte ich mir so denken, daß sich mit steigender Sonnenaktivität irgendwelche weitere hochatmosphärische Schichten bilden, die gerade die ozonerzeugende Sonnenstrahlung schwächen; vielleicht ausgehend von dem in Arosa bei zwei Nordlichtern nachgewiesenen Stickstoffatomen. Aber wir wollen weitere Spekulationen bis zum nächsten möglicherweise ebenfalls nochmals starken Sonnenfleckenmaximum zurückstellen.

Diskussionsbemerkungen zum Vortrag Prof. Dr. Götz:

1. Prof. Dr. Weickmann bemerkt, daß besonders Beobachtungen an Mittelmeerzyklonen notwendig sind, bei denen hohe Ozonwerte auftreten, und weiterhin, daß die 31tägige Welle im Dezember 1943 auch von ihm beobachtet wurde.

2. Dr. Schröer: Eine ganze Anzahl von Fragen werden durch den eigenen Vortrag beantwortet und bis dahin zurückgestellt werden. Vorweg nur ein kurzer Hinweis auf die Zeiten, die zur Ozonbildung erforderlich sind. Auch in 50 km erfordert die Bildung der

Ozongleichgewichtskonzentration Zeiten von der Größenordnung von Stunden. Man erhält Minimalzeiten durch Division der Ozongleichgewichtskonzentration durch die Zahl der vom Sauerstoff absorbierten Quanten, das sind in 50 km ca. 2 Stunden, in 25 bis 30 km ca. 10³ Stunden.

Schwankungen der Ozonkonzentration in der photochemischen Gleichgewichtsschicht erfordern große Schwankungen der solaren Emission im Spektralbereich 2000—2400 Å, die nicht wahrscheinlich sind. Ein Teil der „Ozonwellen“ hat die Periode der Kaltluftausbrüche (21—31 Tage); was hierbei Ursache, was Wirkung ist, weiß man noch nicht. Bezüglich der Emission der Natrium-D-Linie wäre zu bemerken: Wenn freie Natrium-Atome vorhanden sind, dann kann die Anregung durch die Resonanzwellenlänge 589 μ erfolgen, die aber vom Ozon nicht absorbiert wird. Die Existenz freier Natriumatome ist aber nicht wahrscheinlich, da diese rasch aufgezehrt werden müßten. Die Reaktion: $Na + O_2 = NaO + O$ verläuft fast bei jedem Stoß. Die anschließende Reaktion $NaO + Na = Na_2O + h\nu$ sendet als Chemilumineszenz die D-Linie aus.

Wenn kein freies Natrium vorhanden ist, so kann durch Elektronen oder Photonen kurzzeitig Natrium aus Verbindungen herausgeschlagen und zum Leuchten angeregt werden. Man kennt ein derartiges Auftreten der D-Linie an jedem Entladungsrohr bei Stromdurchgang. Die Grenzwellenlänge der entsprechenden Photonen wäre rund 2000 Å, ein Wellenlängenbereich, der ebenfalls nicht im Ozonschatten liegt. Der Abfall des Natriumleuchtens bei Sonnenuntergang fände bei Anregung durch Elektronen seine Erklärung dadurch, daß die Elektronenkonzentration zu diesem Zeitpunkt rasch abfällt. Die Höhe des Natriumleuchtens wäre wegen der es erregenden Elektronen dann an die Höhe der E-Schicht gebunden.

3. Dr. Penndorf: Man hat neuerdings die Mondfinsternis vom 2. zum 3. März dazu benutzt, um die vertikale Ozonverteilung zu erschließen. Leider konnten die Bearbeiter nur die untersten Schichten erschließen. Berechnungen über die vertikale Ozonverteilung sind ebenfalls mit einem in der Untersuchung näher beschriebenen Ergebnis durchgeführt worden.

Die Höhe der Natriumschicht während der Dämmerung konnte aus den Beobachtungen von Vegard und Tönsberg exakter abgeleitet werden, nachdem eine numerische Methode entwickelt worden war, bei der es leider auf die Differenz großer Zahlen ankommt, weshalb die Berechnung sehr genau ausgeführt werden muß. Es ergibt sich für die Höhe der abschirmenden Ozonschicht etwa 50 km, das Natriumleuchten in der Dämmerung entstammt der Höhe der E-Schicht; das ist ganz sicher zu folgern.

Eigene Untersuchungen über Ozon und Wetter zeigen den überragenden Einfluß der Advektion, aber auch die Turbulenz darf nicht außer acht gelassen werden, insbesondere scheint mir die verschiedene Auffassung der Dobson'schen Schule und der von Regener darin zu beruhen, daß man in England ja vorwiegend Westwetterlagen antrifft, in denen die Advektion überwiegt. In Deutschland wurde vorwiegend die vertikale Verteilung bei stationären Hochdrucklagen erforscht, und da herrscht natürlich die Vertikalbewegung vor (vgl. Beiträge zum Ozonproblem II, Straßburg [1944]). —

4. Dr. Kiepenheuer: Die Emission der D-Linie ist eventuell durch Rekombination nach erfolgter Photoionisation möglich, somit auch die Abschattung durch die Ozonhülle.

5. Prof. Dr. Mecke: Wenn die Beobachtungen zutreffen, daß das Natrium-Fluoreszenzleuchten vorwiegend in 100—110 km Höhe, d. h. 60 km oberhalb des Ozonschattens stattfindet, so kann als Deutung für den Primärvorgang dieses Fluoreszenzleuchtens lediglich die Ionisation des Natriums in Betracht kommen, da

die Ionisationsspannung von Natrium 5,12 V ist, d. h. die Seriegrenze bei 2400 Å gerade in das Gebiet der Ozonabsorption fällt, jedoch in einem Bereich, bei dem das bis zu bedeutend höheren Schichten wirksame „Sauerstoff-Stickstoff-Filter“ noch keinen nennenswerten Einfluß besitzt.

6. Dr. Schröer: Es wäre zunächst zu klären, ob an sich freie Natriumatome vorhanden sind, oder diese erst in einem Prozeß freigemacht werden müssen.

c) Dr. E. Schröer †:

Theorie der Entstehung, Zersetzung und Verteilung des atmosphärischen Ozons

1.

Einen Einfluß auf die Wettergestaltung können nur zeitlich variable Elemente haben; um ein triviales Beispiel zu nennen: Der Sonnenstand und die Sonnenscheindauer, die Ursache der Jahreszeitenbildung sind, oder ein nicht so naheliegendes Beispiel: Der Wasserdampfgehalt der Atmosphäre, dessen schwankender Betrag die Größe der atmosphärischen Gegenstrahlung und damit wesentlich die Temperatur des Erdbodens bestimmt. Die meisten Bestandteile der Atmosphäre befinden sich in ihr in konstantem Beimischungsverhältnis: O₂, N₂, Edelgase, CO₂; dies gilt jedenfalls bis zu einer Höhe von ca. 100 km. In variablem Beimischungsverhältnis steht der schon erwähnte Wasserdampf, ferner Kondensationskerne, Dunst- und Staubpartikel. Einflüsse von dieser Seite her sind wohlbekannt und vielfach untersucht.

In variablem Beimischungsverhältnis findet sich außerdem das Ozon, das außer durch eine bemerkenswerte, schichtartige Einlagerung in die Atmosphäre noch durch besonderes Lichtabsorptionsvermögen im UV, Sichtbaren und UR ausgezeichnet ist.

Der Gedanke, daß ein derartig ausgezeichnete Bestandteil der Atmosphäre Einfluß auf das Wetter, besonders das Höhenwetter, haben könne oder sogar müsse, ist naheliegend.

Es waren auch bald einige engere Zusammenhänge gefunden worden: Eine weitgehende Korrelation zur (potentiellen) Temperatur in 18 km Höhe, ein ausgesprochener Jahresgang, relativ hohe Ozonwerte bei Kaltluftvorstößen, bei Föhnneinbrüchen.

Bei allen gefundenen, teils engeren, teils loseren Zusammenhängen war das Verhältnis von Ursache und Wirkung noch ungeklärt. Verwunderlich und für das Verständnis von Einflüssen von vornherein eine gewisse Schwierigkeit bildend, sind die nicht sehr erheblichen Schwankungen des Absolutbetrages, zwischen dem Wert der Tropen von etwa 0,2 cm und den im Polarfrühling auftretenden Maximalwerten von etwa 0,46 cm; nur in der Polarnacht kommen anscheinend sehr viel geringere Ozonwerte vor. Es ist aus dieser geringen Schwankungsbreite zu schließen, daß mehrere Einflüsse auf die Ozonkonzentration wirksam sind und sich z. T. kompensieren müssen.

Zur Trennung des Wahrscheinlichen und Möglichen vom Unwahrscheinlichen und Unmöglichen ist es erforderlich, eine möglichst umfassende Theorie der Entstehung, Erhaltung und Verteilung des atmosphärischen Ozons aufzustellen. Erst wenn diese gegeben, erscheint es sinnvoll, nach den Konsequenzen zu fragen; insbesondere muß dann ersichtlich werden, von welcher Seite überhaupt Einflüsse und von welcher Größenordnung sie zu erwarten sind.

Der grundlegende Versuch einer allgemeinen Theorie des Gleichgewichtes einer photochemisch gebildeten und zersetzten Substanz mit zwei Absorptionsbereichen und der Auffindung der Verteilungsfunktion war von R. Mecke bereits 1931 gemacht worden (Z. phys. Ch. Bodenstein-Band, 392 [1931]). Die Kinetik des Ozons

konnte derzeit als noch nicht ausreichend geklärt gelten.

O. R. Wulf und L. S. Deming (Terr. Magn. 41, 299, 375 [1936], 42, 193 [1937]) brachten später auf gleicher Grundlage eine Berechnung der Ozonverteilung nach der Höhe. Die von ihnen verwendeten Grundlagen können heute z. T. nicht mehr als verbindlich gelten; die von ihnen als „Anpassungskonstante“ verwendeten kinetischen Größen insbesondere sind so gut bekannt, daß eine derartige Verwendung unzulässig ist.

Der erste Zweifel, ob tatsächlich das gesamte Ozon im photochemischen Gleichgewicht stände, wurde schon von Wulf und Deming geäußert (l. c.) und besonders O. R. Wulf (Nat. Res. Council. Part. 3, 340 [1939]); sodann hat Regener (Meteor. Z. 60, 253 [1943]) nachdrücklich auf den Einfluß der Turbulenz hingewiesen und zeigen können, daß mindestens das troposphärische Ozon durch Turbulenzvorgänge bestimmt ist (vergl. A. u. H. Ehmert [siehe Teil 2—4 dieses Berichts]). Von der zu schaffenden Theorie ist zu verlangen, daß sie

1. über Entstehung, Erhaltung und Verteilung des atmosphärischen Ozons, also das Gleichgewichtsproblem, möglichst quantitativ Aufschluß gibt;
2. eine Darstellung der als „experimentell“ anzusehenden Verteilungskurven von Regener (Aufstieg vom 26. 6. 1934) und aus dem Umkehrereffekt von Götze erschlossenen Verteilungen über Arosa gibt;
3. eine Bilanz des Ozonhaushaltes der Atmosphäre und der Transportvorgänge zu ziehen erlaubt, und damit Verständnis für die meridionale Verteilung und ihre zeitlichen Änderungen schafft. Zur Lösung des Problems ist der Einsatz der gesamten derartigen Erfahrung der Sonnenphysik, der Aerologie, der chemischen Kinetik und der Turbulenzforschung erforderlich;
4. Strahlungseinflüsse, die vom Ozon ausgehen, dem Prinzip nach zu berechnen erlaubt.

Es wird hier zunächst nur Punkt 1. seine Erledigung finden, die Antworten zu 2., 3. und 4. müssen auf später zurückgestellt werden.

Die Diskussion wird hier auf die Schichten oberhalb etwa 15 km beschränkt. Darunter finden stärkere Änderungen des Ozongehaltes durch rein advective Einflüsse statt; das Verhalten des Ozons in der Troposphäre wird im Referat des Herrn Dr. Moser behandelt werden.

2.

Von den drei möglichen Bildungsmöglichkeiten des Ozons: photochemisch, chemisch und durch elektrische Entladungen — hat nur die photochemische Bildung für die Atmosphäre Bedeutung.

Das Gesamtproblem zerfällt damit in eine Anzahl von Teilproblemen:

I. Grundlagen des Photogleichgewichtes:

- a) Photochemische und chemische Prozesse der Ozonbildung und des Zerfalls.
- b) Festlegung der kinetischen Parameter Z, k, (q);
- c) Festlegung der I_{abs} bzw. I'_{abs} enthaltenden Parameter I_∞, α_l, α_g, α_R.
- d) Festlegung der Druckhöhenkurve: p, T, φ.
- e) Festlegung der Primärvorgänge und deren Quantenausbeuten φ.

II. Berechnung der Ozonverteilung und Ergebnisse.

- a) Methode und Ergebnis für das Photogleichgewicht,
- b) Geschwindigkeiten der Bildungs- und Zerfallsvorgänge,
- c) Die thermische Reaktion.

III. Einflüsse nicht chemischer Prozesse auf die Ozonverteilung.

- a) Einflüsse der Diffusion,
- b) Einflüsse der Turbulenz,
- c) Ergebnis der Ozonverteilung mit Turbulenzeinfluß.

Zu Ia): Photochemische und chemische Prozesse der Ozonbildung und des Zerfalls.

Durch Arbeiten besonders von Schumacher und seinen Mitarbeitern ist die Kinetik der photo- und thermochemischen Gasreaktion gut bekannt (H. J. Schumacher: Chemische Gasreaktionen, Dresden und Leipzig 289, 311, 433, 438, [1938]), Gleichgewichtsmessungen sind von A. Eucken und F. Patat (Z. phys. Ch. B, 33, 459 [1936]) durchgeführt worden, der Zerfall des Ozons in wässriger Lösung hat durch E. Schröder und H. Prinzier (H. Prinzier, Diss., Berlin [1940] seine Aufklärung gefunden.

Die atmosphärischen Verhältnisse sind vor dem Laboratoriumsversuch dadurch ausgezeichnet, daß der Zerfall in der Atmosphäre im wandfreien Raum und — oberhalb der Tropopause — unkatalysiert verläuft, Partial- und Gesamtdrucke sind niedriger als im Laboratoriumsexperiment. Die atmosphärischen Verhältnisse enthalten dem Experiment gegenüber folgende unbekannt oder unzureichend bekannte Parameter:

1. Die „Beleuchtungsintensität“, dargestellt durch die extraterrestrische Intensität I_{∞} .
2. Die spektrale Verteilung dieser Strahlung.
3. Den Absorptionskoeffizienten des Ozons unterhalb 2020 Å.
4. Den Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffs, sowohl zahlenmäßig, wie in Abhängigkeit von Druck und Fremdgaszusatz.
5. Temperatur- und Druck- (bzw. Dichte-) werte für Höhen oberhalb 25 km.
6. Zusammensetzung der Luft oberhalb 25 km (doch ist diese vermutlich gegenüber der Zusammensetzung tieferer Schichten nicht geändert).
7. Ausmaß der Turbulenz; Windverhältnisse oberhalb 25 km unzureichend bekannt; Austauschoeffizienten nur größenordnungsmäßig bekannt.

Im Gegensatz zu Wulf und Deming muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Laboratoriumserfahrungen bezügl. der kinetischen Daten ohne weiteres übertragbar bzw. extrapolierbar sind, ja, daß diese Größen relativ am gesichertsten sind.

Tab. 1 enthält einen „Katalog“ der Reaktionen, die durch eine Belichtung eines Systems wie Luft direkt oder als deren Folge vor sich gehen können.

Tabelle 1

Reaktionen, die im System „Luft“ unter der Einwirkung von Strahlung verlaufen.

I. Photo-Primärprozesse:

a) Sauerstoff betreffend:

- (1) $O_2 + h\nu = O(^3P) + O(^1D)$ Schumann-Kontinuum, $\lambda = 1300 - 1759 \text{ Å}$.
- (1a) $O_2 + h\nu = O_2^*$ Schumann-Runge-Füchtbauer-Banden, $\lambda = 1759 - 2026 \text{ Å}$.
- (2) $O_2 \dots O_2 + h\nu = O(^3P) + O(^3P) + O_2$ Absorption im Triplett- (u. Herzberg?)-Kontinuum, $\lambda \leq 2424 \text{ Å}$.
- (2') $O_2 \dots N_2 + h\nu = O(^3P) + O(^3P) + N_2$ Absorption im Triplett-Kontinuum, $O_2 \dots N_2$ -Stoßpaare.

- (3) $O_2 \dots O_2 + h\nu = O_2^* + O_2$ Absorption im Triplett- (und Herzberg-?)-Banden-system, Sauerstoff-Sauerstoff- und Sauerstoff-Stickstoff-Paare.
- (3a) $= O_3 + O$
- (3b) $O_2 \dots N_2 + h\nu = O_2^* + N_2$
- (4) $O_2 \dots O_2 + h\nu = O_2(^1\Sigma) + O_2(^1\Sigma)$ Absorption in den sog. atmosphärischen O_2 -Banden.

b) Ozon betreffend:

- (5) $O_3 + h\nu = O_2(^1\Sigma) + O(^1S)$ $\lambda \leq 2355 \text{ Å}$ } Photozersetzung des Ozons im UV
- (6) $O_3 + h\nu = O_2(^1\Sigma) + O(^1D)$ $\lambda \leq 2655 \text{ Å}$ } (Hartley- und Huggins-Banden).
- (7) $O_3 + h\nu = O_2(^3\Sigma) + O(^3P) + 24 \text{ kcal}$ } $\lambda = 400 - 11540 \text{ Å}$, Photozersetzung des Ozons im Sichtbaren (Chappuis-Bande) und nahen UR.
- $= O_2(^1\Sigma) + O(^3P) + 60 \text{ kcal}$
- $= O_2(^3\Sigma) + O(^1D) + 70 \text{ kcal}$

II. Folgereaktionen mit Sauerstoffatomen; im Anschluß an (1) (2) (2') (3a) (5) — (7) (14) (15) :

- (8) $O + O + M = O_2 + M$ Sauerstoffrekombination im Dreierstoß, $M = O, O_2, N_2$
- (9) $O + O_2 + M = O_3 + M$ Ozonbildung im Dreierstoß, $M = O_2, N_2$
- (10) $O + O_3 = O_2 + O_2$ Ozonzersetzung durch Sauerstoffatome, stark exotherm: mit $O(^3P) \cong 42 \text{ kcal}$, mit $O(^1D) \cong 65 \text{ kcal}$ pro O_2
- (11) $O + O_2^* = O + O_2$ Stoßdesaktivierung.

III. Folgereaktionen mit angeregten Sauerstoffmolekülen; an (1a) (3) (3b) (4) — (7):

- (12) $O_2^* = O_2 + h\nu$ Spontane Desaktivierung, vorwiegend bei niedrigen Drucken wegen kleiner Lebensdauer (O_2^* aus 1a).
- (13) $O_2^* + M = O_2 + M$ Stoßdesaktivierung, bei hohen Drucken überwiegend,
- (14) $O_2^* + O_2 = O_3 + O$ Ozonbildung aus angeregten Sauerstoffmolekülen aus (1a),(3),(3b) durch Stoß mit O_2 .
- (15) $O_2^* + O_2 = O_2 + O + O$ Sauerstoffatombildung aus angeregten Sauerstoffmolekülen aus (1a),(3),(3b) durch Stoß mit O_2 .

IV. Desaktivierungsvorgänge des $O_2(^1\Sigma)$ im Anschluß an (4) — (7) und (10):

- (11) $O_2(^1\Sigma) + O = O_2 + O$
- (16) $O_2(^1\Sigma) + O_3 = O_2 + O_2 + O$ } O-Atome reagieren wieder nach
- (17) $O_2(^1\Sigma) + O_3 = O_2 + O_3$ } (8), (9), (10).
- (18) $O_2(^1\Sigma) + O_2(N_2) = O_2 + O_2(N_2)$
- (16) — (18) Reaktionen des Kettenzerfalls des Ozons; wirksam nur bei höherem Ozonpartialdruck.

V. Thermischer Zerfall:

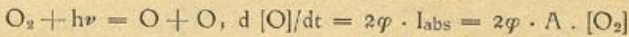
- (19) $O_3 + O_3 = O_2 + O_2 + O_2 + 67,8 \text{ kcal}$, sog. „bimolekularer“ Ozonzerfall, $k = 1,7 \cdot 10^{13} \cdot e^{-\frac{24400}{RT}} \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.
- (20) $O_3 + O_3 = O_2 + O_2 + O + 24,3 \text{ kcal}$, sog. „unimolekularer“ Ozonzerfall, $k = 1,83 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{28200}{RT}} \text{ sec}^{-1}$.

Die unübersichtlich große Zahl von Reaktionen läßt sich stark vereinfachen, wenn man folgendes bedenkt:

- Es ist für den Endeffekt gleichgültig, ob
- a) aus je einem Molekül Sauerstoff durch Lichtab-

- sorption zwei Sauerstoffatome entstehen (Rk. 1, 3, 3') und diese nach (9) Ozon bilden,
 b) die Sauerstoffatome aus einem angeregten Molekül (2, 4, 4') durch Stoß entstehen (16), oder
 c) nach (4a) bzw. (15) sogleich ein Ozonmolekül und ein Sauerstoffatom gebildet wird, das nach (9) ein weiteres Ozonmolekül erzeugt,

immer entstehen zwei Moleküle Ozon für ein durch Sauerstoff absorbiertes Quant. Dem Umstand, daß durch spontane oder Stoßaktivierung nach (12) bzw. (14) nicht jedes Quant in dieser Weise zur Reaktion kommt, wird üblicherweise durch eine Quantenausbeute φ Rechnung getragen. Alle Primärvorgänge der Ozonbildung lassen sich also in dem Vorgang:



zusammenziehen, an den sich als Folgereaktionen (9) und (10) anschließen. Gleichfalls lassen sich die Photozersetzen des Ozons zu einem Vorgang zusammenziehen, denn es ist sichergestellt, daß UV- und Rotzersetzung über den gleichen Mechanismus verlaufen; die Quantenausbeute hierbei werde mit φ' bezeichnet. Wir erhalten somit in Tabelle 2 ein vereinfachtes, aber streng gültiges System von nur vier Reaktionsgleichungen.

Tabelle 2
System der vereinfachten Reaktionen

	Reaktionsgleichung	Charakt. Reaktionsgröße
Photoprozesse:		
Ozonbildung	$O_2 + h\nu = O + O$	I_{abs} bzw. A, φ
Ozonzerersetzung	$O_3 + h\nu = O_2 + O$	I'_{abs} bzw. A', φ'
Folgereaktionen:		
Ozonbildung im Dreierstoß	$(9) O + O_2 + M = O_3 + M$	Z'
Ozonzerersetzung mit O-Atom	$(10) O + O_3 = O_2^* + O_2^*$	k

Die Bildungsgeschwindigkeit der Sauerstoffatome ist dann:

$$d[O]/dt = 2\varphi I_{abs} + \varphi' I'_{abs} - Z'[O][O_2][M] - k \cdot [O][O_3] \quad (1,1)$$

und die Bildungsgeschwindigkeit der Ozonmoleküle:

$$d[O_3]/dt = Z'[O][O_2][M] - k[O][O_3] - \varphi' I'_{abs} \quad (1,2)$$

In üblicher Weise erhält man hieraus die stationäre Konzentration der Sauerstoffatome (1,3) bzw. Ozonmoleküle (1,4)

$$[O]_{GL} = \frac{2\varphi I_{abs} + \varphi' I'_{abs}}{Z'[O_2][M] + k[O_3]} \quad (1,3)$$

$$[O_3]_{GL} = \frac{Z'[O_2][M]}{k} \cdot \frac{\varphi I_{abs}}{\varphi I_{abs} + \varphi' I'_{abs}}$$

Der Ausdruck für $[O_3]_{GL}$ ist recht einfach geworden; dennoch enthält er eine ganze Anzahl Parameter, die z. T. nur wenig bekannt, jedenfalls einer sorgfältigen Diskussion bedürfen (Abschnitt: Ib bis Ie).

Zu Ib) Festlegung der kinetischen Parameter: Z', k , (9).

Der Dreierstoßfaktor der Reaktion (9) läßt sich nach Tolman (Statistical Mechanics, New York, 247 [1927]) berechnen; er ergibt sich zu $Z' \sim 5 \cdot 10^{-32} - 5 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstante des bimolekularen Vorgangs (10) ist gegeben durch:

$$k = Z_{bi} F_{ster} \cdot e^{-q/RT}$$

worin Z_{bi} auf Grund gaskinetischer Berechnungsweise: $Z_{bi} = 2,09 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ (273°) und q auf Grund der Messungen von Eucken und Patat (l.c.) zu $q = 6160 \pm 100 \text{ cal}$ wird. Experimentell ist nur das Verhältnis Z'/k bekannt, das allein auch in die vorliegenden Berechnungen eingeht. Die Anpassung an den experimentell immerhin auf $\pm 15\%$ sicheren Wert kann nur durch entsprechende Wahl eines Z' -Wertes erfolgen, da k schon den Maximalwert besitzt. Es wird $Z' = 1,1 \cdot 10^{-34}$ für reinen Sauerstoff bzw. $Z' = 0,75 \cdot 10^{-34}$ für Luft, entsprechend einem sterischen Faktor 1/12 für den Dreierstoßvorgang (9); dieser Wert ist sehr wahrscheinlich. Tabelle 3 enthält Werte von Z'/k für den Bereich 223 bis 473°. Z'/k ändert sich pro 100° um ein bis zwei Zehnerpotenzen. Die Temperaturabhängigkeit liegt ganz vorwiegend bei dem bimolekularen Vorgang (10). Gegenüber Wulf und Deming ist kritisch zu bemerken, daß es nicht angängig sein kann, mit einem Mittelwert (10^{-19} , bzw. in ihrer Annahme „D“: 10^{-18}) zu rechnen, da in dem fraglichen Höhenbereich der Ozonschicht die Temperatur sicher nicht konstant ist.

Tabelle 3

Werte von Z', k und Z'/k für verschiedene Temperaturen.

T(°K)	T^{-1}	Z'	$k(q=6169)$	Z'/k	$\log Z'/k$
223	4,484	$0,61 \cdot 10^{-34}$	$1,51 \cdot 10^{-16}$	$4,05 \cdot 10^{-19}$	-18,392
273	3,663	$0,75 \cdot 10^{-34}$	$2,18 \cdot 10^{-16}$	$3,44 \cdot 10^{-20}$	-19,464
323	3,096	$0,89 \cdot 10^{-34}$	$1,39 \cdot 10^{-14}$	$6,40 \cdot 10^{-21}$	-20,194
373	2,681	$1,03 \cdot 10^{-34}$	$5,53 \cdot 10^{-14}$	$1,85 \cdot 10^{-21}$	-20,733
423	2,364	$1,16 \cdot 10^{-34}$	$1,58 \cdot 10^{-13}$	$7,35 \cdot 10^{-22}$	-21,134
473	2,114	$1,30 \cdot 10^{-34}$	$3,66 \cdot 10^{-13}$	$3,55 \cdot 10^{-22}$	-21,450

Zu Ic) Festlegung der in I_{abs} bzw. I'_{abs} enthaltenen Parameter $I_\infty, \alpha_L, \alpha_0^3, \alpha_R$

In Gleichung (1,4) enthält der Term $\frac{\varphi I_{abs}}{\varphi I_{abs} + \varphi' I'_{abs}}$ den gesamten Lichteinfluß. Um ihn rechnerisch auswerten zu können, muß bekannt sein:

1. die extraterrestrische Energie I_∞
2. die Absorptionskoeffizienten des Ozons α_0^3 , der Luft α_L und der Extinktionskoeffizient der Rayleigh-Streuung in Abhängigkeit von λ, T, p und Fremddruck,

3. die Zahl der absorbierenden Zentren pro cm^3 ,
4. die Quantenausbeuten φ und φ' .

Der Absorptionskoeffizient des Ozons ist durch neuere Messungen recht sicher festgelegt. Die noch bestehende Unsicherheit betreffs der Koeffizienten unterhalb 2000 \AA bedeutet für das vorliegende Problem nichts. Die älteren, sicherlich zu hohen Werte von E. Meyer sind durch neuere Bestimmungen von A. Vassy (Ann. Phys. [11] 16, 145 [1941]) zwischen 2020 und 2170 \AA überholt.

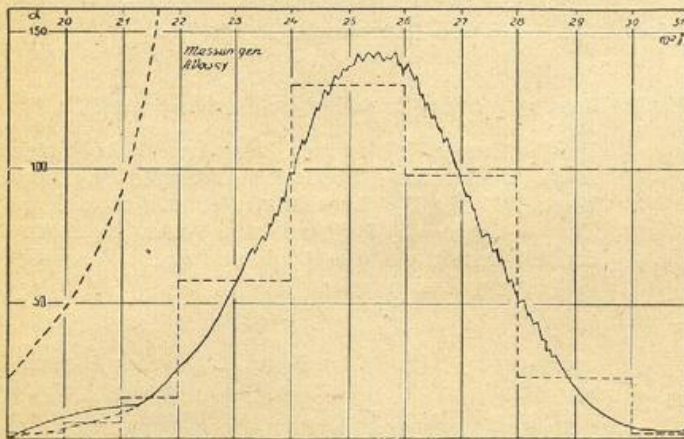


Abb. 8 Absorption in der Hartleybande.

Abb. 8 zeigt die Abhängigkeit von λ für die Hartley-Bande und die Aufteilung in eine Anzahl von Spektralbereichen, innerhalb deren mit einem Integralwert von α gerechnet worden ist (Treppen-

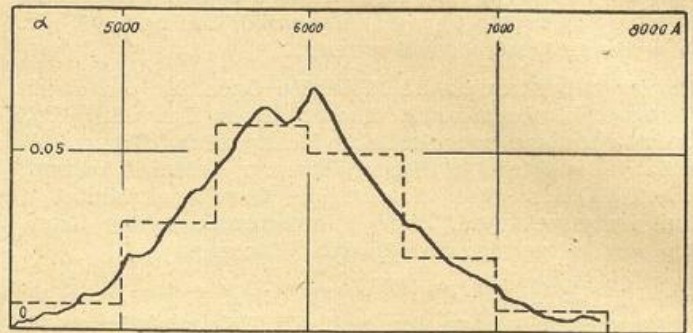


Abb. 9 Absorption in der Chappuis-Bande nach A. Vassy.

kurve). Das gleiche gibt die Abb. 9 für die Chappuis-Bande. Da hier sämtliche α -Werte klein sind, ist die Absorption A' in allen Höhen etwa gleich. Tabelle 4 enthält die verwendeten Werte α_{10} für Ozon.

Beim Sauerstoff liegen die Absorptionsverhältnisse wesentlich komplizierter.

Im Schumann-Runge-Kontinuum ist der Vorgang einfach die Dissoziation in ein normales (3P) und ein angeregtes (1D) Sauerstoffatom. Doch ist schon ober-

Tabelle 4

Integrale Absorptionskoeffizienten für Ozon								
$\Delta\lambda$ in 10^2 \AA	18,5—19	19—20	20—21	21—22	22—24	24—26	26—28	28—30
α_{10}	2,0	3,5	5,8	15,5	58,1	181,3	98,0	22,7
$\Delta\lambda$ in 10^2 \AA	30—32	32—34	44—50	50—55	55—60	60—65	65—70	70—76
α_{10}	1,95	0,125	0,007	0,030	0,0575	0,0495	0,0205	0,0055

halb der fraglichen Höhen in diesem Spektralbereich fast alle Strahlung absorbiert, so daß dieser Prozeß nur noch wenig zur Ozonbildung beiträgt.

Der Photovorgang in den Banden schafft angeregte Moleküle (2) von voraussichtlicher Lebensdauer von $T \approx 10^{-3} \text{ sec}$. Stöße innerhalb dieser Zeit haben die Reaktionen (12) (15) und (16) zur Folge.

Die Schumann-Runge-Banden sind von dem Kontinuum des Triplet- und Herzberg-Systems unterlagert. Hier liegt eine Absorption in Stoßpaaren vor ($3,3'$), sie muß also druckabhängig sein, wie auch Versuche von Heilpern gezeigt haben.

Von 2424 \AA nach längeren Wellen schließen sich die Triplet- und Herzberg-Banden-Systeme an.

Die Triplet-Banden werden bei hohen Drucken beobachtet, auf ihrem Grunde erscheinen bei großen Schichtdicken und kleinen Drucken die Herzberg-Banden. Das Triplet-System ist quadratisch vom Druck abhängig; die Druckabhängigkeit des Herzberg-Systems ist wesentlich geringer, aber nicht genau bekannt.

Beide Systeme gehören verbotenen Übergängen an, die nur im Stoß durchbrochen werden. Daher muß auch das Herzberg-System — wenn auch geringer — druckabhängig sein.

Aus der vorstehenden Darlegung ist ersichtlich, daß es sinnlos ist, Absorptionskoeffizienten für Sauerstoff anzugeben oder zu verwenden, ohne gleichzeitige Angabe von Eigen- und Fremddrucken.

Die Messungen von H. Salow (Diss. Berlin [1935]): Drucke über 1 atm , und O. Heilpern (Helv. Phys. Acta 14, 329 [1941]: im Tripletkontinuum bei 2144 \AA zwischen $p = 148$ und 660 mm , erschließen nicht mehr den Druckbereich, der hier in Frage steht. Es muß daher eine Extrapolation zu kleinen Drucken vorgenommen werden, und zwar ist die Absorption in einem quadratischen und drucklinearen Anteil im Verhältnis $1:1$ zerlegt worden. Wie Tab. 5 zeigt, ist es natürlich ein erheblicher Unterschied, welche Druckabhängigkeit wirksam ist, es zeigt sich aber, daß, solange lineare Anteile überhaupt merklich vorhanden sind, diese bei Drucken von 0 bis etwa 30 mb allein wirksam sind. Die Wahl eines Verhältnisses $1:1$ ist natürlich willkürlich, sie könnte auch $1:10$ oder $10:1$ sein, doch ist die vermutliche Unsicherheit in den Werten nicht größer als um den Faktor 2 .

Die Berechnung der Schwächung durch Rayleigh-Streuung ist kein Problem, es wurden die in Tab. 6 angegebenen Werte auf Grund einer Extrapolation der Dispersionsangaben von B. Quarder benutzt.

Die extraterrestrische Energie ist im fraglichen Spektralbereich nicht bekannt. Wulf und Deming haben sie gleich der Energie eines Temperaturstrahlers von 6000°K in diesem Bereich angenommen. Diese Annahme ist sicher zu hoch gegriffen, da gerade in dem Gebiet, wo die ultraviolette Grenze des Sonnenspektrums liegt, die Fraunhofer-Absorption sehr stark wird. Da bis zu 2000 \AA die Zahl und Intensität der Atomlinien rein statistisch sich nicht wesentlich ändert, so ist auch keine wesentliche Abnahme der

Tabelle 5

Absorptionskoeffizienten für Sauerstoff in Abhängigkeit vom Druck									
P (mb)	$\Delta\lambda$ (10 ³ Å)	18,5 ÷ 19	19 ÷ 20	20 ÷ 21	21 ÷ 22	22 ÷ 24	24 ÷ 26	26 ÷ 28	28 ÷ 30
		1000	α_1	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
	α_2	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
	$\Sigma\alpha$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
100	α_1	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
	α_2	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
	$\Sigma\alpha$	$9,03 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	$1,14 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$1,76 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$
50	α_1	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
	α_2	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$
	$\Sigma\alpha$	$4,31 \cdot 10^{-5}$	$5,46 \cdot 10^{-6}$	$6,84 \cdot 10^{-7}$	$5,46 \cdot 10^{-7}$	$3,15 \cdot 10^{-7}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$2,61 \cdot 10^{-8}$
20	α_1	$1,64 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,92 \cdot 10^{-8}$
	α_2	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
	$\Sigma\alpha$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$2,65 \cdot 10^{-7}$	$2,14 \cdot 10^{-7}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$3,26 \cdot 10^{-8}$	$1,22 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$
10	α_1	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$
	α_2	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-9}$
	$\Sigma\alpha$	$8,28 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$1,31 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$6,06 \cdot 10^{-8}$	$1,62 \cdot 10^{-8}$	$6,05 \cdot 10^{-9}$	$5,15 \cdot 10^{-9}$
1	α_1	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$
	α_2	$8,3 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$
	$\Sigma\alpha$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 6

Dekadischer Lichtschwächungskoeffizient der Rayleigh - Streuung

$\Delta\lambda \cdot 10^3$	18,5 ÷ 19	19 ÷ 20	20 ÷ 21	21 ÷ 22	22 ÷ 24	24 ÷ 26	26 ÷ 28	28 ÷ 30	30 ÷ 32	32 ÷ 34	34 ÷ 36
$\alpha \cdot 10^6$	5,44	4,28	3,30	2,65	1,93	1,40	1,00	0,73	0,55	0,42	0,33

Fraunhofer - Absorption anzunehmen. Die Strahlung eines 6200°K-Strahlers, den die Sonne an sich darstellt (Kienle, Naturwiss. 29, 124 [1941]) ist daher durch eine entsprechende solare Absorption geschwächt;

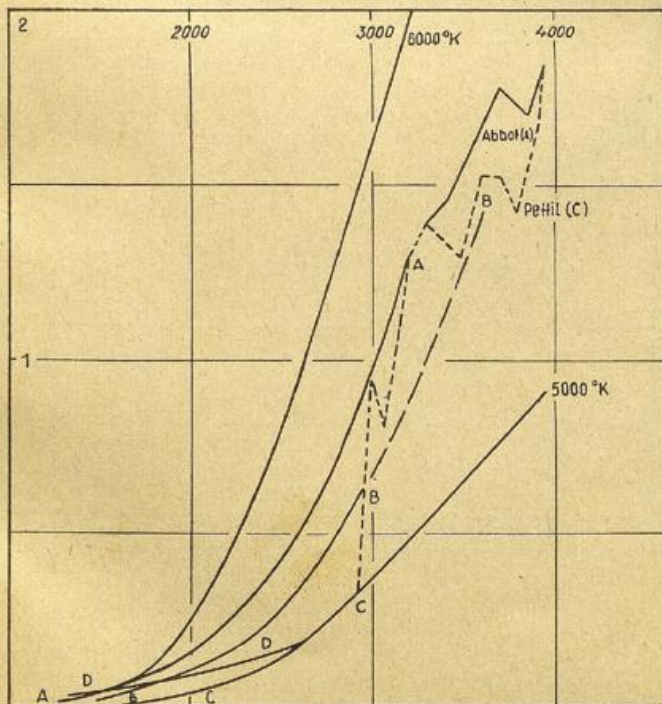


Abb. 10 Energieverteilungen.

Regener nahm einen effektiven Strahler von 4850°K, Coblentz und Stair sogar nur 4000°K an. — Hier sind vier Annahmen gemacht worden: Abb. 10; Annahme A als oberes Maximum liegt in der Verlängerung der Abbot'schen Kurve; B ist mittellnd durch die Pettit'sche Kurve gezogen und nach kurzen Wellen extrapoliert, C schließt sich an den letzten Punkt der Pettit'schen Kurve an und entspricht einem Strahler von 5000°K. Solange I_{abs} und I'_{abs} im gleichen Verhältnis geändert werden, erfolgt keine Änderung von $[O_3]_{CL}$ durch eine Intensitätsänderung. Um den Einfluß einer vermehrten UV-Strahlung zu prüfen, ist eine Annahme D mit gegenüber C um einige 100% verstärkter UV-Strahlung angenommen worden.

Zu Id) Festlegung der Druckhöhenkurve.

Um die Zahl der absorbierenden Zentren im cm^3 berechnen zu können, mußte die Zusammensetzung der Atmosphäre sowie die Druck-Höhenkurve bis in die betreffenden Höhen bekannt sein. Aus den Analysen von Luftproben aus großen Höhen (Paneth), ist zu entnehmen, daß bis 30 km die Entmischung noch sehr gering ist; man hat viele gute Gründe, bis zu 100 km eine völlige Durchmischung anzunehmen, d. h. die relative Zusammensetzung der Luft bleibt bis 100 km ungeändert (vom Ozon abgesehen). Bezüglich der Temperaturverteilung nach der Höhe ist man für die Schichten oberhalb von 30 km auf indirekte Anzeichen angewiesen: Die anormale Hörbarkeit des Schalles weist auf

Tabelle 7
Durch Sauerstoff absorbierte Energien und Bildungsgeschwindigkeiten des Ozons.

Ort	Jahreszeit	Schicht	$2l \cdot \text{cm}^{-3}$	$[\text{O}_3]_{\text{GL}} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_{\text{O}_3} \text{ (sec)}$	$V_{\text{O}_3} \text{ (h)}$	$V_{\text{O}_3} \text{ (Tg)}$
Batavia	Juli	45 ÷ 50	$7,6 \cdot 10^6$	$3,54 \cdot 10^{10}$	$4,16 \cdot 10^3$	1,3	
		40 ÷ 45	$1,0 \cdot 10^7$	$9,32 \cdot 10^{10}$	$9,32 \cdot 10^3$	2,6	
		35 ÷ 40	$1,4 \cdot 10^7$	$3,66 \cdot 10^{11}$	$2,6 \cdot 10^4$	7,2	0,3
		30 ÷ 35	$1,5 \cdot 10^7$	$2,29 \cdot 10^{12}$	$1,53 \cdot 10^5$	42,5	1,77
		25 ÷ 30	$3,2 \cdot 10^6$	$5,85 \cdot 10^{12}$	$1,83 \cdot 10^6$	508	21,2
Lindenberg	Juli	45 ÷ 50	$7 \cdot 10^6$	$5,77 \cdot 10^{10}$	$8,25 \cdot 10^3$	2,3	
		40 ÷ 45	$1,0 \cdot 10^7$	$2,04 \cdot 10^{11}$	$1,96 \cdot 10^4$	5,45	
		35 ÷ 40	$1,26 \cdot 10^7$	$9,35 \cdot 10^{11}$	$7,42 \cdot 10^4$	20,6	0,86
		30 ÷ 35	$6,4 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^{12}$	$4,53 \cdot 10^5$	126	5,2
		25 ÷ 30	$8,6 \cdot 10^6$	$4,1 \cdot 10^{12}$	$9,8 \cdot 10^6$	1330	55
		20 ÷ 25	$(2,4 \cdot 10^4)$	$(2,6 \cdot 10^{12})$	$(\sim 10^8)$	30 000	1250
Abisko	Juli	45 ÷ 50	$6,2 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^{10}$	$1,3 \cdot 10^4$	3,6	
		40 ÷ 45	$8,4 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$3,8 \cdot 10^4$	10,5	0,44
		35 ÷ 40	$7,0 \cdot 10^6$	$1,06 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^5$	42	1,75
		30 ÷ 35	$1,15 \cdot 10^6$	$1,85 \cdot 10^{12}$	$1,6 \cdot 10^6$	445	18,5
		25 ÷ 30	$0,45 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^{12}$	$1,4 \cdot 10^7$	4 000	166
Lindenberg	Januar	45 ÷ 50	$3 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^{10}$	$1,84 \cdot 10^4$	5,1	
		40 ÷ 45	$3,8 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^{11}$	$5,10 \cdot 10^4$	14	
		35 ÷ 40	$2,6 \cdot 10^6$	$6,2 \cdot 10^{11}$	$2,4 \cdot 10^5$	67	2,8
		30 ÷ 35	$0,72 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{12}$	$1,8 \cdot 10^6$	500	20,8
Abisko	Januar	45 ÷ 50	$8 \cdot 10^6$	$4,53 \cdot 10^{10}$	$5,7 \cdot 10^4$	15,8	0,66
		40 ÷ 45	$8 \cdot 10^6$	$1,96 \cdot 10^{11}$	$2,45 \cdot 10^5$	68	2,8
		35 ÷ 40	$1,8 \cdot 10^6$	$2,94 \cdot 10^{11}$	$1,52 \cdot 10^6$	422	12,5

Tabelle 8

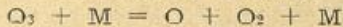
Quantenausbeute und Geschwindigkeiten der photochemischen Ozonzersetzung

Ort	Monat	Schicht	k	$[\text{O}_3]_{\text{GL}} \cdot \text{cm}^{-3}$	$[\text{O}_2] \cdot [\text{M}]$	φ_{O_3}	$I' \text{ cm}^{-3}$ ($10^8 \text{ h}\nu$)	zers. $[\text{O}_3]$ $\text{cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$	$[\text{O}_3]_{\text{GL}}/[\text{O}_3]$ $\frac{\text{sec}^{-1}}{\text{zers.}}$
Batavia	Juli	45 ÷ 50	$8,7 \cdot 10^{-15}$	$3,54 \cdot 10^{10}$	$2,16 \cdot 10^{32}$	0,035	2,2	$7,7 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^3$
		40 ÷ 45	$7,0 \cdot 10^{-15}$	$9,32 \cdot 10^{10}$	$6,85 \cdot 10^{32}$	0,024	4,7	$1,13 \cdot 10^7$	$8,25 \cdot 10^3$
		35 ÷ 40	$3,16 \cdot 10^{-15}$	$3,66 \cdot 10^{11}$	$2,28 \cdot 10^{33}$	0,011	10,7	$1,14 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^4$
		30 ÷ 35	$8,6 \cdot 10^{-16}$	$2,29 \cdot 10^{12}$	$8,75 \cdot 10^{33}$	0,0066	23,3	$1,54 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^6$
		25 ÷ 30	$2,06 \cdot 10^{-16}$	$5,85 \cdot 10^{12}$	$3,63 \cdot 10^{34}$	0,0011	30,0	$3,3 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$
Lindenberg	Juli	45 ÷ 50	$3,7 \cdot 10^{-15}$	$5,77 \cdot 10^{10}$	$2,28 \cdot 10^{32}$	0,024	2,8	$6,7 \cdot 10^6$	$8,6 \cdot 10^3$
		40 ÷ 45	$2,1 \cdot 10^{-15}$	$2,04 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^{32}$	0,014	7,1	$1,0 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^4$
		35 ÷ 40	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$9,35 \cdot 10^{11}$	$2,78 \cdot 10^{33}$	0,0096	14,2	$1,36 \cdot 10^7$	$6,9 \cdot 10^4$
		30 ÷ 35	$4,6 \cdot 10^{-16}$	$2,9 \cdot 10^{12}$	$1,24 \cdot 10^{34}$	0,0033	20,2	$6,6 \cdot 10^6$	$4,4 \cdot 10^5$
		25 ÷ 30	$2,5 \cdot 10^{-16}$	$4,1 \cdot 10^{12}$	$5,41 \cdot 10^{34}$	0,0006	14,6	$8,7 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^6$
		20 ÷ 25	$2,0 \cdot 10^{-16}$	$2,6 \cdot 10^{12}$	$2,52 \cdot 10^{35}$	0,000065	10	$6,5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^7$
Abisko	Juli	45 ÷ 50	$2,2 \cdot 10^{-15}$	$8,0 \cdot 10^{10}$	$2,52 \cdot 10^{32}$	0,019	3,2	$6,1 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^4$
		40 ÷ 45	$1,3 \cdot 10^{-15}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$9,53 \cdot 10^{32}$	0,012	6,7	$8,0 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^4$
		35 ÷ 40	$8,6 \cdot 10^{-16}$	$1,06 \cdot 10^{12}$	$3,71 \cdot 10^{33}$	0,0072	10,0	$7,2 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^5$
		30 ÷ 35	$6,0 \cdot 10^{-16}$	$1,85 \cdot 10^{12}$	$1,51 \cdot 10^{34}$	0,0022	10,8	$2,4 \cdot 10^6$	$7,7 \cdot 10^6$
		25 ÷ 30	$4,5 \cdot 10^{-16}$	$2,0 \cdot 10^{12}$	$7,65 \cdot 10^{34}$	0,00038	8,3	$3,2 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^6$
Lindenberg	Januar	45 ÷ 50	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$5,5 \cdot 10^{10}$	$1,22 \cdot 10^{32}$	0,022	1,35	$3,0 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^4$
		40 ÷ 45	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$1,9 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^{32}$	0,013	3,0	$3,9 \cdot 10^6$	$4,9 \cdot 10^4$
		35 ÷ 40	$5,8 \cdot 10^{-16}$	$6,2 \cdot 10^{11}$	$1,84 \cdot 10^{33}$	0,006	4,5	$2,7 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^5$
		30 ÷ 35	$2,5 \cdot 10^{-16}$	$1,3 \cdot 10^{12}$	$8,0 \cdot 10^{33}$	0,0013	5,7	$7,5 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^6$
Abisko	Januar	45 ÷ 50	$3,8 \cdot 10^{-16}$	$4,53 \cdot 10^{10}$	$5,20 \cdot 10^{31}$	0,010	0,51	$5,1 \cdot 10^5$	$8,9 \cdot 10^4$
		40 ÷ 45	$2,2 \cdot 10^{-16}$	$1,96 \cdot 10^{11}$	$2,34 \cdot 10^{32}$	0,006	0,70	$4,2 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^5$
		35 ÷ 40	$1,4 \cdot 10^{-16}$	$2,94 \cdot 10^{11}$	$1,10 \cdot 10^{33}$	0,0012	0,77	$9,3 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^6$

Das Gesamtergebnis ist: Das Photogleichgewicht erfordert zu einer Einstellung unterhalb 30 bis 35 km Tage bis Wochen; wenn die Geschwindigkeit anderer Vorgänge, die die Ozonverteilung bestimmen können, in oder über die Größenordnung kommen, so wird durch diese die Ozonverteilung weiterhin bestimmt werden müssen.

Zu IIc) Die thermische Reaktion.

Die thermische Reaktion besteht aus dem bimolekularen Vorgang (lt. Tab. 1): $O_3 + O_3 \rightarrow 3 O_2^+$ der zu selten ist, um zur Zersetzung beizutragen, und dem unimolekularen Vorgang:



der an sich beitragen könnte, sofern für die Sauerstoffatome eine andere „Ablenkung“ als Rk (9) vorhanden ist. Das ist erst in tieferen Schichten, wo die Atome mit Staub u. a. reagieren können, der Fall. Bei 323° ist die Halbwertszeit 1,1 Tage, bei 273° $3 \cdot 10^3$ Tage. Der Temperaturkoeffizient ist also sehr erheblich. In höheren Schichten trägt aber, trotzdem die Temperatur vielleicht hoch genug ist, auch dieser Vorgang zur Zersetzung nichts bei, da wie bei der Photozersetzung die „Ausbeute“ zu klein ist

III. Einflüsse nicht-chemischer Prozesse auf die Ozonverteilung.

Zu IIIa) Einflüsse der Diffusion: Wie sich durch Berechnung sagen läßt, ist die Größenordnung von Diffusionsvorgängen — auch von Thermodiffusion — noch größenordnungsmäßig geringer als die Geschwindigkeiten der Photozesse in 30—35 km, so daß von dieser Seite her kein Einfluß auf die Ozonverteilung zu erwarten ist.

Zu IIIb) Einflüsse der Turbulenz: Wenn in einer Luftmasse längere Zeit Konvektion bestanden hat, so ist anzunehmen, daß sie völlig durchmischt ist, die Ozonkonzentration, gegeben durch $[O_3]:[Luft]$ müßte dann innerhalb dieser Luftmasse konstant geworden sein. Schöne Beispiele hierfür sind durch Messungen des Ozongehaltes bei Flugzeugaufstiegen durch A. Ehmert beigebracht worden.

Die Turbulenz, und zwar die durch Konvektion verursachte, ist es auch, die das Ozon in Bodennähe führt, wo chemische und katalytische Vorgänge, auch wohl die thermische Reaktion (s. o.) das Ozon ziemlich rasch zerstören. Auch in der freien Atmosphäre wird innerhalb der Troposphäre eine gewisse, doch dem Erdboden gegenüber erheblich weniger wirksame Zerstörung stattfinden können.

Die Halbwertszeit der thermischen Reaktion bei 273° beträgt rund 10^3 Tage; der Zerfall in wässriger Lösung ist rund um das 10^3 fache beschleunigt, würde bei 273° also etwa 1 Tag betragen. Unbekannt ist die Geschwindigkeit, mit der Ozon sich in Wasser löst. Nebel oder Wolken, die schon längere Zeit bestanden haben, sollten daher kein Ozon mehr enthalten, was auch gefunden worden ist; Wolken hingegen, die sich in einiger Zeit nach ihrer Bildung wieder aufgelöst haben, sollten eine höhere Ozonkonzentration „hinterlassen“, da die Anreicherung des Ozons zunächst noch die Zerstörung überkompensiert haben muß; auch dies ist beobachtet worden (Ehmert l. c.).

In den Schichten oberhalb der Tropopause beruht die Turbulenz auf der Scherung. Für die

Größe der Scherungsturbulenz ist das Geschwindigkeitsgefälle des Windes dw/dz und zwar seinem absoluten Betrage nach maßgeblich. Der Austauschkoefizient der Scherungsturbulenz ist durch

$$A(z) = \rho \cdot l^2 \left| \frac{dw}{dz} \right| (z) \quad (g \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1})$$

gegeben. ρ ist die Luftdichte, l die „mittlere freie Weglänge eines Austauschelementes“; sie ist etwa das 10⁷fache der molekularen freien Weglängen.

Der Austauschfluß γ ist durch das Konzentrationsgefälle der auszutauschenden Größe ds/dz gegeben:

$$\gamma_z = A \cdot ds/dz(z)$$

In der Höhe $z + \Delta z$ ist

$$\gamma_{z+\Delta z} = A_{z+\Delta z} ds/dz(z + \Delta z)$$

die in der Schicht Δz erfolgte Änderung der Größe s : $\Delta s = \gamma_{z+\Delta z} - \gamma_z$ und die Änderung für die Masseneinheit: $\Delta s = (\gamma_{z+\Delta z} - \gamma_z)/\rho \Delta z$. γ wird = 0 für $ds/dz = 0$, außerdem an den Stellen, an denen $A=0$ ist, d. h. für $dw/dz=0$; derartige Stellen sind also Sperrzonen für den Austausch.

Die Windverteilung nach der Höhe ist nur unzureichend bekannt. Es ist hier die Annahme einer mittleren Verteilung gemacht worden (Abb. 14). Im einzelnen mag die Verteilung

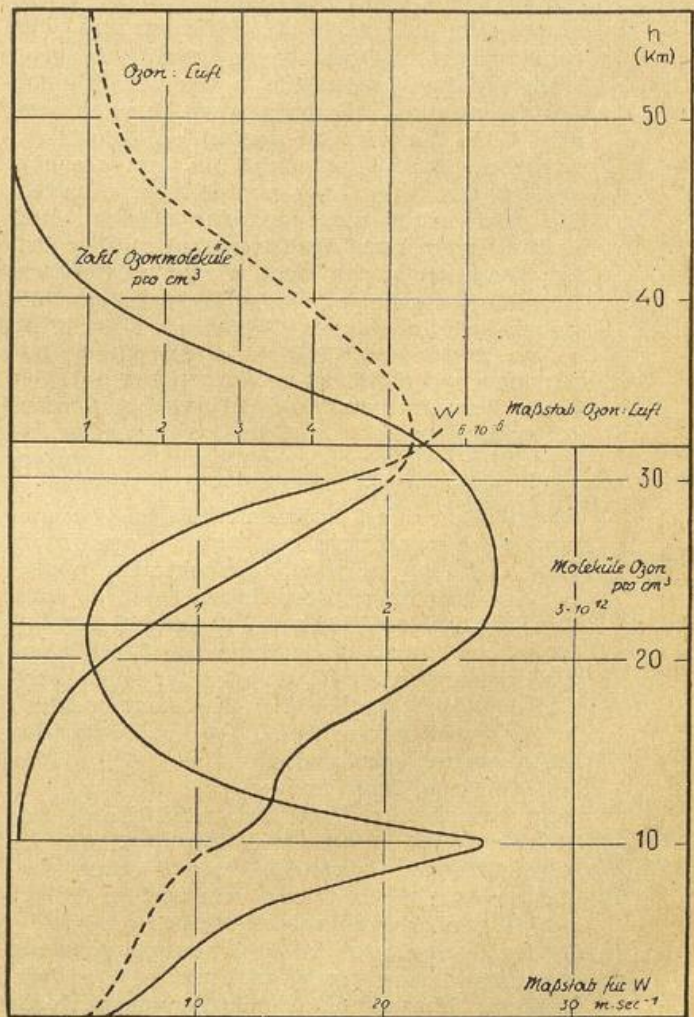


Abb. 14 Ozon- und Windverteilungen.

hiervon oft abweichen, zwei charakteristische Momente scheinen aber fast immer vorhanden zu sein: das Windminimum in etwa 15—20 km

Tabelle 9

Austausch durch Turbulenz

Z (km)	W m/ sec ⁻¹	dw/dz (sec ⁻¹)	(g · cm ³)	(cm)	A (g · cm ⁻¹ · sec ⁻¹)	S	ds/dz (cm ⁻¹)	γ (g · cm ⁻² · sec)	Δ (g · cm ² · s ⁻¹)	Δ[O ₃] pro cm und sec.
30	18	+3,3 · 10 ⁻³	2,0 · 10 ⁻⁵	6,2 · 10 ³	2,5	5,06 · 10 ⁻⁶	2,72 · 10 ⁻¹²	6,8 · 10 ⁻¹²		
28	12	+2,7 · 10 ⁻³	2,71 · 10 ⁻⁵	4,5 · 10 ³	1,5	4,40 · 10 ⁻⁶	3,98 · 10 ⁻¹²	6,0 · 10 ⁻¹²	+4 · 10 ⁻¹⁸	5 · 10 ⁴
26	7,4	+1,7 · 10 ⁻³	3,67 · 10 ⁻⁵	3,4 · 10 ³	0,72	3,59 · 10 ⁻⁶	4,12 · 10 ⁻¹²	3,0 · 10 ⁻¹²	+1,5 · 10 ⁻¹⁷	1,9 · 10 ⁵
24	4,8	+0,85 · 10 ⁻³	4,97 · 10 ⁻⁵	2,5 · 10 ³	0,26	2,75 · 10 ⁻⁶	4,07 · 10 ⁻¹²	1,06 · 10 ⁻¹²	+9,7 · 10 ⁻¹⁸	1,2 · 10 ⁶
22	4,0	±0	6,76 · 10 ⁻⁵	1,8 · 10 ³	0	1,97 · 10 ⁻⁶	3,72 · 10 ⁻¹²	0	+5,3 · 10 ⁻¹⁸	6,6 · 10 ⁴
20	4,3	-0,25 · 10 ⁻³	9,17 · 10 ⁻⁵	1,34 · 10 ³	0,04	1,28 · 10 ⁻⁶	2,92 · 10 ⁻¹²	1,17 · 10 ⁻¹³	-5,9 · 10 ⁻¹⁹	7,5 · 10 ³
18	5,1	-0,55 · 10 ⁻³	1,24 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ³	0,07	8,03 · 10 ⁻⁷	1,98 · 10 ⁻¹²	1,4 · 10 ⁻¹³	-1,15 · 10 ⁻¹⁹	1,5 · 10 ³
16	6,5	-0,95 · 10 ⁻³	1,68 · 10 ⁻⁴	7,3 · 10 ²	0,085	4,79 · 10 ⁻⁷	1,25 · 10 ⁻¹²	1,06 · 10 ⁻¹³	+1,7 · 10 ⁻¹⁹	2,1 · 10 ³
14	9,0	-1,55 · 10 ⁻³	2,28 · 10 ⁻⁴	5,4 · 10 ²	0,10	3,06 · 10 ⁻⁷	7,4 · 10 ⁻¹³	7,4 · 10 ⁻¹⁴	+1,3 · 10 ⁻¹⁹	1,7 · 10 ³
12	13,8	-3,1 · 10 ⁻³	3,13 · 10 ⁻⁴	3,9 · 10 ²	0,15	2,11 · 10 ⁻⁷	4,2 · 10 ⁻¹³	6,2 · 10 ⁻¹⁴	+5,5 · 10 ⁻²⁰	7 · 10 ²
11	18,0	-7,0 · 10 ⁻³	3,67 · 10 ⁻⁴	3,35 · 10 ²	0,29	1,81 · 10 ⁻⁷	3,2 · 10 ⁻¹³	9,3 · 10 ⁻¹⁴	-1,5 · 10 ⁻¹⁹	1,9 · 10 ³
10	25,0	±0	4,17 · 10 ⁻⁴	2,95 · 10 ²	0	1,43 · 10 ⁻⁷	2,5 · 10 ⁻¹³	0	+4,65 · 10 ⁻¹⁹	5,9 · 10 ³

mit dem Anstieg gegen 30 km, und das scharfe Maximum der Tropopausenhöhe.

Das Ergebnis der durch Turbulenz ausgetauschten Ozonmengen enthält Tab. 9. Es ergibt sich, daß die in die Schichten von oben zugewanderten Ozonmengen gerade so groß sind, wie die Mengen, die in den betreffenden Schichten jeweils photochemisch zersetzt werden. D. h. die mit den gemachten Annahmen wirkende Turbulenz reicht hin, um die stationäre Ozonverteilung aufrecht zu erhalten. Sie reicht aber nicht aus für stärkere und rasche Änderungen des Ozongehaltes über Ort, bzw. kann sie solche rasch wieder ausgleichen. Besonders starke und rasche Änderungen vollziehen sich in polaren Gebieten zu der Zeit, in der die Sonne die Polarkalotte wieder zu bescheinen und damit zu erwärmen beginnt. Der große Temperaturunterschied zwischen der beschieenen und der im Schatten liegenden Atmosphäre muß einen erheblichen Druckunterschied hervorrufen. Winde von 50, 60, 100 m/sec dürften dabei auftreten können. Rechnet man mit einem Druck von 2 mb an der Unterseite der hier ja noch hochliegenden photochemischen Ozonmuttertschicht (ca. 40 km), $L=5 \cdot 10^4$, $dw/dz=6 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, so wird A rund = $40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$; ds/dz kann zu $5 \cdot 10^{-12}$ angenommen werden, damit wird der Austauschfluß $\gamma \sim 2 \cdot 10^{10} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$. Der Austauschfluß in 20 km ist gegen den in 40 km vermutlich schon gering, somit wird $\Delta s = 10^{-16} = 1,26 \cdot 10^6$ Moleküle Ozon $\text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Der Ozonanstieg über Ort wird damit pro Stunde = $3,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$, pro Tag $\sim 8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$. Dieser Betrag entspricht einer raschen Änderung des hohen Ozons, wie sie im Polargebiet im Frühjahr vor sich geht.

In den Horizontalen ist die Scherungsturbulenz immer zu gering, um einen Effekt zu bewirken. In dieser Richtung erfolgt der Austausch durch großräumige Zirkulation.

Ein überschaubares Beispiel stellt die Passatzirkulation dar: Die Zeit, die ein Teilchen für den Kreislauf zwischen Boden und 300 mb, 5. und 30. Breitengrad benötigt, beträgt etwa 10^5 bis 10^6 sec (17 Tage), liegt also größenord-

nungsmäßig über den Geschwindigkeiten der photochemischen Vorgänge in 30 km Höhe. Der Austausch in außertropischen Breiten erfolgt durch die Großraumturbulenzzellen der Zyklonen und Antizyklonen. Nach Defant ist der Austauschkoefizient hierfür $A = 0,5 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. Der Radius der Turbulenzzellen $r \sim 1,7 \cdot 10^8 \text{ cm}$, der Massenfluß $\sim 0,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$; d. h. der Weg von 30 nach 60° N erfordert ca. 10^5 bis 10^6 sec, auch hier ist die Transportgeschwindigkeit größenordnungsmäßig größer als die Geschwindigkeit eines jeden chemischen oder photochemischen Vorganges.

Man kann also ganz allgemein sagen: Photogleichgewicht entsteht nur bis etwa 33 km herab (in den Tropen vielleicht 30 km, in nördlichen Breiten 40 km); unterhalb dieser Höhe bestimmen Transportvorgänge (Turbulenz) die Ozonverteilung. Die Ozonverteilung in der Photogleichgewichtsschicht ist berechenbar, in der Turbulenzzone qualitativ gut verständlich und halb quantitativ berechenbar geworden.

Schluß. Durch die vorgelegte Theorie ist die Ozonverteilung als das Ergebnis der photochemischen Bildung und Zersetzung in höheren Schichten, in tieferen Schichten als das der Transportvorgänge und photochemischen, chemischen und katalytischen Zersetzung aufgeklärt worden.

Die Theorie kann trotz ihrer im einzelnen noch ergänzungsbedürftigen Seiten als abgeschlossen gelten, denn es müßten uns noch ganz neue Erkenntnisse bezüglich dieser Schichten werden, wenn die Grundlagen der Theorie sich ändern sollten. Die weitere Forschung muß auf die Erforschung der Turbulenzvorgänge gerichtet werden; denn an ihnen hängen alle Ozonänderungen. Unbedingt erforderlich ist auch die Messung der Temperaturverteilung oberhalb 25 km, weil mit experimentellen Daten in dieser Hinsicht mit einem Schlage eine ganze Anzahl von Problemen gelöst wird.

Um die Einflüsse des Ozons auf das Wettergeschehen abmessen zu können, ist die nächste Aufgabe, die an das Ozon gebundenen Strahlungsströme zu errechnen, ein Problem, das im Zusammenhang mit dem außerdem an das CO₂ und H₂O dieser Schichten gebundene Strahlungsgleichgewicht steht.

Diskussionsbemerkungen zum Vortrag von Dr. Schröer

1. Prof. Dr. Weickmann bemerkt, daß die Annahme einer Windgeschwindigkeit von $22 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$ in 30 km wohl ziemlich in der Luft hänge. Durch sehr ausgedehnte Beobachtungen seien heute aber sehr erhebliche Windschwankungen — bis 50 Stundenkilometer — bekannt.

Dr. Schröer erwidert hierzu, daß die Annahme von $22 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$ gewiß willkürlich sei, daß es für die Erklärung des Effektes auf den absoluten Wert nicht ankomme, sondern nur darauf, daß in etwa 15—20 km ein Minimum bestehe, von dem aus die Windgeschwindigkeit nach der Höhe wieder zunehme.

Die Angaben der Zersetzungsgeschwindigkeiten beruhen auf recht sicheren Berechnungsgrundlagen; sie werde nur dort höher, wo für das Abreagieren der Sauerstoffatome ein anderer Ausweg als die Ozonrückbildung bestehe, also in Gegenwart von Staub, Dunst, Wassertröpfchen, womit erst in tieferen Schichten zu rechnen sei.

2. Prof. Dr. Mecke (zugleich zum Vortrag von Prof. Dr. Götz):

Zur Frage nach der Gültigkeit der Beer'schen Gesetze möchte ich darauf hinweisen, daß dieses Gesetz nur bei streng monochromatischem Licht einen physikalischen Sinn hat und daher auch nur in diesem Fall angewendet werden darf. Bei breiteren Spektralbereichen treten stets dann erhebliche Abweichungen auf, wenn in diesem Bereich die Absorptionskurve steil verläuft. Zwar kann man mit einem mittleren Absorptionskoeffizienten rechnen, doch ist dieser von der Schichtdicke und der Konzentration abhängig. Beim Ozonproblem dürfte die Berechnung noch dadurch erschwert werden, daß über der Ozonschicht auch andere, der Beobachtung nicht zugängliche absorbierende Schichten liegen können, wie z. B. die Stickoxydverbindungen, die in den höchsten Schichten durch Stickstoff-Sauerstoff-Reaktionen erzeugt werden. Infolgedessen wären zusätzliche Untersuchungen im ultravioletten Gebiet nach ähnlichen Verfahren außerordentlich zu begrüßen. Die von Herrn Götz erwähnte Druckabhängigkeit der Ozonbande bei $9,6 \mu$ erscheint mir nicht leicht deutbar, da es sich um eine normale Grundschwingung des Ozonmoleküls handelt. Vielleicht ist in der zitierten Untersuchung die Spaltbreite des Spektrometers nicht eng genug gewählt worden, um die Anwendbarkeit des Beer'schen Gesetzes zu gewährleisten.

Ferner möchte ich empfehlen, neben der für den Meteorologen üblichen Konzentrationsangabe in cm Ozon/km stets noch die relative Konzentration Ozon/Sauerstoff bzw. Ozon/Luft anzugeben, da bei allen Untersuchungen über die Ozonverteilung diese Größe als Parameter in die Verteilungskurve eingeht. Es ist vielleicht auch angebracht, darauf hinzuweisen, daß es sich hier nur um den stationären Ablauf zweier photochemischer Prozesse, also um ein Problem der Kinetik handelt, auf die somit allgemeine Überlegungen der Thermodynamik (z. B. das Massenwirkungsgesetz) nicht ohne weiteres anwendbar sind. Trotzdem kann man auch hier eine Gleichgewichtskonstante „K“ einführen. Meine damaligen Überlegungen unterscheiden sich nun von den wesentlich ausführlicheren Untersuchungen von Herrn Schröer dadurch, daß ich seinerzeit glaube, eine starke Druckabhängigkeit der Quantenausbeute φ (φ proportional dem Druck) annehmen zu müssen, während Herr Schröer die Quantenausbeute druckunabhängig findet. Infolgedessen besteht auch ein Unterschied in den beiden „Gleichgewichtskonstanten“. Bei mir ist das Verhältnis

$[\text{O}_3]^2/[\text{O}_2]^3 \cdot P$ druckunabhängig, bei Herrn Schröer jedoch $[\text{O}_3]^2/[\text{O}_2]^2 \cdot P$. Inwieweit hieraus eine andere Ozonverteilung resultiert, kann ich nicht ohne weiteres überschauen.

Der Hinweis von Herrn Götz über die Verknüpfung des Nachthimmelleuchtens mit dem Ozongleichgewicht, den ich bereits in meiner Arbeit erwähnte, dürfte wichtig sein. Wenn ich auch glaube, daß die Emission der grünen ('S — 'D) und der roten ('D — 'P) Nordlichtlinie als Folge des Sauerstoffzerfalls in wesentlich höheren Atmosphären-Schichten stattfindet, so müßte trotzdem nach einer Korrelation zwischen Ozonmenge und Nachthimmelleuchten gesucht werden, da auch die Ozonbildung und Zersetzung die gleichen Sauerstoffterme liefert.

3. Dr. Schröer: (Antwort auf die Bemerkung von Prof. Mecke).

Die Frage, ob noch andere Gase in der höheren Atmosphäre vorhanden sind, insbesondere Stickoxyde, haben wir uns auch vorgelegt, besonders deswegen, weil der Ozonzerfall durch Stickoxyde katalysiert wird. — Obwohl neuerdings die Gegenwart von Stickstoffoxydul behauptet worden ist — A. Adel, C. O. Lampland (Astrophys. J. 87, 198 [1938], 88, 186 [1938], 90, 627 [1939]) fanden eine dem N_2O zugeordnete Bande bei $7,6 \mu$, eine andere nicht — muß man sagen, daß die Bedingungen für ihre Existenz sehr ungünstig sind. Nicht berührt wird die Existenz von Spuren von Stickoxyden bzw. Verbindungen in tiefen Atmosphärenschichten, wo sie gut und genau bekannt sind.

Die Quantenausbeute des Ozon erzeugenden Primärvorganges kann sehr wohl druckabhängig sein, ich möchte dies sogar annehmen, nur ist die Änderung mit dem Druck so gering, daß gegenüber der Unsicherheit anderer Faktoren darüber noch nicht entschieden werden kann.

4. Dr. Penndorf: Ich vermute einen Tagesgang des Ozons in den Schichten um 50 km Höhe. In 50 km Höhe beträgt die Halbwertszeit der Ozonzersetzung nach Wulf und Deming $\frac{1}{2}$ Minute, weshalb ich glaube, daß in der Dämmerung der Ozongehalt oberhalb 47 km so rasch zersetzt wird, daß wir eine scharfe Obergrenze erhalten, wie sie sich aus den Messungen von Vegard und Tönsberg über die Höhe der Natriumschicht ergibt. Aus den Zersetzungsgeschwindigkeiten läßt sich das abschätzen; mich interessieren absolute Zahlen. Ich hatte sie schon einmal aus den Arbeiten von Schumacher erschlossen, die Daten sind nur leider verbrannt.

Weiterhin berichtete ich über eigene Rechnungen der vertikalen Ozonverteilung über 40 km in Meteor. Z. 60, 401 (1943) und „Der Ozongehalt der mittleren Stratosphäre“. Z. f. Meteor. 1, 345 [1947].

5. Dr. Schröer (Antwort auf die Bemerkung von Dr. Penndorf): Eine etwaige thermische Zersetzung des Ozons in der Dämmerung und in der Nacht trägt nichts zur Änderung des Ozongehaltes bei. Die thermische Reaktion läuft zwar nach Gl. (20), aber jedes dabei gebildete Sauerstoffatom bildet Ozon zurück. Die Ozonschicht besteht also unverändert auch nachts. Der Grad der „Schärfe der Obergrenze“ ist immer nur durch den Dichteabfall nach der Höhe gegeben.

- d) Dr. K. O. Kiepenheuer, Reichsstelle für Hochfrequenzforschung — Fraunhofer-Institut, Freiburg i. Br.:

Gesetzmäßigkeiten der Ultraviolett-Strahlung der Sonne

Das Sonnenspektrum wird für den irdischen Beobachter durch die Absorption des atmosphärischen

Ozons bei etwa 2900 Å abgeschnitten. Alle Aussagen über die Intensität der Sonnenstrahlung kürzerer Wellenlängen beruhen auf indirekten Schlüssen aus der Ionisierungsbilanz der ionosphärischen Schichten, aus gewissen Leuchtvorgängen in Kometenschweiften, aus der Intensität des Nachthimmellichtes, sowie aus der Beobachtung von Vorgängen in den optisch zugänglichen Schichten der Sonnenatmosphäre.

Die ionosphärischen Schichten, die im Wesentlichen durch Ionisation von N₂, O₂ und O entstehen, lassen Schätzungen der spektralen Intensitätsverteilung der extraterrestrischen Strahlung zwischen 600 bis 900 Å zu. Die Verteilung der Elektronen- bzw. Ionendichte über dieser Höhe läßt sich mit guter Genauigkeit aus sogenannten Durchdrehaufnahmen ermitteln. Man findet so, daß z. B. innerhalb der E-Schicht im Höhenintervall 90 bis 110 km je nach Jahreszeit, geographischer Breite und Sonnenfleckrelativzahl 10¹¹ bis 10¹² Elektronen/cm² vorhanden sind. Aus der Tatsache, daß höchster Sonnenstand und maximale Elektronendichte in der E-Schicht zeitlich auf wenige Minuten zusammenfallen, sowie auch aus Beobachtungen während Sonnenfinsternissen, muß ferner geschlossen werden, daß diese Ladungsträger im gleichen Zeitraum durch Rekombination, bzw. Anlagerung, wieder verschwinden. Zur Aufrechterhaltung des beobachteten Ionisationszustandes ist also eine Einstrahlung von 10¹¹ bis 10¹² hν kurzweiliger Lichtquanten/cm² in z. B. zwei Minuten erforderlich. Da die E-Schicht im Wesentlichen auf die Ionisation von O₂ zurückzuführen sein dürfte, so kommt als ionisierender Wellenlängenbereich 744 bis 661 Å in Frage. Die sich aus der obigen groben Abschätzung ergebende Strahlungsintensität übertrifft in diesem Spektralbereich die Intensität einer mit ~ 6000⁰ „schwarz“ strahlenden Sonne um das 10—100 fache. Für die F₁-Schicht (λ < 661 Å) und die F₂-Schicht (λ = 910 bis 744 Å) kommt man zu größeren Strahlungsintensitäten. Es ist bemerkenswert, daß die Bahr'sche Theorie der Ionosphäre (Indian Physics, 363 [1938]), die sich astrophysikalisch bewährter Methoden bedient und gewisse (unsichere) Annahmen über die Absorptionskoeffizienten der zu ionisierenden ionosphärischen Gasbestandteile, sowie über deren Verteilung macht, zu ähnlichen Werten der extraterrestrischen Strahlungsintensität führt, während ältere Rechnungen wesentlich größere Intensitäten ergeben. Nimmt man an, was für die F₂-Schicht sicher gilt, daß Elektronen nur durch Rekombination verloren gehen, so wird im stationären Zustand sein

$$a_{\nu} n I_{\nu} \Delta\nu = n_i n_e a_r$$

wo a_ν der atomare Absorptionskoeffizient des zu ionisierenden Gases bei der Frequenz ν, I_ν Δν die extraterrestrische Strahlungsintensität, n_i und n_e, die Dichte der Ionen bzw. Elektronen und a_r der Rekombinationskoeffizient sind. Da n_i ≈ n_e und andererseits das Quadrat der Grenzfrequenz f — aus der die Elektronendichte erschlossen wurde — f² ~ n_e ist, so wird also die Strahlungsintensität I_ν Δν ~ f⁴.

Bildet man z. B. jährliche Mittelwerte von f_{F₂}⁴ (Tages- und Nachtwerte eingeschlossen), so stellt man einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen f⁴, d. h. der Strahlungsintensität, und dem entsprechenden Jahresmittel der Fleckenrelativzahl R fest, derart, daß sich die so aus der Ionisation der F₂-Schicht erschlossene Intensität im Laufe eines Fleckenzklus vom Minimum bis zum Maximum wie 1:12,1 ändert, für die F₁-Schicht erhält man analog 1:12,6, für die E-Schicht 1:2,4. Die Sonne stellt somit im fernen Ultraviolett eine Lichtquelle außerordentlich veränderlicher Helligkeit dar! Verfolgt man die Rotationsmittel oder gar Tageswerte von f⁴ und R — das ist vorerst nur für die F₁- und F₂-Schicht möglich, da die E-Schicht durch

die sogenannte anomale E-Ionisation gestört ist — so stellen sich noch weitere Besonderheiten heraus, die sich wie folgt beschreiben lassen: Die ionisierende UV-Strahlung der Sonne (λ = 600 bis 900 Å) setzt sich aus zwei recht unterschiedlichen Komponenten zusammen:

1. Strahlungsanteil, der sich langsam proportional R ändert und der R mit einer Trägheit von 1 bis 2 Sonnenrotationen folgt und ebenso träge wieder abklingt. Er geht von der ganzen Sonnenscheibe aus.
2. Strahlungsanteil, der R praktisch trägheitslos folgt, sobald R das jeweilige Dreimonatsmittel wesentlich überschreitet, der jedoch nach Verschwinden der Flecken genau wie bei 1.) langsam abklingt. Er geht nicht von der ganzen Sonnenscheibe, sondern von begrenzten aktiven Gebieten aus, die wohl meist mit Fackel- oder Fleckengruppen zu identifizieren sind.

Eine weitere Lokalisierung der UV-Strahlungsquellen auf der Sonne kann durch Abschätzung ihrer maximalmöglichen optischen Tiefe in der Sonnenatmosphäre erfolgen. Man findet so, daß Strahlung im Wellenlängenbereich 600 bis 900 Å nur aus den äußersten Schichten der Chromosphäre, wahrscheinlich sogar nur aus der innersten Korona, austreten kann.

Es fragt sich, wie diese Schichten zu einer so starken UV-Emission kommen und, insbesondere die Intensität der UV-Strahlung, in der beobachteten Weise durch die Sonnenflecken gesteuert wird. Nach neueren Anschauungen besteht die innere Korona aus einem Gemisch von Protonen, Elektronen und einigen hochionisierten Metallatomen. Die Gastemperaturen dieses sehr verdünnten Gemischs (ca. 10⁶ Mol./cm³) dürfte von Größenordnung 10⁶ Grad sein.

Infolge der hohen Temperatur und des hohen Ionisationsgrades — Rekombinationsprozesse sind nicht zu erwarten — bleiben als ausstrahlende Atomprozesse nur die sogenannten Frei-Frei-Übergänge der Elektronen, d. h. Begegnungen von freien Elektronen mit Protonen, bei denen das Elektron gebremst wird und die kinetische Energie als sogenannte Bremsstrahlung abgegeben wird. Durch Integration über alle vorkommenden Elektronengeschwindigkeiten und Minimalabstand von Elektron zu Proton erhält man ein kontinuierliches Spektrum, dessen kurzweilige Grenze durch die Temperatur der Korona bestimmt ist und schon fast im Röntgengebiet liegt. Die Ergiebigkeit der Koronamaterie (erg/cm² · sec⁻¹) ist ersichtlich ~ n_i · n_e d. h. n_e². Sie fällt somit mit Entfernung vom Sonnenrand außerordentlich rasch ab. Der Hauptanteil der Gesamtintensität der Frei-Frei-Strahlung stammt somit aus einer Schicht von nur etwa zwei Bogenminuten Dicke, (Durchmesser der Sonne = 32 Bogenminuten) also aus der innersten Korona.

Die Absolutintensität des Frei-Frei-Kontinuums der Korona ergibt sich durch Integration über alle Höhen. Die Verteilung der Elektronendichte über die Höhe kann nach Schwarzschild mit genügender Sicherheit aus der Helligkeitsverteilung in der Korona berechnet werden. Die Frei-Frei-Strahlung ist im sichtbaren Spektralgebiet außerordentlich schwach gegen die photosphärische Strahlung, während sie im fernen Ultraviolett in der Gegend zwischen 1500 bis 1000 Å deren Intensität erreicht, bei noch kürzeren Wellenlängen ganz wesentlich überstrahlt. Man erhält z. B. für das Verhältnis α_λ von Frei-Frei-Strahlung zur photosphärischen Strahlung bei

$$\begin{aligned} \lambda = 6000 \text{ \AA} & \quad \alpha_{\lambda} = 3,5 \cdot 10^{-7} \\ \lambda = 600 \text{ \AA} & \quad \alpha_{\lambda} = 7,0 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

Die sich ergebenden Absolutintensitäten erreichen gerade solche Werte, wie sie eingangs für das Zustandekommen der ionosphärischen Schichten abgeschätzt wurden.

Es fragt sich nun, wie weit sich im Rahmen dieser Vorstellung die Steuerung der UV-Intensität durch Sonnenflecken verstehen läßt. Wie wir sahen, ist die

Intensität der Frei-Frei-Strahlung $\sim \int n_e^2 dh$, wo h die Höhe über der Chromosphäre ist. Die Gesamthelligkeit der Korona wird somit durch deren Gehalt an Elektronen und deren Verteilung in der Höhe bestimmt. Helligkeitsänderungen können also nur durch Änderungen der Elektronendichte in der inneren Korona hervorgerufen werden, wenn man von Temperaturschwankungen absieht. Wir müssen uns daher die Korona als einen „Elektronensee“ vorstellen, der durch darunterliegende Quellen, nämlich Flecken oder Fackeln, mit Elektronen gespeist wird. Genau wie der Wasserspiegel eines Sees, so wird sich auch die Elektronendichte der inneren Korona trotz lokaler Nachlieferungen ausgleichen, und zwar im Wesentlichen durch Diffusion parallel zur Sonnenoberfläche. Die Korona sollte somit über Flecken eine UV-Aufhellung zeigen. Wir vermuten, daß diese Aufhellungen dem Strahlungsanteil 2 entsprechen, der sich also bei genügender Fleckenzahl bzw. bei genügender Größe einer Fleckengruppe über die permanente Strahlung heraushebt. Der Strahlungsanteil 2 geht dann von der ganzen Korona aus, deren Gesamthelligkeit, wie soeben gezeigt wurde, durch die elektronenliefernden Flecken gesteuert wird. Die beobachtete Trägheit von einigen Sonnenrotationen, mit welcher die Helligkeit der Fleckenrelativzahl folgt, wird durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Elektronen bestimmt. Es kann in diesem Kurzbericht nicht auf den Mechanismus eingegangen werden, der gewisse Typen von Flecken und Fackeln zu Elektronen- (bzw. Protonen-)Quellen macht. Es sei nur darauf hingewiesen, daß auch der mechanische Aufbau der Korona und deren Dynamik nach solchen Prozessen verlangt.

Eine gewisse Stütze für diese Überlegungen konnte kürzlich durch die erstmalig fortlaufende Beobachtung der sichtbaren kontinuierlichen Strahlung der inneren Korona durch B. Lyot beigebracht werden, deren Intensität am Sonnenrande in erster Näherung proportional der Elektronendichte ist und somit erlaubt, die Änderungen der Elektronendichte am Rande der rotierenden Sonne zu verfolgen. Die Vermehrung dieses Materials, sowie der Vergleich desselben mit der Ionosphäre wird hier die Entscheidung bringen.

Zum Schluß noch eine Bemerkung über die vermutliche extraterrestrische Intensität der Sonnenstrahlung bei $\lambda \sim 2000 \text{ \AA}$.

Die Intensität der Koronastrahlung dürfte in diesem Spektralbereich bereits unter der Photosphärenstrahlung liegen, höchstens aber deren Wert erreichen. Da außerdem aus der Lebensdauer gewisser Ionen in Kometenschweifeln geschlossen wird, daß die Sonnenstrahlung in der Gegend von 1400 \AA wohl kaum diejenige der schwarzen Strahlung übertrifft, so ist wohl anzunehmen, daß diese erst recht für $\sim 2000 \text{ \AA}$ gilt.

Auch die Tatsache, daß der Ozongehalt der hohen Atmosphäre, wenn überhaupt, nur einen sehr geringen Gang innerhalb eines Sonnenfleckenzyklus zeigt, weist darauf hin, daß für $\lambda > 1700 \text{ \AA}$ mit der konstantbleibenden Intensität der schwarzen Strahlung zu rechnen ist.

Eine ausführliche Darstellung wird in der Zeitschrift für Astrophysik erscheinen.

Diskussion über den Vortrag Dr. Kiepenheuer

1. Dr. Schröer: Die Ozonkonzentration wird durch Schwankungen der extraterrestrischen Energie nicht

sehr beeinflußt; die Konstanz der Ozonkonzentration kann dabei nicht als ein empfindliches Kriterium der Konstanz der extraterrestrischen Energie gelten.

2. Die Größe der zur Erhaltung der Ionisation in den leitenden Schichten erforderliche Einstrahlung ist erheblich vom Rekombinationskoeffizienten abhängig, dieser ist noch — seiner Größe nach — unzureichend bekannt.

e) Prof. Dr. J. Bartels, Geophysikalisches Institut, Potsdam:

Erdmagnetisch gemessene Schwankungen der Ultraviolettstrahlung der Sonne

1. In der Arbeit: Schwankungen der Sonnenstrahlung, erdmagnetisch gemessen (Abhandl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin, Math. Naturwiss. Kl. 1941, Nr. 12) ist gezeigt worden, wie die erdmagnetischen zeitlichen Variationen zwei Anteile der Sonnenstrahlung erkennen lassen, die vor Erreichung des Erdbodens in der Atmosphäre (Ionosphäre) absorbiert werden: Ein Teil W, der wie eine Wellenstrahlung nur auf der Tagseite wirkt, und ein Teil P, Partikelstrahlung, die vor allem in der Polarlichtzone und auch nachts wirkt. Reihen von Monatsmitteln für W und P sind für die Jahre 1922—1937 berechnet und mit den Sonnenfleckenrelativzahlen R verglichen worden. Das Hauptergebnis war die Feststellung einer sehr engen Beziehung zwischen W und R, wohl die engste, die überhaupt für irgendwelche solaren und terrestrischen Vorgänge gefunden wurde, jedenfalls besser als diejenige zwischen P und R, die bis dahin als Musterbeispiel einer engen solar-terrestrischen Beziehung galt.

Seit dem Erscheinen dieser Arbeit ist die Untersuchung in mehreren Richtungen fortgesetzt worden. Während die erste Arbeit das Maß für W aus der tagesperiodischen Schwankung der erdmagnetischen Horizontalintensität H in Huancayo (Peru) ableitete, wurde das Material nunmehr auch für weitere Observatorien verarbeitet. Die Rückwärtsverlängerung der W-Reihe bis vor 1870 ergab deutlich die hohe Intensität des damaligen Fleckenmaximums; in Bestätigung der Fleckenrelativzahlen scheint das Maximum 1870 wirklich noch höhere Wellenstrahlung geliefert zu haben als das hohe Maximum 1937. Ferner gelang es, aus Potsdamer Beobachtungen eine Reihe von Monatsmitteln 1890—1943 zu gewinnen, allerdings nur für Sommermonate April bis September; daraus ließen sich Schlüsse auf den Verlauf von W am Ende des gegenwärtigen Fleckenzyklus ziehen.

2. Während alle diese Untersuchungen sich auf Mittelwerte für Monate und längere Zeitabschnitte bezogen, war es erwünscht, möglichst tägliche Werte für W abzuleiten. Die Hauptarbeit ist dabei die Berechnung und Elimination des Mondeinflusses. Das wurde für Huancayo 1922—1937 durchgeführt. Durch Wirkung der Partikelstrahlung P wird jedoch die erdmagnetische Wirkung der Wellenstrahlung W an stark gestörten Tagen verdeckt, so daß in der Reihe der Tageswerte für W Lücken entstehen, die für die statistische Arbeit hinderlich sind. Deshalb wurden Mittelwerte für Rotationsachtel (= [27/8] Tage) gebildet. Für jede Sonnenrotation von 27 Tagen (nach der Potsdamer Zählung) steht damit eine Zeile von 8 Werten für W zur Verfügung. Analoge Tabellen von Mittelwerten für Rotationsachtel wurden abgeleitet für die Partikelstrahlung P (mit Hilfe der täglichen internationalen Charakterzahlen) und für die Sonnenfleckenrelativzahlen R. Es stehen also je drei Tabellen (für W, P und R) zur statistischen Bearbeitung zur Verfügung;

jede umfaßt 1696 Werte, nämlich für die Achtel von 212 Sonnenrotationen.

3. Zunächst wurde folgender statistischer Versuch gemacht: Aus der Tabelle für R wurden diejenigen Zeiten außerhalb der Fleckenmaxima ausgesucht, wo zwei aufeinanderfolgende Achtel mit besonders hohen Werten R sich aus einer Umgebung mit niedrigen Werten R (aber nicht Null) hervorheben. Das sind also Zeiten, zu denen die Sonne im Laufe einer einzigen Sonnenrotation uns einmal eine stark aktive, dann — nach einer halben Rotation — eine wenig aktive Hälfte zukehrt. Im ganzen ergaben sich 26 solcher Stellen. Für jede wurden Zeilen von R-Werten ausgeschrieben. Der Durchschnitt der 26 Zeilen ergab für die beiden Achtel in der Mitte der Durchschnittszeile $R = 145$; für die Achtel, die eine halbe Sonnenrotation vorausgingen oder nachfolgten, wieder etwa $R = 115$, worin sich die 27tägige Wiederholungsneigung ausdrückt als Folge der Langlebigkeit der aktiven Gebiete auf der Sonne.

Entsprechend der Methode der Synchronisation (oder Methode der überlagerten Stichtage) wurden ebensolche Zeilen mit den gleichzeitigen Werten für W und P ausgeschrieben. Die Durchschnittszeile für W ergab eine überraschend deutliche Parallelität mit der R-Durchschnittszeile, während die Durchschnittszeile für P ziemlich unregelmäßig schwankt.

Als Gegenstück zu diesem Versuch wurden in einem zweiten Versuch niedrige Werte R (aber nicht Null) in einer Umgebung hoher R-Werte ausgesucht. Das Ergebnis war ganz analog.

Damit ist zum ersten Male bewiesen, daß die W-Strahlung nicht bloß im Monatsmittel, sondern auch schon innerhalb einer einzigen Sonnenrotation mit der Sonnenfleckenanzahl schwankt.

4. Quantitativ ergab sich dabei zunächst folgendes: Wenn R im Monatsmittel von 145 auf 60 fällt, so ist damit eine systematische Abnahme von W verbunden, die aus der früheren Arbeit bekannt ist. Wenn derselbe Abfall von R aber schon innerhalb einer halben Sonnenrotation erfolgt, so ergab sich bei der im vorigen Abschnitt beschriebenen Rechnung nur eine etwa halb so große Abnahme von W.

Bei der physikalischen Deutung dieses Unterschiedes ist jedoch Vorsicht geboten. Die Ursache dafür liegt nämlich vermutlich gar nicht in einem besonderen Verhalten von W, sondern in einer Eigentümlichkeit der verwendeten statistischen Methode: Weder die Werte von R noch diejenigen von W sind ja exakte Meßzahlen für die physikalische Erscheinung, deren Änderungen sie ausdrücken sollen, sondern beide sind mit Unsicherheiten behaftet, die naturgemäß in den Werten für die einzelnen Achtel relativ größer sind als in den Werten für ganze Monatsmittel. Die Auswahl der Stichtage wird zum Teil durch diese überlagerten Fehler gefälscht, und damit auch die Durchschnittszeile. Bei der Erscheinung, nach der man ausgewählt hat (z. B. R), sorgen die einseitigen Fehler (die z. B. beim ersten Versuch an den Stichtagen vorwiegend positiv sein werden) dafür, daß die Schwankung in ihrer Durchschnittszeile vergrößert wird, während das bei der zweiten Größe (hier W) nicht der Fall ist.

Diese Anschauung wird bestätigt, wenn man einen neuen Versuch macht, wobei man W bevorzugt, also die Stichtage nach W auswählt und R zuordnet: Dann ergibt sich in den Durchschnittszeilen eine viel größere Schwankung für W als für R, jedenfalls größer als nach den Beziehungen in den Monatsmitteln zu erwarten. Im einzelnen wurde gezeigt, wie dieser Auswahl-Effekt durch den Korrelationskoeffizienten zwischen R und W ausgedrückt werden kann; er hängt wesentlich ab von der Häufigkeitsverteilung der

vergleichenen Werte. Dabei ergibt sich, daß die oben genannte enge Beziehung zwischen R und W auch quantitativ innerhalb einer Sonnenrotation etwa dieselbe ist wie beim Vergleich von Monats- oder Jahresmitteln. Weitere Rechnungen sind im Gange.

f) Dr. A. Ehmert, Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre, Friedrichshafen:

Über das troposphärische Ozon.

Die ergiebige, photochemische Ozonerzeugung über Dreierstöße zwischen je einem durch Lichtabsorption gebildeten Sauerstoffatom, einem Sauerstoffmolekül und einem weiteren Stoßpartner bleibt nach unserer heutigen Kenntnis zweifellos auf Höhen weit über der Tropopause beschränkt. Andere ergiebige Quellen des atmosphärischen Ozons sind nicht bekannt. Deshalb ist anzunehmen, daß das in der Troposphäre vorhandene Ozon in der Stratosphäre entstanden und durch Luftaustausch in die Troposphäre verfrachtet wurde. E. Regener, s. S. 47 f. dieses Berichts, Mitteilungen der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung, 2, Heft 3 (1943), Meteor. Z. 60, 253 (1943) hat diese Vorstellung des Ozontransportes durch Turbulenz eingehend begründet. Die wirksame Zerstörung des Ozons am Boden wurde durch Messungen belegt (A. u. H. Ehmert, siehe Seite 63 dieses Berichts).

Wie weit oxydable Aerosole an der Ozonerzeugung mitwirken, läßt sich noch nicht überblicken. Dagegen wird man in der Atmosphäre selbst nur mit langsamer Abnahme des Ozons rechnen, da nach jedem Ozonzerfall das dabei entstehende Sauerstoffatom mit großer Wahrscheinlichkeit wieder die Bildung eines Ozonmoleküls veranlaßt.

Man kann deshalb in der unteren Stratosphäre und in der Troposphäre im Durchschnitt mit V. H. Regener (Z. f. Phys. 109, 642 [1938]) von einem, von der Gleichgewichtsschicht zum Boden gerichteten Ozonstrom sprechen, wobei man allerdings nach allem, was bisher über die Luftbewegung bekannt ist, für diesen Ozonstrom sehr große räumliche und zeitliche Ungleichmäßigkeit erwarten muß. Insbesondere wird im allgemeinen die Advektion die Konvektion weit überwiegen, so daß die „Ozonbahnen“ außerordentlich lang und verwickelt werden können. Außerdem ist das Advektionsbild in verschiedenen Höhen durchaus nicht gleich, so daß die zu bestimmter Zeit übereinander zu liegen kommenden Luftelemente aus ganz verschiedenen geographischen Breiten herangeführt sein und sich im Ozongehalt wesentlich unterscheiden können. Daraus ergibt sich die Möglichkeit der verschiedenartigsten vertikalen Verteilungen des troposphärischen Ozons. E. Regener (l. c.) hat die bei Ballonaufstiegen in größeren Höhen mit der optischen Methode gemessenen Ozon-Höhen-Kurven nach solchen Gesichtspunkten diskutiert.

Das verhältnismäßig engmaschige Radiosondennetz, welches heute vorliegt, bietet die Möglichkeit, gemessene Ozonverteilungen der Troposphäre noch weitgehender mit der Luftversetzung zu vergleichen und so mit wachsendem Material das Ozon als weiteren Indikator für die Geschichte der Luftkörper in die Untersuchung der Luftbewegung und des Wetters überhaupt mit einzubeziehen.

Ein Anfang in dieser Richtung konnte in der Forschungsstelle durch die Ausmessung einer zunächst kleinen Reihe von Ozonverteilungen in der Troposphäre gemacht werden. Wir bedienten uns dazu der an anderer Stelle (V. H. Regener, Meteor. Z. 55, 459 [1938]) beschriebenen chemischen Methode, welche so weit verbessert werden konnte, daß damit zuverlässige

Messungen im steigenden Flugzeug erzielt werden konnten.

Die Geräte werden samt der Vorwärmeeinrichtung in einem Holzkasten am Beobachtersitz angebracht. Ein Auffangrohr aus Glas mit entsprechender Armierung führte der Apparatur unberührte Luft aus dem Bereich außerhalb des Schraubenstrahls zu. Bei vorgegebenen Höhenstufen schaltete der Beobachter durch einen einfachen Handgriff die Anordnung für eine neue Messung um. Es wurden so 8 Mittelwerte über Höhenstufen von meist 1200 Metern gewonnen. Die Titration der Reaktionsflüssigkeit erfolgte nach der Landung im Laboratorium.

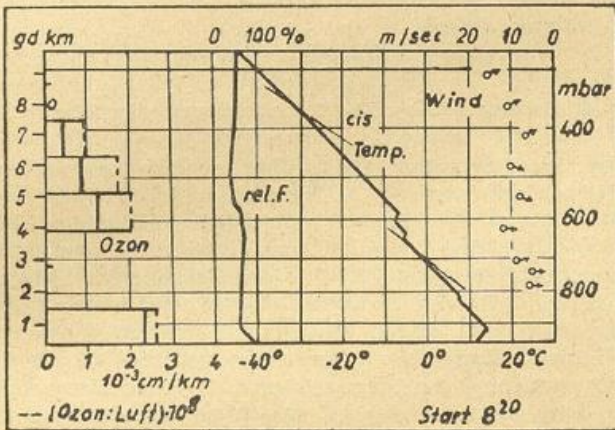


Abb. 15 Absolute u. relative Ozonverteilung, relative Feuchtigkeit, Temperatur und Wind am 15. VIII. 1942.

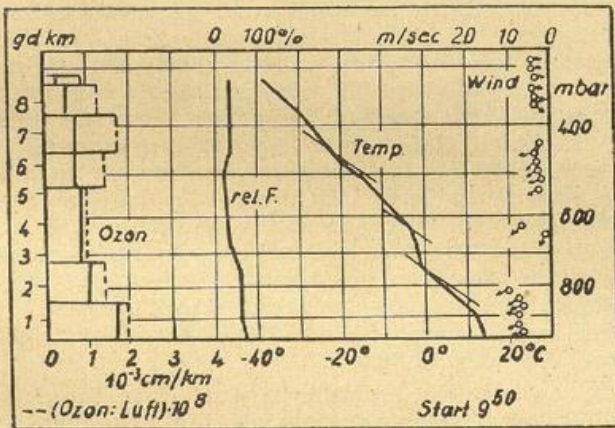


Abb. 16 Absolute u. relative Ozonverteilung, relative Feuchtigkeit, Temperatur und Wind am 17. VIII. 1942.

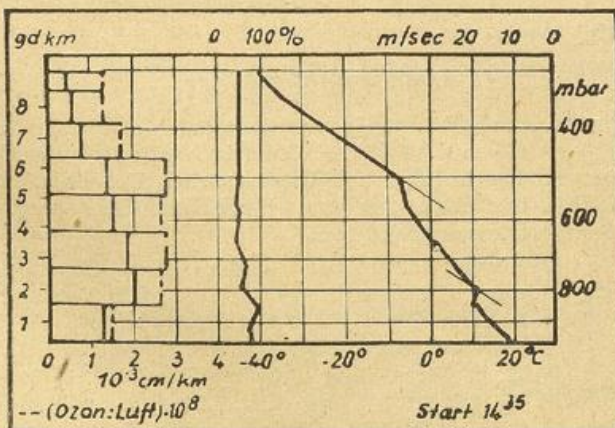


Abb. 17 Absolute u. relative Ozonverteilung, relative Feuchtigkeit, Temperatur und Wind am 19. VIII. 1942.

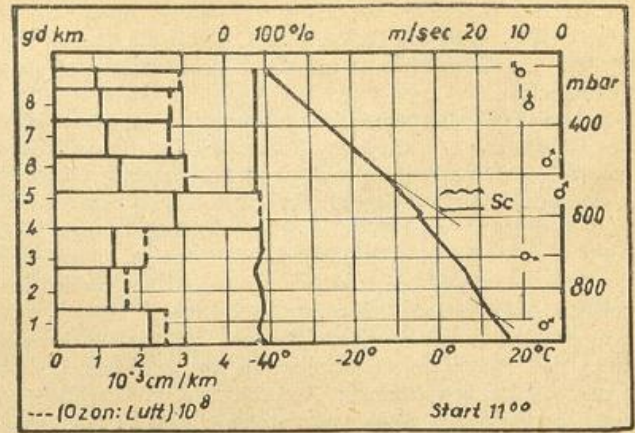


Abb. 18 Absolute u. relative Ozonverteilung, relative Feuchtigkeit, Temperatur und Wind am 21. VIII. 1942.

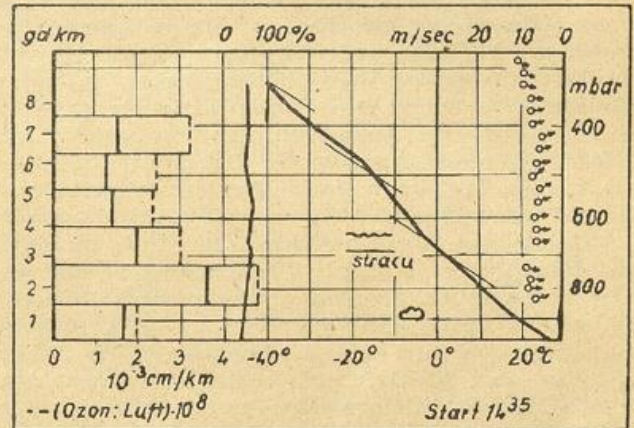


Abb. 19 Absolute u. relative Ozonverteilung, relative Feuchtigkeit, Temperatur und Wind am 24. VIII. 1942.

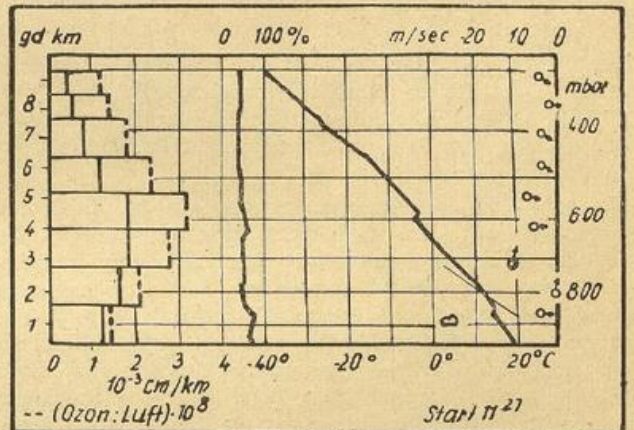


Abb. 20 Absolute u. relative Ozonverteilung, relative Feuchtigkeit, Temperatur und Wind am 25. VIII. 1942.

Die Abbildungen 15—20 zeigen die Ergebnisse einiger solcher Messungen, welche an nahezu aufeinanderfolgenden Tagen im August 1942 ausgeführt wurden. Die stark ausgezogenen vertikalen Striche geben die Ozondichte, die gestrichelten das Partialdruckverhältnis von Ozon und Luft an. Das letztere ist in einem vollkommen durchmischten Luftpörper von der Höhe unabhängig. Die eingezeichneten Temperaturen und Feuchtigkeiten wurden mit dem Meteorographen desselben Flugzeuges während des Aufstieges gemessen. Die eingetragenen Windwerte sind jedoch den Visierungen umliegender Stationen an zum Teil abweichenden Tageszeiten entnommen und geben daher nur einen rohen Anhaltspunkt. Unstimmigkeiten zwischen Wind- und Temperaturverteilung (z. B.

25. 8. offensichtlich) erklären sich aus dieser räumlichen und zeitlichen Differenz. Die Werte sollen hier lediglich Unstetigkeiten in der Windverteilung veranschaulichen.

Die meisten Messungen ergeben eine gewisse Kontinuität der Verteilungen. Offensichtlich aus dieser herausfallend sind 2 hohe Ozonwerte, deren Messung jedoch sehr zuverlässig ist. Es sind die Werte für 1,6 bis 2,7 km Höhe am 19. 8. und für 4,0 bis 5,2 km Höhe am 21. 8. 42. In beiden Fällen wird mit $4,7 \cdot 10^{-8}$, bzw. mit $4,8 \cdot 10^{-8}$ nahezu das gleiche Partialdruckverhältnis erreicht. Auch die Nachbarwerte dieser beiden Extreme sind bemerkenswert ähnlich, so daß die Verteilung des relativen Ozongehaltes am 21. sehr ähnlich der um 2,4 km gehobenen Verteilung vom 19. 8. 42 ist. Diese Ähnlichkeit läßt vermuten, daß die beiden höheren Werte einer „Schicht“ mit höherem Ozongehalt angehören. Eine weitere Stütze findet diese Auffassung in folgenden Tatsachen:

Die Druckverteilung war in jener Zeit sowohl am Boden, als auch in 5 km Höhe (nach den Topographien der 500-mb-Fläche) durch ein langsam abnehmendes Hoch über Osteuropa und ein Tief zwischen England und Island bestimmt. Am Boden gestaltete dabei ein das osteuropäische Hoch mit dem Azorenhoch verbindender Hochdruckrücken die Druckverteilung über Mitteleuropa besonders flach. Die überwiegend westlichen Winde waren deshalb schwach. Am Morgen des 21. 8. hatte eine langsam nach Osten rückende Kaltfront den Meßort erreicht. Nach dem Bjerknes'schen Schema der Fronten erscheint deshalb gerade bei der hier vorliegenden außerordentlich großräumigen Zirkulation eine solche „Anhebung“ der Schichten über dem Kaltluftkopf besonders einleuchtend. Weitere Hinweise liefern der Temperaturverlauf und die Bewölkung. Die mittlere Neigung der Schichten würde sich aus den Windstärken und der Höhendifferenz zu etwa 1:200 ergeben. Die Entstehung einer solchen troposphärischen Ozonschicht kann auf vorausgegangene Advektionsvorgänge zurückgeführt werden.

Der Ozongehalt der Luft ist ein Hilfsmittel zu einer solchen „vertikalen Luftkörperanalyse“, das beim weiteren Ausbau der Messungen Feinheiten aufzeigen kann, welche der Untersuchung mit Feuchtigkeit und Temperatur verschlossen bleiben.

Weiterhin ist die Ozonverteilung am 24. 8. 42 sehr bemerkenswert, weil hier über eine Höhe von etwa 5 km der relative Ozongehalt der Luft sehr konstant war. Dieser Bereich ist gegen den darunter liegenden Bereich mit geringem Ozongehalt durch eine Inversion und eine Wolkendecke deutlich geschieden und hebt sich vom darüber liegenden Bereich mit ebenfalls geringem Ozongehalt durch den schwächeren Temperaturgradienten ebenso deutlich ab; ferner wurde an dieser oberen Grenze eine starke Dunstgrenze beobachtet. Dies ist auch für sich ein Hinweis dafür, daß man es mit einem in den vorausgegangenen klaren Tagen durch Turbulenz, d. h. vorwiegend durch thermische Konvektion stark durchmischten Luftkörper zu tun hat, dessen Erhaltung durch die windarme Hochdrucklage begünstigt worden war.

Am darauffolgenden Tag, dem 25. 8. 42, war bei 2 km Höhe trotz der noch bestehenden Inversion eine geringe Abnahme des Ozongehaltes eingetreten. Die anderen Werte haben nur zum Teil geringe Änderungen erfahren, welche die Meßgenauigkeit nur wenig übersteigen. Wie weit diese mit der Ausbildung der Inversion bei 4,2 km Höhe zusammenhängen, ist noch offen.

Abb. 21 zeigt im gleichen Maßstab die Ergebnisse von Messungen während des ausgeprägten Winter-

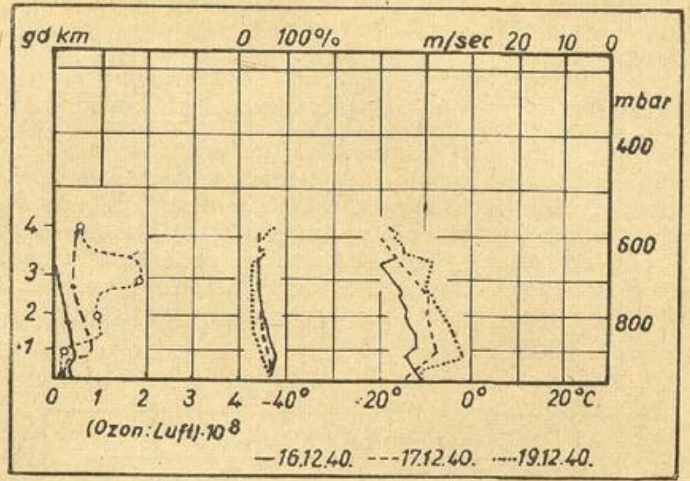


Abb. 21 Ozonverteilungen bei Hochdruckwetter im Winter 1940.

hochs im Dezember 1942, über welche an anderer Stelle berichtet wurde (A. Ehmert, s. Teil 4). Mit Ausnahme eines einzigen, durch Föhn erklärten Meßpunktes wurden damals nur wesentlich geringere Ozonmengen festgestellt. Die dort gezogenen Schlüsse (A. Ehmert [l. c.] bezüglich des Advektionseinflusses sind durch die neuen Messungen bestätigt worden. Vielleicht weisen diese Messungen auf eine allgemeine Ozonverarmung der Troposphäre im Winter hin, welche mit dem verminderten Konvektionsanschluß an die Stratosphäre zu erwarten ist. Nach den norwegischen Untersuchungen der hohen Ozonschicht ist ja sogar eine Ozonverarmung der unteren Stratosphäre in der Polarnacht wahrscheinlich.

Die vorliegenden Deutungen der gemessenen Ozonverteilungen in der Troposphäre werden als erste Hinweise betrachtet und müssen durch ein umfangreicheres Material belegt werden. Dabei wären selbstverständlich gleichzeitige Messungen an verschiedenen Stationen eines ganzen Netzes am wertvollsten. Grundsätzlich ist dies heute möglich, da die benutzte und inzwischen noch verbesserte Apparatur jeder Wettermaschine mitgegeben werden kann. Die Ausföhrung der Titrationsen erfordert vorerst noch eingearbeitete Kräfte. Die Vorteile, welche das troposphärische Ozon als weiterer Luftkörperindikator bieten kann, geben solchen Messungen allgemeinstes meteorologisches Interesse.

Die vorliegenden Messungen wurden in Maschinen der Deutschen Forschungsanstalt für Segelflug ausgeführt. Herrn Professor Georgii und seinen Mitarbeitern, den Herren Dr. Diem und Dr. auf'm Kampfe, danke ich für ihr Entgegenkommen herzlichst.

g) Dr. Moser:

Ozon und Wetterlage.

Die nachfolgenden Untersuchungen verfolgten das Ziel, auf Grund gewisser Zusammenhänge zwischen Ozon und Wetterlage die physikalischen Ursachen und den Sitz der täglichen und jährlichen Ozonschwankungen weiter aufzuklären.

Die früheren mehr auf statistischer Grundlage durchgeführten Untersuchungen von G. M. B. Dobson und Mitarbeitern (Proc. Roy. Soc. [A] 110, 660 (1926); 114, 521 [1927]; 122, 456 [1929]; 129, 411 [1930]), P. Dukert [Beitr. z. Phys. d. fr. Atmosphäre 14, 219 (1928), Meteor. Z. 46, 463 (1929)] und A. R. Meetham [Quart. Journ. 63, 289 (1937)] hatten bereits hohe Korrelationen zwischen dem Ozonwert und verschiedenen meteorologischen Eigenschaften der Troposphäre und Strato-

sphäre ergeben. Für die Erklärung dieser Zusammenhänge standen bisher zwei Arbeitshypothesen zur Verfügung. Nach der ersten sollten die Ozonschwankungen durch horizontale Verschiebungen von Luftmassen verschiedenen Ozongehaltes rein advektiv bedingt sein, wobei ein Übereinanderschichten zweier Ozonschichten nahelag (F. W. P. Götz, Ergebnisse der Kosmischen Physik III, 317 [1939]). Nach der zweiten sollte durch vertikale Verschiebungen (Hebung, Senkung der Tropopause bzw. vertikaler Austausch durch Turbulenz) ein Ozontransport von der Ozonbildungsschicht oberhalb 20 km nach der Troposphäre stattfinden, wobei der Gesamtzongehalt steigen muß, da sich die Gleichgewichtsschicht momentan erneuert. Durch die Untersuchungen von P. Lejay (Quart. J. Roy. Met. Soc., Supplement 62, 58 [1936]); Bull. Americ. Meteor. Soc. 20, 198 [1939] in Schanghai und von A. u. E. Vassy (C. R. 207, 1232 [1938]) in Marokko trat der advektive Charakter der Ozonschwankungen mehr in den Vordergrund, während E. Regener (Meteor. Z. 60, 253 [1943]) in jüngster Zeit nachdrücklich darauf hingewiesen hat, daß neben einer horizontalen „Großturbulenz“ auch ein vertikaler Austausch durch Scherungsturbulenz zumindest für die Ozonverteilung eine wesentliche Rolle spielt. Daß der Ozongehalt der Troposphäre (bis 8 km) sowohl durch advektive als auch durch turbulente Vorgänge bedingt ist, konnte A. Ehmert (s. Teil 4) durch direkte Messungen bestätigen.

Bezüglich der Schwankungen des Gesamtzozons, die sich vorwiegend in höheren Schichten abspielen, war jedoch eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Auffassung bisher nicht möglich, zumal als dritter Faktor auch noch ein etwaiger Einfluß der Intensität der UV-Strahlung auf die photochemische Ozonbildung anzunehmen war. Daß dieser Einfluß gering ist, haben erst die neuen Untersuchungen von E. Schröder gezeigt. Auch der Sitz der maximalen Ozonschwankungen wurde je nach der Untersuchungsmethode teils in die Höhe des Ozonmaximums zwischen 20 und 25 km teils in wesentlich tiefere Schichten verlegt. Schließlich blieb die Natur der jährlichen Ozonschwankungen, insbesondere die Ozonneubildung im Frühjahr noch in ziemliches Dunkel gehüllt. Erst wenn diese Fragen geklärt sind, darf man aber hoffen, auch dem eigentlichen Kernproblem etwas näher zu kommen, welches darin besteht, etwaige Einflüsse des Ozons auf die Wetterlage aufzufinden. Ein praktisches Ergebnis tritt jedoch schon heute immer mehr in den Vordergrund, nämlich die Bedeutung des Ozons für die Erkennung advektiver und turbulenter Vorgänge in der Atmosphäre.

Zusammenhang zwischen Ozonwert und Herkunft der Luft in höheren Schichten.

a) Untersuchungsmethode und Beobachtungsmaterial.

Um die Herkunft der Luft in der höheren Atmosphäre festzustellen, wurde die direkte Methode der Luftbahnverfolgung angewandt, die gegenüber der indirekten Methode gewisse Vorteile bietet. Insbesondere lassen sich leicht die interessanten Fälle erkennen und untersuchen, bei denen die Luft von einer Beobachtungsstation zur anderen strömt. Eine kriegsbedingte Schwierigkeit mußte jedoch dabei in Kauf genommen werden, nämlich das Fehlen gesicherter absoluter Topographien über dem Atlantik. Die Luftbahnen (Trajektorien) in diesem Gebiet konnten daher nur durch Extrapolation der absoluten Topographien gefunden werden und diese war nur bei bestimmten Wetterlagen mit genügender Wahrscheinlichkeit möglich.

Die Luftbahnen in 5, 11 und 16 km Höhe wurden mit Hilfe der absoluten Topographien der 500, 225 und

97 mb-Fläche in Intervallen von 6 zu 6 Stunden (in Abb. 22 bis 24 durch Striche markiert) gezeichnet. Sie enden um 12 Uhr mittags an der Station, wo eine Ozonmessung vorgenommen wurde. Alle 12-Uhr-Termine sind in den Abbildungen durch Punkte gekennzeichnet. Die Luftbahnen wurden soweit nach rückwärts extrapoliert (gestrichelte Zeichnung), daß das vermutliche Herkunftsgebiet der Luftmassen erkennbar war. Die absoluten Topographien wurden den „Täglichen Wetterberichten“ der Deutschen Seewarte entnommen. Da die täglichen Änderungen im allgemeinen nicht sehr groß sind, erschien eine geradlinige Interpolation zwischen zwei Karten ausreichend. Auch wurden manche Topographien, bei denen es auf Grund von später eingetroffenen Beobachtungsdaten angezeigt erschien, neu gezeichnet.

Das Ozonmaterial, welches für diese Untersuchung zur Verfügung stand, ist teilweise noch sehr lückenhaft. Es stammt im wesentlichen aus den Jahren 1939 bis 1943 und bezieht sich auf die vier Stationen Arosa — die Ozonwerte von Arosa hat uns Herr Prof. Götz freundlicherweise zur Verfügung gestellt —, Potsdam, Aarhus und Tromsø. Wenn man außerdem noch berücksichtigt, daß nur Messungen gegen direkte Sonne zuverlässige Ergebnisse liefern, so sieht man leicht ein, daß dadurch die Möglichkeit der Untersuchungen noch weiter eingeschränkt wird. Es ist schon schwierig, eine Wetterlage zu finden, bei der gleichzeitig an allen vier Stationen gesicherte Ozonwerte vorliegen und bei der auch wettermäßig etwas besonderes los ist, so daß sich eine Bearbeitung lohnt. Drei derartige Fälle sollen nun nachfolgend behandelt werden.

b) Wetterlage vom 12. bis 17. April 1942.

Diese Wetterlage ist durch starken meridionalen Luftmassenaustausch in der Höhe gekennzeichnet. Der Übergang von der zonalen in die meridionale Zirkulation vollzog sich zwischen dem 9. und 12. April. Die Höhenwetterkarte des 12. April zeigte bereits einen von Westafrika bis Skandinavien sich erstreckenden Hochdruckausläufer. Auf seiner Vorderseite ist in der Troposphäre Kaltluft bis zum Balkan vorgedrungen. Dort hat sich ein selbständiges Höhentief gebildet. Ein ähnlicher Kaltlufttrog ist auch auf der Rückseite des Hochdruckausläufers im Atlantik anzunehmen. Die weitere Umgestaltung der Höhenwetterlage vollzieht sich bis zum 17. April derart, daß sich über Südsandinavien ein abgeschlossenes Höhenhoch und über dem Schwarzmeergebiet und Spanien zwei abgeschlossene Höhentiefs bilden, die zeitweise miteinander verschmelzen.

Diese Anordnung der Höhenströmung hat zur Folge, daß unsere Beobachtungsstationen (insbesondere Arosa) in kurzen Zeitabständen von Luftmassen ganz verschiedener Herkunft überströmt werden. Dabei treten starke Schwankungen des Ozonwertes auf.

In Abb. 22 sind die Bahnen der Luft dargestellt, die an den 6 Tagen vom 12. bis 17. April jeweils um 12 Uhr mittags in Arosa ankommt.

Die Luftbahnen sind den einzelnen Tagen entsprechend mit den römischen Ziffern I bis VI bezeichnet. Oben rechts ist der Verlauf des Ozonwertes an den betreffenden Tagen angegeben.

Zunächst sollen nur die Luftbahnen in 11 km Höhe (225 mb) betrachtet werden (Abb. 22A). Der starke Anstieg des Ozonwertes vom 13. zum 15. April von fast 30 v. H. steht hier in bester Übereinstimmung mit den Luftbahnen II und IV, welche die ganz verschiedene Herkunft der Luft anzeigen. Auch die anderen Luftbahnen lassen eine gute Korrelation zu den Ozonwerten erkennen, indem sie von um so nördlicheren Breiten kommen, je höher die Ozonwerte liegen. Die höchsten Ozonwerte treten dann auf, wenn die Luft

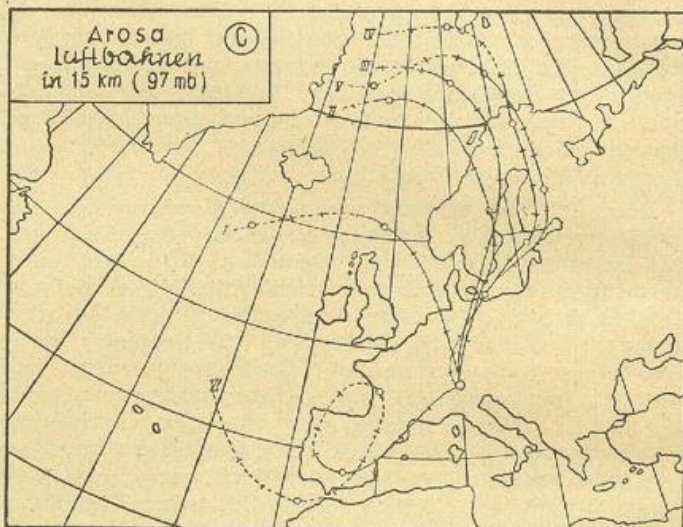
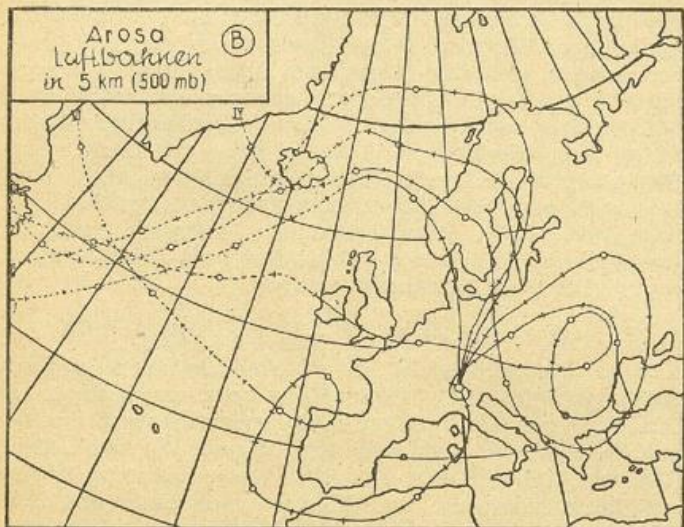
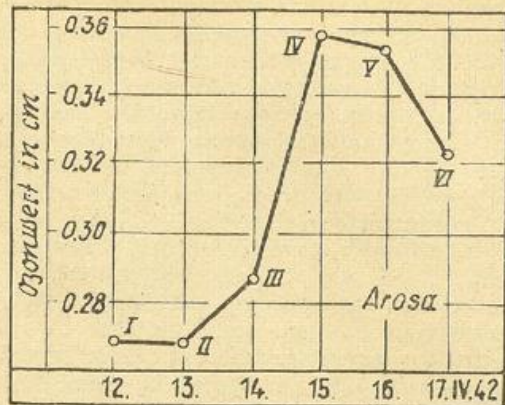
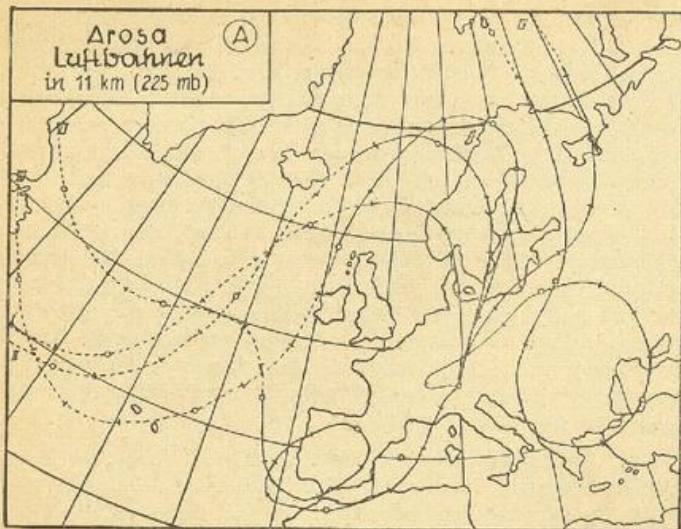


Abb. 22 Wetterlage vom 12. bis 17. IV. 1942. Luftbahnen für Arosa.

Ozonwerte auf gleicher Luftbahn.
 Tromsø vom 13. (0,294) → Potsdam vom 14. (0,300)
 → Arosa vom 14. (0,287).
 Aarhus vom 12. (0,272) → Arosa vom 12. (0,263).
 Potsdam vom 13. (0,301) → Arosa vom 13. (0,268).
 Potsdam vom 15. (0,339) → Arosa vom 15. (0,357).

direkt aus dem Raum um Spitzbergen stammt, wobei es anscheinend keine Rolle spielt, ob die Luft (wie bei V) noch zwei Tage lang ein Höhentief über Südeuropa umkreist. Das deutet darauf hin, daß hierbei weder eine wesentliche Ozon Neubildung noch Zerstörung stattfindet. Bei den niedrigsten Ozonwerten stammt die Luft vom Westrande des Azorenhochs (I und II), während der Raum Labrador—Grönland mittlere Ozonwerte liefert.

Besonders interessant ist ein Vergleich von Ozonwerten verschiedener Stationen, die auf derselben Luftbahn liegen, für Zeitpunkte, zu denen diese Stationen von derselben Luftmasse überströmt werden. Verschiedene derartige Werte sind ebenfalls in Abb. 22 zusammengestellt. Die Abweichungen betragen im allgemeinen nur einige Hundertstel, sind also gering gegenüber den bis zu 30 v. H. betragenden maximalen Schwankungen der Ozonwerte. Die etwas größere Abweichung zwischen Potsdam und Arosa vom 13. April könnte durch den verschiedenen Verlauf der Luftbahnen II in Abb. 22A und 23a erklärt werden.

Aus Abb. 22B und 22C ist ersichtlich, daß der Zusammenhang zwischen den Luftbahnen in 5 und 16 km Höhe (500 und 97 mb) und den Ozonwerten wesentlich geringer ist als in 11 km und man muß daher an-

nehmen, daß der Hauptsitz der Ozonschwankungen in der untersten Stratosphäre (in der Nähe der Tropopause) liegt. Dieses Ergebnis dürfte in erster Linie eine Folge der Turbulenzverhältnisse in der unteren Stratosphäre sein, durch die eine zeitweise Anreicherung des Ozons in Tropopausehöhe (dem Maximum der Windgeschwindigkeit) hervorgerufen wird. Man gelangt auf diese Weise zu der Vorstellung, daß in der Nähe der Tropopause wenigstens zeitweise noch ein zweites sekundäres Ozonmaximum vorhanden ist. Wenn aber die starken Ozonschwankungen des Frühjahrs hauptsächlich in Höhe dieses sekundären Maximums vor sich gehen und ferner die Ozonwerte von Stationen auf gleicher Luftbahn (s. oben) annähernd gleich groß sind, so muß der weitere Schluß gezogen werden, daß der Ozongehalt der Luftschichten oberhalb von etwa 16 km an allen Orten der gemäßigten Breiten ungefähr gleich groß und konstant ist.

Die Abbildungen 23a, b und c, bei denen die Luftbahnen gezeichnet sind, die bei derselben Wetterlage in Potsdam, Aarhus und Tromsø endigen, bilden eine weitere Stütze der oben entwickelten Vorstellungen, obwohl hier die Unterschiede in den Luftbahnen im allgemeinen nicht so bedeutend sind wie bei Arosa. Dagegen gibt die etwas andere Darstellungsweise der

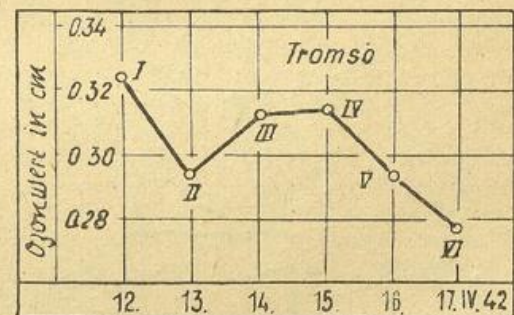
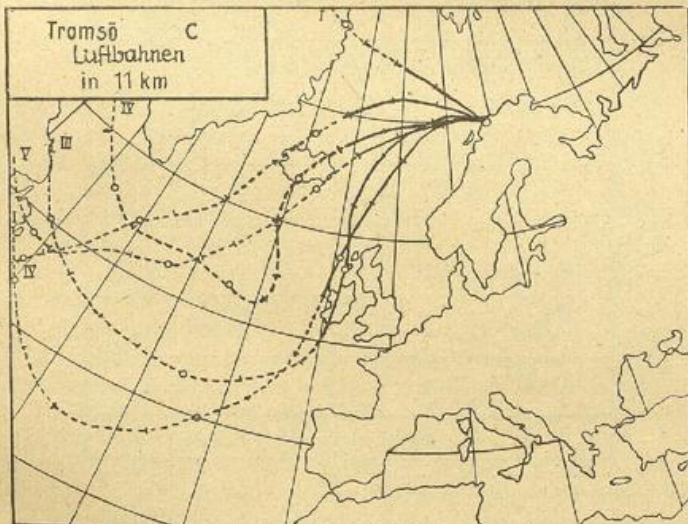
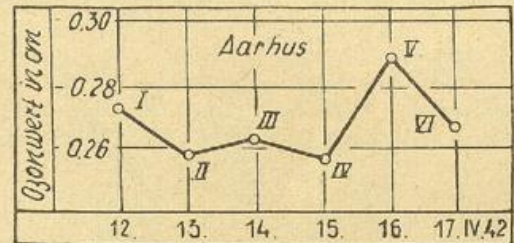
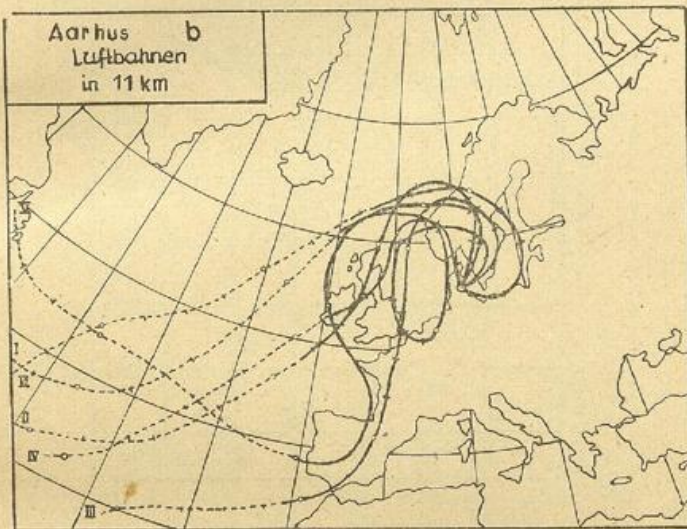
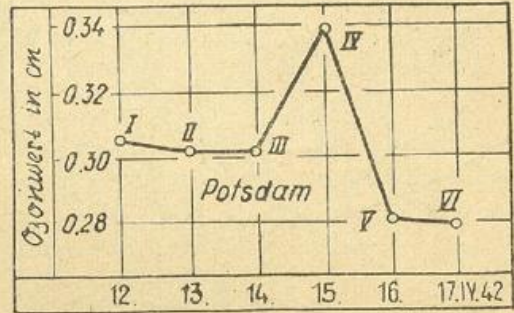
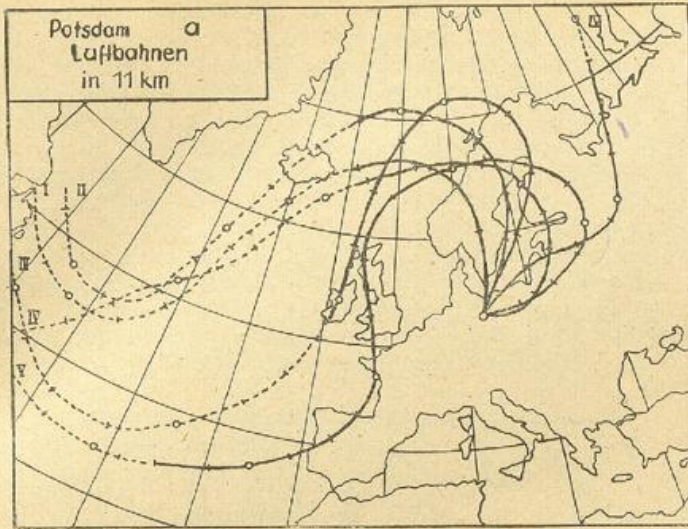


Abb. 23 Wetterlage vom 12. bis 17. IV. 1942.

Ozonwerte auf gleicher Luftbahn:

Tromsø vom 13. (0,294) → Potsdam vom 14. (0,300).
 Aarhus zwischen 12. (0,272) und 13. (0,259) → Aarhus
 15. (0,259)

Abb. 24A ein sehr anschauliches Beispiel dafür, wie die sehr verschiedenen Ozonwerte der 4 Beobachtungs-

stationen an demselben Tage rein advektiv zu erklären sind.

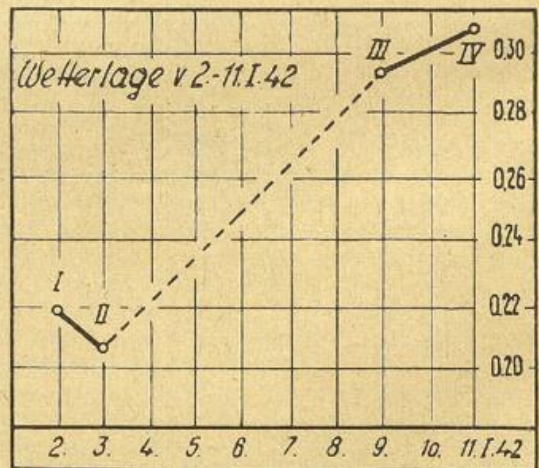
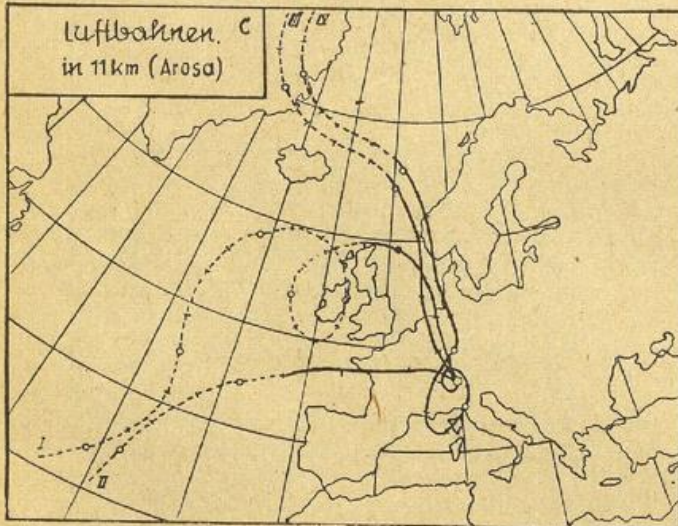
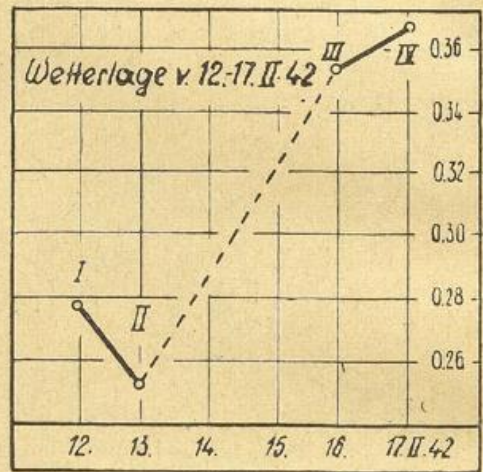
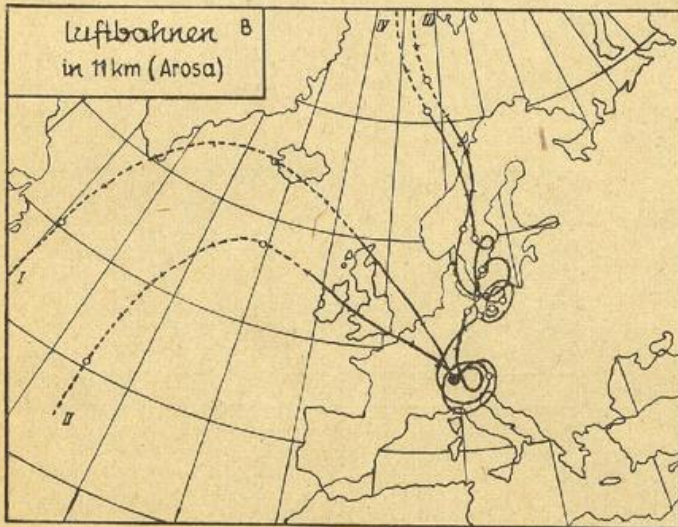
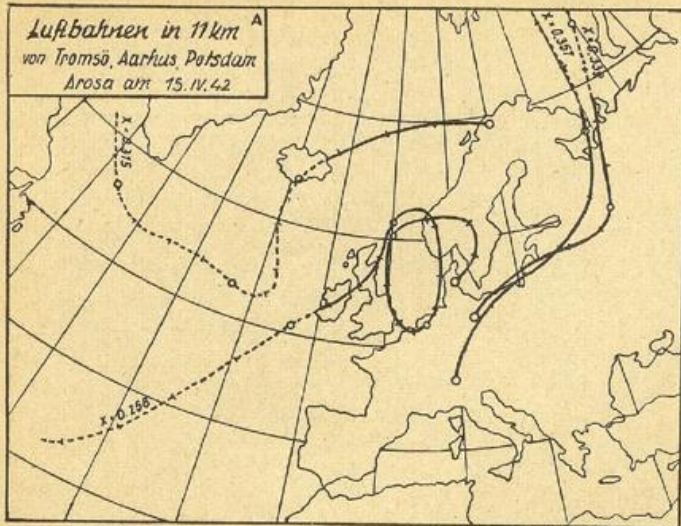


Abb. 24 A. Luftbahnen von Tromsø, Aarhus, Potsdam und Arosa am 15. IV. 1942.
 B. Wetterlage vom 12. bis 17. II. 1942.
 Ozonwerte auf gleicher Luftbahn:
 Tromsø zwischen dem 12. (0,390) und 13. (0,344)
 → Potsdam vom 15. (0,350) und Arosa vom 16.
 (0,353) und 17. (0,366).
 C. Wetterlage vom 2. bis 11. I. 1942.
 Ozonwerte auf gleicher Luftbahn:
 Aarhus zwischen dem 8. (0,280) und 10. (0,304) →
 Arosa vom 9. (0,292) und 11. (0,304).

Stellt man mit Hilfe der Luftbahnen in 11 km zu jedem Ozonwert die Herkunft der Luft fest, so lassen sich die insgesamt 24 Ozonwerte der 4 Beobachtungsstationen in ein Schema einordnen, das drei große Herkunftsgebiete der Luft enthält (vergl. Abb. 25). Daß eine solche Einteilung möglich ist, kann als indirekter Beweis dafür angesehen werden, daß die Extrapolation der absoluten Topographien im Atlantik nicht sehr falsch war. Wenn auch die einzelnen extrapolierten Luftbahnen von ihrem richtigen Verlauf sicherlich noch abweichen, so dürfte hier doch eine Entscheidung darüber möglich gewesen sein, ob die Luftbahnen im westlichen Atlantik im allgemeinen aus einer mehr nördlichen oder südlichen Richtung gekommen sind.

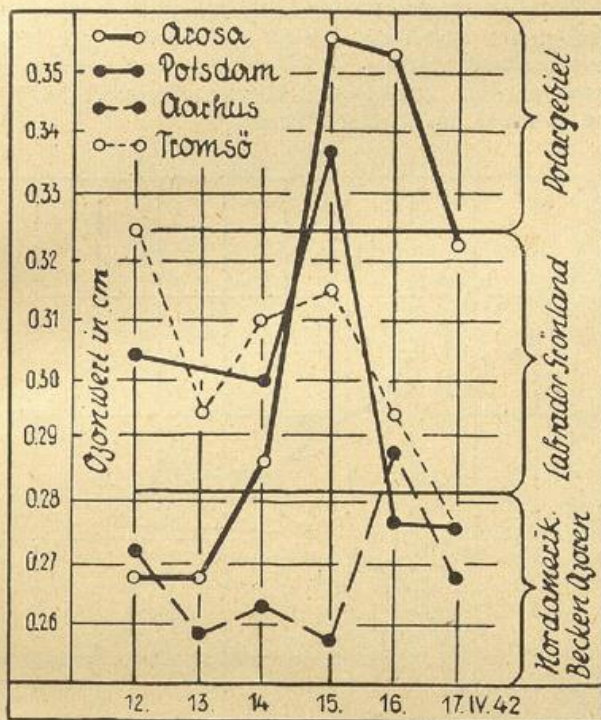


Abb. 25 Abhängigkeit des Ozonwertes von der Herkunft der Luft in 11-Kilometer-Höhe.

c) Die Wetterlage vom 12. bis 17. Februar und vom 2. bis 11. Januar 1942.

Bei der Wetterlage vom 12. bis 17. Febr. 42 (Abb. 24B) führte ein kräftiger Kaltluft einbruch in der Troposphäre zur Bildung eines stationären Höhentiefs über Mitteleuropa. Die Ozonwerte in Arosa stiegen dabei um etwa 30 v. H. an. Die Luftbahnen III und IV, die das Höhentief umkreisen, sind zwar sehr verwickelt und, da sie zeitweise in die Nähe des Tiefdruckkernes führen, entsprechend unsicher.

Verschiedene Berechnungsarten führten aber immer zu demselben Ergebnis, daß die Luft, die am 16. und 17. in Arosa ankommt, am 15. in der Nähe von Potsdam und zwischen dem 12. und 13. in der Nähe von Tromsø gewesen sein mußte. Die Ozonwerte der betreffenden Stationen sind ebenfalls in Abb. 24 eingetragen und stimmen so gut miteinander überein, daß man weder eine wesentliche Ozonneubildung noch Zerstörung innerhalb einiger Tage annehmen kann, obwohl sich die Luft zeitweise in der Nähe des Tiefdruckkernes bewegt hat.

Die Wetterlage vom 2. bis 11. Jan. 42 (Abb. 24C), bei der ähnliche meteorologische Bedingungen vorlagen, zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung zwischen den Ozonwerten von Aarhus und Arosa. Sie verdient deshalb besonderes Interesse, weil auch in dieser Jahreszeit ein Kaltluft einbruch aus Norden zu hohen Ozonwerten in den gemäßigten Breiten führt, obwohl im Januar

nördlich des Polarkreises noch niedrige Ozonwerte vorhanden sind. Will man nicht eine Ozonneubildung südlich des Polarkreises annehmen, so gibt es hierfür nur noch eine Erklärungsmöglichkeit, nämlich die, daß das hohe Ozon oberhalb von 15 bis 20 km in den Gebieten nördlich des Polarkreises, wo die Sonne noch nicht aufgegangen ist, wenigstens teilweise fehlen muß. Es ist während der Polarnacht abgesunken.

d) Andere Wetterlagen und Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse.

Es wurden auch noch andere Wetterlagen mit starken Schwankungen des Ozonwertes untersucht, wobei sich folgendes ergeben hat: In den Monaten Januar bis Mai wird im allgemeinen ein ähnlich guter Zusammenhang zwischen den Ozonwerten und den Luftbahnen in 11 km Höhe gefunden. Wenn auch eine Einteilung in 3 Herkunftsgebiete wegen der Schwierigkeit der Extrapolation nicht immer möglich war, so führte doch die Luftbahnen in 11 km bei hohen Ozonwerten stets nach dem Polargebiet und bei tiefen nach den Subtropen. Daß polare Luft hohe und subtropische tiefe Ozonwerte bedingt, dürfte auch auf Grund anderer Untersuchungen ganz außer Zweifel stehen (vergl. Lejay und A. u. E. Vassy, a. a. O. (s. S. 29). Es wurden keine Anzeichen dafür gefunden, daß in den gemäßigten Breiten eine wesentliche Ozonneubildung oder Zerstörung stattfindet. Eine solche müßte geringer sein als 0.01 cm/Tag. In den Monaten Juni bis Dezember ist der Zusammenhang zwischen Ozonwert und Herkunft der Luft in 11 km Höhe geringer. Dies wird auf Grund späterer Untersuchungen (vergl. S. 36, Abschnitt c) verständlich, wonach man annehmen muß, daß von Juni bis Dezember die Ozonquelle im Norden versiegt und sich das Ozon meridional schon so weitgehend ausgeglichen hat, daß praktisch kein Ozongradient mehr vorhanden ist. Es kann auch bei den niedrigen Ozonwerten dieser Jahreszeit nicht mehr erwartet werden, daß sich die geringen Ozonschwankungen vorwiegend noch in der untersten Stratosphäre abspielen.

Zusammenfassend muß man sich auf Grund der Luftbahnuntersuchungen folgende Vorstellung bilden. Aus einem Quellgebiet im Norden werden im Frühjahr größere Ozonmengen nach Süden verfrachtet, und zwar vorwiegend mit der Höhenströmung in der untersten Stratosphäre, wo auch ein Maximum der Windgeschwindigkeit vorhanden ist. Der Ozongehalt einer Luftmasse in 11 km Höhe ändert sich in den gemäßigten Breiten nicht wesentlich. Er ist vielmehr eine sehr konservative Eigenschaft der Luft und daher geeignet, Aufschluß über die Herkunft der Luft zu geben. Die Veränderungen des Gesamtozons verlaufen so, als ob zwei getrennte Ozonschichten vorhanden wären, von denen die obere mit einem Maximum zwischen 20 und 25 km an allen Orten der gemäßigten Breiten annähernd denselben konstanten Wert besitzt, während die untere mit einem Maximum in der untersten Stratosphäre stark veränderlich ist und fast die gesamten Ozonschwankungen verursacht. In der Polarnacht müßte die obere Schicht ganz oder teilweise fehlen. Es wird im folgenden Abschnitt gezeigt werden, daß diese Auffassung auch von anderer Seite her gestützt werden kann.

Die Konstanz der oberen Ozonschicht auf Grund anderer Beobachtungen.

Es sollen zunächst die aus dem Götz'schen Umkehr-effekt berechneten Blockverteilungen betrachtet werden. Man muß dabei berücksichtigen, daß nur das analytische Rechenverfahren frei von jeder subjektiven Auffassung ist, was für das synthetische Verfahren nicht zutrifft. In Abb. 26 sind einige Blockverteilungen des Ozons dargestellt, die von Götz aus

Arosaer Umkehrkurven nach dem analytischen Verfahren berechnet wurden (Ergebn. der Kosmischen Physik III, 286 [1938]). Es sind nur die beiden feineren Unterteilungen c und d wiedergegeben. Man erkennt deutlich das Vorhandensein zweier Ozonschichten und gewinnt den Eindruck, daß sich bei einer Zunahme des Gesamt Ozons eine zweite tiefere Schicht in der unteren Stratosphäre unter die obere Schicht schiebt, worauf schon Herr Götz besonders aufmerksam gemacht hat.

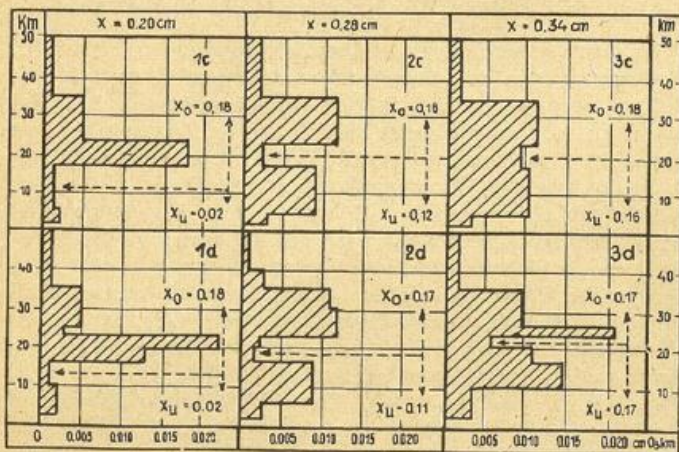


Abb. 26 Vertikale Blockverteilung des Ozons nach Götz aus Arosaer Umkehrkurven analytisch berechnet.

Es läßt sich aber noch eine zweite überraschende Feststellung treffen. Berechnet man den Ozongehalt der oberen Schicht X_0 vom Minimum aufwärts und den der unteren Schicht X_{II} vom Minimum abwärts, so wird für X_0 bei verschiedenem Gesamt ozongehalt annähernd derselbe Wert $0,17 \pm 0,01$ cm gefunden, während X_{II} zwischen $0,02$ und $0,17$ cm, also fast um eine Zehnerpotenz, schwankt. Diese Feststellung stimmt aber bestens mit den Vorstellungen überein, die man sich auf Grund von Luftbahnuntersuchungen machen muß.

Nimmt man weiter an, daß die obere Schicht an allen Orten der Erde denselben konstanten Wert $0,17$ cm besitzt, dann müßte für den Fall, daß die untere Schicht zeitweise vollständig verschwinden kann, an allen Beobachtungsorten dasselbe absolute Minimum $0,17$ cm gefunden werden, was tatsächlich der Fall ist. Dieses Minimum wurde bisher des öfteren erreicht, und nicht wesentlich unterschritten in Südindien, Arosa, Oxford, Potsdam, Aarhus und in Tromsø vor Beginn der Polarnacht. Eine Ausnahme bilden nur die Stationen nördlich des Polarkreises während der Polarnacht oder bei sehr niedrigem Sonnenstand. Hier kann der Wert $0,17$ cm wesentlich unterschritten werden, was mit unserer Auffassung übereinstimmt, daß dort die obere Ozonschicht zeitweise vollständig fehlt. Darauf deutet auch die Tatsache hin, daß in Tromsø die Differenz zwischen den Ozonmittelwerten vom 10. bis 31. Dezember 1942 (Minimum) und vom Februar bis März 1943 (Maximum) ebenfalls $0,17$ cm beträgt, doch kann dieser Beweis nicht als ganz stichhaltig angesehen werden, da man nicht ohne weiteres annehmen darf, daß die untere Schicht zur Zeit des Maximums und Minimums denselben mittleren Ozonbetrag gehabt hat.

Auch die durch Ballonaufstiege direkt ermittelten Ozonverteilungen stehen nicht im Widerspruch zu der Auffassung von der Konstanz der oberen Ozonschicht, sondern können vielmehr bei kritischer Betrachtung als weitere Bestätigung dafür angesehen werden. In Abb. 27 sind 4 derartige Ozonverteilungen nach den bisher zuverlässigsten Aufstiegen dargestellt. Nur die ausgezogenen Kurven sind direkt beobachtet, die gestrichelten

sind z. T. etwas abweichend gegen früher extrapoliert worden. So wurde bei Kurve 1 des Aufstieges von E. und V. H. Regener (Phys. Z. 35, 788 [1934]; ferner Forsch. u. Erf.-Ber. RWD A 9 12, [1941]) die gestrichelte Extrapolation oberhalb von 31 km, die einer theoretisch wahrscheinlichen Ozonverteilung entspricht, als zutreffend angesehen. Sie führt zu einem Gesamt ozonwert oberhalb von 10 km Höhe von $0,205$ cm. Der von E. u. V. H. Regener angenommene, nicht gemessene Wert von $0,24$ cm in dieser Höhe würde eine Extrapolation bedingen, wie sie durch die kurzgestrichelte Kurve dargestellt ist und muß als sehr unwahrscheinlich angesehen werden. Bei Kurve 2 wurde unterhalb von 16 km ein konstanter Ozonbetrag von $0,002$ cm/km angenommen, der durch eine kritische Bemerkung von Götz in Band III der Kosmischen Physik (S. 292) wahrscheinlich ist. Oberhalb von 23 km wurde diese Kurve so extrapoliert, daß der Flächeninhalt zwischen 5 und 50 km mit dem gemessenen Gesamt ozonwert in 5 km Höhe von $0,19$ cm übereinstimmt.

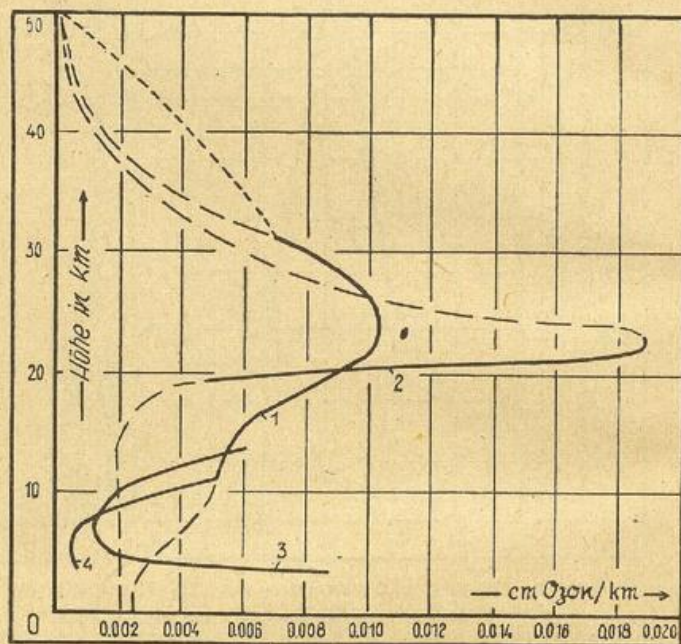


Abb. 27 Direkt beobachtete Ozonverteilungen.
Kurve 1: E. und V. H. Regener, 31. VII. 1934.
Kurve 2: Explorer II, 11. IX. 1935.
Kurve 3: V. H. Regener, 30. X. 1937.
Kurve 4: V. H. Regener, 11. XII. 1937.
Mittel aus An- und Abstieg.

Zu den Kurven 3 und 4 gehören nach Angabe von V. H. Regener (Z. f. Phys. 109, 642 [1938]) die Bodenwerte $0,24$ bzw. $0,20$ cm O_3 .

Aus Abb. 27 ist noch folgendes zu erschen: Bei Kurve 1 und 2 setzt in etwa 16 km Höhe ein rascher Anstieg des Ozonwertes ein. Hier kann nach unserer Auffassung die Untergrenze der oberen Schicht angenommen werden, die durch den stark verminderten turbulenten Austausch im Bereiche eines Minimums der Windgeschwindigkeit zwischen 15 und 22 km Höhe bedingt ist. Auch nach den Messungen über die prozentuale Zusammensetzung der Luft findet in 16 km Höhe ein Übergang von einer vollständigen in eine nur teilweise Durchmischung der Luft statt (E. Regener, Luftfahrtforschung, 1936, 361). Bei Kurve 1 ist ferner eine untere Ozonschicht durch eine Ausbuchtung der Kurven zwischen 5 und 16 km angedeutet und es sind gewisse Anzeichen dafür vorhanden, daß auch die Kurven 3 und 4 oberhalb 14 bzw. 11 km einen ähnlichen Verlauf nehmen wie Kurve 1. Die Minima bei 8 und 5 km werden hier nicht als Untergrenze der oberen Schicht gedeutet, sondern als Übergangsgebiet zweier tiefer Schichten.

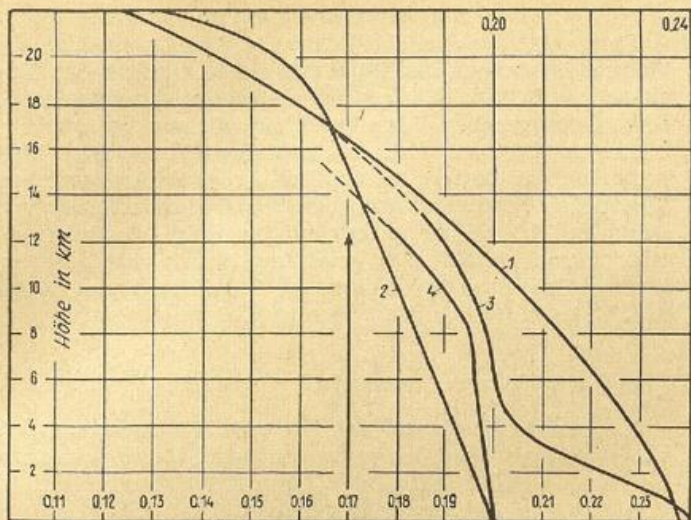


Abb. 28 Ozon über Apparat in Zentimetern. Kurvenbezeichnung wie in Abb. 27.

Abb. 28 ist im wesentlichen durch Integration der Kurven in Abb. 26 erhalten worden, wobei die Kurven 3 und 4 nur ein kurzes Stück gradlinig verlängert wurden. Es ist bemerkenswert, daß alle 4 Kurven von verschiedenen Bodenwerten ausgehend zwischen 14 und 16 km Höhe demselben Ozonwert 0,17 cm zustreben. Es fehlt leider noch ein guter Aufstieg im Frühjahr bei hohem Ozongehalt, der dieses Ergebnis wesentlich stützen könnte.

Obwohl eine einwandfreie Erklärung für die Konstanz der oberen Ozonschicht z. Zt. noch nicht gegeben werden kann, da die Ozonverteilung der oberen Schicht durch schwer faßbare Turbulenzvorgänge beeinflusst wird, so dürfte doch nach obigem die annähernde Konstanz selbst und der Wert 0,17 cm nicht mehr zweifelhaft sein. Schon allein die Tatsache, daß die Monatsmittelwerte im Oktober zwischen Äquator und 70° Breite nur um etwa 10% voneinander abweichen, deutet auf eine konstante obere Schicht hin. Eine Bedingung muß aber mindestens erfüllt sein, damit überhaupt von einer oberen Schicht gesprochen werden kann, nämlich ein Minimum der Windgeschwindigkeit zwischen 15 und 22 km, das einen nur geringen turbulenten Austausch in diesem Höhenbereich zur Folge hat und die obere Schicht nach unten zu wie eine Sperrschicht begrenzt.

Wo dieses Minimum fehlt — und das scheint zu gewissen Zeiten im Polargebiet der Fall zu sein — „fließt“ dauernd Ozon nach tieferen Schichten und wir haben hier eine „Quelle“ tiefen Ozons.

Der Jahresgang und Breitenabhängigkeit des Ozons und ihre Erklärung

a) Der Jahresgang des Ozons an unseren 4 Beobachtungsstationen ist auf Grund des noch etwas unvollständigen Materials der Jahre 1939/43 in Abb. 29 dargestellt. Die einzelnen Monatsmittelwerte zeigen teilweise noch erhebliche Abweichungen von den Mittelkurven, besonders die Frühjahrswerte von Tromsø. In dem strengen Winter 1941/42 liegen hier die Ozonwerte der Monate Februar und März ziemlich hoch. Ein sekundäres Minimum im Frühjahr (Februar bzw. März) an den Stationen südlich des Polarkreises dürfte zumindest für Arosa sichergestellt sein, da es auch in dem vierjährigen Mittelwert von 1926/29 zum Ausdruck kommt. (Die in Abb. 29 eingetragenen Mittelwerte 1926/29 von Arosa beziehen sich noch auf die alte Skala). Es wird dadurch erklärt, daß der meridionale Luftmassenaustausch, von dem der Ozongehalt der gemäßigten Breiten abhängt, im April im

Durchschnitt der Jahre etwas stärker ist als im März („Aprilwetter“).

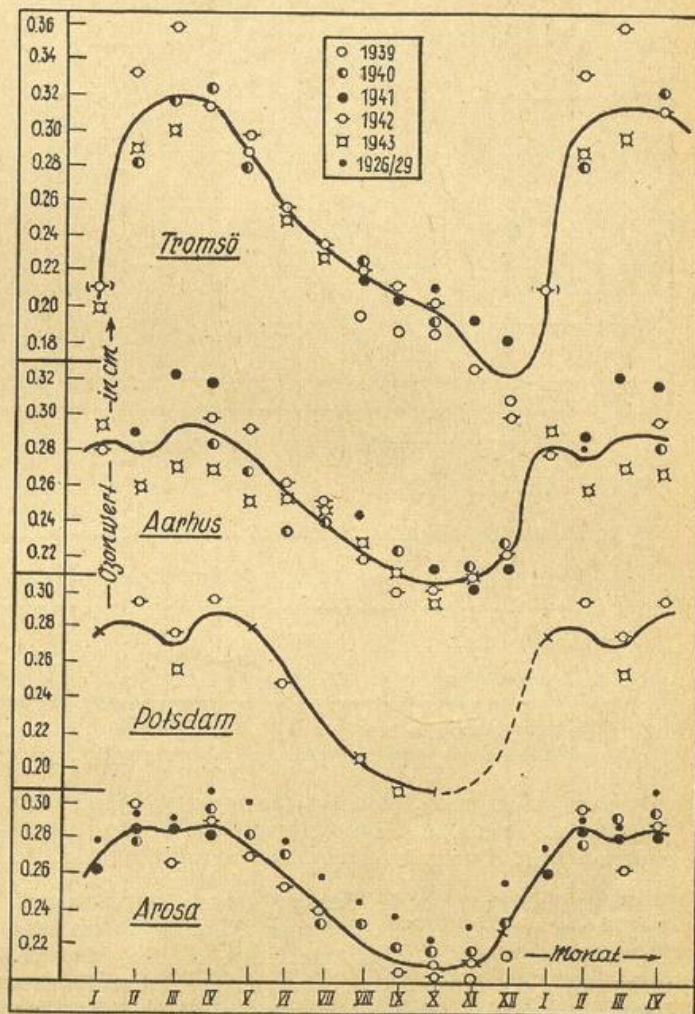


Abb. 29 Jahresgang des Ozons 1939/43.

Besondere Beachtung verdient die Asymmetrie des Jahresganges, die um so stärker ausgeprägt ist, je nördlicher die Station liegt. Das Ozonminimum liegt bei den Stationen südlich des Polarkreises im Oktober, bei Tromsø dagegen im Dezember. Der genauere Verlauf der Ozonwerte von Tromsø im Winter 1942/43 ist aus Abb. 30 ersichtlich. Der stärkste Anstieg erfolgt

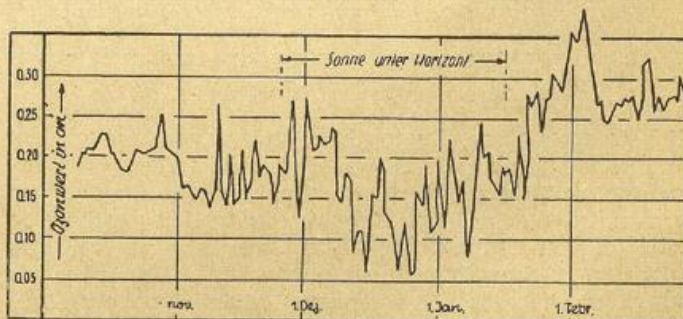


Abb. 30 Ozonwerte von Tromsø im Winter 1942/43.

hier Ende Januar und dürfte im wesentlichen dadurch hervorgerufen sein, daß sich die obere Ozonschicht nach dem Erscheinen der Sonne wieder neu bildet. Diese Auffassung wird noch bekräftigt durch die mehr qualitative Beobachtung von R. A. Hamilton (Quart. Journ. Roy. Meteor. Soc. 65, 210 [1939]) auf der Spitzbergischen Nordostinsel (80° N). Hier erfolgt der starke Anstieg des Ozons erst Ende Februar, also auch kurz nach dem Erscheinen der Sonne in diesen Breiten.

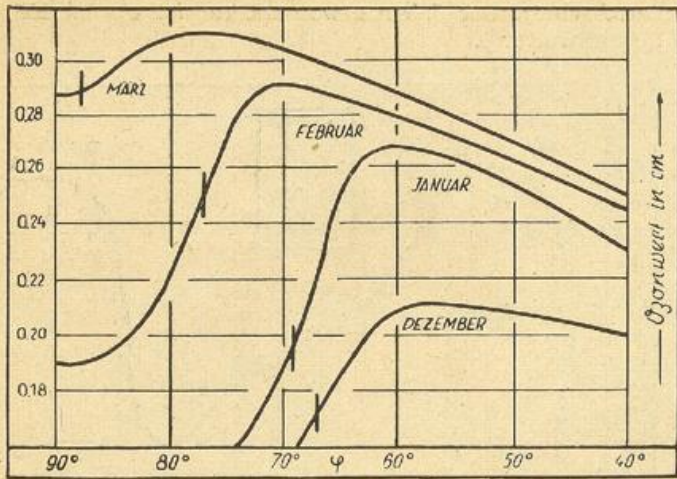


Abb. 31 Breitenabhängigkeit des Ozonwertes.

b) Abb. 31 enthält eine etwas mehr qualitative Darstellung der Breitenabhängigkeit des Ozons für die Monate Dezember bis März, wobei besonders den Beobachtungen von Hamilton Rechnung getragen ist. Etwaige sekundäre Maxima oder Minima in den gemäßigten Breiten sind, um nur das Wesentliche hervortreten zu lassen, absichtlich weggelassen worden. Wesentlich erscheint, daß sich das Ozonmaximum von Dezember bis März immer weiter nach Norden verschiebt und südlich der jeweiligen durch Striche markierten Schattengrenze liegt. Im Bereiche dieses Ozonmaximums ist auch die „Ozonquelle“ zu suchen.

c) Erklärung des jährlichen Ganges.

Man muß auf Grund der Tabelle 10 annehmen, daß spätestens ab Juni keine wesentliche Ozon Neubildung im Norden mehr stattfindet, denn der Ozongradient ist von Juni bis Oktober sehr gering.

Tabelle 10

Δx in 10^{-3} cm für	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.	Jan.
Tromsø-Aarh.	28	30	29	21	6	-9	-12	-6	-2	-26	-84	-79
Tromsø-Arosa	18	53	34	18	-5	0	-7	1	-4	-24	-81	-57
Ozongradient	stark positiv				schwach				stark negativ			

Es findet nur noch Ozonzerstörung vorwiegend in der Troposphäre statt, und der langsame Abfall der Jahreskurve (Abb. 29) vom Juni bis Oktober wird verständlich.

Wenn die Sonne am 21. September am Pol verschwindet, dann müssen auch zwischen 35 und 50 km Höhe die hohen Temperaturen von etwa 0° bis +20° verschwinden, die durch Absorption ultravioletten Sonnenlichtes durch das Ozon entstanden sind und insbesondere zur Erklärung des anormalen Schalles herangezogen werden. (Wenn die Sonne an der Erdoberfläche untergeht, ist auch wegen des Ozonschattens unterhalb von etwa 45 km kein ultraviolettes Licht mehr vorhanden, vgl. Pennedorf, Meteor. Z. 60, 401 [1943]). Es muß sich daher in den hohen Schichten ein starkes Temperaturgefälle zwischen dem Pol und den Gebieten südlich der jeweiligen Schattengrenze einstellen (schätzungsweise 20° pro 10° Breite), was eine kräftige zirkumpolare Strömung (Westwind) zur Folge hat. Diese wiederum führt zu einem verstärkten turbulenten Austausch in der Vertikalen. Das hohe Ozon in den Gebieten nördlich der Schattengrenze, wo sich wegen des Fehlens der Sonnenstrahlung kein neues Ozon mehr bilden kann, gelingt auf diese Weise allmählich in die untere Stratosphäre und wird dort mit der Höhenströmung nach Süden verfrachtet. Die Ozonabnahme im Polargebiet reicht mengenmäßig etwa gerade aus, um den schwachen Ozonanstieg in den gemäßigten Breiten von Oktober bis Mitte Dezember zu erklären. Für den starken Ozonzuwachs von Mitte Dezember bis März ist aber fünf- bis zehnmal soviel Ozon erforderlich, als in dem Raume nördlich des Polarkreises vorhanden sein kann, und man muß daher eine „Quelle tiefen Ozons“ annehmen, die etwa ab Mitte Dezember wirksam ist. Es sind gewisse Anzeichen dafür vorhanden, daß die hochreichenden Kaltlufttiefs der nördlichen Breiten, die zu dieser Zeit genügend kräftig entwickelt sind, solche Quellen tiefen Ozons darstellen, indem sie für einen starken turbulenten Austausch zwischen dem Ozonmaximum bei etwa 23 km und der unteren Stratosphäre sorgen (das Minimum der Windgeschwindigkeit fehlt). Sie können dabei nur südlich der jeweiligen Schattengrenze (beim Ozonmaximum

nach Abb. 31) wirksam sein, da nur hier das Ozon von oben her durch photochemische Bildung dauernd nachgeliefert werden kann. An derselben Stelle dürfte aber auch die durch das Ozon angeregte zirkumpolare Strömung ihre größte Stärke erreichen, so daß man von einer Ringströmung sprechen kann. Sie bewirkt ihrerseits einen verstärkten Austausch von der Photo Gleichgewichtsschicht nach dem Ozonmaximum bei etwa 23 km, so daß mit Hilfe des hochreichenden Kaltlufttiefs eine direkte Verbindung bis zur unteren Stratosphäre hergestellt ist. Mit dem Abbau des hochreichenden Kaltlufttiefs vom März bis April muß auch die Quelle tiefen Ozons langsam wieder versiegen.

Wenn auch das mitgeteilte Bild nicht in allen Einzelheiten zutreffen mag, und erst noch durch weitere Untersuchungen begründet werden muß, so erscheint doch eine Mitwirkung der hochreichenden Kaltlufttiefs und einer zirkumpolaren Ringströmung bei der Ozon Neubildung des Frühjahres als sehr wahrscheinlich. Auch die hohen Ozonbeträge in strengen Wintern können damit erklärt werden. Schließlich stellt eine durch das Ozon angeregte zirkumpolare Strömung, die in irgendeiner Form vorhanden sein muß, einen direkten Einfluß des Ozons auf das Wetter im allgemeinen Sinne dar.

Diskussionsbemerkungen über den Vortrag Dr. Moser:

1. Prof. Dr. Weickmann bemerkt, daß die Extrapolation der Luftbahnen besonders über dem Atlantik wohl noch etwas hypothetisch sei, daß aber durch Herrn Moser überzeugend nachgewiesen sei, daß die Vorstellungen von den Vorgängen nicht sehr viel anders sein könnten.

Er betont ferner die Wichtigkeit von Messungen des Ozongehaltes in hohen geographischen Breiten.

Herrn Dr. Ehmert regt Herr Prof. Weickmann an, die Turbulenz direkt zu messen.

2. Prof. Dr. Mecke: Da jetzt das Turbulenzproblem in den Vordergrund des Interesses rückt, wäre die Frage zu untersuchen, wie schnell das durch diesen Transport den höheren Schichten entzogene und da-

her das Gleichgewicht störende Ozon photochemisch ergänzt werden kann und ferner welche ozonzerstörenden Wirkungen in den tieferen, aber noch nicht bodennahen Schichten in Frage kommen. Die Ausführungen von Herrn Dr. Ehmert sind hier außerordentlich aufschlußreich.

3. Dr. Penndorf: Es wird die Bearbeitung zweier Beispiele vorgeführt. Bearbeitet wurden 3 Monate. Die Advektion überwiegt in diesen Fällen. Benützt wurde die absolute Topographie der 96-mb-Fläche, da nach den Untersuchungen von Meetham sich für die O_{18} die höchste Korrelation fand. Die Werte lassen sich sehr gut zu den Zentren der Höhentiefs anordnen, so daß die Karten der 96-mb-Fläche ein sehr geeignetes Hilfsmittel darstellen. Die wetterhaften Schwankungen liegen sicher in der unteren Stratosphäre, was ich aus dem damaligen Material schon vor 8 Jahren ausgesprochen habe.

Es besteht die Gefahr, die Trajektorien zu überschätzen; ich glaube kaum, daß man auf dem Atlantik sehr genaue Topographien besitzt, besonders hat sich bei meinen Untersuchungen ergeben, daß die Höhenkarten neu gezeichnet werden müssen nach dem in den synoptischen Untersuchungen üblichen Verfahren. Ist nämlich eine Beobachtung nur am Tage 1 und 3 vorhanden, läßt sich der Wert nachträglich am Tage 2 gut interpolieren, und die Höhenkarten werden ganz vernünftig. Weiß man den Wert vom Tage 3 aber nicht, dann ist man am Tage 2 natürlich auf vage Extrapolation angewiesen. Das hat sich bei meiner Untersuchung in Norwegen gezeigt, wenn die Stationen am Nordrand ab und an fehlten.

Die von Herrn Moser vorgetragene Ansicht läuft wohl darauf hinaus, daß die Luft vor 5 bis 6 Tagen ausschlaggebend für den Ozongehalt sei. Es ist schwer einzusehen, warum gerade dieser Zeitraum ausschlaggebend sein soll, da doch in den Schichten der unteren Stratosphäre das Ozon recht langlebig ist. Es muß den Vertikalbewegungen in diesem Zeitraum ein besonderes Augenmerk gewidmet werden. Allerdings sind nach meiner Meinung die Topographien fern jeder Beobachtung, also an der amerikanischen Küste reichlich hypothetisch.

Meine Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Ozon und Wetter sind ebenfalls in den „Beiträgen zum Ozonproblem II“ enthalten. Sie beruhen auf Material der Stationen Arosa, Aarhus und Tromsø.

4. Dr. Moser (Erwiderung): Daß sich nach den Untersuchungen von Meetham für O_{18} die beste Korrelation zum Ozonwert ergeben hat, besagt noch nicht, daß auch der Zusammenhang zwischen dem Ozonwert und der Herkunft der Luft in 18 km Höhe besser ist als beispielsweise in Tropopausennähe. Das wäre nur dann der Fall, wenn auch zwischen der potentiellen Temperatur und der Herkunft der Luft in verschiedenen Höhen eine gleich gute Korrelation vorhanden wäre. Das trifft aber nicht zu, denn ein polares und äquatoriales System besitzen am Schnittpunkt der Temperaturkurven in Tropopausennähe dieselbe potentielle Temperatur, und die fragliche Korrelation wird hier Null.

Ich bin nicht der Ansicht, daß der Zeitraum von 4 bis 5 Tagen, während dessen die Luftbahnen zurückverfolgt wurden, in erster Linie maßgebend sein soll für den Ozongehalt der Luft, denn dann würde dieser keine konservative Eigenschaft der Luft mehr sein. Die Luftbahnen geben mir lediglich einen Hinweis darauf, ob die Luft mehr aus subtropischen oder polaren Gebieten stammt, wo sie ihren Ozongehalt durch längeres Verweilen angenommen hat.

5. Dr. Ehmert: Der vom Redner festgestellte Minimalbetrag des hohen Ozons von 0,17 cm hätte nach

der bisherigen Vorstellung als das Ozon der im photochemischen Gleichgewicht stehenden Schicht leicht erklärt werden können.

Nach den Rechnungen von Herrn Dr. Schröer schließt dieses jedoch in wesentlich höheren Schichten ab, so daß man auch für einen Turbulenzvorgang eine auffallende Konstanz annehmen müßte.

Dr. Moser (Erwiderung): Auf die Bemerkung von Herrn Ehmert über Zusammenhänge zwischen Ozon- und Gewittertätigkeit hin, wobei Ozon nicht photochemisch, sondern durch elektrische Entladung gebildet sein dürfte, kann auf einen Einzelfall hingewiesen werden, bei dem im Bereiche einer stationär gewordenen und in Auflösung befindlichen Kaltfront bei wolkenlosem Himmel erhöhte Ozonbeträge gefunden wurden.

6. Dr. Schröer: Würde die Einstellung des Photo Gleichgewichtes tiefer reichen, etwa bis zu 20 km herab, so würde sich eine ganz andere meridionale Ozonverteilung ergeben: am Äquator viel, am Pol wenig Ozon.

Allgemeine Bemerkungen zum Vortrag Dr. Moser von Dr. Schröer:

Die Vorstellungen, die für die tieferen und für die höheren Schichten bezüglich der Ozonverteilung entwickelt worden sind, ergänzen sich vorzüglich, so daß wir jetzt im Besitz einer umfassenden Theorie der Ozonbildung und -verteilung sind. Damit sind die Grundlagen für die Aufstellung einer Ozonbilanz gegeben. Wir zweifeln eigentlich nicht, daß die Theorie dieses leistet.

Es ist gezeigt worden, wie die hohe Korrelation des Ozonwertes mit der Strömung in Tropopausenhöhe verbunden ist. Wenn das hohe Ozon tatsächlich ziemlich konstant ist und Ozon in der freien Atmosphäre sich nicht merklich zersetzt, so muß die Schwankung des Ozons an die Zone maximaler Winde gebunden sein, durch die es ja ausgebreitet wird. Natürlich führen auch andere Schichten „ihr“ Ozon mit; da die Windgeschwindigkeiten in diesen anderen Niveaus geringer, teilweise erheblich geringer sind, so erfolgen die Ozonänderungen in diesen Schichten zeitlich entsprechend verspätet, unter Umständen schon durch Ozonänderungen in Tropopausenhöhe verdeckt; außerdem kann die Turbulenz auch den Ozongehalt schon etwa verändert haben.

Bezüglich der aerologischen Auswertbarkeit bestehen zwei Möglichkeiten: Die aus einfacher Bodenbeobachtung erhaltenen Änderungen des Ozons über Ort geben Aufschluß über die Strömung in Tropopausenhöhe, wenn mehrere Meßstationen verglichen werden können; die Analyse der Vertikalverteilung wird die Möglichkeit erschließen, Aussagen über Absinkvorgänge zu machen: Wenn eine Schicht absinkt, so ändert sich der Ozongehalt einfach der Druckerhöhung entsprechend (die entsprechende Temperaturerhöhung bleibt durch Strahlungseinflüsse nicht proportional). Schließlich kann das Studium der Verteilung des Ozons ein Hilfsmittel der Austauschforschung werden, da Ozon sich ganz „konservativ“ verhält.

Der Austausch durch Scherungsturbulenz in der Schicht 14 bis 20 km ist praktisch gleich Null.

Bei Windgeschwindigkeitsgradienten von $2 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, wie sie sehr wohl in der von Herrn Moser erwähnten zonalen Westwindzone an der Schattengrenze auftreten können, erreicht der Austausch solche Werte, daß durch Zuwanderung aus der photochemischen Mutterschicht in 40 bis 50 km in 24 Stunden die Ozonbeträge um 0,05 bis 0,1 cm ansteigen können, entsprechend den beobachteten Änderungen.

h) Dr. Penndorf, Geophysikalisches Institut der Universität Straßburg:

Die Temperatur der Ozonschicht.

Wenn ich über die Temperatur der Ozonschicht spreche, so muß ich Sie enttäuschen, denn während bisher nur über Ergebnisse berichtet wurde, kann ich nicht mit neuen Resultaten zu dieser Frage aufwarten, weil seit meiner Untersuchung in der Meteor. Z. 58, 1 (1941) keine neuen Beiträge geliefert wurden. Ich werde nur programmatisch über Pläne und Vorschläge berichten, wie man auf schnellstem und rationellstem Wege zu neuen Ergebnissen gelangt. Die bisherigen Rechnungen sind im Hinblick auf die Absolutwerte sehr revisionsbedürftig, da sich das zugrundeliegende Material verbessert hat. Ich werde Ihnen daher an Hand der bekanntgewordenen neuen Tatsachen die Veränderungen der bisherigen Ansätze aufzählen und über die verschiedenen Möglichkeiten der Temperaturberechnungen berichten.

Die starke Absorption der ultravioletten Sonnenstrahlung muß, da nur ein geringer Teil der absorbierten Energie in chemische Umsetzungen bzw. zur Ionisation verbraucht wird, zu einer Erwärmung führen, die durch die Ausstrahlung des Ozons im Langwelligen kompensiert werden kann. Demnach wird sich zwischen Erwärmung und Abkühlung ein Gleichgewicht ausbilden, das in tieferen Schichten noch vom CO_2 und Wasserdampf in kontrollierbarer Weise beeinflusst wird, wie Herr Möller gezeigt hat. Es wird außerdem noch in z. Z. unbekannter Weise von meteorologischen Faktoren wie Austausch und Advektion variiert werden.

1. Ozongehalt.

Zunächst geht der Ozongehalt (vgl. meine Definition in Beiträge zum Ozonproblem II Seite 5) maßgebend in alle Rechnungen ein. Deshalb bildet die Kenntnis der vertikalen Ozonverteilung die Grundlage aller Untersuchungen. Über diese Frage gibt der Artikel von Prof. Götz in den Probl. der kosm. Physik bis 40 km erschöpfend Auskunft. Für die oberen Schichten ist von mir eine Verteilung berechnet worden (Meteor. Z. 60, 401 [1943] und eine neue Verteilung: Z. f. Meteor. 1, 345 [1947]. Diese Frage des Ozongehaltes der einzelnen Schichten ist also gelöst, besser als vor 8 Jahren, wenn auch ohne sehr wesentliche Änderungen.

Meine Überlegungen führten mich auf einen Tagesgang des Ozongehaltes nahe der Ozonobergrenze. Während tagsüber ein Gleichgewichtszustand nach den photochemischen Gesetzen erwartet wird, zerfällt das Ozon oberhalb 50 km in der Dämmerung und nachts sehr rasch, so daß wir eine scharfe Obergrenze der Ozonschicht erhalten, die im Laufe der Nacht absinkt. Die Geschwindigkeit des Absinkens und der Betrag des Absinkens ist aus den Konstanten über den thermischen Ozonzerfall von H. J. Schumacher zu berechnen. In der Polarnacht, wenn sich tagelang kein Ozon bilden kann, verlagert sich die Obergrenze um viele Kilometer nach unten. Das führt uns auf eine andere vertikale Ozonverteilung in polaren als in mittleren Breiten während des Hochwinters. Für Temperaturberechnungen muß diese Tatsache hinsichtlich des jahreszeitlichen Ganges der Temperatur der mittleren Stratosphäre in hohen Breiten in Betracht gezogen werden. Die Temperatur in 40 bis 50 km nimmt daher polwärts ab, was ein nord-südliches Druckgefälle zur Folge hat und entsprechend in diesen Höhen einen starken Westwind hervorbringt. Die Temperaturverteilung ist damit der Ausgangspunkt für die Druckverteilung, und der Wind ist die Folge. In diesem Falle ist Ursache und Wirkung ganz klar herauszustellen.

2. Berechnung der Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit (dT/dt) für eine vorgegebene Ozonverteilung.

Die Berechnung der zeitlichen Temperaturänderung einzelner atmosphärischer Schichten liefert rasch einen Überblick über den „Sitz“ von Temperaturänderungen, hervorgerufen durch starke Absorption oder Emission. Für Ozon habe ich das vor 8 Jahren einmal veröffentlicht, doch sind die Zahlenwerte hinsichtlich ihrer absoluten Größe überholt, die relative Verteilung selbst wird sich kaum ändern, nämlich die starke Erwärmung in 40 bis 50 km und das Abkühlungsmaximum in der mittleren Stratosphäre (vergl. Abb. 7 in Meteor. Z. 58 7 [1941]).

Neue Untersuchungen im Laboratorium und in der Atmosphäre ermöglichen eine Verbesserung der Annahmen, auf die ich nun eingehe.

Die Kenntnis der ankommenden solaren Energie ist schlechthin grundlegend. Dabei muß die extraterrestrische Gesamtstrahlung der Sonne mit Fraunhofer'schen Linien benützt werden; denn wenn ein Spektralbereich viel Fraunhofer'sche Linien enthält, dann dringt in ihm weniger Energie in die Atmosphäre ein, als ohne Fraunhofer'sche Absorption. Chalonge und Déjardin haben die Farbtemperatur der Sonne einmal in den „Fenstern“ des UV zu 6200°K gemessen. Das wäre die oberste Schranke. Mit Fraunhofer'scher Absorption liegt die Farbtemperatur sicherlich zwischen 5800 — 6000°K in dem Bereich unter 3000 \AA , darüber ist die Verteilung ja bekannt, und bei etwa 2000 \AA muß man auf die von Kiepenheuer vorgetragene UV-Strahlung der Korona Rücksicht nehmen. Der von mir vor 8 Jahren gemachte Ansatz von 5900°K kann wohl heute noch als brauchbar angesehen werden, mit Ausnahme des Bereiches um 2000 \AA . Betrachtliche Änderung auf die absorbierte Energie wird es aber nicht haben.

Die Absorptionskoeffizienten des Ozons im UV und Sichtbaren sind bei der Temperatur von 18°C sehr gut bekannt. Die Verbesserungen sind in den letzten Jahren nur für das Gebiet von 2000 bis 2200 \AA und das Sichtbare von Frau A. Vassy — die an die Zahlenwerte von Ny und Choong angeschlossen — bekannt geworden. Die Neubestimmungen bedingen keine belangvollen Änderungen der alten Ergebnisse. Der Druckeinfluß wird im Bereich von 1 bis 30 mb als gering erachtet, das Beer'sche Gesetz scheint bei den kleinen Drucken wieder gut erfüllt zu sein, wie aus der Mitteilung von Herrn Prof. Götz hervorgeht, so daß auch Druckkorrekturen entfallen, was die Rechnungen nur vereinfacht.

Für einen Temperatureinfluß in den langwelligen Hugginsbanden des UV sind die Untersuchungen von Barbier und Chalonge die gründlichsten. Sie haben zwischen -95° und $+135^\circ\text{C}$ nachgewiesen, daß sich die Absorption in den Maxima und Minima mit der Temperatur ändert. Die Änderungen des Absorptionskoeffizienten sind aber nicht linear, wie E. Vassy aus seinen Messungen ableiten konnte. Berechne ich die Absorption aus den Daten, so finde ich: die Absorption sinkt mit steigender Ozontemperatur sowohl in den Maxima als in den Minima. Eine warme Schicht absorbiert demnach mehr Strahlung als eine kalte Schicht! Der Gang ist nicht stetig, sondern bei den Maxima zeigt sich ein Minimum der absorbierten Energie bei -30° für das langwellige Ende und bei -60° für das kurzwellige Ende der Banden, bei den Minima liegt das Absorptionsminimum bei etwa -60 bis -80°C . Einige Zahlen mögen die Verhältnisse illustrieren.

Absorbierte Energie für $J_0 = 100\%$ bei Durchgang durch 1 cm O_3 (NTB).

Wellenlänge	— 50° C + 95° C		Zunahme der Absorption von —50 auf +95°C in %
Maxima			
3372 Å ⁰	11,1	17,4	57%
3200	62,2	72,5	17%
3135	86,6	93,4	8%
Minima			
3391 Å ⁰	0,7	9,4	1250%
3199	53,8	70,5	31%
3130	84,0	92,9	11%

Diese Zahlen zeigen deutlich den Temperatureinfluß im langwelligen Ende der Hugginsbande, nach den kurzen Wellen zu wird der Effekt immer kleiner und spielt dann in der Hartleybande bestimmt keine Rolle. Daher ist dieser Einfluß nur für die Hugginsbande zu berücksichtigen.

Barbier und Chalonge geben an, daß unterhalb von 18° C der Kontrast (d. h. die Differenz zwischen einem Maximum und dem nächsten Minimum) der Absorptionskoeffizienten eine lineare Funktion der Ozontemperatur ist.

Die Absorptionsverhältnisse im UR harren dringend einer systematischen Erforschung, da die Untersuchung von J. Strong den großen Einfluß des Druckes, besonders der Fremdgase, auf die Absorption in der 9,6-µ-Bande herausstellte. Er hat im Gebiet von 6 bis 722 mm Hg und bei Ozonmengen von 0,01 bis 0,5 cm Ozon gearbeitet, also bei Daten, die wir in der Atmosphäre antreffen. Das macht uns die Untersuchung so wertvoll. Dabei kommt er auf eine 50%-Absorption der Sonnenstrahlung in der 9,6-µ-Bande, was mit Messungen von Adel und Mitarbeitern übereinstimmt, während frühere Untersuchungen nur 14% erwarten ließen. Diese starke Absorption ist dem Fremdgaseinfluß zuzuschreiben. Bisher rechneten wir mit einem Einfluß des Druckes nach \sqrt{p} , nach Strong muß man unterhalb von 150 mmHg aber etwa $\sqrt[4]{p}$ annehmen! Überträgt man dieses Ergebnis auf das ganze Spektrum, so erhält man wesentlich größere Absorption als bislang angenommen. Neue Untersuchungen sind dringend für die 14-µ-Bande erwünscht. Die Ausstrahlung erreicht nach diesen Werten dann an tieferen Schichten ihr Maximum.

Herr Möller hat in der 3. Lieferung des Handbuches der Geophysik 8 einige Folgerungen aus diesem Ergebnis gezogen.

3. Strahlungsgleichgewicht.

Die Berechnung der Abkühlung und der Erwärmungsgeschwindigkeiten für bestimmte Temperaturen liefert uns noch keine absoluten Zahlen. Dazu muß man fragen, bei welchen Temperaturen die Absorption gleich der Emission wird (das ist ja Strahlungsgleichgewicht). Für Ozon allein erhält man Zahlen, die keinesfalls den wahren Werten entsprechen werden, da man die langwellige Strahlung des CO₂ auf alle Fälle und in tieferen Schichten auch die des Wasserdampfes berücksichtigen muß. Der russische Stratosphärenballon „Stratostat“ fand in 20 km den gleichen CO₂-Gehalt wie am Boden, was wohl auch anzunehmen ist; trotzdem wären CO₂-Messungen aus der Stratosphäre sehr erwünscht.

Die 9,6-µ-Bande des Ozons fällt mit der CO₂-Bande zusammen, weshalb beide zusammenwirken. Für die Berechnung des Strahlungsgleichgewichtes bei der Absorption mehrerer Gase sind erst noch die nötigen Rechenverfahren zu finden.

4. Berechnung der Temperatur aus dem Jahresgang des Ozongehaltes in hohen Breiten.

Weiß man etwas über den Jahresgang des Ozongehaltes der mittleren Stratosphäre (photochemisches Gleichgewicht), so kann man wegen der bekannten thermischen Zerfallskonstanten sich die Temperatur der hohen Schichten berechnen. Dieser Weg ist gut gangbar und wird sicher rasch zu einem Ziel führen, die Schwierigkeiten liegen in den Annahmen über den Jahresgang der vertikalen Ozonverteilung; er hat vornehmlich für polare Breiten Aussicht auf zuverlässige Werte.

5. Berechnung der Temperatur aus den Messungen des Kontrastes in den Hugginsbanden.

Wir hatten oben auf den Temperatureinfluß in den Hugginsbanden hingewiesen. Daraus läßt sich die Temperatur der Ozonschicht, besonders auch die der oberen im photochemischen Gleichgewicht stehenden berechnen, worauf ich hier nicht einzugehen brauche, da ich z. B. in der Meteor. Z. 58, 4 (1941) darauf hingewiesen habe. Nur muß man natürlich die neuen Werte von Barbier und Chalonge gegenüber den alten Werten von Vassy nehmen.

Vassy hat z. B. einmal die Änderung der Mitteltemperatur aus den Winterbeobachtungen von Abisko angegeben. Nun darf man die angeschriebenen Temperaturen nicht wörtlich nehmen, sondern nur relativ. Aber klar wird die Erwärmung von der Polarnacht zum Frühjahr hin. Das beruht auf zwei Wirkungen, die Vassy noch nicht getrennt hat. Es ändert sich erstens in diesen Monaten die vertikale Ozonverteilung. Während im Januar in 40 bis 50 km Höhe sicher kein Ozon ist (oder in verschwindenden Beträgen), ist im März photochemisch in diesen Höhen sehr viel Ozon angereichert. Dadurch ändert sich schon die Mitteltemperatur in den Banden, wenn sich die vertikale Verteilung grundlegend ändert, zweitens wird natürlich erst mit der Ozonbildung auch die obere Schicht des Ozons wirklich warm, weil nun mehr Strahlung absorbiert werden kann. Setzt sich dann der thermische Ozonerfall allmählich durch, der ja in einer warmen Stratosphäre rascher verläuft als in einer kalten, dann nimmt auch das Ozon in der mittleren Stratosphäre wieder ab und führt zu dem bekannten Tages- und Jahresgang (vergl. meine Beiträge zum Ozonproblem II). Wenn sich die Mitteltemperatur der Ozonschicht ändert, wie aus den Hugginsbanden mehrfach erschlossen, und wenn man bedenkt, daß die wetterhaften Änderungen des Ozongehaltes in der unteren Stratosphäre oder — wie Herr Moser meint — in der Tropopausenschicht am ausgeprägtesten erfolgen, dann geben die täglichen Messungen der Ozonmitteltemperatur einen klaren Ausdruck für die Vorgänge in der unteren Stratosphäre und damit einen möglichen Hinweis für die Wettervorhersage bzw. ein neues Hilfsmittel der indirekten Aerologie. Hoffentlich werden diese Messungen systematisch in Deutschland aufgenommen, was dringend zu wünschen wäre.

Es sind also in den letzten Jahren Fortschritte in den Grundlagen der Ozonforschung erfolgt, die eine Berechnung der Temperatur der mittleren Stratosphäre als aussichtsreich erscheinen lassen, weshalb diese Arbeiten in Angriff genommen werden müssen. Ich selbst habe vor, diese Rechnungen auf den angegebenen Grundlagen durchzuführen.

Diskussionsbemerkung zum Vortrag Dr. Penndorf:

Dr. Schröer: Es ist nicht ersichtlich, wieso das Ozon oberhalb 50 km in der Dämmerung und nachts sehr rasch zerfallen sollte. Aus den Zahlen, die ich vorhin gezeigt habe, beträgt die Halbwertszeit bei

273°K 10³ Tage, bei 323°K immer noch 1,1 Tag. Diese Zahlen beruhen auf den Messungen von H. J. Schumacher. Diese Zahlen bekommen aber noch ein ganz anderes Gesicht, wenn man bedenkt, daß die entstandenen O-Atome ja fast alle Ozone regenerieren müssen, die effektive Zersetzung also viel geringer ist.

Was eine Berechnung der Temperatur der Atmosphäre aus dem Jahresgang und der thermischen Zerfallskonstante anlangt, so ist zu bemerken, daß aus eben diesem Grunde die Geschwindigkeit anderer, die Ozonverteilung bestimmender Vorgänge immer größer ist, als die thermische Reaktion.

Eine effektive Sonnentemperatur von 5900° ist, wie ich in meinem Vortrag ausführte, zu hoch, um mit der experimentellen Ozonverteilung in Einklang zu kommen.

Die Größe der stündlichen Erwärmung der Ozonschichten durch die Absorption des UV und des sichtbaren Lichtes ist leicht berechenbar: für eine Zenitdistanz von 30° in 45—50 km ca. 1,0°K, in 35—40 km ca. 0,45°K, in 15—20 km 0,006°K. Das UR trägt nicht mehr bei.

i) Dr. Ritschl, Reichsamt für Wetterdienst.

Instrumentelle Fragen der Ozonmessung.

1. Grundlagen.

Grundlage der experimentellen Bestimmung der Gesamtdicke der Ozonschicht in der Atmosphäre ist die Formel von Fabry und Buisson. Ist I₀ die einfallende extraterrestrische Intensität der kürzeren von 2 ultravioletten Wellenlängen, die von der Hartleybande des Ozons kräftig absorbiert wird (3110 Å), α der dekadische Absorptionskoeffizient des Ozons für diese Wellenlänge, β der Rayleighkoeffizient, δ der durch große Teilchen bewirkte Extinktionskoeffizient, so gilt

$$I = I_0 \cdot 10^{-\alpha x \mu - \beta m - \delta m} \quad (x \text{ Ozondicke, } m \text{ Luftmasse, } \mu \text{ Ozonmasse}).$$

Für eine längere, vom Ozon schwächer absorbierte Strahlung (3300 Å) bezeichnen wir die entsprechenden Größen mit einem Strich und haben:

$$I' = I_0' \cdot 10^{-\alpha' x \mu - \beta' m - \delta' m}$$

Für δ = δ' folgt log I/I' = log I₀/I₀' - (α - α') x μ - (β - β') m, daraus
 $x = (I_0 - I)/(α - α') \mu - (β - β') m / (α - α') \mu.$

Zur Bestimmung des x brauchen wir also I und I₀.

Ersteres erhalten wir durch Photometrieren der beiden zur Messung gewählten Wellenlängen im Sonnenspektrum. Letzteres, das extraterrestrische Intensitätsverhältnis, wird durch Extrapolation von möglichst vielen und langen Meßreihen bei verändertem m ermittelt. Es kann für eine bestimmte Meßordnung als unveränderlich gelten.

Die Extrapolation geschieht durch Auftragen der Werte I + (β - β') m gegen μ und graphische oder rechnerische Extrapolation μ = 0. In diese Bestimmungsweise der Ozonschichtdicke geht die Annahme ein, daß

a) das Ozon in einer begrenzten Schicht von bestimmter Höhe in die Atmosphäre eingelagert ist. Bei der Bestimmung des μ rechnet man mit 25 km Höhe für diese Schicht.

b) wird angenommen, daß die gesamte nicht durch Ozon bedingte atmosphärische Extinktion in diesen beiden Wellenlängen sich zusammensetzt aus einem wellenlängenunabhängigen Anteil und dem mit λ⁻⁴ gehenden Rayleigh'schen Streuanteil β. Wir werden sehen, daß die letztere Annahme wenigstens an bestimmten Tagen nicht zuzutreffen scheint. Daneben besteht die Möglichkeit, durch Messung gegen blauen

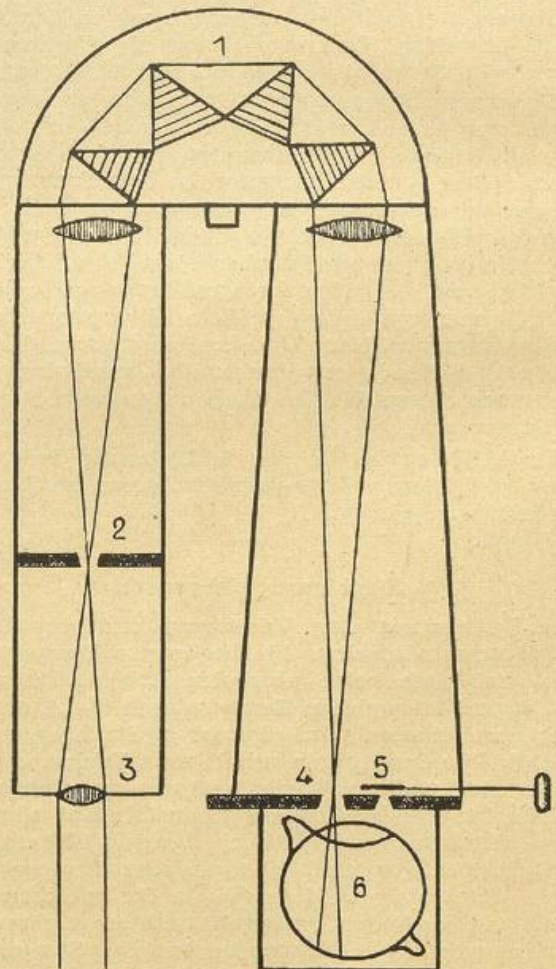
oder bewölkten Zenit die Ozondicke zu bestimmen. Zur Bestimmung des Wolkeneinflusses zieht man eine dritte, vom Ozon nicht beeinflusste Wellenlänge (4500 Å) hinzu.

2. Meßprinzipien.

Zur Messung des Intensitätsverhältnisses der beiden Wellenlängen 3110 und 3300 Å kommt entweder die photographisch-photometrische Methode oder eine Meßanordnung mit Photozellen in Frage. Die erstere ist auf das Ozonproblem verschiedentlich angewendet worden. Sie hat den Vorteil, ohne komplizierte und empfindliche Anordnungen rasch und lichtstark eine Aufzeichnung des Intensitätsverhältnisses zu liefern, die dann nachträglich im Laboratorium ausgewertet werden kann. Sie eignet sich also vor allem für Ballon- oder Flugzeugaufstiege. Die erreichbare Genauigkeit steht der mit photoelektrischen Methoden erreichbaren nach. Für ortsfeste Anlagen sind letztere demnach vorzuziehen.

a) Hoelper-Spektrometer.

Im Meteor. Jahrbuch Aachen 1930, 1 hat Hoelper ein lichtstarkes Spektralphotometer für monochromatische Messungen im UV beschrieben, das von ihm bereits damals zu Ozonmessungen benutzt worden ist. Eine schematische Zeichnung des Spektrometers gibt Abb. 32. Die beiden Wellenlängen fallen abwechselnd auf die gleiche Zelle. Gemessen werden die Einzelintensitäten, aus denen das Intensitätsverhältnis berechnet wird, das nur bis auf einen konstanten Faktor bekannt zu sein braucht. Ursprünglich erfolgte die Um-



1 = Prismen 2 = Eintritts-Spalt
 3 = Zyl. Linse 4 = Austritts-Doppelspalt
 5 = Schieber 6 = Cd-Photozelle

Abb. 32 Schema des Hoelper-Spektrometers.

schaltung von der einen Wellenlänge auf die andere durch Verschieben der ganzen Zellkapsel mittels einer Spindel. Dies dauerte etwa 1 Minute, eine Zeit, die bei wechselnden atmosphärischen Bedingungen zu größeren Meßfehlern Anlaß gibt. Auf Vorschlag von Herrn Witte wurde deshalb neuerdings als Austrittsspalt der hier sichtbare Doppelspalt angebracht; durch Verstellen des Schiebers kann unmittelbar von der einen auf die andere Wellenlänge umgeschaltet werden.

Als Photozellen eignen sich besonders Cadmium-Argonzellen. Die Cd-Zellen sind zwar nicht sehr empfindlich, haben aber den Vorteil, bereits oberhalb 3340 Å eine praktisch verschwindende Spektralempfindlichkeit zu besitzen, so daß langwelliges Streulicht, das bei einem Einfachmonochromator sonst zu Meßfehlern Anlaß gibt, keinerlei störende Wirkung hat.

Gemessen wird mit einem Einfaden-Elektrometer nach der Entlademethode.

b) Dobson-Spektrometer.

Standardinstrument für Ozonmessungen ist das lichtelektrische Spektral-Photometer nach Dobson.

Es ist ein Doppelmonochromator, bei dem das Licht der beiden zu vergleichenden Wellenlängen mit ca. 20 Wechseln pro Sekunde abwechselnd auf die gleiche Zelle fällt. Der entstehende Wechselstrom wird vierstufig verstärkt. Durch Schwächung der einen Wellenlänge mittels eines geeichten optischen Keils wird der Galvanometeraussschlag auf Null kompensiert. Die Keilstellung wird gleich in Intensitätsverhältnissen geeicht.

c) Filter.

Die bisher erwähnten Ozonmeßgeräte verwenden Prismen zur Aussonderung der beiden zur Ozonbestimmung zu photometrierenden Wellenlängen. Die auf die Photozelle fallende Lichtenergie ist dabei gegeben durch den Lichtleitwert: $L = s \cdot I \cdot k^2 / f^2$ (s Spaltbreite, l Spaltlänge, k^2 Querschnittfläche des quadratischen Lichtbündels hinter dem Prisma, f Brennweite).

Ist man an eine maximale Spektralbreite der zu messenden Wellenlängen gebunden (für Ozonmessungen etwa 20 Å), so darf die Spaltbreite s den entsprechenden, durch die Daten des Monochromators gegebenen Wert nicht überschreiten. Dadurch ist die verfügbare Lichtstärke und die Meßempfindlichkeit nach oben begrenzt.

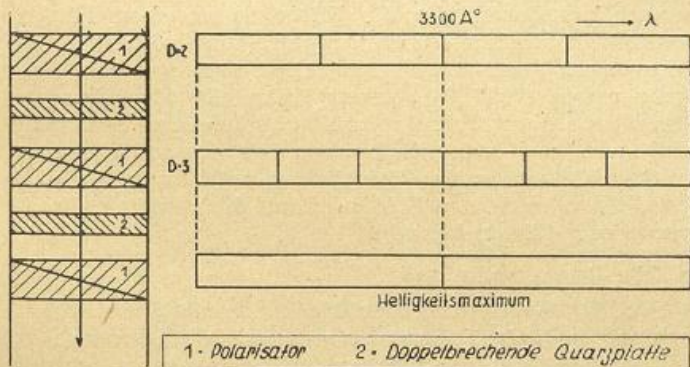


Abb. 33 Schema für ein Interferenzfilter.

Eine prinzipiell andere Möglichkeit, zu größeren Lichtleitwerten und damit zu höheren Empfindlichkeiten zu kommen, besteht in der Verwendung von Interferenzfiltern, wie sie zuerst von Lyot angegeben worden sind. Bild 33 zeigt das Prinzip des Interferenzfilters. Die für sichtbares Licht konstruierten Filter dieser Art besitzen Flächen-Polarisatoren. Da solche für UV nicht existieren, muß für Ozonmessungen mit doppelbrechenden Prismen als Polarisatoren gearbeitet werden. Hierzu kommt in erster Linie Kalkspat in

Frage, der so geschnitten wird, daß nur der ordentliche Strahl hindurchgeht, während der außerordentliche Strahl seitlich abgelenkt und an der geschwärzten Wand des Filters vernichtet wird.

Zur Materialersparnis sind daneben Versuche bei Schott im Gange, Reflexionspolarisatoren zu entwickeln, bei denen das Licht unter dem Brewster'schen Winkel auf eine reflektierende Schicht auftrifft, so daß der reflektierte Strahl vollständig polarisiert ist. Mittels solcher Interferenzfilter, die bis zu einer Strahlungsdivergenz von 12° brauchbar sind, erreicht man für das Produkt LD_0 (L Lichtleitwert, D_0 maximale Durchlässigkeit) Werte von 0,022. Einen solchen Wert würde man unter Verwendung von Prismen erst mit einer Gesamtprismenbasislänge von 10 m erreichen (G. Hansen). In der Astrophysik sind Interferenzfilter für einzelne sichtbare Spektrallinien, z. B. $H\alpha$, mit Erfolg in Gebrauch. Ihre Anwendung auf die Ozonmessung geht auf einen Vorschlag von Herrn Kiepenheuer zurück, die Filter sind bei Zeiß gebaut und werden demnächst für die Ozonmessung zum Einsatz kommen.

Beim Interferenzfilter gibt es verschiedene Möglichkeiten, die beiden zu messenden Wellenlängen aus dem Sonnenspektrum auszusondern; die entsprechend verschiedene Schaltungen der Meßzellen bedingen. Die Wellenlänge des durchgelassenen Lichtes hängt von der Drehung der Polarisations Ebene in den einzelnen Quarzplatten ab. Durch Drehung eines der Polarisatoren um seine Achse kann daher die am Ende austretende Wellenlänge variiert werden. So ergibt sich die Möglichkeit, mit einem Filter abwechselnd die eine und die andere Wellenlänge auf die gleiche Photozelle auffallen zu lassen. Diese Umschaltung wird sich allerdings nur mit einer Frequenz von etwa 1 pro sec ausführen lassen.

Die zweite mit Filtern zu verwirklichende Möglichkeit besteht in einer Unterteilung des Gesichtsfeldes in zwei Hälften, von denen jede eine der geforderten Wellenlängen durchläßt. Man hat dann nebeneinander die beiden Strahlenarten, die nun auf je eine gesonderte Photozelle fallen und in ihrer Intensität verglichen werden.

Bei der Auswahl der Zellschaltung und der Meßvorrichtung ist zu berücksichtigen, daß es sich bei den geplanten Apparaturen um Meßstellen handeln soll, die nicht von Wissenschaftlern hauptamtlich, sondern von technischem Personal nebenher betreut werden sollen. Es ist also möglichst auf Selbstregistrierung hinzuwirken; Störungsmöglichkeiten müssen, soweit sie unvermeidlich sind, mit einfachen Mitteln zu beseitigen sein. Verstärkeranordnungen nach Art der Dobson-Apparatur liefern zwar zuverlässige Werte, ergeben aber zahlreiche Störungsmöglichkeiten, die nur bei genauer Kenntnis und Einarbeitung behoben werden können, so daß sie für den angegebenen Zweck weniger geeignet erscheinen. Hier sind z. B. Fadenelektrometer mit Registriereinrichtungen geeignet. Die Schaltung richtet sich dabei nach der zur Verwendung kommenden Art des Interferenzfilters. Hat man ein einfaches Filter, das die beiden Wellenlängen nacheinander freigibt, so wird man den Spannungsabfall über einem mit der Photozelle in Serie liegenden Ableitwiderstand am Elektrometer messen und registrieren. Das Intensitätsverhältnis wird dann an Hand der Registrierstreifen ausgewertet. Bei der zweiten Filterart, wo dauernd beide Wellenlängen gleichzeitig zur Verfügung stehen, besteht die Möglichkeit, zwei Zellen mit ihnen zu beleuchten und diese hintereinanderschalten. Die eine Zelle wirkt dann als Ableitwiderstand der anderen, und die Spannung über der letzteren ist ein Maß für das Intensitätsverhältnis der beiden Strahlenarten, kann also fortlaufend registriert werden. Diese Anwendung der vom Koch-Goos'schen Mikrophoto-

meter bekannten Zellschaltung auf die Ozonmessung wurde von Herrn Kiepenheuer angeregt.

Bei den stationären Zellschaltungen ist die Charakteristik der Zellen zu beachten. In keinem Falle hat eine Photozelle den Ohm'schen Zusammenhang zwischen Spannung und Stromstärke, es ist daher auch nicht mit Proportionalität zwischen Elektrometerspannung und Photostrom zu rechnen. Besonders im Fall von Vakuumzellen, die eine horizontale Charakteristik haben, ist die Abweichung von der Proportionalität groß. Aber auch die Gaszellen mit ihrer steigenden Charakteristik weichen vom Ohm'schen Gesetz ab. Die benutzte Anordnung ist deshalb durch meßbare Schwächung einer konstant gehaltenen Vergleichslichtquelle zu eichen.

3. Erfahrungen und Ergebnisse.

a) Instrumente.

Im August 1943 wurden die Messungen mit dem einen verfügbaren Hoelper-Spektrometer in Potsdam aufgenommen und seit Anfang September in Wahnsdorf fortgesetzt. Die Photozelle ist eine der Cd-Ar-Zellen des meteorologischen Observatoriums Aachen, die von Hoelper und Werner in absolutem Maß geeicht sind. Das Elektrometer ist ein Einfadenelektrometer der Firma Günther und Tegetmeier. Dies Instrument wurde im Februar auf den Schauinsland gebracht und ist seitdem dort zu laufenden Ozonmessungen eingesetzt. Es wird dort von Herrn Wellmann betreut.

Ein zweiter Hoelper-Apparat diente anfangs zu Laboratoriumsversuchen und wird z. Z. von Herrn Giertz (AEG) mit einer Verstärkerschaltung versehen.

Von den beiden zur Verfügung stehenden Dobson-Spektrometern ist das eine seit zwei Jahren in Potsdam in Betrieb (Fr. Dorfwith), das zweite Instrument ist von Herrn Giertz (AEG) mit einer deutschen Verstärkeranordnung versehen worden und befindet sich seit Anfang Februar in Wahnsdorf zu Eichzwecken und laufenden Ozonmessungen im Betrieb. Die ursprünglich von der AEG eingebaute Photozelle war eine Cs-Vakuumzelle, die sich aber für Messungen bei tiefstem Sonnenstand und gegen Zenit als zu unempfindlich erwies. Sie wurde deshalb gegen eine gasgefüllte Cäsium-Antimonzelle der Firma Zeiß-Ikon ausgetauscht, die die nötige Empfindlichkeit besitzt.

Die neue Verstärkerschaltung weist gegenüber der englischen einige Verbesserungen auf, von denen ein Potentiometer zur Wahl des Arbeitspunktes der Elektrometeröhre und ein auf unseren Vorschlag eingebautes Heizelement zur Trockenhaltung der Zelle erwähnt seien. Die Konstanten des Apparates, Lage der Wellenlänge, Eichkurve des optischen Keils und Temperaturkorrektionskurve, wurden im Laboratorium ermittelt; desgleichen auch für das Potsdamer Instrument.

Für die Filterapparaturen kommen als Photozellen Cd, Cs und Cs-Sb-Zellen in Frage.

Bei Vorversuchen mit Monochromatoren, die an Stelle der später zu verwendenden Filter die Meßwellenlängen aussondern, ergab sich, daß die Empfindlichkeit der Cd-Zellen für stationäre Zellschaltung nicht ausreicht. Die Einstelldauer des Elektrometerfadens wird bei ihnen zu groß, Cs-Zellen der AEG sind in der Empfindlichkeit ausreichend; anscheinend läßt sich bei ihnen aber der Dunkelstrom nur schlecht genügend klein halten, von 4 Zellen haben 2 einen beträchtlichen Dunkelstrom.

Sehr gute Erfahrungen wurden mit Cs-Sb-Zellen mit UV-durchlässiger Wand gemacht.

Die Cs- und Cs-Sb-Zellen haben große Empfindlichkeit auch im langwelligen Spektralbereich. Um die schädliche Wirkung des langwelligen Streulichtes zu

vermeiden, muß dieses durch Farbfilter ferngehalten werden. Dazu erwies sich das Schott'sche UG-5-Glas als geeignet.

b) Empfindlichkeit.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der einzelnen Meßanordnungen hat man zu vergleichen einmal die Empfindlichkeit und zweitens die Meßgenauigkeit. Die Hoelper-Apparatur in der hier verwendeten Form mit Cd-Zelle und Einfadenelektrometer reichte in der Empfindlichkeit im allgemeinen aus zu Sonnenmessungen bis herunter zu einer Sonnenhöhe von etwa 10°. Zenitmessungen wurden früher im Sommer bei hochstehender Sonne ausgeführt. Natürlich kann man durch Steigerung der Elektrometerempfindlichkeit bzw. durch Verstärkerschaltung und durch Verwendung von Cs-Sb-Zellen bei Unterdrückung der langwelligen Streustrahlung auch hier noch wesentlich weiterkommen. Der Dobson-Spektograph gibt zuverlässige Ablesungen auch bei bedecktem Himmel sowie gegen blauen Zenit bis Sonnenuntergang (Umkehrkurven).

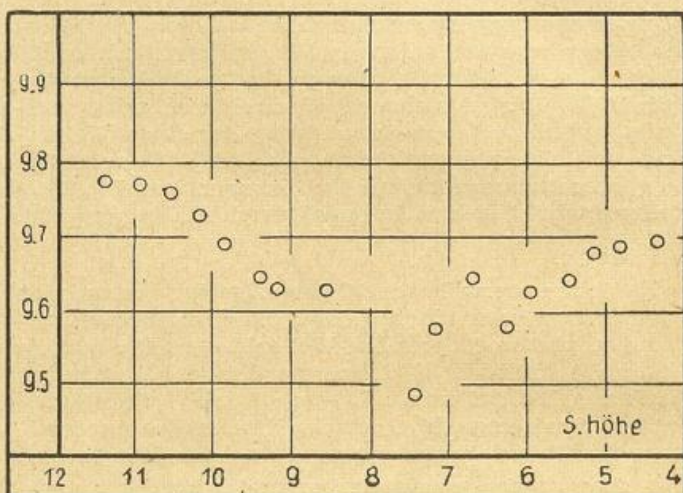


Abb. 34 Umkehrkurve in Doppelzellschaltung.

Die Interferenzfilter in Verbindung mit den hochempfindlichen neuen Zellen versprechen auch dem Dobson-Gerät gegenüber noch eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit. Schon mit zwei Prismenmonochromatoren, die die Filter zu ersetzen hatten, gelang in Einfach- und Doppelzellschaltung außer Messungen gegen Sonne auch die Aufnahme von Umkehrkurven (Bild 34). Ersetzt man die Monochromatoren noch durch Interferenzfilter, so steht zu erwarten, daß man noch wesentlich über den Sonnenuntergang hinaus Messungen des Zenitlichtes wird anstellen können, die zu wichtigen Schlüssen auf die vertikale Ozonverteilung führen können.

c) Meßgenauigkeit.

Für die Beurteilung der Meßgenauigkeit ist zu beachten, daß die Ozonmessung durch die Atmosphäre hindurch erfolgt, die sich nur selten in einem ruhigen Zustand ohne zeitliche Schwankungen befindet. Von diesen Schwankungen, die vor allem durch Schlierenbildung, vorbeiziehende Dunstschwaden, Wolkenbildung und Auflösung (Vorkondensation) usw. bedingt sind, wird in erster Linie das Intensitätsverhältnis beeinflusst. Daher ist die Meßgenauigkeit um so größer, je „gleichzeitiger“ die Messung der beiden Wellenlängen erfolgt. Diese Forderung ist beim Dobson-Gerät mit ca. 20 Wechslen pro Sekunde vollkommen bei der Doppelzellschaltung erfüllt. Beim Hoelper-Spektrometer in seiner jetzigen Form sowie bei der Einfachzellschaltung vergeht zwischen den beiden Messungen der Einzelintensitäten immer eine gewisse Zeit, in

der sich der Zustand der Atmosphäre geändert haben kann. Erst durch Mittelbildung genügend zahlreicher Messungen kann dieser Fehler ausgeglichen werden.

Dazu kommt als weiterer Unterschied zwischen den gleichzeitig und den nacheinander erfolgenden Messungen der Umstand, daß bei letzteren der Gesamtschlag am Ableseinstrument proportional der Einzelintensität ist, bei abnehmendem Sonnenstand also besonders für die kürzere Wellenlänge ganz erheblich (um mehrere Zehnerpotenzen) zurückgeht. Dem muß im Laufe einer Meßreihe durch Anpassung der Empfindlichkeit Rechnung getragen werden; die Genauigkeit der Intensitätsquotientenbestimmung nimmt dabei dauernd ab. Bei den gleichzeitigen Verfahren ist der Gesamtschlag nur durch das Intensitätsverhältnis selbst bestimmt, wird sich also nur um etwa eine Zehnerpotenz ändern. Die Beurteilung der erzielten Genauigkeit erfolgt am besten an Hand der zwecks Extrapolation des extraterrestrischen Wertes des Intensitätsverhältnisses angestellten Meßreihen (Bild 35). Bei günstigen atmosphärischen Bedingungen führen diese im allgemeinen auf den gleichen Wert, der aus allen erhaltenen Meßreihen unter Beilegung von Gewichten ermittelt wird (obere Gerade).

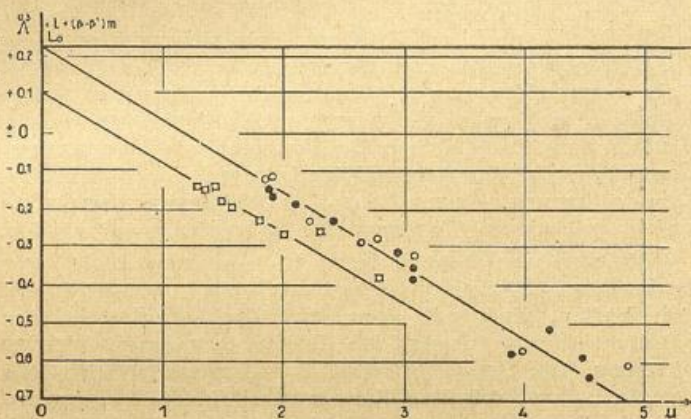


Abb. 35 Extrapolation auf I_0 *).

d) Einfluß der Dunsttrübung.

Auffallend ist aber die Tatsache, daß an einzelnen Tagen Meßreihen erhalten werden, die zwar auch glatte Kurven ergeben, aber auf einen wesentlichen vom mittleren Wert verschiedenen extraterrestrischen I_0 -Wert führen (untere Gerade). Die dargestellten Reihen wurden mit dem Hoelper-Spektrometer aufgenommen. Aber auch mit dem Dobson-Spektrometer wurden in Potsdam vereinzelt ähnlich liegende Fälle beobachtet. Fragt man nach der möglichen Ursache, so muß diese, da eine Änderung im extraterrestrischen Sonnenspektrum von dieser Größe nicht anzunehmen ist, in der Atmosphäre liegen. Tatsächlich sind es besonders die Tage mit stark getrübtter Atmosphäre, an denen solche Abweichungen beobachtet werden.

Wie eingangs gezeigt, wird bei der Ozonberechnung angenommen, daß die Streuung an Teilchen, die groß sind gegen die Lichtwellenlänge, bei den beiden benutzten Strahlenarten gleich groß ist, es wird daher $\delta = \delta'$ gesetzt. Wir nehmen nun an, daß außer der mit α^{-4} gehenden Rayleighstreuung noch eine Dunsttrübung in der Atmosphäre vorhanden ist, die für beide Wellenlängen verschieden ist. Bleibt der Betrag $\delta - \delta'$ während der Meßreihe konstant, so erhält man beim Auftragen von $I + (\beta - \beta')m$ gegen μ eine etwas gekrümmte Kurve, die aber für $\mu \rightarrow 0$ wieder gegen I_0 geht, da mit μ auch m verschwindet. Die Extrapolation würde also höchstens ein zu großes I_0 ergeben. Die beobachtete Kurve $I + (\beta - \beta')m$, die gegen ein zu kleines I_0 läuft, kann nur erklärt werden, wenn man

eine während der Meßreihe mit kleiner werdendem m zunehmende Dunsttrübung annimmt (Bild 36).

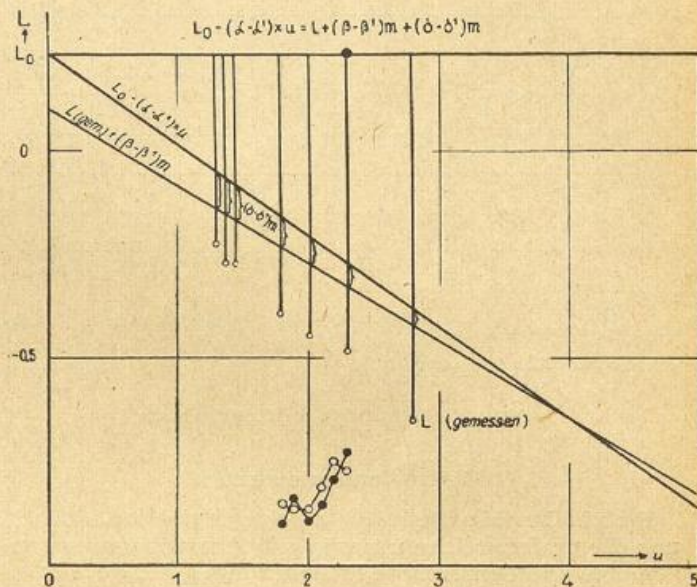


Abb. 36 Einfluß veränderlicher Dunsttrübung*).

Dunsttrübungskoeffizienten sind von Hoelper in Aachen gemessen worden. Ihre Werte sind unten in der Figur im gleichen Maßstab für $m = 1$ eingezeichnet. Die Größenordnung des Unterschiedes für 2 benachbarte ultraviolette Wellenlängen liegen ganz innerhalb der Werte, die man braucht, um die Abweichung der Extrapolation vom richtigen Wert zu erklären. — Neben der zu tiefen Lage des I_0 kommen auch Fälle mit zu hoher Lage vor. Diese würden einer Trübungszunahme mit abnehmender Sonnenhöhe entsprechen, ein Fall, der genau so gut vorkommen wird. — Eine andere Möglichkeit bestände in der Annahme einer Änderung des Ozonbetrages während der Messung. Dazu wäre in dem besprochenen Fall eine Ozonänderung um 0,04 cm erforderlich, was nur in seltenen Fällen eintreten wird. Auch auf die Einzelmessungen macht sich naturgemäß der Einfluß der Dunsttrübung bemerkbar. Er äußert sich in zu hohem Ozonwert, wie er besonders in den frühen Morgenstunden oft beobachtet wird. In jedem Falle sind daher Messungen bei verschiedener Sonnenhöhe zu empfehlen. Liegen die Meßpunkte nicht auf einer gegen I_0 gehenden Geraden, so ist zu prüfen, ob veränderliche Dunsttrübung die Ursache sein kann, die sich z. B. im Himmelsblaugrad zu erkennen gibt. Auch das Heranziehen der Wellenlänge 4500 Å gibt einen Anhaltspunkt. Nur bei unveränderten atmosphärischen Bedingungen wird man in solchen Fällen auf eine Änderung im Ozonwert schließen können.

e) Meßergebnisse.

Im letzten Bild (Bild 37) sind die Meßergebnisse der laufenden Ozonmessungen dargestellt. Vom August bis Januar sind die Messungen mit dem Hoelper-Spektrometer, seit Anfang Februar mit dem Dobson-Spektrometer ausgeführt worden. Alle Messungen sind gegen Sonne gemacht, Wolkenmessungen konnten erst nach Einbau der neuen Zelle im März ausgeführt werden, für die die extraterrestrische Konstante noch nicht festliegt. Der Vergleich mit den Potsdamer Dobsonmessungen zeigt bei größeren Abweichungen im einzelnen Übereinstimmung im allgemeinen Verlauf der gemessenen Ozonbeträge. Es zeigt sich hier, daß sowohl Potsdam wie besonders Wahnsdorf nur selten günstige atmosphärische Bedingungen für Strahlungsmessungen haben.

*) Lies in den Abb. 35 und 36 für $L = I$.

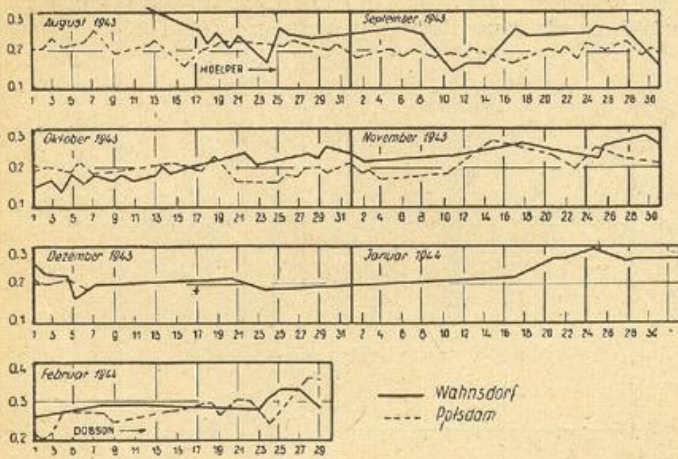


Abb. 37 Ozonwerte in Zentimetern.

Diskussionsbemerkung:

Prof. Dr. Mecke: Ich möchte erwähnen, daß bei uns für umfangreiche ultraviolette Absorptionsmessungen eine photoelektrische Meßanordnung auf dem Prinzip der Gleichgewichtsverstärkung seit mehr als vier Jahren störungsfrei in Betrieb ist, bei der mit einer einzigen Rundfunkröhre (KF 4) durch Messung des durch den Photostrom an einem Hochwiderstand (10^{10} Ohm) erzeugten Spannungsabfalls bequem Ströme bis herab zu 10^{-14} Amp. gemessen werden können. Ich weiß, daß diese Empfindlichkeit um einige Zehnerpotenzen größer ist, als sie erzielt werden können bei Messungen mit Wechsellicht, die zudem relativ große Verstärkeranordnungen benötigen. Ich bin gerne bereit, die Schaltung zur Verfügung zu stellen.

k) Dr. Stranz, Observatorium Collnberg — Geophysikalisches Institut der Universität Leipzig:

Entwicklung der Ozonradiosonde.

Der Wunsch, neben den chemischen Ozonmessungen am Boden und neben den spektrometrischen Messungen vom Boden aus auch direkte Ozonbestimmungen aus verschiedenen Höhen zu erhalten, ließ verschiedentlich den Gedanken aufkommen, mit Hilfe von Aufstiegen in die Stratosphäre den Ozongehalt dort festzustellen. Bekannt sind vor allem die Registrierballonaufstiege mit einem kleinen Spektrographen von E. Regener, die bis in über 30 km Höhe reichten. Aber auch gelegentliche Ballonaufstiege in die Stratosphäre mit Besatzung brachten Einzelwerte des Ozongehaltes aus diesen Höhen mit. Einen Schritt weiter zu regelmäßigen Messungen taten die Amerikaner Coblenz und Stair mit der Entwicklung einer Ozonradiosonde, die wie die gewöhnliche Radiosonde den Vorteil hat, daß ihre Meßergebnisse sofort am Boden bekannt sind. Man ist so nicht auf das Wiederauffinden des Gerätes angewiesen.

Es soll nun das Prinzip erläutert werden, nach dem die Ozonradiosonde arbeitet, die nunmehr seit wenigen Monaten im Geophysikalischen Institut der Universität Leipzig neu entwickelt wird. Den deutschen Material- und Einzelverhältnissen sind die Aufbauten angepaßt.

Die Arbeitsweise ist folgende: Eine Kadmium-Vakuumphotозelle mit ausgewählten Filterkombinationen nimmt die UV-Strahlung der Sonne auf und liefert einen entsprechenden Photostrom, der zur Steuerung einer empfindlichen Röhrenbrücke dient. Die kurzwellige Grenze dieser Anordnung ist durch die Durchlässigkeit des Zellenkörpers, die langwellige Grenze durch die Grenzwellenlänge der lichtempfindlichen Schicht (Cd) gegeben.

Die Radiosonde selbst arbeitet als modulierter Kurzwellen-Gegentaktsender, also mit fester Trägerfrequenz. Bei der durch die Einstrahlung auf die Photozelle bedingten Störung des Brückengleichgewichtes tritt an dieser eine Spannung auf, die die Frequenz eines kleinen Tongenerators proportional ändert. Mit dieser Tonfrequenz wird der Kurzwellensender moduliert. Am Empfänger wird die Tonfrequenz gemessen bzw. registriert, sie ist somit ein Maß für die einfallende UV-Strahlung.

Das Brückengleichgewicht wird nicht nur kontinuierlich durch die einfallende UV-Strahlung gestört, sondern auch von Zeit zu Zeit durch Kontaktgabe von einer kleinen Barometerdose, wie sie in den üblichen Radiosonden des Reichsamtes für Wetterdienst enthalten sind. Damit werden Höhenmarken, die vor dem Aufstieg durch Eichung im Laboratorium festgelegt werden, übermittelt. Nach dem gleichen Prinzip werden einzelne Kontakte zur Spannungsquellenkontrolle gegeben. Dies ist in Anbetracht der Länge des Aufstieges und der Tatsache, daß die Batterien in der Sonde im Laufe der Zeit an Spannung verlieren, sehr angebracht. Der Basiswert der Tonfrequenz, d. h. also der Dunkelwert der Zelle, ist damit über die Gesamtlänge des Aufstieges gesichert.

Es bleibt noch zu überlegen, ob sich während des Aufstieges eine Temperaturkontrolle im Gerät selbst als notwendig erweist. Voraussichtlich werden ja am Aufstiegsort auch die normalen Rs-Aufstiege durchgeführt, die zur gleichen Zeit die vertikale Temperaturverteilung in der Atmosphäre bringen. Die Ozonradiosonde brauchte dann aus Gewichtersparnisgründen nicht mit einem Thermometer ausgerüstet zu werden.

Die von den Amerikanern in einzelnen Aufstiegen erreichten Höhen betragen etwa 25 bis 27 km. Es bleibt zu hoffen, daß mit dem zur Verfügung stehenden Ballonmaterial ebensolche Höhen gewonnen werden können. Die Sonde arbeitet auf Kurzwelle. Ihre Leistung ist so groß, daß ihr einwandfreier Empfang auf die in Frage kommende Entfernung gewährleistet ist. Da — wie gesagt — die Modulationsfrequenz die Strahlungsmeßwerte übermittelt, ist dies von besonderer Wichtigkeit. Sie wird als Kippschwingung erzeugt, durch geeignete Filterung läßt sich eine sinusähnliche Schwingung herausziehen, ohne daß dies den Modulationsgrad des Senders beeinflußt.

Der hoch- und niederfrequenztechnische Teil der Sonde konnte experimentell auf einen befriedigenden Stand gebracht werden. Die eigentliche Problematik der Sonde hingegen liegt im optischen Teil. Davon soll nun noch einiges berichtet werden. Als Empfänger und Übermittler sehr kleiner Strahlungsmengen werden in dieser Hinsicht an die Sonde recht präzise Forderungen gestellt, die mit dem Arbeitsprinzip und der Eigenart eines Höhenaufstieggerätes, das außerdem noch in großen Mengen verwendet werden soll, in manchen Punkten im Widerspruch stehen. Es ist die Aufgabe, hier eine möglichst günstige Kompromißlösung zu finden. Dies erreicht man durch Unterteilung des inhomogenen UV-Spektrums in geeigneter Weise in einen Bereich mit stark vom Ozon abhängigen und einen mit möglichst unabhängigen Absorptionswerten. Außerdem ist der Teil des kurzwelligen UV um 2100 Å mit ins Auge gefaßt worden, der in größeren Höhen in meßbaren Mengen zur Verfügung stehen müßte. Die genannten Forderungen zu erfüllen, ist die Hauptaufgabe der Entwicklungsarbeit. Sie ist bedauerlicherweise von dem augenblicklichen Engpaß Quarz sehr abhängig.

Die Amerikaner widmeten dieser Seite der Aufgabe vorerst anscheinend nicht die größte Aufmerksamkeit. Wieweit sie unterdessen vorgeschritten sind, entzieht sich unserer Kenntnis. Sie beschränken sich auf den Bereich von $\lambda = 2900$ bis $\lambda = 3250$ Å. Unterhalb die-

ses Bereiches beginnen aber bekanntlich die Schwierigkeiten. Die uns in Deutschland zur Verfügung stehenden Filtergläser (Schott WG 8 bis WG 2 und einige andere Schottfilter) leisten jedoch gute Dienste, ihre Durchlässigkeiten liegen günstiger als die bei den amerikanischen Filtergläsern. Sie haben relativ steile Abfallkanten im kurzwelligen Gebiet und rücken von Filter zu Filter um kleine Spektralabschnitte nach kürzeren Wellenlängen vor. Dazu soll noch versucht werden, das Osram-Filter 712 h, dessen Abfallkante zwischen WG 8 und WG 7 liegt, zu beschaffen. Die langwellige Grenze der Cd-Zelle befindet sich bei etwa

3100 bis 3200 Å. Das Ideal ist natürlich eine solche mit Quarzglaskörper, die nach dem kurzwelligen UV, soweit es für unsere Messungen in Frage kommt, genügend durchlässig ist. Quarzglas ist jedoch augenblicklich schwer zu beschaffen und für Serienaufstiege außerdem teuer. Ein Zellenkörper aus WG-8-Glas gestattet auch noch, bis etwa 2050 Å zu messen, wenn auch die Empfindlichkeit dann sehr gering wird. Weiterhin liegen die Strahlungswerte dieses Wellenlängenbereiches um etwa 3 Zehnerpotenzen niedriger als am Rande dieses der Hartley-Bande.

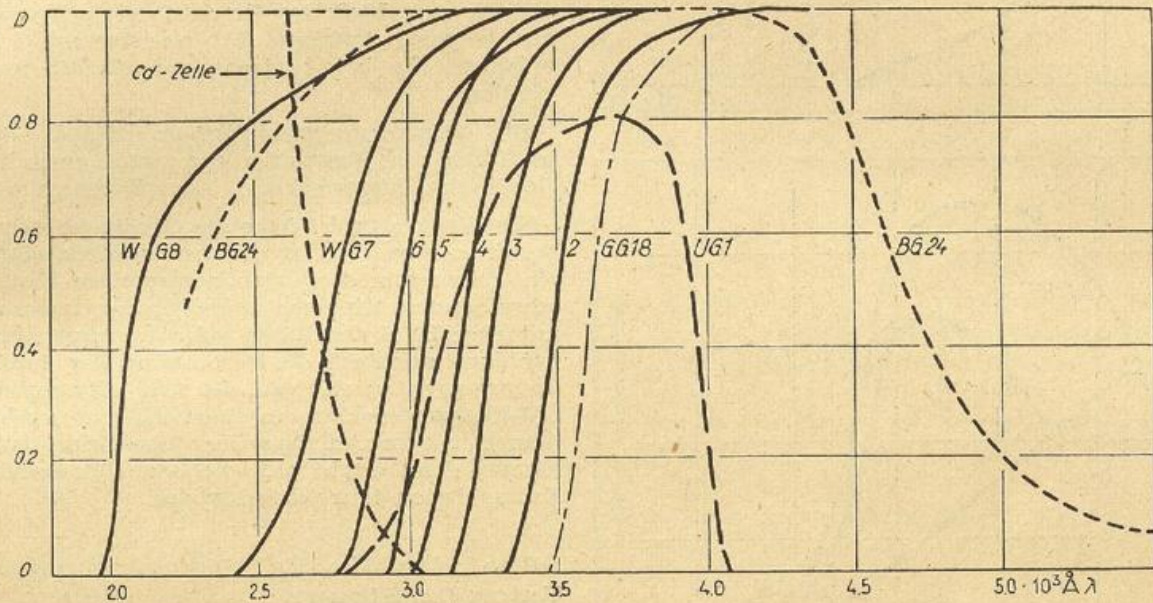


Abb. 38 Durchlässigkeitswerte der Schott-Filtergläser.

Die Abb. 38 zeigt die Durchlässigkeitswerte der Schott-Filtergläser.

Die Abb. 39a und b die Empfindlichkeiten einer Cd-Zelle mit Quarzglas- bzw. WG-8-Glaskörper

bei energiegleichem Spektrum, wenn man ihr verschiedene Filtergläser (Filterdicke = 1 mm) vorsetzt. Daraus lassen sich dann noch Differenzwerte berechnen, die mit den gleichen Zellen aus Abb. 40a und b ersichtlich sind.

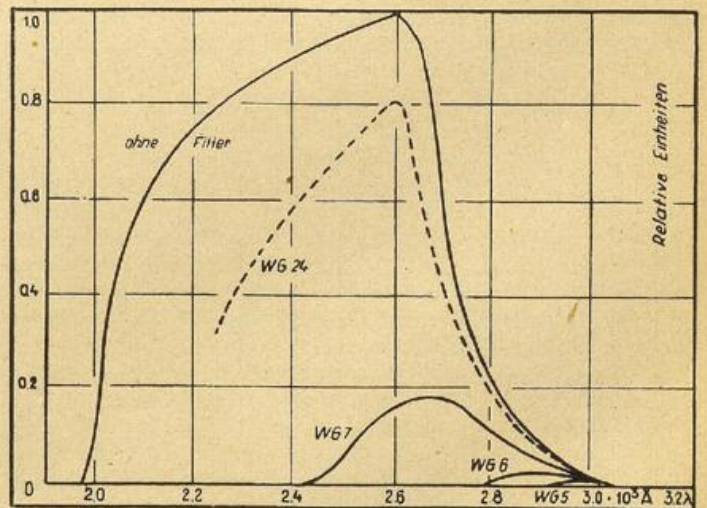
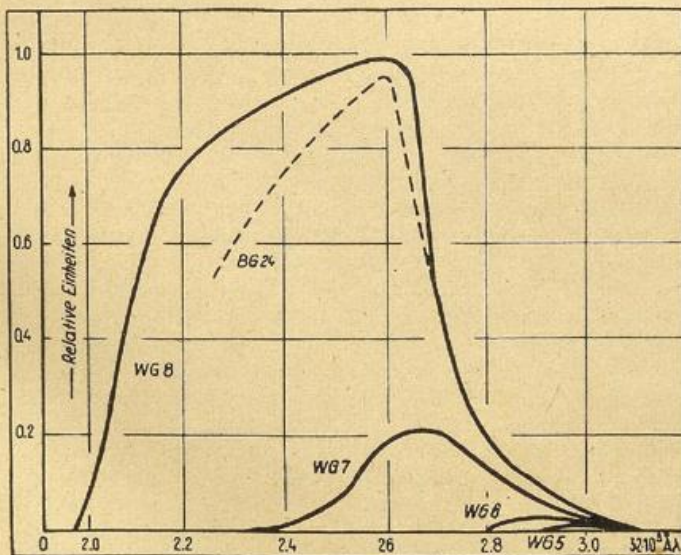


Abb. 39 a) Empfindlichkeit einer Kadmiuzelle mit WG8-Glaskörper.

b) Empfindlichkeit einer Kadmiuzelle mit Quarzglaskörper.

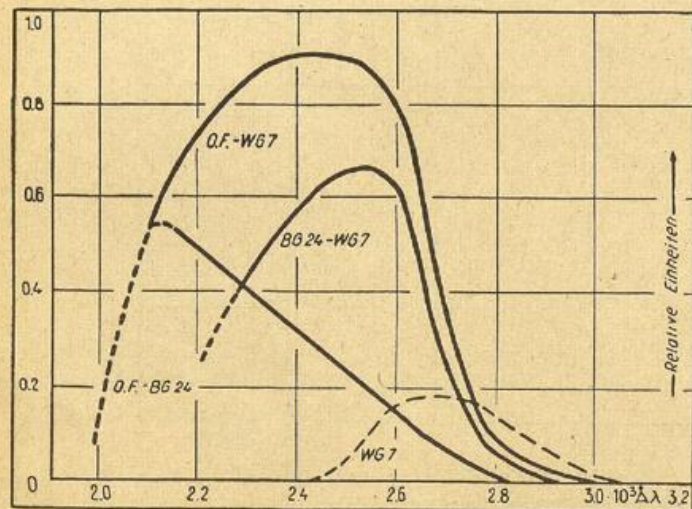
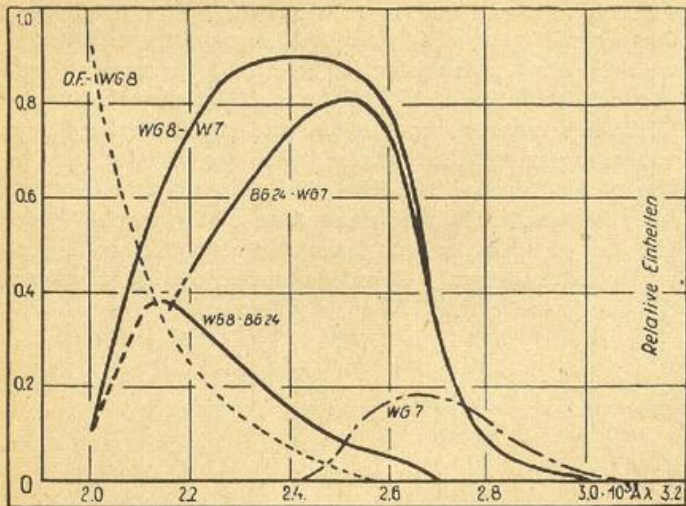


Abb. 40 Differenzwerte verschiedener Zellenempfindlichkeiten mit verschiedenen Filtergläsern.

Der Anschluß der UV-Messungen mit der Sonde erfolgt an ein UV-Normal der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, das Hg-Linien mit definierter

Energie aussendet bei konstant gehaltener Leistungsaufnahme. Damit melden alle Sonden nach Eichung vor dem Start auch vergleichbare relative Werte der UV-Strahlung. Mit einer guten Apparatur für die Messung des Ozons vom Boden aus ist der Anschluß an das Netz der übrigen Stationen vorzunehmen.

Aus verschiedenen Gründen ist es angebracht, die UV-Messungen der Sonde im direkten Sonnenlicht durchzuführen. Die einfache Horizontalaufstellung der Photozelle mit Streufilter würde dann nicht ausreichen. Deshalb ist die Ausrichtung der Zelle halbautomatisch nach der Sonne vorgesehen. Die geringen Abweichungen während der etwa einstündigen Dauer des Aufstieges vom Einfallsnormal um wenige Grade dürften nicht in dem Maße ins Gewicht fallen. Vor allem können so auch Aufstiege bei niedrigerem Sonnenstand erfolgen, die bei horizontalem Einfall unterbleiben müßten.

Die Entwicklung des optischen Teiles der Sonde wird in Kürze nach Eintreffen der restlichen dafür nötigen Geräte und Materialien in Angriff genommen.

Empfangsseitig ist über die Geräte an sich wenig zu berichten. Am Ausgang des Kurzwellenempfängers wird ein Frequenzmesser oder besser noch ein Frequenzschreiber angeschlossen, der die gemessenen und übermittelten UV-Intensitäten sofort abzulesen gestattet. Es hat dann nur noch die Berechnung der durchstrahlten Ozonmengen zu erfolgen, die sich differentiell aus den UV-Meßwerten der einzelnen Höhen ergeben. Stößt man mit dem Aufstieg über das Schichtenmaximum hinaus, dann ergibt sich die obere Ozonschicht durch Extrapolation hinreichend genau.

Prof. Dr. Mecke: Diskussionsbemerkung zum Vortrag Dr. Stranz.

Ich erwähne meine kleine Arbeit (gemeinsam mit F. Rose, Z. f. techn. Phys., 18, 390 [1937]): „Die Bestimmung von Farbempfindlichkeiten mit dem DIN-Sensitometer“, bei der ich ein ähnliches Integralverfahren mit derartigen Grenzabsorptionsfiltern für die Bestimmung der Farbempfindlichkeitsverteilung photographischer Platten erfolgreich anwendete. Die Problemstellung ist in beiden Fällen die nämliche.

2. Ozonschicht und atmosphärische Turbulenz

Von Prof. Dr. Erich Regener, Stuttgart.

(Abdruck einer Veröffentlichung in der Reihe A der Forschungs- und Erfahrungsberichte des Reichswetterdienstes Nr. 9/1941.)

Vorbemerkung.

Anlaß zu den nachfolgenden Zeilen gab eine Arbeit von H. Tichy¹⁾, in welcher über gleichzeitige Messungen von ultraviolettem Sonnenlicht und bodennahem Ozon in Schreiberhau (700 m ü. M.) berichtet wird. Die Messungen sind an 24 „möglichst ungestörten Tagen mit freier Sonne“ in den Monaten Januar bis April ausgeführt, einige Ozonmessungen auch abends und nachts. Die Messungen des Ultravioletts geschahen mit dem UV-Dosimeter der IG-Farbenindustrie, diejenigen des Ozons nach der von H. Cauer²⁾ angegebenen chemischen Methode.

Der tägliche Gang des Gehaltes der bodennahen Luft an Ozon zeigt nach den mitgeteilten Messungen eine „strenge Abhängigkeit“ von dem Gang der UV-Sonnenintensität. Obgleich die Annahme, daß etwa das beobachtete Ozon durch die gleichzeitig gemessene UV-Intensität entstanden wäre, ausdrücklich abgelehnt wird, wird eine Kurve wiedergegeben, in welcher die zu jedem UV-Wert gehörende Ozonmenge gezeichnet ist, so daß der Eindruck entsteht, als ob eine physikalische Verknüpfung beider Größen besteht. Eine Erklärung wird nicht gegeben, doch wird darauf hingewiesen, daß die Messungen bei ungestörtem Wetter mit vorwiegend absteigender Luftbewegung gemacht sind und daß lokale Einflüsse eine große Rolle spielen.

Da auch im meteorologischen Schrifttum die Möglichkeit eines Zusammenhanges des bodennahen Ozons mit dem ultravioletten Sonnenlicht schon Eingang gefunden hat³⁾, erscheint es mir angezeigt, darauf hinzuweisen, daß nach Arbeiten der Friedrichshafener Forschungsstelle die Erklärung für die Variationen des Ozongehaltes der bodennahen Luftschichten wenigstens in den Hauptzügen schon vorliegt. Grundlegend ist dabei die Annahme eines Konvektionsstromes von Ozon, dessen Quelle in großer Höhe in der Stratosphäre liegt, wo das Ozon durch das ultraviolette Sonnenlicht gebildet wird, während an der Erdoberfläche der Ozonstrom, soweit er nicht unterwegs schon zerstört ist, durch oxydable Stoffe vollends aufgesaugt wird. Das Ozon in der Nähe des Erdbodens stammt also immer aus der Höhe, und ein direkter physikalischer Zusammenhang zwischen dem Tagesgang des Ozons und der Intensität des ultravioletten Sonnenlichtes in Bodennähe besteht in keiner Weise. Wenn eine Erhöhung des Ozongehaltes in Bodennähe gefunden wird, so kann dies fast immer in Zusammenhang gebracht werden mit einer Erhöhung der Turbulenz der Luft, welche ozonreichere Luft aus höheren Schichten zum Boden herabführt. So kann auch der Tagesgang des Ozons, insbesondere das Maximum über Mittag an ungestörten heiteren Tagen durch die infolge der Insolation vermehrte Turbulenz der bodennahen Luftschichten leicht erklärt werden.

Die einzelnen Faktoren, die für die Variationen des Ozons in Betracht kommen, sollen im folgenden näher untersucht werden. Dabei wird sich auch ein kurzer

Überblick über das ganze Problem des atmosphärischen Ozons ergeben.

Wir gehen davon aus, daß der Ozongehalt der niederen Luftschichten wahrscheinlich abhängt:

1. von der Stärke der Quelle des Ozonstromes, also von der Menge des stratosphärischen Ozons, das in etwa 20—45 km Höhe gebildet wird;
2. von der allgemeinen Turbulenz der Atmosphäre;
3. von den ozonzerstörenden Wirkungen, die das Ozon zwischen 20 km und dem Erdboden, sowie am Boden selbst erfährt;
4. von der speziellen Turbulenz der Stratosphäre, der Troposphäre und der bodennahen Luftschichten. In einem letzten Abschnitt
5. sollen dann die Ergebnisse der Messungen diskutiert werden.

1. Die Ozonquelle.

Die Entstehung des Ozons in stratosphärischen Höhen gehört in die Gruppe von Erscheinungen, die in der oberen Atmosphäre durch Absorption von Quanten und Korpuskeln verschiedener Wellenlänge und Energie hervorgerufen sind. Dadurch kommt es zu chemischen Prozessen, Leuchterscheinungen, Ionisation und Dissoziation, sowie zu Anregung von Molekülen und Atomen, und schließlich auch zu mehr oder minder hohen Erwärmungen der absorbierenden Schichten. Ozonschicht, Nachhimmelsleuchten, Nordlichter, leuchtendes Natrium und Calcium und die verschiedenen ionisierten Schichten sind die wichtigsten hierzu gehörenden Erscheinungen, die zur Zeit bekannt sind. Allen ist gemeinsam, daß sie in verschiedenen in die Atmosphäre eingelagerten Schichten vor sich gehen, deren Höhe von dem Absorptionskoeffizienten der erzeugenden Strahlungsart abhängt. Die Ozonschicht ist die niedrigste der genannten Schichten.

Für die Ozonschicht ist ferner charakteristisch, daß sowohl die Gesamtmenge des Ozons, die in einer vertikalen Luftsäule enthalten ist⁴⁾, wie auch ihre Verteilung längs der Höhe starken zeitlichen und örtlichen Schwankungen unterworfen ist. Welche Rolle dabei die Turbulenz spielt, wird weiter unten behandelt werden. Von primärer Bedeutung ist indessen, daß schon die Ozonquelle in der Atmosphäre zeitlich und örtlich inkonstant ist. Bei der eigentlichen Ozonbildung wirken nämlich ozonbildende und ozonzerstörende Prozesse gegeneinander, infolge deren sich eine Gleichgewichtskonzentration des Ozons einstellt. Dabei ist der Prozeß der Ozonbildung selbst aus Primär- und Folgeprozessen zusammengesetzt, die im einzelnen in sehr verschiedener Weise durch Druck und Temperatur beeinflusst werden. Da Druck und Temperatur in der freien Atmosphäre aber stark variieren, muß auch die Konzentration des Ozons schon an den Entstehungsorten stark

schwanken. Die folgende kurze Darstellung der Theorie der Ozonbildung⁵⁾ möge dies etwas näher erläutern.

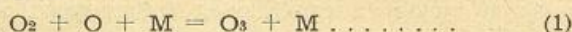
Sehen wir von den noch ungeklärten Verhältnissen in der winterlichen Polarnacht⁶⁾ ab, so kann als sicher gelten, daß es photochemische Wirkungen des Sonnenlichtes sind, die die Bildung des Ozons aus dem Sauerstoff der Luft veranlassen. Unter den Verhältnissen in der freien Atmosphäre wirkt nur Licht von kleinerer Wellenlänge als 2025 Å ozonbildend, während längere Wellen Zersetzung des Ozons hervorrufen. Die photochemische Gleichgewichtskonzentration des Ozons wird also unter sonst gleichen Verhältnissen (gleicher Druck und gleiche Temperatur) zunächst von dem Verhältnis der Intensitäten der beiden Spektralbezirke im Sonnenlichte abhängen. Dieses Verhältnis ändert sich in der Atmosphäre mit der Höhe, da die Absorptionskoeffizienten von Sauerstoff und Ozon für die in Frage kommenden Wellenlängengebiete stark unterschiedlich sind und die stärker absorbierbare Strahlung immer in der größeren Höhe absorbiert wird. Die Ozonkonzentration muß also von der Höhe abhängen.

Über den Mechanismus des photochemischen Gleichgewichtes beim Ozon existieren zahlreiche Arbeiten, die zu einer vollständigen Klärung bisher noch nicht geführt haben. Ein wesentlicher Fortschritt ist erzielt worden, nachdem es gelungen ist, die einzelnen Absorptionsbanden des Sauerstoffs und Ozons zu deuten und sie bestimmten Teilprozessen der photochemischen Reaktion zuzuordnen⁷⁾.

Wenig Schwierigkeiten macht die Interpretation der ozonzerstörenden Wirkung, die das Licht längerer Wellen ausübt. Ozon entsteht ja aus Sauerstoff unter Energieaufnahme, ist also ein endothermer Körper und zerfällt schon bei mäßiger Erwärmung in ein Sauerstoffmolekül und ein Sauerstoffatom. Auf der leichten Abspaltbarkeit eines O-Atoms beruht ja die starke chemische Wirksamkeit des Ozons. Ein Ozonmolekül braucht deshalb nur eine verhältnismäßig kleine Energie, also ein kleines Lichtquant $h\nu$ zu absorbieren, um auseinanderzufallen, kann also schon durch relativ langwelliges Licht zerlegt werden. Die stärkste ozonzerstörende Lichtwirkung liegt beim Ozon in der ultravioletten, sogenannten Hartleybande, die schon bei etwa $\lambda = 2000$ Å beginnt, bei etwa 2550 Å ein sehr hohes Absorptionsmaximum hat (dekad. Absorptionskoeffizient $\alpha = 145$, d. h. schon eine Schicht von 1/145 cm Dicke Ozon von Normalbedingungen schwächt Licht von $\lambda = 2550$ Å auf 1/10 seiner Intensität) und noch bis etwa $\lambda = 3200$ Å reicht⁸⁾). Eine weitere zersetzende Wirkung erfährt das Ozon in der sogen. Chappuisbande im sichtbaren Rot (Maximum etwa bei $\lambda = 6000$ Å). Die Absorption ist hier zwar recht schwach¹⁰⁾. Da aber das Sonnenlicht hier von großer Intensität ist und bis zur Erdoberfläche dringt, spielt die Ozonzerstörung in der Chappuisbande gerade für den Ozonhaushalt der niederen Luftschichten eine Rolle.

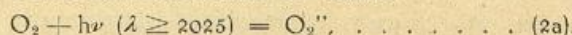
Komplizierter als die Ozonzerstörung durch das Licht ist die photochemische Ozonbildung. Da O_3 aus O_2 nur durch Anlagerung eines O-Atoms an ein O_2 -Molekül entstehen kann, so ist die Minimalenergie, mit der die Ozonbildung auf irgendeinem Wege zustande kommen kann, durch die Energie gegeben, die zur Bildung eines O-Atoms, also zur Spaltung des O_2 -Moleküls, erforderlich ist, d. h. durch die Dissoziationswärme des Sauerstoffs. Diese beträgt 118 kg-Cal für das Grammolekül und durch Umrechnung findet man, daß ein Lichtquant von der Wellenlänge 2420 Å gerade die Energie besitzt, um bei Absorption in einem Sauerstoffmolekül die Entstehung von O-Atomen und damit die O_3 -Bildung zu veranlassen. In Wirklichkeit absorbiert aber molekularer Sauerstoff bei $\lambda = 2420$ Å fast gar nicht und herab zu kleineren Wellenlängen bis etwa 2025 Å so wenig, daß die Ozonbildung in diesem Wellenlängengebiet in der Atmosphäre nicht in Frage kommt¹¹⁾.

Eine starke Absorption setzt beim Sauerstoff erst bei $\lambda = 1750$ Å ein, und dabei entsteht aus einem Sauerstoffmolekül ein neutrales und ein angeregtes metastabiles¹²⁾ Sauerstoffatom, welches letzteres zur Bildung des Ozons besonders disponiert ist. Bereits ein neutrales, noch mehr aber ein angeregtes O-Atom hat aber gegenüber einem Sauerstoffmolekül mehr Energie als zur Bildung eines Ozonmoleküls notwendig ist. Bei einem einfachen Zusammenstoß von O_2 und O kann sich also kein O_3 -Molekül bilden, weil dieses durch den Überschuß an aufgenommener Energie sofort wieder zerfallen würde. Ein stabiles Ozonmolekül kann nur entstehen, wenn bei dem Zusammenstoß noch ein dritter Partner, ein an der Ozonbildung selbst unbeteiligtes Molekül M in Aktion tritt, das den Überschuß an Energie aufnimmt und auch für die Erhaltung des Impulses sorgt. Es kann also die Ozonbildung über den atomaren Sauerstoff nur durch einen sogen. Dreierstoß erfolgen:



Dies ist gerade für die Verhältnisse in der Atmosphäre von besonderer Bedeutung. Unterhalb von $\lambda = 1750$ Å absorbiert nämlich der Sauerstoff so stark, daß Sonnenlicht dieses Wellenlängengebietes schon in Höhen von 80 km und darüber absorbiert wird¹³⁾. Dabei wird ein großer Teil des vorhandenen Sauerstoffs in die atomare, angeregte und metastabile Form übergeführt, die bei den geringen Drucken in großen Höhen auch sehr langlebig ist. Trotzdem kommt es in diesen Höhen, wenigstens soweit man aus den vorliegenden Beobachtungen schließen kann, nicht zur Bildung von Ozon. Es liegt dies daran, daß die Dreierstoßreaktion (1) stark druckabhängig, nämlich proportional p^2 ist. Bei geringen Drucken gibt es eben zu wenig Moleküle, die sich an der ozonbildenden Dreierstoßreaktion beteiligen können. Die Beobachtungen zeigen, daß die Ozonbildung in der freien Atmosphäre auf die geringeren Höhen unterhalb etwa 45 km beschränkt ist.

Da Sonnenlicht von $\lambda \geq 1750$ Å nicht in die Höhen der eigentlichen Ozonschicht herabreicht, so kommt hier nur die Absorption zwischen $\lambda = 2025$ und $\lambda = 1750$ Å in Betracht, die nach R. Mecke¹⁴⁾ zunächst zu angeregten Sauerstoffmolekülen O_2^* führt:



die dann ihrerseits wieder beim Zusammenstoß mit neutralen Sauerstoffmolekülen direkt Ozon bilden:



Wichtig ist, daß auch bei dieser Reaktion, die wohl die Hauptrolle bei der phototechnischen Ozonbildung in der Atmosphäre spielt, atomarer Sauerstoff entsteht. Dieser kann nämlich bei einem gewöhnlichen Zusammenstoß mit einem Ozonmolekül dieses wieder (ohne Lichteinwirkung) zersetzen:



Wegen dieser Gegenreaktion (3) kann die photochemische Ozonbildung, auch wenn gar keine ozonzerstörenden Wellen vorhanden sind, nicht zu einer beliebig hohen Ozonkonzentration führen, sondern sie muß einer Gleichgewichtskonzentration zustreben, die bei niedrigen Drucken sogar ziemlich tief liegt¹⁵⁾. Für das Ozonproblem in der Atmosphäre ist nun von Bedeutung, daß die ozonzerstörende Zweierstoßreaktion (3) im Gegensatz zu den rein photochemischen Reaktionen stark temperaturempfindlich ist¹⁶⁾, bei niedriger Temperatur also viel langsamer verläuft¹⁷⁾. Wenn man also Fälle vergleicht, bei denen das Verhältnis der Intensitäten der ozonbildenden zu den ozonzerstörenden Wellenlängen das gleiche ist, so muß sich in dem Falle tieferer Temperatur eine höhere Ozonkonzentration einstellen, als bei höherer Temperatur der Ozonschicht. In dieser Temperaturabhängigkeit der photochemischen Ozonreaktion, die durch die Temperatur-

abhängigkeit einer Folgereaktion zustande kommt, ist wahrscheinlich die Erklärung für die Tatsache zu suchen, daß in höheren Breiten, und, was vor allem meteorologisch wichtig ist, in polaren Luftkörpern höhere Ozonkonzentrationen gefunden werden als in niederen Breiten und in äquatorialen Luftmassen¹⁸). Allerdings wird man dabei nicht die allgemeine Temperatur der Stratosphäre ins Auge fassen dürfen, denn diese ist in höheren Breiten meist höher, sondern nur speziell die Temperatur der Ozonschicht selbst, die wegen der weiter unten zu besprechenden Erwärmung durch die Sonnenstrahlung gegenüber der übrigen Stratosphäre erhöht ist. Diese Erwärmung ist unter sonst gleichen Verhältnissen von der geographischen Breite abhängig; wegen der schrägeren Inzidenz der Sonnenstrahlen ist sie in höheren Breiten geringer. Dort wird also nach obigem die ozonzerstörende Gegenreaktion (3) schwächer sein, also eine höhere Ozonkonzentration auftreten können. Werden aber polare Luftkörper mit hohem Ozongehalt nach Süden verfrachtet, so werden sie wieder wärmer und ihr Ozongehalt nimmt ab¹⁹).

Daß die Abhängigkeit des Ozongehaltes von der geographischen Breite auch zu einer Abhängigkeit von der Jahreszeit führen muß, liegt auf der Hand und braucht hier nicht weiter diskutiert zu werden.

Zusatz bei der Korrektur: Die gleiche Auffassung über den Einfluß der temperaturempfindlichen Reaktion (3) auf die Variationen des Ozongehaltes mit der Breite und der Jahreszeit wird in einer inzwischen (C. R. 212, 98 [1941]) erschienenen Veröffentlichung von A. und E. Vassy entwickelt.

2. Die Turbulenz.

Sind nach dem Vorstehenden zwar die allgemeinen Grundlagen bekannt, die das photochemische Gleichgewicht des Ozons in der Atmosphäre bestimmen, so fehlen freilich für eine explizite Berechnung der vertikalen Ozonverteilung, die direkt die Ozonkonzentration nach ihren absoluten Beträgen für die verschiedenen Höhen ergibt, noch die ausreichenden Unterlagen. Immerhin läßt sich unter bestimmten Annahmen über den Gesamtbetrag des Ozons und über die Konstanten der photochemischen Reaktionen berechnen, wie der allgemeine Verlauf der vertikalen Ozonverteilung in der Atmosphäre sein muß²⁰). Solche Berechnungen sind von R. Mecke²¹) (verbessert durch P. Götz²²) und später

von Wulf und Deming²³) ausgeführt worden. Die dem Bericht von Götz²⁴) entnommene Abbildung 41 zeigt die theoretische Ozonverteilung nach diesen Autoren für eine ruhende nicht durchmischte Atmosphäre. Abbildung 42 zeigt daneben drei Beispiele von beobachteten Ozonverteilungen, wie sie von Götz in

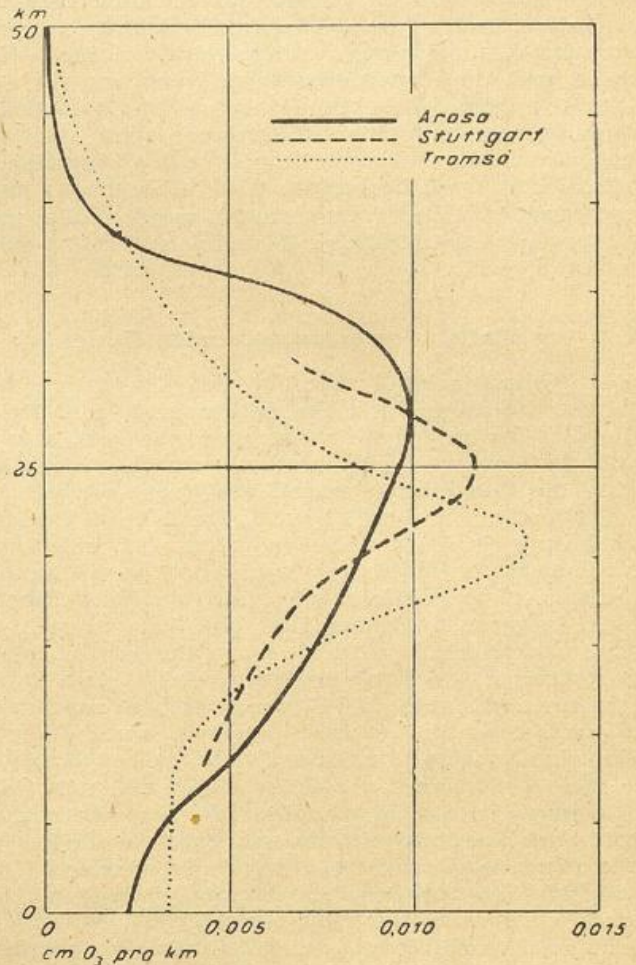


Abb. 42 Ozonverteilung bei mittlerem Ozonbetrag.

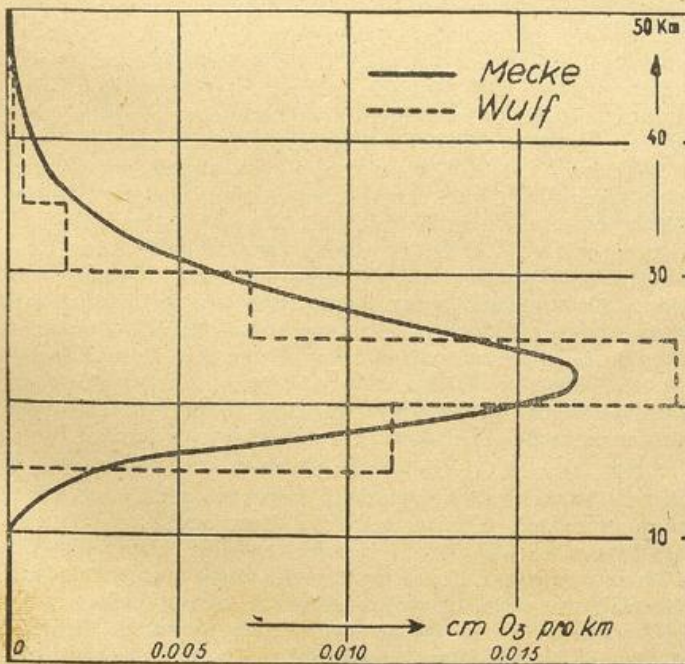


Abb. 41 Theoretische Ozonverteilung mit der Höhe nach Mecke-Götz und Wulf.

der neuen Auflage von Hann-Süring, Lehrbuch der Meteorologie 1939, wiedergegeben ist. Bemerkenswert an den beiden theoretischen Kurven (Abb. 41) ist, daß sie beide für die niederen Höhen, bis 10 bzw. 15 km überhaupt keinen Ozongehalt angeben. Nach den Ausführungen des vorigen Abschnitts muß dies auch sein, denn ein Ozongehalt kann nur dort auftreten, wohin auch ozonbildendes Licht gelangt, d. i. Sonnenlicht von der Wellenlänge $\lambda \geq 2025 \text{ \AA}$, soweit es vom Sauerstoff absorbiert wird. Solches Licht kommt in der Atmosphäre nur bis etwa 20 km herab. Die genaue Höhe ist noch nicht bekannt, obgleich gerade in letzter Zeit viel experimentelle Mühe darauf verwendet worden ist, um festzustellen, ob und bis zu welcher Höhe Sonnen- oder Sternenlicht von der Wellenlänge um 2100 \AA herum in der Atmosphäre nachweisbar ist²⁵). Bei $\lambda =$ etwa 2100 \AA sollte nämlich eine Stelle verminderter atmosphärischer Absorption liegen, da hier nach kurzen Wellenlängen zu die Absorption des Ozons in der Hartleybande abnimmt, diejenige des Sauerstoffs aber zunimmt. Der von E. Meyer, Schein und Stoll²⁶) mit dem sehr empfindlichen Lichtzählrohr auf dem Jungfraujoch erhaltene Befund über Sonnenlicht von $\lambda \sim 2100 \text{ \AA}$ ist aber von anderer Seite bestritten worden²⁷). Ebenso konnte V. H. Regener²⁸) bei drei Aufstiegen mit Registrierballonen bis annähernd 25 km Höhe, bei denen direktes Sonnenlicht mit Hilfe von drehbaren Spiegeln automatisch auf den Spalt eines Spektrographen gehalten wurde, auf der photographischen

Platte keine Intensität bei $\lambda = 2100 \text{ \AA}$ und darunter erhalten²⁹⁾. P. Götz³⁰⁾ gibt Kurven für den Verlauf der Absorption der Sonnenenergie durch Sauerstoff für verschiedene Wellenlängegebiete an, nach welchen das Gebiet für $\lambda < 2050 \text{ \AA}$ bis etwa 18 km in der Atmosphäre herabreicht³¹⁾.

Wenn also die Höhe, bis zu welcher ozonbildendes Sonnenlicht in der Atmosphäre hinabreicht, noch nicht genau festliegt, so werden wir uns doch von der Wirklichkeit wohl nicht weit entfernen, wenn wir für das Folgende annehmen, daß die Höhen unterhalb ungefähr 20 km keine ozonbildenden Strahlen mehr erhalten. Wenn also in der Troposphäre und in den bodennahen Luftschichten Ozon beobachtet wird (Abb. 42), so muß dieses aus der Höhe herabgeschafft worden sein, und der Vorgang, der hierfür zur Diskussion steht, ist eben die Turbulenz³²⁾.

3. Der Einfluß der ozonzerstörenden Faktoren.

Die Turbulenz kann aber für den Ozongehalt der niederen Höhen nicht allein bestimmend sein. Denn wäre dies der Fall, dann müßte sich eine ganz andere vertikale Ozonverteilung unterhalb von 18–20 km, bis wohin die Ozonbildung reicht, ausbilden, als wie sie in Wirklichkeit beobachtet wird. Da nämlich bei der Umwälzung der Luftmassen von oben nach unten der Relativgehalt der Luft an Ozon, also das Verhältnis Ozon/Luft nicht geändert wird, und da beim Herabsinken in geringere Höhen Luft und Ozon in gleicher Weise komprimiert werden, so müßte die absolute Konzentration des Ozons pro Volumeinheit nach unten zu exponentiell nach der Barometerformel zunehmen. Da die Beobachtungen aber allgemein unterhalb von 20 km eine Abnahme des Ozongehaltes ergeben (Abb. 42), so ist dies ein sicheres Zeichen dafür, daß unterhalb der Ozonquelle die ozonzerstörenden, photochemischen Reaktionen des Sonnenlichtes und gegebenenfalls noch andere ozonvermindernde Faktoren weiter wirken. Dadurch wird die Zunahme der Ozonkonzentration nach unten, wie sie sich bei alleiniger Wirkung der Turbulenz einstellen müßte, ganz oder teilweise kompensiert. Wie im Abschnitt 2 gezeigt, sind es einerseits die langwelligen Ausläufer der Hartleybande, also das Gebiet der Wellenlängen um 3000 \AA herum, andererseits die Chappuisbanden im sichtbaren Rot, in denen die Absorption der ozonzerstörenden Strahlen stattfindet. Dabei müssen die Wellenlängen, bei denen das Ozon höhere Absorptionskoeffizienten hat, das sind also die Ausläufer der Hartleybande, vorwiegend in größeren Höhen, die Chappuisbanden aber wegen ihres sehr geringen Absorptionskoeffizienten bis zum Erdboden hinab wirksam sein³³⁾.

Bezeichnen wir mit niederer Ozonschicht die Schicht unterhalb 20 km, in der keine Ozonbildung mehr stattfindet, so ist in dieser die Ozonkonzentration als das Ergebnis der Konkurrenz der Turbulenz, welche das Ozon aus dem Reservoir der oberen Ozonschicht (das sich im kurzwelligen Sonnenlicht immer wieder ergänzt) herabschafft und der Ozonzerstörung durch längerwelliges Sonnenlicht und andere Faktoren zu betrachten. Starke Turbulenz, die in große Höhen hinaufreicht, muß hohe Ozonkonzentrationen am Erdboden und in der Troposphäre verursachen³⁴⁾.

Neben dem Sonnenlicht muß als weiterer ozonvermindernder Faktor die chemische Zerstörung des Ozons durch oxydable Schwebekörper in der Luft in Betracht gezogen werden³⁵⁾. Es ist einleuchtend, daß dieser Faktor noch schwieriger als die Turbulenz quantitativ zu erfassen ist. Immerhin hat man auch hier einige Anhaltspunkte. So wird der Dunst über einer Großstadt sicher in den meisten Fällen so viel oxydable Luftkolloide, häufig auch mit Ozon reagierende Gase, enthalten, daß dadurch der Ozongehalt auf Null

herabgedrückt wird. Andererseits wird der Gehalt der Luft an Schwebestoffen mit der Höhe im allgemeinen abnehmen. Dafür hat man einen Anhaltspunkt in den Zählungen der Kondensationskerne, die vielfach diskutiert sind³⁶⁾. Kerne von indifferenter anorganischer Natur, die durch das Ozon nicht angegriffen werden, sind natürlich wegzulassen. In anderen Fällen wird sich die Wirkung auf den Ozongehalt leichter übersehen lassen, so bei Staubstürmen, die oft über weite Strecken reichen³⁷⁾ und manchmal auch organische Substanzen wie Blütenstaub und Mikroorganismen mit sich führen. Solche Ausnahmefälle müssen natürlich beachtet werden, wenn es in Zukunft zu einer fortlaufenden Registrierung der vertikalen Ozonverteilung kommen sollte.

Die intensivste und sicher ganz schnell wirkende Stelle der Ozonzerstörung ist zweifellos der Erdboden, natürlich auch dieser mit gewissen Unterschieden, die mit dem mehr oder minder starken Pflanzenwuchs und anderem zusammenhängen. Nach unserer heutigen Kenntnis über den Chemismus des Ozons³⁸⁾ ist ja die frühere Ansicht von der ozonreichen Luft in einem Walde in keiner Weise mehr haltbar und auf Verwechslung des Ozongeruches mit dem Duft pflanzlicher Öle zurückzuführen. Die starke ozonzerstörende Wirkung der Erdoberfläche kann man, wenigstens in kultivierter Gegend, auch bereits als experimentell erwiesen betrachten, da in stagnierender Luft in der Nähe des Erdbodens der Ozongehalt in kurzer Zeit auf Null sinkt (siehe Abschnitt 5). Die Unterschiede zwischen einzelnen Gebieten werden aber kaum die Größenordnung des an sich schon stark ozonzerstörenden Einflusses der Erdoberfläche ändern können. Etwas anderes ist es mit der Oberfläche der Ozeane oder großer Binnenseen. Über solchen ist der Ozongehalt noch nicht gemessen. Man kann höchstens vermuten, daß hier vielleicht wegen des Wegfalls oxydabler Schwebekörper mehr Ozon gefunden werden sollte.

4. Wirkung der Turbulenz in besonderen Fällen.

Versuchen wir jetzt, die Wirkung der Turbulenz auf das atmosphärische Ozon im einzelnen etwas näher zu erfassen. Zunächst wird die Frage zu beantworten sein, wie hoch überhaupt die Turbulenz in der Atmosphäre hinaufreicht und wie sie gegebenenfalls durch die Ozonschicht beeinflusst wird. Daß — entgegen älteren Ansichten — eine Durchmischung der Luft bis in die Höhe der oberen Ozonschicht stattfindet, kann heute als sicher gelten, nachdem Luftanalysen, speziell Bestimmungen des Sauerstoffgehaltes der Luft bis zu 30 km Höhe vorliegen³⁹⁾. Danach ist bis zu 15 km Höhe der Sauerstoffgehalt noch genau der gleiche wie am Erdboden; in 20 km Höhe betragen die Abweichungen erst einige hundertstel Prozent und erst ab 20 km nimmt der Sauerstoffgehalt etwas schneller ab, so daß in 29 km Höhe ein Sauerstoffdefizit von 2 bis 3% (bezogen auf den normalen Gehalt = 100%) erreicht ist⁴⁰⁾. Aus diesen Zahlen muß man schließen, daß auch beim Ozon die Diffusion keinen ins Gewicht fallenden Einfluß auf die vertikale Verteilung haben kann. Gemäß der größeren Dichte muß zwar beim Ozon die Entmischung durch Diffusion größer sein als beim Sauerstoff, doch kann es sich, wenigstens zwischen 20 und 30 km, nur um wenige Prozent Ozonüberschuß⁴¹⁾ handeln⁴²⁾.

Zieht man aber in Betracht, daß die Entmischung durch Diffusion sehr langsam vor sich geht⁴³⁾, so wird man aus den Zahlen für die Zunahme des Sauerstoffdefizits mit der Höhe schließen müssen, daß in Höhen von etwa 25 km und mehr doch eine merkliche Beruhigung der Atmosphäre eintritt, also gerade in den Höhen der oberen Ozonschicht⁴⁴⁾. Es sprechen Gründe dafür, daß sich diese Beruhigung in der Ozonschicht selbst noch fortsetzt, wahrscheinlich aber nur bis zu einer Höhe von etwa 35 oder 40 km. Denn, wie bereits

erwähnt, kann es als sicher gelten, daß die Ozonschicht eine gegenüber der tieferen Stratosphäre merklich erhöhte Temperatur aufweist. Die direkten Messungen der Lufttemperatur mit Registrierballonen sind leider erst in wenigen Fällen über 30 km Höhe gekommen und zudem häufig infolge Verstrahlung unsicher. Immerhin zeigen auch die zuverlässigen Messungen meist einen leichten Temperaturanstieg oberhalb von 20 oder 25 km, der ziemlich sicher auf das Konto der Ozonschicht zu schieben ist. Als quasi-direkt können aber die bereits erwähnten optischen Temperaturmessungen der Ozonschicht französischer Forscher betrachtet werden, bei denen aus der Schärfe bestimmter temperaturempfindlicher Absorptionsbanden des Ozons die Temperatur desselben in der Stratosphäre erschlossen wird. Diese Messungen ergaben durchweg erhöhte Temperaturen, und zwar um so stärkere Erhöhungen, je höher der Gesamtbetrag des Ozons war; z. B. nach den Messungen von Vassy: bei 0,17 cm O₃ eine Temperatur von -39° C, bei 0,25 cm O₃ eine solche von -12° C, d. h. etwa $20-40^{\circ}$ über der ungestörten Stratosphären-temperatur⁴⁵⁾. Leider hat diese Methode den großen Nachteil, daß die angegebenen Temperaturen nur die Mitteltemperaturen der ganzen Ozonschicht darstellen, während man annehmen muß, daß eine starke Temperaturerhöhung in der Hauptsache nur im obersten Teil der Ozonschicht auftritt. Denn in dem ganzen Wellenlängengebiet zwischen 2200 und 2900 Å ist der dekadische Absorptionskoeffizient des Ozons größer als 20, bei welchem Werte eine Ozonschicht von 0,5 mm Dicke (unter Normalbedingungen gemessen) bereits $\frac{1}{10}$ der auffallenden Intensität verschluckt und zum größten Teile in Wärme umsetzt. 0,5 mm Ozon sind in der Atmosphäre noch oberhalb etwa 35 km vorhanden⁴⁶⁾, so daß in der Tat eine stärker erhöhte Temperatur erst gegen 40 km Höhe erwartet werden kann. Diese Erhöhung kann gar nicht klein sein, denn die ganze zwischen den Wellenlängen 2200 und 2900 Å in der Sonnenstrahlung liegende Energie wird in einer verhältnismäßig dünnen Schicht in der Atmosphäre absorbiert.

Daß man bisher bis 35 km Höhe nur leicht erhöhte Temperaturen gemessen hat, spricht also nicht dagegen, daß die Ozonschicht eine Quelle stärkerer Erwärmung in der Stratosphäre ist, sondern nur dafür, daß die stärker erhöhten Temperaturen erst in größerer Höhe zu suchen sind. Oberhalb von 35 km liegt nur etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der ganzen Ozonschicht. Da der optisch gemessene Mittelwert etwa 20 bis 40° Übertemperatur über Stratosphären-temperatur ergibt, so erscheinen in der Tat für die oberste dünne aber stark absorbierende Schicht Temperaturen von $+30^{\circ}$ bis $+50^{\circ}$ C plausibel, wie sie sich aus den Berechnungen von Penn-dorf⁴⁷⁾ und Gow-an⁴⁸⁾ ergeben, allerdings noch abhängig von den Annahmen über den dort herrschenden Wasserdampfgehalt, der einen abkühlenden Einfluß hat. Die Berechnungen aus der anomalen Schallfortpflanzung führen ja bekanntlich auf ähnliche Werte⁴⁹⁾.

Besonders deutlich zeigt sich die aufheizende Wirkung der Sonnenstrahlung auf die Ozonschicht an den Messungen von Barbier, Chalonge und Vassy⁵⁰⁾ in Abisko, die den Anstieg der Mitteltemperatur der Ozonschicht mit zunehmender Bestrahlungsdauer ergeben. Die optisch gemessene Temperatur stieg von -80° C am 27. Dezember 1934 auf annähernd 0° C am 6. März 1935. In 25 km Höhe dauerte aber in Abisko der Tag am 2. Dezember nur etwa $4\frac{1}{2}$ Stunden, am 23. März dagegen schon 12 Stunden. Dem entsprach eine starke Erhöhung der Ozon-Mitteltemperatur.

Die Skepsis, die Kurt Wegener⁵¹⁾ kürzlich gegenüber einer erhöhten Temperatur der Ozonschicht äußerte, wird diesen experimentellen Befunden nicht gerecht.

Vielleicht ist es hier am Platze, auf die große Bedeutung der optischen Methode der Temperaturmessung

für die oberen Atmosphärenschichten hinzuweisen. In der Ozonschicht und vielleicht noch bis etwa 50 km Höhe wird man bei sehr guter Ventilation vielleicht noch auf gewöhnlichem Wege mit genügend kleinen Thermometerkörpern Temperaturmessungen durchführen können. In noch größeren Höhen wird, worauf K. Wegener mit Recht hinweist, die gewöhnliche Methode wegen der extrem hohen Ventilation unausführbar. Hier greift, man darf wohl sagen, glücklicherweise, die optische Temperaturmessung ein. Vom meteorologischen Standpunkte aus ist diese Methode sogar als ideal zu bezeichnen. Denn bei ihr hat das Strahlung absorbierende bzw. emittierende Molekül die Funktion eines fernanzeigenden Thermometerkörpers, der uns aber außer der Temperatur noch eine Reihe von anderen Angaben macht. Durch die Struktur seines Absorptions- bzw. Emissionsspektrums zeigt uns nämlich das Molekül oder Atom nicht nur seine eigene Natur und seinen Schwingungs- und Bewegungszustand (Temperatur), sondern auch die Art seiner Wechselwirkung mit Strahlung bestimmter Wellenlänge an. Gerade das letztere ist aber das, was vom meteorologischen Standpunkte aus besonders interessant ist. Strahlung, die nicht absorbiert wird, ist ja meteorologisch nicht wichtig. Der Einwand, der gegen die optische Methode gemacht werden könnte, daß sie nämlich nur auf wenige Fälle anwendbar sei, ist daher nicht stichhaltig. Die Methode sibt ja gerade die Fälle heraus, die meteorologisch interessant sind. Daraus entspringt die große Ergiebigkeit der optischen Methoden — so schwierig sie auch manchmal auszuführen seien — für die Erschließung der Zustände der höchsten Atmosphärenschichten.

Die Konzentration des Ozons sinkt bei etwa 45 km Höhe schnell auf Null (Abb. 42). Die Aufheizung der Luft durch das absorbierende Ozon hört also ziemlich plötzlich auf. Für die unmittelbar anschließenden größeren Höhen liegen keine Temperaturbestimmungen vor, wie überhaupt zwischen 45 und 80 km keine speziell für diese Höhen charakteristischen Erscheinungen bekannt geworden sind. Mit der nötigen Vorsicht kann man darauf schließen, daß in diesen Höhen auch keine besonderen Absorptionen der Sonnenstrahlung vorkommen, so daß, vorläufig wenigstens, nichts dagegen spricht, daß hier wieder tiefe Temperaturen auftreten. Für die etwas größeren Höhen der Nordlichtregion aber existieren bereits optische Temperaturmessungen von L. Vegard⁵²⁾. Derselbe hat in den Jahren 1923 bis 1938 eine Reihe von Messungen an Nordlichtern in 90 bis 140 km Höhe mit Hilfe der Struktur der Stickstoffbanden durchgeführt, die in 11 Fällen Temperaturen zwischen -24° und -63° C ergaben (im Mittel: -44° C); allerdings nur für die Nacht. Nun liegen aber die Nordlichter in einer Schicht, von der man annehmen muß, daß sie bereits eine etwas erhöhte Temperatur zeigt⁵³⁾, so daß man unterhalb der unteren (recht scharf definierten) Grenze der Nordlichter in 80 bis 83 km Höhe tiefere Temperaturen als die Mitteltemperatur der Nordlichter haben muß. In Ermangelung eines besseren Anhalts kann man hier etwa die Temperatur der unteren Stratosphäre, also um -60° C herum einsetzen. Zwischen der erwärmten obersten Ozonschicht in 45 km und der 80-km-Höhe hat man also eine Temperaturdifferenz von etwa 100° C, an der erwärmten Ozonschicht selbst also ein Temperaturgefälle. Direkt oberhalb der Ozonschicht wird dieses vermutlich am größten sein, denn es ist anzunehmen, daß von der erwärmten Schicht turbulente Vertikalbewegungen ausgehen, die zu adiabatischen Temperaturerniedrigungen führen. Obgleich sich über Einzelheiten zunächst nichts aussagen läßt, so ist schon das Auftreten eines Temperaturgefälles zwischen 45 und 80 km Höhe von großer Bedeutung, da es die vollständige Durchmischung der Luftbestandteile in dieser Schicht verständlich macht. Das mittlere Temperaturgefälle ist zwar nur etwa $\frac{1}{4}^{\circ}$ für 100 m, also wesentlich kleiner als das adiabatische

Temperaturgefälle für konvektives Gleichgewicht in einer Luftschicht, in welcher das Temperaturgefälle nicht wie in der Troposphäre durch Auskondensation von Wasserdampf herabgesetzt⁵⁴⁾ ist; doch muß man bedenken, daß in der unteren Stratosphäre zwischen 10 und 20 km noch vollständige Durchmischung herrscht, obgleich dort Isothermie vorhanden ist. Die kleine Entmischung der Luftbestandteile, die zwischen 20 und 30 km durch die Sauerstoffbestimmungen nachgewiesen ist, und die sich wahrscheinlich bis etwa 40 km Höhe fortsetzt, muß also in 45 km Höhe aufhören und von dort bis 80 km wieder vollständige Durchmischung herrschen.

Die Höhe von 80 km ist wieder durch verschiedene Erscheinungen ausgezeichnet. Bei 82 km liegt die mittlere Höhe der (wahrscheinlich aus irdischem oder kosmischem Staub bestehenden) sogenannten⁵⁵⁾ leuchtenden Nachtwolken⁵⁶⁾. Die große Konstanz der Höhe derselben spricht dafür, daß hier dauernd eine Art Sperrschicht auftritt, die wahrscheinlich durch den Anfang eines neuen Temperaturanstieges gegeben ist. Auch die untere Grenze der Nordlichter liegt genau in der gleichen Höhe. Für die darüber liegenden Schichten ist charakteristisch, daß in ihnen starke Verlagerungen, nämlich Hebungen und Senkungen der Isobarenflächen auftreten, deren Zusammenhang mit der wechselnden Belichtung durch die Sonne und der daraus resultierenden Erwärmung sowohl durch die Beobachtungen der Nordlichter, wie auch durch die Höhengschwankungen der E-Schicht erwiesen ist⁵⁷⁾. An der Realität dieser Erscheinungen ist um so weniger zu zweifeln, als sie sich schon auf einem ganz anders gearteten Erscheinungsgebiet, nämlich bei der harten Komponente der kosmischen Ultrastrahlung, und zwar hier als tägliche Doppelschwankung dokumentiert haben⁵⁸⁾. Für den Durchmischungszustand der obersten Atmosphärenschichten sind sie von entscheidender Bedeutung, denn die im täglichen Rhythmus sich auf- und abneigenden Isobarenflächen werden auch horizontale Bewegungen und Durchmischungen der Luftschichten mit sich bringen, so daß, vielleicht nach einer Stockung der Durchmischung in dem 80-km-Niveau der leuchtenden Nachtwolken, die vollständige Durchmischung der obersten Atmosphärenschichten und das Auftreten von Stickstoff und Sauerstoff als Hauptbestandteile der Luft⁵⁹⁾ in diesen Höhen heute nichts Befremdendes mehr haben kann⁶⁰⁾.

Wie groß die Schwankungen der Temperatur in der Ozonschicht zwischen Tag und Nacht sind, ist zur Zeit noch unbekannt. Die wenigen Messungen, die A. und E. V a s s y⁶¹⁾ ausgeführt haben, zeigen so kleine Unterschiede der Ozontemperatur zwischen Tag und Nacht, daß sie meist durch die unperiodischen Schwankungen des Gesamt Ozons verdeckt werden, die von der Herkunft der Luftkörper herrühren. Daraus könnte man vielleicht schließen, daß die nächtliche Abkühlung der Ozonschicht langsam vor sich geht. Doch muß man wohl erst noch weitere Messungen abwarten.

Betrachten wir noch einmal die Ursachen für die Schwankungen der Ozonschicht selbst. Es ist zur Zeit noch unbekannt, inwieweit die zuletzt besprochenen turbulenten Bewegungen, die von der Oberfläche der erwärmten Ozonschicht ausgehen, in den beobachteten Schwankungen des Gesamt Ozons zum Ausdruck kommen. Die Hauptschwankungen des Gesamt Ozons sind sicher durch die Advektion polarer und tropischer Luftkörper von hohem und niedrigem Ozongehalt hervorgerufen, also durch die atmosphärische Großturbulenz⁶²⁾, die einen Großaustausch von Luftmassen in horizontaler Richtung bewirkt. Durch die Untersuchungen D o b s o n s ist ja die enge Korrelation zwischen Luftdruck und Gesamt ozon erwiesen, sowie seine Beziehung zur Wetterlage gründlich erforscht⁶³⁾. In welchen Höhen allerdings die Übereinanderschichtung der verschiedenen konzentrierten Ozonschichten vor sich geht, ist zur

Zeit noch nicht bekannt, da bisher nur in einigen wenigen Fällen die vertikale Ozonverteilung direkt gemessen worden ist. Eine genauere Erfassung dieser Vorgänge wird sicher unsere Kenntnis von der Entwicklung der Bewegungen der stratosphärischen Luftmassen in den großen atmosphärischen Wirbeln sehr fördern. Beachtenswert genug ist bereits die Tatsache, daß schon die Schwankungen des Gesamt ozon betrages ein sehr wechselndes Bild aufweisen. Besonders instruktiv sind in dieser Beziehung die kürzlich veröffentlichten Messungen von P. G ö t z⁶⁴⁾, der mit dem neuen lichtelektrischen Spektralphotometer von D o b s o n⁶⁵⁾, das schnell aufeinanderfolgende Messungen mit großer Genauigkeit gestattet, den täglichen Gang des Gesamt ozons in Arosa verfolgte. Während an einem Tage (30. Sept. 39) der Ozonbetrag über den ganzen Tag (10 Stunden) innerhalb + 0,3% betragenden Meßgenauigkeit des Instrumentes vollkommen konstant blieb, gab es z. B. am 28. Juli 1939 starke Schwankungen wechselnder Amplitude in etwa zweistündigen Abständen⁶⁶⁾. Solche Beobachtungen haben dazu geführt, daß man von »Ozonwolken« gesprochen hat. Solange man aber nicht durch eine größere Anzahl von direkt gemessenen vertikalen Ozonverteilungen Näheres über den Aufbau und die Struktur der Ozonschicht weiß, wird man diese Bezeichnung mit Vorsicht gebrauchen müssen. Eine direkte Skepsis scheint aber am Platze zu sein gegenüber der Möglichkeit des Auftretens von »Löchern« in der Ozonschicht⁶⁷⁾. Denn nach unserer derzeitigen Kenntnis über die Entstehung des Ozons läßt sich kaum ein plausibler Mechanismus ausdenken, der zu solchen ozonfreien Stellen in der Atmosphäre führen könnte.

Eine besondere Rolle spielt bei der Turbulenz in der Ozonschicht noch der Umstand, daß nach den Berechnungen von Wulf und D e m i n g⁶⁸⁾ die Zeit, innerhalb deren sich nach irgendwelchen Störungen das Ozongleichgewicht wiederherstellt, sehr von der Höhe abhängig ist. Oberhalb von etwa 35 km geht dies relativ schnell (Größenordnung: Stunden), unterhalb des Ozonmaximums aber so langsam, daß ein Störung erst nach Tagen ausgeglichen ist. Dies muß zur Folge haben, daß, wenn z. B. konzentriertere Ozonschichten nach abwärts verfrachtet werden, sie sich dort tagelang, unter Umständen so lange halten, bis neue Störungen eintreten. Dies führt G ö t z zu folgender Auffassung über die Ausbildung des hohen Ozongehaltes polarer Luftkörper⁶⁹⁾: »Senkt sich bei der Ausbildung einer troposphärischen Zyklone die Tropopause, so wird Luftersatz in der unteren Stratosphäre aus dem höheren ozonreichen Niveau der Gleichgewichtsschicht herangeholt. Diese selbst erneuert sich momentan, das unter ihr liegende Ozon hält sich und der Gesamtbetrag steigt. Umgekehrt muß, wenn die Tropopause steigt, der Ozonbetrag sinken.« Nach V. H. R e g e n e r⁷⁰⁾ verursacht starke vertikale Durchmischung gleichfalls hohen Gesamt ozon betrag des Ozons, da das aus den oberen Schichten herabgeführte Ozon schnell ersetzt wird. Helge Petersen⁷¹⁾ weist auf die günstigen Reibungsverhältnisse⁷²⁾ in der Höhe der Ozonschicht hin, wodurch sich Zyklogen in der Stratosphäre lange halten können, die dann durch Senkung der Luft von oben sich mit ozonreicher Luft auffüllen. Auch hier wird man erst klarer sehen, wenn häufiger vertikale Ozonverteilungen bei verschiedenen Wetterlagen aufgenommen sein werden.

5. Die Ergebnisse der Messungen.

a) Vertikale Ozonverteilung in der Atmosphäre. Hier sollen nur die Messungen nach der »direkten« Methode besprochen werden, bei denen die Ozonverteilung spektroskopisch aus der mit der Höhe geringer werdenden ultravioletten Ozon-Absorption erhalten wird. Die Messungen vom Boden aus, insbeson-

dere mit Hilfe des Götz'schen Umkehreffektes, so wertvoll sie für die erste Klärung der Höhenlage der Ozonschicht in der Atmosphäre gewesen sind, können für die vertikale Ozonverteilung nicht die Genauigkeit der direkten Methode ergeben, sind in der Berechnung umständlich und zudem beim Umkehreffekt auf die Zeit nahe beim Sonnenaufgang, bzw. -untergang beschränkt.

Die direkten Messungen sind natürlich mit den Umständen eines Registrierballonaufstieges verbunden, außerdem ist auch bei ihnen die Auswertung der erhaltenen Spektren mit dem Registrierphotometer nicht ganz einfach, so daß bisher nur einige wenige auf diesem Wege gewonnenen vertikalen Ozonverteilungen vorliegen. In Amerika⁷³⁾ hat man daher eine Vereinfachung durch den Ersatz der spektralen Zerlegung durch Filter versucht und beim Registrierballonaufstieg die hinter den Filtern mit einer Cadmium-Zelle erhaltenen Intensitäten radiotelegraphisch wie bei den Radiosonden zur Erde übertragen. Die erreichte Genauigkeit befriedigt indessen noch nicht.

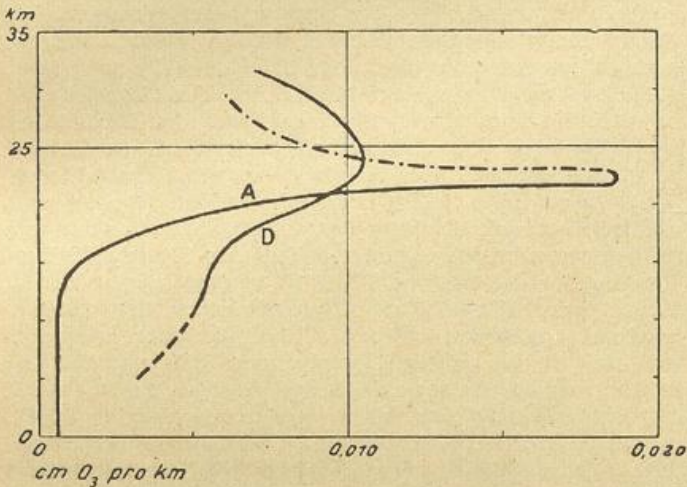


Abb. 43 Vertikale Ozonverteilungen:
Kurve A: Amerikanischer Flug mit dem Explorer II am 11. November 1935.
Kurve D: Registrierballonaufstieg in Stuttgart am 31. Juli 1934.

In Abb. 43 gibt die Kurve A die beim amerikanischen Stratosphärenflug am 11. Nov. 35⁷⁴⁾ erhaltene vertikale Ozonverteilung wieder, die Kurve D die von E. und V. H. Regener am 31. Juli 1934⁷⁵⁾ gefundene⁷⁶⁾. Beim Vergleich beider Kurven fällt auf, daß beim amerikanischen Aufstieg unterhalb von 15 km so gut wie gar kein Ozon gefunden wurde. Nun mögen, worauf Götz⁷⁷⁾ aufmerksam gemacht hat, die Kurven in den geringeren Höhen etwas fehlerhaft sein, da bei beiden Messungen das gestreute Himmelslicht nur mangelhaft in Rechnung gezogen war⁷⁸⁾. Doch kann dieser Fehler nicht den sehr großen Unterschied im Verlauf beider Kurven erklären. Ganz im Sinne der oben entwickelten Auffassung kann vielmehr der Turbulenzzustand der Atmosphäre, der bei beiden Aufstiegen ganz verschieden war, zur Deutung der Unterschiede herangezogen werden. Der amerikanische Aufstieg ist im Interesse der Sicherheit des bemannten Ballones bei einer sehr sorgfältig ausgewählten Wetterlage⁷⁹⁾, bei einem ausgedehnten stabilen polaren Hoch mit trockener Luft ausgeführt, noch dazu mitten im großen nordamerikanischen Kontinent⁸⁰⁾. Es erscheint durchaus plausibel, daß bei einer solchen Wetterlage die Turbulenz und der Luftmassenaustausch nicht bis zur oberen Ozonschicht, wo die Ozonbildung stattfindet, heraufreichen, und daß infolgedessen auch kein Ozon von oben in die Troposphäre hinabgeschafft wird. Hält ein solcher Zustand einige Tage an, so wird das vorher in der Troposphäre und Substratosphäre vorhanden gewesene Ozon

photochemisch langsam zerstört, und es kann in der Tat das Ozon unterhalb der Ozonquelle ganz verschwinden. Der deutsche Aufstieg war demgegenüber im Hochsommer gemacht, wo schon die Insolation viel stärker ist und die Turbulenz im Ganzen in größere Höhen hinaufreicht. Außerdem war die Wetterlage keineswegs stabil. Ein Azorenhoch war im Abbau begriffen, ein ausgedehntes, wenngleich nicht sehr starkes Tief nordwestlich von Schottland entsandte Teildepressionen nach Süden; am Morgen des Aufstiegstages war ein Kaltluftvorstoß bis zum Rhein gelangt. Über den Verlauf der Witterung am Aufstiegsort (Stuttgart) lauten unsere Aufzeichnungen folgendermaßen: »Morgens und beim Aufstieg ist klarer Himmel. Es ist aber ein Kaltlufteinbruch im Anzuge. Schon während der Beobachtung der fliegenden Ballone treten leichte Wölkchen auf. Nachmittags und abends schweres Gewitter. Die Ballone⁸¹⁾ pendeln auch in der Stratosphäre stark.« Die Bedingungen für eine ausgedehnte Turbulenz in der Atmosphäre und für einen hoch hinaufreichenden vertikalen Austausch und demzufolge für eine Herabführung des Ozons waren also in ausreichendem Maße gegeben. Der Unterschied gegenüber dem amerikanischen Aufstieg kann direkt als ein Beispiel für die Einwirkung der Turbulenz bei der Ausbildung der vertikalen Ozonverteilung angesehen werden. Auch daß beim amerikanischen Aufstieg das Ozon in einer viel dünneren Schicht in die Atmosphäre eingelagert erscheint⁸²⁾, fügt sich gut in die Erklärung, daß bei ihm die Turbulenz der oberen Luftschichten wesentlich geringer war.

Natürlich müssen auch die klimatologischen Verschiedenheiten der beiden Kontinente eine Rolle spielen. Dabei ist nicht nur an die Verschiedenheit der ganzen Wetterentwicklung zu denken, sondern auch daran, daß in einem so ausgedehnten Kontinent wie Nordamerika die Zone des Dunstes und Staubes zeitweise in große Höhen hinaufreichen und dort eine Ozonzerstörung auf chemischem Wege bewirken kann. Ob dies nun gerade beim Aufstieg am 11. Nov. 35 eine Rolle gespielt hat, ist nicht zu übersehen.

Gestreutes Himmelslicht und Dunst beeinträchtigen, wie erwähnt, die Genauigkeit der Ozonkurven in Abbildung 43, besonders in den unteren 10 km. Beide Einflüsse konnte V. H. Regener⁸³⁾ beseitigen durch Anwendung einer sich magnetisch auf die Sonne einstellenden Blende und durch ein Stufenfilter vor dem Spalt des Spektrographen. Die Blende schirmte den größten Teil (91%) des Himmels außerhalb der Umgebung der Sonne ab, das Stufenfilter erlaubte für jedes einzelne aufgenommene Spektrum den absoluten über dem Apparat liegenden Ozonbetrag zu bestimmen. Die erreichte Genauigkeit (Fehlergrenze) ist durch die hori-

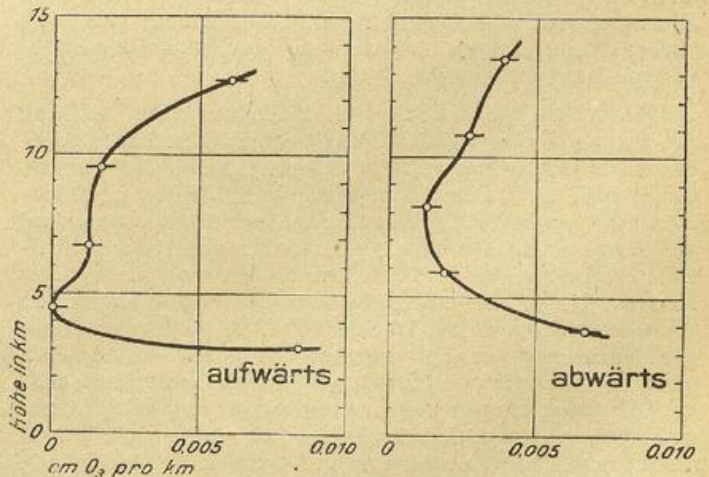


Abb. 44 Vertikale Ozonverteilung am 30. X. 1937 nach V. H. Regener (Die Länge der horizontalen Striche gibt die Fehlergrenze der einzelnen Messungen an).

zontalen Striche bei jedem Meßpunkt der Kurven in Abbildung 44 und 45 ausgedrückt. Aufstieg und Abstieg sind gesondert dargestellt, da der den Spektrographen tragende Registrierballon stets mit der in jeder Höhengschicht herrschenden Luftströmung schwimmt und dadurch beim Abstieg in Luftmassen anderer Herkunft und anderen Ozongehaltes kommen kann.

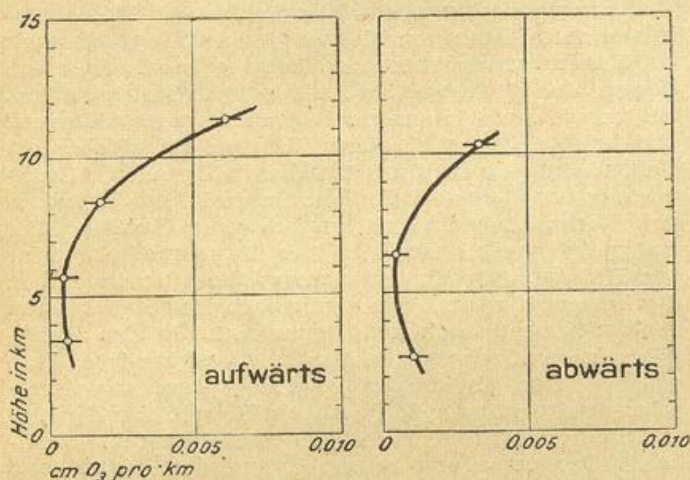


Abb. 45 Vertikale Ozonverteilung am 11. XII. 1937 nach V. H. Regener (Die Länge der horizontalen Striche gibt die Fehlergrenze der einzelnen Messungen an).

Der erste Aufstieg (am 30. 10. 37) (Abb. 44) zeigt besonders deutlich, wie kompliziert unter Umständen die Verteilung des Ozons in der Troposphäre sein kann. Die hohe Ozonkonzentration von $7-8 \times 10^{-3}$ cm/km in etwa 4 km Höhe muß zweifellos als abnormal bezeichnet werden. Sie ist im vorliegenden Falle auch erklärbar, da am Aufstiegstage eine ausgesprochene, vom Bodensee herkommende Föhnlage herrschte. Der Föhn ist ja für das Ozon der niederen Luftschichten ein besonders guter Wegbereiter, da er das Ozon aus der Höhe schnell herabschafft; dabei wird dann das Ozon, bevor es photochemisch zersetzt wird, komprimiert und es kommt zu hohen Ozonkonzentrationen. Wegen seiner großen Geschwindigkeit kann der Föhn auch ozonreiche Luftmassen stark versetzen⁸⁴). Die Ozonverteilungskurve des zweiten Aufstiegs (Abb. 45) erscheint gemäßigter und mehr dem normalen Fall mittlerer Turbulenz der Atmosphäre ohne merkliche Advektion ozonreicherer Luft in bestimmten Schichten (1. Aufstieg, Abb. 44) zu entsprechen. Unterhalb des nicht sehr stark ausgeprägten Minimums in etwa 5 km Höhe überwiegt die ozonaufstauende Wirkung der Turbulenz die ozonerstörenden Faktoren. Daß in den alleruntersten Schichten in Bodennähe bei ruhender oder mäßig bewegter Luft die Ozonkonzentration wieder auf Null sinken kann, zeigen die nun zu beschreibenden Messungen des bodennahen Ozons.

b) Bodennahes Ozon. Nachdem eine Zeitlang die Existenz von Ozon in den bodennahen Luftschichten überhaupt bezweifelt worden war⁸⁵), ist zuerst durch Messung der Absorption von UV-Quecksilberlicht (in der Nähe des Maximums der Ozonabsorption) auf längere Luftstrecken (~ 1 km) sowohl der definitive Nachweis des bodennahen Ozons wie auch seine Messung gelungen⁸⁶). Die Methode hat in der bisherigen Ausführungsform den Nachteil, daß sie bequem nur in der Nacht angewendet werden kann. Da die meisten Messungen mit ihr nach Einbruch der Dunkelheit ausgeführt sind, so hat der aus ihnen gewonnene Mittelwert des bodennahen Ozons ($\sim 2 \times 10^{-3}$ cm O₃/km in niederen Lagen) nur eine sehr beschränkte Gültigkeit, dies um so mehr, als auch die nach dieser Methode erhaltenen Werte starke Schwankungen aufweisen. Neben sehr geringen Werten über dem Häusermeer der

Großstadt sind auch extrem hohe Werte ($\sim 10 \times 10^{-3}$ cm O₃/km) gemessen worden⁸⁷). Die letzteren müssen allerdings als unsicher angesehen werden, denn sie sind an schwülen Julitagen mit Gewitterneigung gemessen, und es erscheint nicht ausgeschlossen, daß der stagnierende Dunst über einer Großstadt zeitweise auch andere Gase enthält, die ähnlich wie das Ozon eine Absorption im Ultravioletten aufweisen. Ein weiterer Nachteil der optischen Methode liegt darin, daß sie über eine längere Luftstrecke integriert, in welcher noch stärkere lokale Verschiedenheiten der Ozonkonzentration vorhanden sein können.

Aufklärend in bezug auf die umstrittene Frage des bodennahen Ozons sind schließlich Messungen nach der alten chemischen Methode geworden, die zuerst den starken täglichen Gang des bodennahen Ozons und damit den Grund für die mangelnde Übereinstimmung vieler älterer Messungen aufgezeigt haben. Nach der chemischen Methode, bei der das durch Ozon aus einer Jodkaliumlösung ausgeschiedene Jod mit Natriumthio-sulfat titriert wird, sind in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts⁸⁸) eine Unzahl von Ozonmessungen ausgeführt worden⁸⁹). Es ergaben sich damals sehr starke Schwankungen der erhaltenen Werte, und da man zu jener Zeit weder über die Herkunft noch über die Ursachen für die Veränderlichkeit des Ozongehaltes zutreffende Vorstellungen⁹⁰) hatte, war der Streit über den Mittelwert des Ozongehaltes der Luft der Anlaß zu vielen Arbeiten von relativ geringem Nutzen. Zweifellos haftet der Jodkaliummethode der Nachteil an, daß bei ihr auch Stickoxyde und Wasserstoffsuperoxyd mitgemessen werden, und ein Teil der älteren Diskussionen über die Methode betrifft gerade diesen Punkt. Heute kann dieser Nachteil nicht mehr als schwerwiegend angesehen werden. Einerseits kann man den evtl. Anteil der anderen Gase durch Differenzmessung bestimmen, indem man nach der Messung des Gesamt-oxydationswertes von Ozon + Stickoxyden + H₂O₂, in einer zweiten Messung das Ozon durch Hindurchleiten durch ein erwärmtes Rohr zerstört, wobei die übrigen Gase unverändert bleiben⁹¹). Andererseits weiß man, daß es in der Hauptsache zwei Quellen⁹²) von Stickoxyden gibt, nämlich die elektrischen Entladungen bei Gewittern und die großen Städte und Industriezentren. Bei diesen ist aber auch der Ozongehalt gestört, und da man für meteorologische Zwecke nur den natürlichen Ozongehalt brauchen kann, so wird man Ozonmessungen nur in freier ländlicher Umgebung, natürlich auch entfernt von Schornsteinen und anderen ozonerstörenden Quellen ausführen. Im Allgemeinen ist der Gehalt auch der ländlichen Luft an Stickoxyden und H₂O₂ so gering, daß man ihn vernachlässigen kann. Bei Gewittern oder sonstigem Verdacht auf Stickoxyde wird man die erwähnten Kontrollmessungen vornehmen.

Bei der älteren Form der Jodkaliummethode mußten wegen des so außerordentlich kleinen Ozongehaltes der bodennahen Luft (der normale Gehalt von etwa 2×10^{-3} cm/km entspricht ja 2 Millionstel Volumprozenten), große Luftmengen langsam durch die Reaktionslösung geleitet werden, so daß die Methode nur Mittelwerte für die viele Stunden dauernde Messung ergab. V. H. Regener⁹³) hat die Methode durch Anwendung sehr kleiner Mengen (etwa 0,2 cm³) Reaktionslösung, durch Hintereinanderschaltung von mehreren (3) Reaktionsgefäßen, durch Anwendung einer Mikrobürette u. a. so verfeinert, daß schon mit etwa 20 l Luft in einer halben Stunde eine Ozonbestimmung möglich ist. Inzwischen ausgeführte Untersuchungen von A. und H. E h m e r t⁹⁴) haben gezeigt, daß die Methode bei einiger Sorgfalt und Übung (das letzte insbesondere bei der Beobachtung des Farbumschlages bei der Jodtitrierung) durchaus zuverlässig und genau ist. Auch bei tiefen Temperaturen erwies sie sich als brauchbar, wenn die zu untersuchende Luft entspre-

chend vorgewärmt wird. Bezüglich der Genauigkeit übertrifft sie die von Tichy⁹⁵⁾ angewandte ältere Methode von Cauer⁹⁶⁾, die auch schnell arbeitet, bei der aber das abgeschiedene Jod aus der Jodkaliumlösung herausgeblasen und gesondert colorimetrisch durch Vergleich mit einer Standardlösung bestimmt wird.

Die von R. Auer⁹⁷⁾ in der Forschungsstelle am Nordufer des Bodensees ausgeführten Messungen zeigen nun deutlich den täglichen Gang des bodennahen Ozons und seine Abhängigkeit von der Turbulenz der bodennahen Luftschichten. Bei stagnierender Luft (die Forschungsstelle ist in ganz ebenem Gelände gelegen⁹⁸⁾) ist in der Nacht der Ozongehalt sehr klein oder gleich Null, da das Ozon durch die oxydablen Stoffe der Erdoberfläche schnell zerstört wird. Über Tage steigt mit zunehmender Erwärmung und stärker werdender Turbulenz der Ozongehalt an, um nachmittags wieder abzusinken. Je unruhiger die Luft im ganzen ist, je stärker und je böiger der Wind, um so mehr werden die Unterschiede zwischen Tag und Nacht verwischt, d. h. um so mehr wird die ozonzerstörende Wirkung des Erdbodens durch turbulente Herabführung ozonreicher Luft aus der Höhe wieder ausgeglichen.

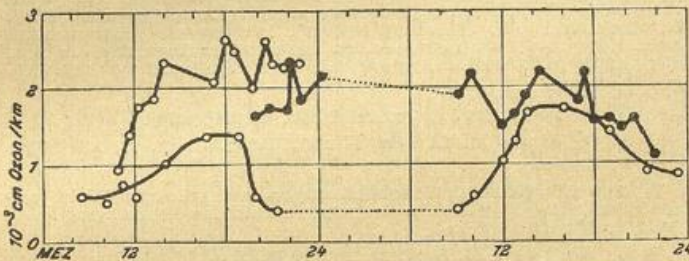


Abb. 46 Täglicher Gang des bodennahen Ozons am nördlichen Bodenseeufer nach R. Auer. Obere Kurve: bei lebhaften Westwinden; untere Kurve: bei schwachen Nordostwinden.

Abb. 46 zeigt dies an drei Messungen Auers an Wintertagen. Die untere Kurve zeigt den Ozonverlauf bei schwachem Nordost, seinen Anstieg am Morgen und den schnellen Abfall am Nachmittag bei eintretender Beruhigung der über das bewaldete Land kommenden Luftbewegung. Die obere Kurve zeigt links einen Fall mit einer über den See kommenden SW-Strömung von zunehmender Böigkeit, die schließlich in Regen übergeht; dementsprechend gegen Abend zunehmende und schwankende Ozonwerte. Die dritte Kurve vom 24.—25. 11. 38 zeigt einen ähnlichen Fall, bei dem der Ozongehalt noch bis Mitternacht zunimmt.

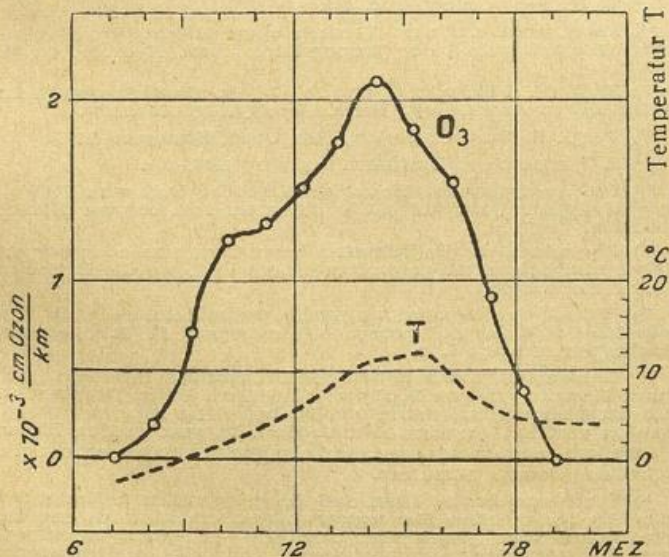


Abb. 47 Täglicher Gang des bodennahen Ozons bei geringer Luftbewegung. Bodenseeufer. Nach A. Ehmert.

Die Abb. 47 zeigt eine neuere Messung am 12. 3. 1940 von A. und H. Ehmert⁹⁹⁾ bei geringer Luftbewegung, die den Anstieg des Ozongehaltes von dem nächtlichen Nullwerte fast parallel mit der gleichfalls gemessenen Lufttemperatur zeigt, worauf dann der für Friedrichshafen übliche schnellere Abfall am Abend einsetzt.

Daß der tägliche Gang des bodennahen Ozons stark von den lokalen Verhältnissen abhängig sein muß, liegt wegen der engen Verknüpfung mit der Turbulenz der unteren Luftschichten auf der Hand. Insbesondere wird das nächtliche Absinken des Ozongehaltes davon abhängig sein, in welchem Maße sich stagnierende Luft ausbilden kann, bzw. Luft, die durch langsame Bewegung über dem Boden ihren Ozongehalt verloren hat, ansammeln kann. Je freier die Lage, um so seltener wird dies vorkommen und um so mehr wird der tägliche Ozongang durch großräumigere Faktoren bedingt sein¹⁰⁰⁾.

Schon mehr in die letztgenannte Kategorie gehören die Verhältnisse beim Föhn. Hierfür liegt eine Ozonmessung von Auer¹⁰¹⁾ vor, die in Abbildung 48 wiedergegeben ist. Der am 21. 11. 38 über Mittag einsetzende kräftige Föhn war nur von kurzer Dauer und wurde schnell abgelöst durch einen Westwind von 5 m/sec. Der hohe Ozongehalt beim Föhn ging mit dem Einsetzen des Westwindes auf etwa den halben Betrag zurück. Die scharfe zeitliche Begrenzung des Föhns geht aus dem eingezeichneten Verlauf der Luftfeuchtigkeit hervor. Über den täglichen Ozongang bei Nebel und über Fälle mit starken Schwankungen des Ozongehaltes sei auf die Veröffentlichung von Auer hingewiesen.

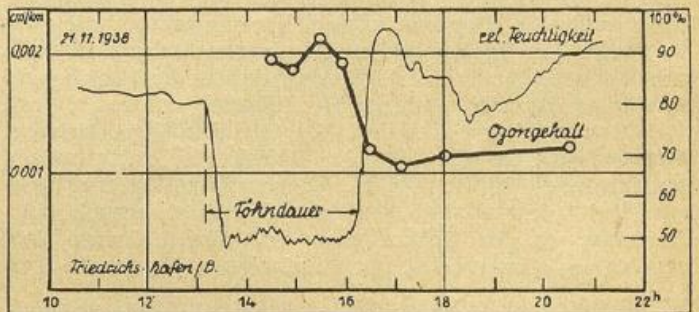


Abb. 48 Relative Feuchtigkeit und Ozongehalt am Boden bei einem kurzdauernden Föhneinbruch. Nach R. Auer.

Auch die eingangs erwähnte Arbeit von Tichy¹⁰²⁾ über den täglichen Ozongang in Schreiberhau an heiteren ungestörten Tagen schließt sich dem in Friedrichshafen gefundenen Ozonverlauf bei gleicher Wetterlage eng an. Die von Tichy gleichzeitig ausgeführte Messung speziell des UV-Sonnenlichtes mit dem UV-Dosimeter erscheint nach dem Vorstehenden natürlich vollständig überflüssig; die Messung der Gesamtstrahlung der Sonne oder der Lufttemperatur hätte genügt. Wenn eine Interpretation von Messungen des bodennahen Ozons erfolgen soll, so ist es zweckmäßig anzugeben: alles, was mit der Turbulenz der Luft zusammenhängt, also die allgemeine Wetterlage, den Wind und seine Böigkeit, die Ein- und Ausstrahlung und die Temperatur und ihre Unruhe; natürlich auch die Lage des Meßortes und seiner Umgebung mit besonderer Rücksicht auf die Möglichkeit der Ausbildung von stagnierender Luft.

Messungen des bodennahen Ozons sind wegen ihrer starken Beeinflussung durch lokale Faktoren mehr für die Untersuchung der das Klima des Beobachtungsortes bedingenden Umstände von Bedeutung. Das größere Problem der Entwicklung der kleinen und großen Turbulenz in der Atmosphäre und der Luftkörperanalyse erfordert Messungen der vertikalen Ozonverteilung in

der freien Atmosphäre vom Flugzeug oder Registrierballon aus. Die Verwertung solcher Messungen ist erschwert, aber auch von besonderem Interesse durch den Umstand, daß beim Ozon Werden und Vergehen von der Höhe abhängig ist. Andererseits liegen beim Ozon Möglichkeiten vor, die kein anderes meteorologisches Element bieten kann, so z. B., daß durch Messungen des Gesamt Ozons vom Boden aus die Veränderung stratosphärischer Luftkörper festgestellt werden kann¹⁰³⁾. Zur vollen Auswirkung wird die Erfassung des atmosphärischen Ozons aber erst kommen können, wenn eine größere Zahl von Stationen regelmäßige Messungen nicht nur des Gesamt Ozons, sondern auch seiner vertikalen Verteilung ausführen wird. Die Messung des Gesamt Ozons ist ja durch Dobson in den Jahren 1926—1929 mit etwa einem Dutzend über die ganze Erde verteilten Spektrographen organisiert worden. Das damit erhaltene Beobachtungsmaterial hat uns die wichtigen Erkenntnisse der Ozonverteilung über die Erde und der Beziehungen des Ozons zu den großen atmosphärischen Wirbeln vermittelt. Die langwierige Auswertung der Spektrogramme hat dann Dobson zur Konstruktion seines lichtelektrischen Spektralphotometers geführt, welches in der Tat ein vorzüglich durchkonstruiertes Instrument ist und, wie der Verfasser sich an dem in Arosa befindlichen Exemplar überzeugen konnte, in bequemer Weise eine schnelle Messung des Gesamt Ozons ermöglicht. Leider ist das Instrument in seinem ganzen Aufbau nicht einfach und dementsprechend teuer, so daß es sich nur wenige Stationen werden leisten können.

Für die direkten Messungen der vertikalen Ozonverteilung im Registrierballonaufstieg fehlt noch eine schnell arbeitende Apparatur. Gerade die Messungen der vertikalen Ozonverteilung können aber, wie der Verfasser im Vorstehenden an einigen Beispielen zeigen konnte, für die Aufklärung der augenblicklichen Wetterlage von besonderer Bedeutung sein und damit die Ozonforschung aus dem Gebiete der theoretischen Meteorologie in die tägliche Arbeit des praktischen Meteorologen hinüberleiten. Die weitere Entwicklung wird sehr davon abhängen, ob es gelingt, sowohl für die Messung des Gesamt Ozons wie für diejenige der vertikalen Ozonverteilung einfachere Apparate zu bauen.

Eingereicht am 22. November 1940.

¹⁾ H. Tichy, *Balneologie* 6, 125 (1939).

²⁾ H. Cauer, *ZS f. analyt. Chemie* 103, 1935.

³⁾ So hält H. Lettau es bei Betrachtungen des Kondensationskern-Haushaltes in der Troposphäre für wahrscheinlich, daß „ein Tagesgang des Ozongehaltes parallel mit dem der kurzweiligen Sonnenstrahlung vorliegt“. *Ann. Hydrogr.* 67, 554 (1939).

⁴⁾ Sie wird angegeben als Schichtdicke in cm nach Reduktion auf 0° und 760 mm Druck (vorkommende Werte etwa: 0,15—0,4 cm O₃), die sehr geringe absolute Konzentration pro Volumeneinheit meist als reduzierte Schichtdicke in 10⁻⁴ cm pro km.

⁵⁾ Vergl. den ausführlichen Bericht von P. Götz in den Ergebnissen der kosmischen Physik 1 (1931) und 3 (1938).

⁶⁾ Hier wirken vielleicht Korpuskularstrahlen mit, die stark ozonbildend sind (F. Krüger und O. Utesch, *Ann. d. Phys.* (4) 78, 113 (1925); F. Krüger und Ch. Zimmermann, *ZS f. Phys.* 99, 428 (1936). Vergl. auch E. Regener, *Gerl. Beitr. Geophys.* 24, 70 (1929).

⁷⁾ Vergl. R. Mecke, *Bandenspektroskopie und Photochemie*, *Phys. ZS* 33, 1 (1932).

⁸⁾ Schwache Absorptionsbanden, die nach größeren Wellenlängen hin, der Hartleybande vorgelagert sind (die sogenannten Hugginsbanden), sind in letzter Zeit wichtig geworden, weil ihre Schärfe von der Temperatur abhängig ist, so daß dadurch die Temperatur der Ozonschicht bestimmt werden kann.

⁹⁾ Oberhalb von $\lambda =$ etwa 2900 Å ist die Absorption durch das atmosphärische Ozon aber schon schwach, so daß Sonnen- und Sternenlicht größerer Wellenlänge bis zum Erdboden gelangt.

¹⁰⁾ Erst im komprimierten Zustande erscheint Ozongas indigo-blau.

¹¹⁾ Das zeigt auch der folgende Versuch, der bei Atmosphärendruck gemacht ist: läßt man das Licht des kondensierten Aluminiumfunken auf ein O₂-O₃-Gemisch in einem Quarzrohr fallen, so stellt sich ein Gleichgewichtskonzentration von etwa 2% Ozon ein, die dem Intensitätsverhältnis der ozonbildenden zu den ozonzerstörenden Wellenlängen in dem Funkenlicht entspricht. Schaltet man aber eine 8 mm dicke Kalkspatplatte ein, die bei etwa 2140 Å anfangs zu absorbieren, unterhalb von 2035 Å aber nichts mehr durchläßt, so ist die ozonbildende Wirkung vollkommen abgeschnitten und es entsteht wieder reiner Sauerstoff. E. Regener, *Ann. d. Phys.* (4) 20, 1033 (1906).

¹²⁾ Das also eine viel größere Lebensdauer hat als ein Atom im gewöhnlichen Anregungszustande.

¹³⁾ Vergl. Fig. 44 bei Götz, *Erg. d. kosm. Phys.* 3, 306 (1938).

¹⁴⁾ R. Mecke, *ZS f. Phys. Chemie, Bodenst.-Festband*, 392 (1931).

¹⁵⁾ Vergl. die Versuche von A. Eucken und F. Patat, *ZS f. Phys. Chemie (B)* 33, 459 (1936).

¹⁶⁾ Die primären photochemischen Reaktionen haben einen Temperaturkoeffizienten, wenn der Absorptionskoeffizient temperaturempfindlich ist.

¹⁷⁾ P. Harteck, *Naturwiss.* 19, 858 (1931) und A. Eucken und F. Patat, *l. c.*

¹⁸⁾ P. Harteck, *l. c.*

¹⁹⁾ Nach Messungen von A. u. E. Vassy (*C. R.* 207, 1232 (1938) zeigen polare Luftkörper hohen Ozongehalt und erhöhte Temperaturen noch in Marokko (33° N), während Luftkörper aus der Sahara geringeren Ozongehalt und niedrigere Temperaturen aufweisen.

²⁰⁾ In die Berechnung gehen natürlich die Absorptionskoeffizienten von Ozon und Sauerstoff ein, und da diese eine sehr komplizierte Funktion der Wellenlänge sind (teils Kontinuum, teils Bandenstruktur), so ist die Berechnung auch nur unter vereinfachenden Annahmen über den Verlauf der Absorptionskoeffizienten mit der Wellenlänge möglich.

²¹⁾ R. Mecke, *l. c.*

²²⁾ P. Götz, *Erg. d. kosm. Phys.* 3, 294 (1938).

²³⁾ R. O. Wulf u. L. Deming, *Terr. Magn.* 41, 299 (1936).

²⁴⁾ P. Götz, *l. c.* 298.

²⁵⁾ Die Möglichkeit, Beobachtungen mit diesem Licht anzustellen, wäre für die astrophysikalische Forschung von größter Bedeutung.

²⁶⁾ E. Meyer, M. Schein und B. Stoll, *Helvet. Phys. Acta* 7, 670 (1934).

²⁷⁾ K. O. Kiepenheuer, *ZS. Astrophys.* 14, 348 (1937).

²⁸⁾ V. H. Regener, *Naturwiss.* 26, 141 (1938).

²⁹⁾ Der negative Befund bei den 3 Aufstiegen schließt natürlich nicht aus, daß diese aussichtsreiche Methode bei höheren Aufstiegen doch zum Erfolge führt.

³⁰⁾ P. Götz, *Erg. kosm. Phys. Bd. 3*, 306 (1938).

³¹⁾ Nimmt man, wie es hier geschieht, die Grenze für die Ozonbildung in der Atmosphäre bei der etwas kleineren Wellenlänge von 2025 Å an, so muß man statt 18 km etwa 20 km setzen.

³²⁾ Der Einfluß der Turbulenz auf die vertikale Ozonverteilung ist von P. Götz *l. c.* und Wulf u. Deming *l. c.* mehrfach erwähnt worden. Daß die Turbulenz der entscheidende Faktor für den Ozongehalt der niederen Höhen ist, ist von V. H. Regener (*ZS f. Phys.* 109, 642 (1933); *Naturwiss.* 25, 155 (1938) eingehend dargelegt worden. Die Beschränkung der Ozonbildung auf die größeren Höhen wurde von ihm noch nicht berücksichtigt.

³³⁾ O. R. Wulf und L. S. Deming, *Terr. magn.* 41, 375 (1936).

³⁴⁾ V. H. Regener, *l. c.* 669.

³⁵⁾ V. H. Regener, *l. c.* 642.

³⁶⁾ Vergl. H. Lettau, Versuch einer Bilanz im Kondensationskern-Haushalt der Troposphäre, *Ann. Hydrogr.* 67, 551 (1939).

³⁷⁾ Z. B. H. Glawion, und P. Götz, Zwei Staubfälle im März 1937 in Arosa. *Gerl. Beitr. Geophys.* 50, 380 (1937).

³⁸⁾ Vergl. E. Fonrobert, *Das Ozon*, Stuttgart (1916).

³⁹⁾ E. Regener, *Luftfahrtforschung* 1936, 361.

⁴⁰⁾ Die Analysen des Heliumgehaltes der Luft von F. Paneth (*Nature*, 136, 717 (1935) stimmen mit obigem Befund überein.

⁴¹⁾ Überschuß, da die Diffusion beim Ozon von oben her erfolgt, und betrachtet gegenüber einem Fall, wo die Diffusion keine Rolle spielt.

⁴²⁾ Wobei der Entmischungsgrad wahrscheinlich noch von der Herkunft der Luftmassen abhängig ist; E. Regener, *Luftfahrtforschung* *l. c.*

⁴³⁾ Wenigstens in den Höhen der Ozonschicht. Hier kann sich nach Rechnungen von P. Epstein (*Gerl. Beitr. Geophys.* 35, 153 (1932) eine Entmischung von 5% bei völlig ruhender Atmosphäre erst in Jahrzehnten ausbilden. In sehr großen Höhen > 200 km werden dagegen die Entmischungszeiten sehr klein (Größenordnung: Minuten).

⁴⁴⁾ Beachtenswert ist aber, daß die gelegentlich auftretenden aus Eis bestehenden Perlmutterwolken sich ziemlich eng um die 25-km-Höhe gruppieren und daß in ihnen manchmal schnelle Veränderungen beobachtet sind, die auf turbulente Verdampfungs- und Kondensationserscheinungen hinweisen. Es mögen dies aber besonders gelagerte Fälle sein. C. Störmer, *Beitr. Phys. fr. Atm.* 20, 110 (1940).

- ⁴⁵⁾ A. u. E. Vassy, C. R. 207, 1232 (1938).
- ⁴⁶⁾ Extrapoliert aus der mit Registrierballonen bis 31 km erhaltenen Ozonverteilungskurve am 31. Juli 34 (E. und V. H. Regener, Phys. ZS 35, 788 (1934)).
- ⁴⁷⁾ R. Penndorf, ZS. Geophys. 12, 315 (1936).
- ⁴⁸⁾ E. H. Gowan, Ozon-Konferenz Oxford 1936.
- ⁴⁹⁾ Vergl. Duckert, Erg. d. kosm. Phys. 1.
- ⁵⁰⁾ Barbier, Chalonge u. Vassy, Journ. Phys.
- ⁵¹⁾ Kurt Wegener, Meteor. ZS 57, 290, 1940.
- ⁵²⁾ L. Vegard, Erg. d. exakt. Naturwiss. 17, 238 (1938). Vergl. auch die Tabelle bei L. Harang, Das Polarlicht, 39 (1940).
- ⁵³⁾ Wegen der Absorption der Sonnenstrahlung durch den Sauerstoff im Gebiete von $\lambda \geq 1750 \text{ \AA}$, die zur Bildung von atomarem Sauerstoff führt (Region der E-Schicht).
- ⁵⁴⁾ 1%/100 m gilt für konvektives Gleichgewicht unabhängig von der Höhe, doch ändert sich der Wert mit der Natur des Gases. A. Wegener, Thermodynamik 113 (1911).
- ⁵⁵⁾ Sogenannt, weil sie gar nicht selbst leuchten, sondern nur reflektiertes Sonnenlicht geben.
- ⁵⁶⁾ R. Süring, Die Wolken, 35 (1936).
- ⁵⁷⁾ Man vergleiche über dieses unserem Thema schon etwas ferner liegende Gebiet die Darstellung bei L. Harang, Das Polarlicht (1940).
- ⁵⁸⁾ E. Regener u. W. Rau, Naturwiss. 27, 803, 1939; W. Rau, ZS f. Phys. 116, 105 (1940).
- ⁵⁹⁾ Wie man aus dem Nordlichtspektrum schließen muß.
- ⁶⁰⁾ Vergleiche auch J. Zenneck, Physik der hohen Atmosphäre, Erg. d. kosm. Phys. 3 (1938); daselbst auch über die hohen Temperaturen, die für die noch höhere F-Schicht angenommen werden.
- ⁶¹⁾ A. u. E. Vassy, C. R. 208, 1518 (1939).
- ⁶²⁾ Vergl. H. Leitau, Atmosphärische Turbulenz, (1939).
- ⁶³⁾ Bezügl. Einzelheiten sei auf den Bericht von P. Götz, l. c. verwiesen.
- ⁶⁴⁾ P. Götz, Helv. Phys. Acta 13, 3 (1940).
- ⁶⁵⁾ G. M. B. Dobson, Proc. Phys. Soc. London 43, 324 (1931).
- ⁶⁶⁾ Über etwas Ähnliches am 5. Okt. 1938 in Flagstaff, Ariz., U.S.A. berichten W. W. Coblentz und R. Stair, Journ. Res. Nat. Bur. Standard 22, 573 (1939).
- ⁶⁷⁾ Übereinstimmend mit P. Götz, Helv. Phys. Acta, 13, 3 (1940).
- ⁶⁸⁾ O. R. Wulf und L. S. Deming, Terr. Magn. 42, 195 (1937).
- ⁶⁹⁾ P. Götz, Ergebn. d. kosm. Phys. 3, 317 (1938). Man vergleiche aber auch Seite 6 über den Temperatureinfluß auf die photochemische Ozonbildung.
- ⁷⁰⁾ V. H. Regener, ZS f. Phys. 109, 669 (1938).
- ⁷¹⁾ Helge Petersen, Gerl. Btg. z. Geophys. 32, 428 (1931).
- ⁷²⁾ Der Einfluß der troposphärischen Turbulenz auf die virtuelle Reibung hat aufgehört, der kinematische Reibungskoeffizient (μ/ρ) ist aber noch nicht stark angewachsen.
- ⁷³⁾ R. Stair und W. W. Coblentz, Journ. Res. Nat. Bur. Standard, 20, 185 (1938); R. Stair, ebenda 22, 295 (1939); W. W. Coblentz und R. Stair, ebenda 22, 573 (1939).
- ⁷⁴⁾ O'Brien, H. S. Stewart und F. L. Mohler, Nat. Geogr. Soc. Technical Papers, Stratospheric Series, Nr. 2, Seite 49, Washington (1926).
- ⁷⁵⁾ E. und V. H. Regener, Phys. ZS 35, 788 (1934).
- ⁷⁶⁾ Beide Kurven in der Form der Darstellung, die ihnen Götz in Erg. d. kosm. Phys. 3 gegeben hat.
- ⁷⁷⁾ P. Götz, l. c.
- ⁷⁸⁾ Die Kurve von Regener ist deshalb auch in der Originalarbeit unterhalb von 10 km nur gestrichelt gezeichnet.
- ⁷⁹⁾ R. P. Williams, l. c. ⁷⁴⁾, 171.
- ⁸⁰⁾ An der Grenze der Staaten Süd-Dakota und Nebraska (99—103° östl. L. und 43—44° N.).
- ⁸¹⁾ Ein Tandem.
- ⁸²⁾ Der amerikanische Aufstieg reichte bis 22 km Höhe; es konnte gerade noch das scharfe Umbiegen der Ozonkurve bei ihrem Maximum gemessen werden. Der gestrichelte Verlauf in Abb. 3 ist nur vermutet, nicht gemessen.
- ⁸³⁾ V. H. Regener, ZS f. Phys. 109, 642 (1938).
- ⁸⁴⁾ Der Landungsort lag beim ersten Aufstieg etwa 90 km nordöstlich vom Aufstiegsort Stuttgart. Die Ozonkurve des Abstiegs erscheint ausgeglichener, vielleicht weil der vom Bodensee kommende Föhn etwas nördlicher bereits etwas abgeklungen war.
- ⁸⁵⁾ Hauptsächlich unter dem Einflusse der Ergebnisse von A. Wigand (Verh. dtsh. Phys. Ges. 15, 1090, (1913), der im bemanneten Ballon in 9000 m Höhe das Ende des ultravioletten Sonnenspektrums genau bei der gleichen Wellenlänge gefunden hatte, wie am Erdboden. Obgleich nicht ausgeschlossen erscheint, daß bei dem Wigand'schen Aufstiege, der am Ende einer längeren Periode von Hochdruckwetter ausgeführt war, ähnliche Verhältnisse geherrscht haben, wie bei dem oben besprochenen amerikanischen Aufstieg, d. h. sehr geringer Ozongehalt der Troposphäre, so kann doch etwas Bestimmtes nicht ausgesagt werden, da die Bodenmessungen und die Messungen in der Höhe leider an verschiedenen Tagen gemacht sind. Inzwischen konnte sich ja der Ozongehalt der ganzen Atmosphäre geändert haben.
- ⁸⁶⁾ P. Götz u. R. Ladenburg, Naturw. 19, 373, (1931); Ch. Fabry u. H. Buisson, C. R. 192, 457 (1931). Die photographische Platte am Spektrographen ist dabei auch durch ein Lichtzählrohr ersetzt worden. P. Götz, M. Schein u. B. Stoll, Helv. Phys. Acta, 7, 485 (1934).
- ⁸⁷⁾ R. Stoll in Zürich, Helv. Phys. Acta, 8, 3 (1935).
- ⁸⁸⁾ Die Entdeckung des Ozons durch Schönbein liegt ja heute, 1940, gerade hundert Jahre zurück.
- ⁸⁹⁾ Vergl. E. Fonrobert, Das Ozon (1916). Er spricht Seite 25 (wohl etwas übertrieben) von Millionen von Einzelmessungen.
- ⁹⁰⁾ Darunter auch die von der „ozonreichen“ Luft im Walde.
- ⁹¹⁾ H. Cauer, ZS f. anal. Chemie 103, 321 (1935).
- ⁹²⁾ Nicht ausgeschlossen ist natürlich die Bildung von Stickoxyden in den höchsten Atmosphärenschichten über 100 km, wo aktiver Sauerstoff und Stickstoff auftreten, die ja besonders reaktionsfähig sind. Hier mag eine Art „chemische Küche“ der Atmosphäre bestehen. Stickoxyde sind übrigens wie Ozon stark endotherme Körper, ihre Bildung ist nur unter erheblicher Energiezufuhr möglich.
- ⁹³⁾ V. H. Regener, Meteor. Z. 55, 459 (1939).
- ⁹⁴⁾ A. u. H. Ehmert, s. 3. Kapitel dieses Berichtes.
- ⁹⁵⁾ H. Tichy, l. c. ¹⁾.
- ⁹⁶⁾ H. Cauer, l. c. ²⁾.
- ⁹⁷⁾ R. Auer, Gerl. Beitr. Geophys. 54, 137 (1939).
- ⁹⁸⁾ Die Bodenerhebungen in einigen Kilometern Entfernung begünstigen aber zusammen mit dem gegen Abend auftretenden Landwind die Ausbildung eines „Kältesees“.
- ⁹⁹⁾ A. u. H. Ehmert, s. 3. Kapitel dieses Berichtes.
- ¹⁰⁰⁾ A. u. H. Ehmert, s. 3. Kapitel dieses Berichtes.
- ¹⁰¹⁾ R. Auer l. c. ²⁾
- ¹⁰²⁾ H. Tichy, l. c. ¹⁾.
- ¹⁰³⁾ Vergl. W. W. Coblentz und R. Stair, Journ. Research Nat. Bur. of Standards 22, 573 (1939).

3. Über den Tagesgang des bodennahen Ozons

Von Alfred und Hedwig Ehmert,

Forschungsinstitut Weissenau/Württbg. der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft.

(Abdruck einer Veröffentlichung in der Reihe A der Forschungs- und Erfahrungsberichte des Reichswetterdienstes Nr. 13 [1941]).

Die chemische Bestimmung des Ozongehaltes der bodennahen Luft war durch die Unzulänglichkeit früher geübter Methoden weithin in Mißkredit geraten. Neuerdings wurden jedoch derart verfeinerte Verfahren bekannt, daß jetzt die Ausführung mehrerer zuverlässiger Messungen im Laufe eines Tages möglich ist. Dabei wurden starke Schwankungen des Ozongehaltes der Luft gefunden, die oft an verschiedenen Tagen sehr ähnlich verliefen, so daß von einem Tagesgang der Ozonkonzentration in Bodennähe gesprochen werden kann.

Cauer¹⁾ führte mit einer von ihm angegebenen Apparatur im Rahmen chemisch-bioklimatischer Studien auch Ozonmessungen an verschiedenen Orten des Glatzer Berglandes und der Tatra aus. Er fand, daß „überall ein anderer, den Ort charakterisierender Tagesgang vorliegt“. Die Entstehung der Tagesgänge blieb noch ungeklärt. Neben dem Einfluß örtlich verschiedener zerstörender Einflüsse hielt Cauer auch eine „durch die örtliche Lage und den Untergrund verschiedene Förderung des Ozonaufbaus durch Licht“ für möglich. Tichy²⁾ ließ deshalb mit den Cauer'schen Geräten in Schreiberhau in 700 m Höhe Ozonbestimmungen vornehmen und gleichzeitig die Intensität des Ultraviolettlichtes mit dem UV-Dosimeter der IG-Farben messen. An Tagen mit klarem Himmel wurde ein paralleler Gang von Ozonkonzentration und Ultraviolettlichtintensität gefunden. E. Regener³⁾ hat inzwischen in Zusammenfassung der Arbeiten der Friedrichshafener Forschungsstelle eingehend dargelegt, daß es sich dabei um einen mittelbaren Zusammenhang handelt, daß mit einem Ozonaufbau durch ultraviolettes Sonnenlicht in Bodennähe nicht gerechnet werden kann und daß jede Ozonzunahme auf Herabführung ozonreicherer Luft aus höheren Schichten zurückzuführen ist.

In der Forschungsstelle wird die einfachere von V. H. Regener⁴⁾ angegebene Methode angewandt⁵⁾. Damit hat zuerst Auer⁶⁾ in Friedrichshafen den Tagesgang des bodennahen Ozons untersucht. Er fand bei herbstlicher Hochdruckwetterlage ein Ansteigen des Ozongehaltes der Luft im Laufe des Vormittags, maximale Werte am frühen Nachmittag und gegen Abend eine verhältnismäßig rasche Abnahme auf sehr geringe Ozonkonzentration. Dieser Tagesgang ist dem zur selben Zeit von Tichy für Schreiberhau und etwa gleiches Wetter veröffentlichten sehr ähnlich.

Bei über die Nacht anhaltendem kräftigem Wind trat jedoch der abendliche Abfall der Ozonkonzentration

nicht ein, vielmehr blieb dieselbe auf dem hohen Wert bis zur Beruhigung des Windes am darauffolgenden Abend.

Zur Erklärung dieser Befunde kann man davon ausgehen, daß das Ozon in der Stratosphäre in über 15 bis 20 km Höhe entsteht und durch Luftmassenaustausch nach unten gebracht wird. Dabei wird schon unterwegs ein großer Teil photochemisch zerstört. Weiter oben am Boden die Pflanzen und andere oxydable Substanzen eine zerstörende Wirkung auf das mit ihnen in Berührung kommende Ozon aus. Hört nun der turbulente Austausch der über dem Boden liegenden Luft mit höher gelegenen Schichten auf, so wird das in der unteren Luft enthaltene Ozon bei der Berührung mit dem Boden chemisch zerstört, ohne daß eine Nachlieferung von oben her erfolgt. Der Ozongehalt sinkt ab. Bei Hochdruckwetterlage stellt sich dieser Zustand am Bodensee besonders rasch ein, sobald am Abend die Einstrahlung nachläßt. Mit der Abkühlung des Bodens beginnt eine leichte, ablandige Luftbewegung, die das Einfließen abgekühlter und langsam über den Boden bewegter Luft in das Bodenseebecken anzeigt. Der stagnierende Zustand hält nun bei Hochdruckwetter im allgemeinen so lange an, bis am anderen Morgen mit zunehmender Einstrahlung eine thermische Bewegung der Luft erzeugt wird, die sich am Seeufer durch auflandigen Wind bemerkbar macht. Sie führt zu erneuter Herabschaffung ozonreicherer Luft. Bei starkem Wind ist dauernd die nötige Turbulenz vorhanden, so daß das geschilderte Anhalten des höheren Ozongehaltes auch ohne weiteres verständlich ist.

Die von Tichy gemessene Ultraviolettstrahlung ist ein genähertes Maß für die gesamte Einstrahlung und damit auch für die Durchmischung der unteren Luftschichten. Der angegebene Zusammenhang zwischen Ozon und Ultraviolettlicht erweist sich damit als ein mittelbarer, der natürlich nur bei ruhigem Wetter zu finden ist.

Unsere Fortsetzung der Arbeiten von Auer erbrachte nun weitere Belege für die oben geschilderte Auffassung. Die Messungen wurden wieder wie bei Auer direkt am Seeufer im Südosten Friedrichshafens 2 km außerhalb des Stadtrandes ausgeführt. Die benutzten Apparate sind an anderer Stelle⁷⁾ ausführlich beschrieben. Die Luft wurde 1,4 m über dem Dach des Hauses, 8,2 m über dem Boden, entnommen. Bei jeder Messung wurde etwa 30 Minuten lang genupft. In den folgenden Figuren ist als Abszisse der Meßpunkte die Mitte dieser Zeitspanne gewählt. Die eingetragene Ozondichte ist ein Mittelwert für die Meßdauer.

Abb. 49 zeigt den Gang des Ozongehaltes am 12. III. 1940 zusammen mit dem Gang der Temperatur. Nach einer klaren und windstillen Nacht setzten nach Sonnen-

¹⁾ H. Cauer, Der Balneologe 3, 7 (1936), 4, 545 (1937).

²⁾ H. Tichy, Der Balneologe 6, 125 (1939).

³⁾ E. Regener, Forschungs- und Erfahrungsberichte des Reichswetterdienstes, Reihe A, Nr. 9, siehe Kapitel 2 dieses Berichtes.

⁴⁾ V. H. Regener, Meteor. Z. 55, 459 (1938).

⁵⁾ Man vergl. A. und H. Ehmert, 5. Kapitel dies. Berichtes.

⁶⁾ R. Auer, Gerlands Beiträge zur Geophysik 54, 137 (1939).

⁷⁾ A. und H. Ehmert, Forschgs.- u. Erf.-Ber. d. Reichswetterdienstes A 13 (1941), s. Kapitel 5 dieses Berichtes.

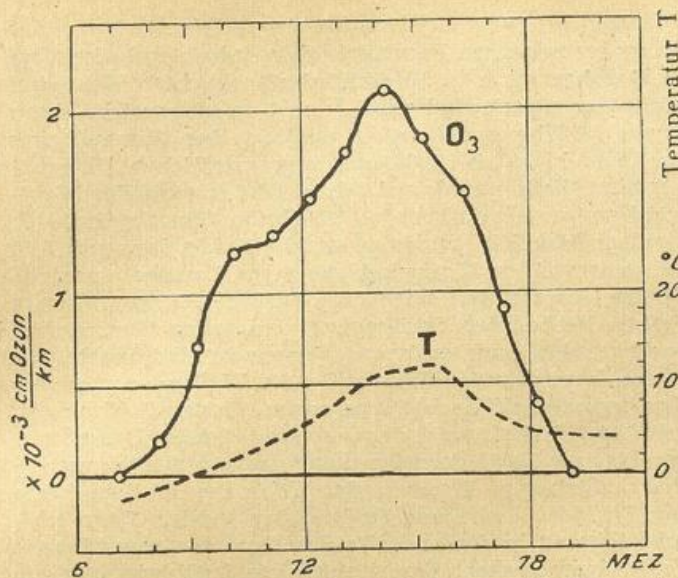


Abb. 49 Der Gang der Ozondichte und der Lufttemperatur am 12. 3. 1940.

aufgang der Temperaturanstieg, schwacher Nordwind und der Anstieg des Ozongehaltes ein. Der Wind sprang bald in Westwind (Seewind) um und erreichte etwa 2 m/sec. Gegen 13 Uhr zeigten sich einzelne kleine Alto-cumulus, die teilweise vor der Sonne vorbeizogen. Von 14 Uhr ab zog von Westen eine Altostratusdecke auf, die ab 15 Uhr die Sonne bedeckte und rasch an Dichte zunahm. Diese Umstände kommen in der Temperaturkurve gut zum Ausdruck. Der Wind nahm nach Eintritt der Bewölkung ab und wechselte bei kaum wahrnehmbarer Stärke nacheinander auf SW, S, N, NW und E. Es handelte sich dabei um schwache, örtliche Wirbel. Ab 16 Uhr war er vorwiegend ablandig. Nach dem Aufhören der starken Einstrahlung sanken die Temperatur und der Ozongehalt rasch ab⁹⁾. Der Abfall ist bei diesem Beispiel etwa ebenso steil, wie der bei klaren Tagen mit dem Sonnenuntergang verbundene, jedoch trat er um einige Stunden früher ein. Auch die Ähnlichkeit von Ozon- und Ultraviolettlicht-Gang fiel an diesem Tage besonders auf. Die zufällig von uns ebenfalls mit dem U. V.-Dosimeter gemessene Ultraviolettintensität sank von dem normalen hohen Wert um 15 Uhr bis 16 Uhr auf den fünften Teil ab und war ab 16,20 nicht mehr nachzuweisen. Daß aber tatsächlich dieser Zusammenhang ein mittelbarer ist und daß die Durchmischung der Luft der entscheidende Faktor ist, zeigen nun eindeutig die folgenden Beispiele.

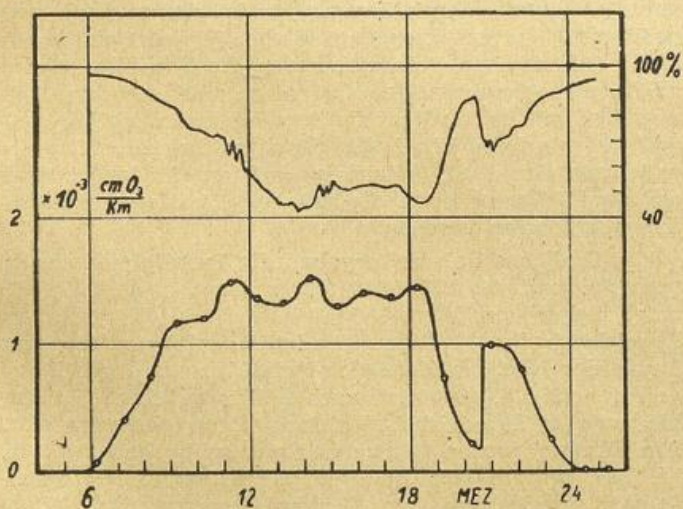


Abb. 50 Der Gang des Ozongehalts und der relativen Feuchtigkeit der bodennahen Luft am 29. VII. 1940 mit einem zweiten Maximum des Ozons bzw. Minimum der Feuchtigkeit um 21 Uhr.

⁹⁾ Die Messungen selbst sind von der Lufttemperatur unabhängig.

Am 29. VII. 1940 stieg, wie aus Abb. 50 zu ersehen ist, der Ozongehalt von nicht mehr nachweisbaren Mengen nach Sonnenaufgang in wenigen Stunden auf etwa $1,4 \cdot 10^{-3}$ cm O₃/km an und blieb dann nahezu konstant, bis kurz vor 19 Uhr MEZ eine rasche Abnahme des Ozons eintrat. Um 21 Uhr war aber der Ozongehalt wieder stark angestiegen und fiel nun erneut ab. Um 0.30 Uhr konnte kein Ozon mehr nachgewiesen werden. Dieses zweite Maximum in der Ozon-Tageskurve vom 29. VII. 1940 findet nun seine zwanglose Erklärung. Um 20.35 zog nämlich eine Gewitterwolke in geringer Höhe über den Meßort weg. Dabei traten Böen mit Windstärken bis zu 8 m/sec auf. Es ist bekannt, daß mit solchen Erscheinungen ein starker vertikaler Lufttransport verbunden ist. In Figur 2 ist ferner der Gang der relativen Feuchtigkeit eingezeichnet, wie sie mit einem Haarhygrometer registriert wurde. Sie spiegelt am Seeufer die Turbulenz der bodennahen Luft besonders deutlich, denn stagnierende Luft kühlt sich hier schnell ab und nimmt rasch eine hohe relative Feuchtigkeit an. Kommt dann, wie in den Abendstunden des 29. VII. 1940 (Abb. 50), eine erneute Herabführung von Luft aus höheren Schichten vor, so zeigt sich dies sofort in einem markanten Absinken der relativen Feuchtigkeit. Die Zerstörung des Ozons am Boden und die Zunahme der relativen Feuchtigkeit der stagnierenden bodennahen Luft ergeben deshalb zusammen für diese besonderen Verhältnisse einen antiparallelen Gang der beiden Größen, der in Figur 2 sofort auffällt. Daraus auf einen merklich ozonzerstörenden Einfluß der Luftfeuchtigkeit zu schließen, wäre jedoch verfrüht. Weiter unten aufgeführte Beispiele zeigen, daß in anderen Fällen der Ozongehalt der Luft trotz hoher relativer Feuchtigkeit und Nebelbildung groß und anhaltend sein kann, so daß man hoher Feuchtigkeit oder Nebelbildung noch keinen merklich desozonisierenden Einfluß zuschreiben kann.

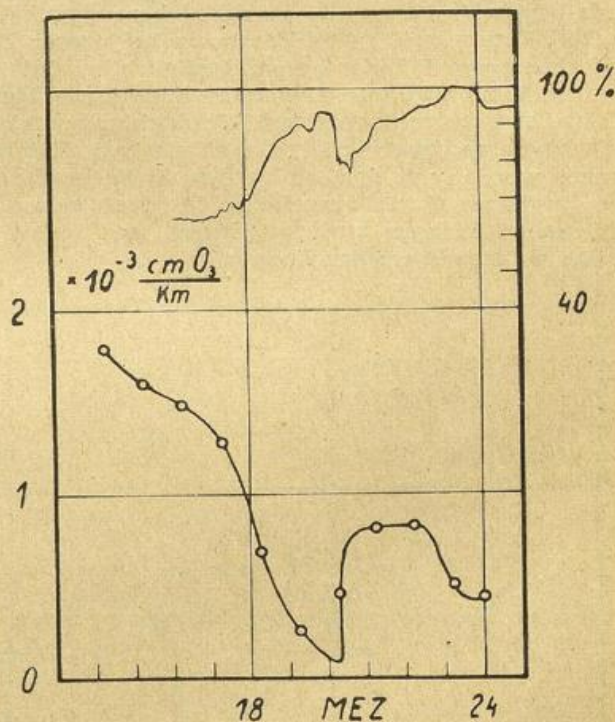


Abb. 51 Der Gang des Ozongehalts und der relativen Feuchtigkeit der bodennahen Luft am Nachmittag und Abend des 15. VIII. 1940.

Einen weiteren interessanten Fall zeigt Abb. 51, welche die Messungen vom 15. VIII. 1940 wiedergibt. An diesem Tage war der Himmel ab 16 Uhr völlig bedeckt, während um 15 Uhr noch kleinere Wolkenlücken im Zenit und im Osten vorhanden waren. Bis 17 Uhr

herrschte Westwind mit 2 bis 3 m/sec; dann trat eine Beruhigung ein. Etwa 20.15 Uhr kam Nordwind auf, der rasch eine Geschwindigkeit von 6 m/sec erreichte, sich um 22 Uhr noch mit 4 m/sec hielt, dann jedoch schnell abfiel, worauf völlige Windstille eintrat. Um 24 Uhr setzte dann ein leichter Ostwind (Landwind) ein. Der Ozongehalt der bodennahen Luft nahm nach 17 Uhr in der ruhigen Luft schnell ab. Gleichzeitig stieg die relative Feuchtigkeit auf 90% an. Die um 20.15 Uhr herangeführte auffallend trockenere Luft hatte noch einen höheren Ozongehalt. Aus der von 20.00 bis 20.24 Uhr entnommenen Luft konnte nur ein Mittelwert des Ozongehaltes bestimmt werden. Deshalb ergibt dieser Meßpunkt in Abb. 51 noch nicht den vollen Anstieg der Ozonkonzentration. Ein weiteres Beispiel für ein nächtliches, offensichtlich durch Herabführung frischer Luft erzeugtes Maximum der Ozonkonzentration wird weiter unten (Abb. 53) in anderem Zusammenhang besprochen.

Alle diese Beispiele zeigen eindeutig, daß das bei ruhigem Wetter am Bodensee beobachtete abendliche Absinken des Ozongehaltes auf die unteren Luftschichten beschränkt ist. Dies konnte nun auch durch gleichzeitig in Friedrichshafen und auf dem Pfänder ausgeführte Messungen nachgewiesen werden. Der Pfänder erhebt sich am östlichen Ende des Bodensees auf 1064 m Höhe. Sein Gipfel liegt also 660 m höher als Friedrichshafen. Die Messungen wurden nicht direkt auf der Spitze ausgeführt, vielmehr wurden die Apparate auf einer nicht allgemein zugänglichen, 4 m über dem Boden liegenden Plattform auf der Westseite des Pfänderhotels aufgestellt. Dieses steht etwas südlich vom Gipfel auf einem kleinen Plateau. Vor dem Hotel liegt eine große nach Westen in Richtung zum Bodensee abfallende Wiese. Bei Westwind und auch bei NW- und SW-Wind konnte deshalb die nahezu frei strömende Luft untersucht werden. Dies war durch den steilen Abfall des Pfänders nach Süden und Norden noch begünstigt, denn die vom Tal heraufgeschobene Luft floß zum größten Teil schon in geringerer Höhe seitlich um den Pfänder herum. Lediglich bei Ost- und Nordost-Wind war mit einem störenden Einfluß eines Waldstückes zu rechnen. Diese Windrichtungen kamen jedoch während unserer Messungen nicht vor. Die Messungen wurden mit dem an anderer Stelle beschriebenen tragbaren Gerät ausgeführt, das dank seines geschlossenen Einbaus auch bei Sturm und Regen im Freien aufgestellt werden konnte.

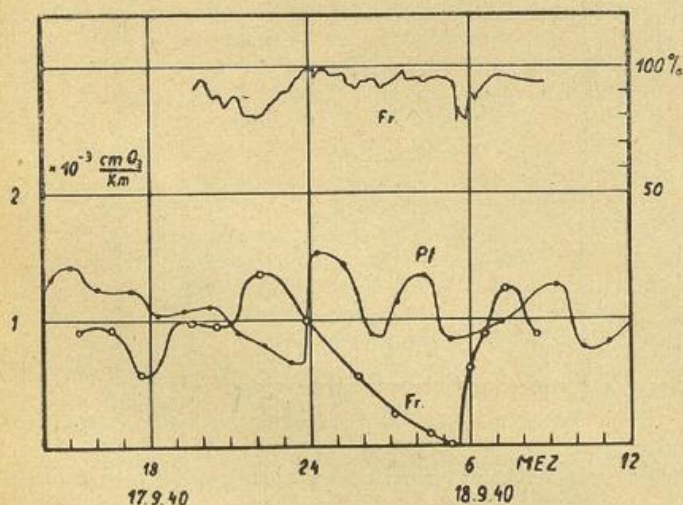


Abb. 52 Der Gang der Ozondichte auf dem Pfänder (Pf) und in Friedrichshafen (Fr) und der relativen Feuchtigkeit in Friedrichshafen am 17. und 18. IX. 1940.

In Abb. 52 ist der Gang des Ozongehaltes vom 17. um 18. IX. 1940 nach den Parallelmessungen auf dem

Pfänder und in Friedrichshafen eingezeichnet, ebenso der Gang der relativen Feuchtigkeit in Friedrichshafen. Um 15 Uhr herrschte in Friedrichshafen leichter Westwind mit einer Geschwindigkeit von 1 m/sec, welche dann gegen 16 Uhr auf 4 m/sec anstieg. Der Himmel war zunächst klar, ab 18.30 zog vom westlichen Horizont her eine Wolkenbank auf. Ab 20 Uhr frische der Westwind auf und hielt sich bis 22 Uhr auf durchschnittlich 8 m/sec. Nachher wurde es windstill, bis dann um 5.40 morgens wieder Westwind mit 2 bis 3 m/sec einsetzte. Ab 20 Uhr wurden über dem Meßort Altocumulus in Reihen beobachtet. Später war der ganze Himmel bedeckt, wobei auch während der nach Mitternacht am Boden herrschenden Windstille die Wolken mit großer Geschwindigkeit nach Osten zogen. Gegen 7 Uhr morgens trat Nebel auf; dann setzte leichter Regen ein, der bis zum Ende der Messungen immer dichter wurde. Trotz stärkerem Wind in der Höhe der Wolken hatte sich in der Nacht am Boden eine ruhige Zone ausgebildet und in dieser hatte das Ozon bis zum Morgen stark abgenommen. Erst die erneute Luftbewegung um 5.40 Uhr brachte wieder ozonhaltige Luft an den Meßort, die sich auch in dem Feuchtigkeitsdiagramm deutlich bemerkbar machte. Demgegenüber war auf dem Pfänder der Ozongehalt der Luft wohl auch Schwankungen unterworfen, zeigte jedoch kein so starkes Absinken, womit der lokale Charakter dieser letzteren Erscheinung endgültig sichergestellt ist. Der stärkere Wind setzte am Abend des 17. IX. 1940 auf dem Pfänder entsprechend der gegenüber Friedrichshafen östlichen Lage erst etwa 2 Stunden später ein und verursachte dort ebenfalls ein Maximum der Ozonkonzentration. Die auf dem Pfänder beobachteten Schwankungen der Ozonkonzentration übersteigen die Unsicherheit der Messungen um ein Vielfaches und müssen reell sein.

Zunächst sind auf dem Pfänder am 17. IX. 1940 bis kurz vor 24 Uhr bei schwachem Westwind nur kleine Schwankungen einem gleichmäßigen Absinken der Ozondichte überlagert. Dann brachte aber heftiger Wind plötzlich Luft mit doppelt so hoher Ozondichte. Von da ab traten nun bei wechselnd kräftigem Wind¹⁰⁾ weiter größere Schwankungen des Ozongehaltes der Luft auf. Es macht sich auch auf dem Pfänder noch ein Einfluß der Luftbewegung geltend. Hierbei ist schwierig zu unterscheiden, wie weit dabei durch Zufluß ozonreicher Luft aus dem Bodenseebecken eine Verminderung des Ozons bewirkt wurde, wie weit am Hang des Pfänders selbst eine Desozonierung eintrat und wie weit bei Windstößen eine Erhöhung des Ozongehaltes durch Herabführung ozonreicherer Luft aus größerer Höhe zustande kam. Sicher ist jetzt auf jeden Fall, daß die in Friedrichshafen beobachtete starke nächtliche Abnahme des Ozons im vorliegenden Fall auf die Luft im Bodenseebecken beschränkt blieb und daß bei starkem Wind die damit verbundene Durchmischung der Luft bewirkte, daß am Bodensee und auf dem Pfänder etwa die gleichen Ozonkonzentrationen angetroffen wurden.

Ein ähnliches Beispiel ergaben die Parallelmessungen vom 23. und 24. IX. 1940, deren Ergebnisse Abb. 53 zeigt. Schon am 22. IX. 1940 abends 19 Uhr war in Friedrichshafen völlige Windstille eingetreten. Im Laufe der Nacht bildete sich Nebel, der sich am Morgen des 23. IX. 1940 erst nach 9 Uhr auflöste. Bis dahin war in Friedrichshafen kein Ozon nachzuweisen. Am Himmel waren Cirrus uncinus zu beobachten. Ab 13 Uhr bildete sich im NW Cirrostratus, der rasch dichter wurde und den Himmel überzog. Der Wind blieb den ganzen Tag über schwach. Zunächst herrschte Westwind, gegen 17 Uhr sprang er auf NE um. Vor

¹⁰⁾ Genaue Windmessungen liegen auf dem Pfänder leider nicht vor.

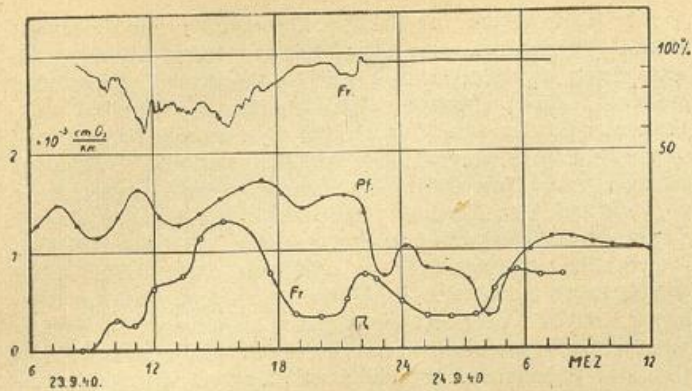


Abb. 53 Der Gang der Ozondichte auf dem Pfänder (Pf) und in Friedrichshafen (Fr) und der relativen Feuchtigkeit in Friedrichshafen am 23. und 24. IX. 1940.

21 Uhr setzte dann plötzlich Westwind mit 2 bis 3 m/sec ein. Gleichzeitig wurden im Westen Wetterleuchten und Cumuluswolken beobachtet. Um 22 Uhr ging ein hohes Gewitter, verbunden mit starkem Regen, über Friedrichshafen weg. Den Pfänder erreichte das Gewitter gegen 23 Uhr. Nachher trat in Friedrichshafen zunächst wieder Windstille ein, bis dann am 24. IX. 1940 gegen 5 Uhr Westwind aufkam, der rasch auffrischte und dessen Geschwindigkeit um 7 Uhr etwa 4 m/sec betrug; der Himmel war an diesem Morgen bedeckt; zeitweise fiel leichter Regen.

Am 23. IX. 1940 waren die Windverhältnisse in Friedrichshafen bis 19 Uhr lediglich durch die Einstrahlung bedingt. Der Gang des Ozons in Friedrichshafen mit einem Anstieg bis 15 Uhr und darauffolgendem Abfall ist der schon oben besprochene, für ruhiges Wetter am Bodensee typische Tagesgang. Auf dem Pfänder traten dagegen wieder nur kleinere Schwankungen der Ozonkonzentration auf. Der maximale Ozonwert in Friedrichshafen erreichte nahezu die auf dem Pfänder vorliegende Ozonkonzentration.

Diese Umstände zeigen erneut, daß der auffallende Tagesgang in Friedrichshafen eine auf geringe Höhen beschränkte Erscheinung ist. Die Zerstörung des Ozons am Boden kann sich erst durch die ruhige Schichtung der Luft über dem Bodenseebecken in dieser ausgeprägten Weise auswirken. Denn die am Boden oder in seiner unmittelbaren Nähe stattfindende Ozonzerstörung wirkt sich in der Ozonkonzentration um so mehr aus, je weniger mächtig die durch Turbulenz mit dem Boden in Berührung kommende und in sich durchmischte Luftschicht ist, weil dann die pro Zeiteinheit zerstörte Ozonmenge einen um so größeren Bruchteil des ursprünglich in dieser durchmischten Luftmasse vorhandenen Ozons ausmacht. Jedes Ereignis, das diese Schichtung stört, sei es Thermik oder sei es sonst eine stärkere Luftbewegung, wie etwa bei einem Gewitter, führt im Bodenseebecken zu einer Zunahme der örtlichen Ozonkonzentration, weil dadurch Luft aus solchen Schichten an den Meßort herangebracht wird, in welchen die Ozonzerstörung noch nicht oder noch nicht so weit eingetreten ist.

So brachte auch das Gewitter am 23. IX. 1940 um 22 Uhr in Friedrichshafen wieder eine Ozonzunahme. Auf dem Pfänder verursachte es dagegen eine starke Abnahme der Ozondichte. Es ist naheliegend, dies auf das Heraufschieben ozonärmerer Luft aus dem Bodenseebecken zurückzuführen. Der Umstand, daß der beim zweiten Maximum in Friedrichshafen von 23.00 bis 23.30 erreichte Wert mit den nach dem Gewitter auf dem Pfänder während längerer Zeit gemessenen Werte übereinstimmt, ist wieder auf die Durchmischung der Luft zurückzuführen. Kurz nach dem Gewitter trat auf dem Pfänder Windstille ein, mit starkem Nebel und zeitweilig auch mit Regen verbunden. Dabei sank der Ozongehalt der Luft auf den niedersten, von uns auf

dem Pfänder beobachteten Wert ab. Leichter Wind brachte dann wieder einen Anstieg auf etwa $1 \cdot 10^{-3}$ cm O₃/km und um diesen Wert schwankte nun die Ozonkonzentration weiterhin, obwohl der Wind wieder nachließ und ein dichtes Nebelmeer abwechselnd bald den Meßort einschloß, bald soweit zurücksank, daß der Meßort wieder frei war. Man ersieht daraus, daß auch Nebel keinen beobachtbaren Einfluß auf die Ozonkonzentration der Luft hat. In Friedrichshafen wurde zwar oft bei Regen normaler Ozongehalt gefunden, aber nur sehr selten bei Nebel. Es wäre jedoch vorteilhaft, daraus schon auf eine merkliche desozonisierende Wirkung des Nebels oder der Nebelbildung zu schließen; denn die Nebelbildung setzt am Bodensee meist nur unter Verhältnissen ein, die ohnehin zu einer starken Ozonabnahme führen.

Während in Friedrichshafen häufig eine auf geringe Höhen beschränkte Abnahme der Ozondichte eintritt, sind auf dem Pfänder die ozonzerstörenden Einflüsse des Bodens viel geringer und wirken sich nur bei der dort ohnehin selteneren Windstille aus. Man kann deshalb aus den dortigen Messungen Anhaltspunkte über die Schwankungen der Ozonkonzentration in der Atmosphäre selbst erhalten, wie man sie etwa bei laufender Messung vom Flugzeug aus beobachten könnte. In Figur 54 sind die Ergebnisse der ganzen auf dem Pfänder vorgenommenen Meßreihe eingetragen. Die senkrechten Linien sind in Abständen von je 24 Stunden für Mitternacht eingezeichnet. Man ersieht, daß von einem einheitlichen Tagesgang dort keine Rede mehr sein kann. Vielmehr liegen unregelmäßige Schwankungen teilweise beträchtlicher Amplitude vor.



Abb. 54 Sämtliche Ergebnisse einer auf dem Pfänder in der Zeit vom 15. IX. 1940 bis zum 24. IX. 1940 durchgeführten Reihe von Bestimmungen des Ozongehalts der bodennahen Luft. Gegenüber den Abbildungen 49 bis 53 ist der Zeitmaßstab auf 1/10 verkürzt.

Die geringsten Ozonwerte wurden bei Windstille gemessen. In diesem Fall konnte sich der ozonzerstörende Einfluß des Bodens am stärksten auswirken, besonders wenn die Luft langsam über den Hang heraufgestrichen war. Aber auch bei starkem Wind kamen noch innerhalb weniger Stunden große Schwankungen der Ozondichte vor. Diese fügen sich in das oben gegebene Bild von der Ozonzufuhr durch Turbulenz ebenfalls zwanglos ein. Denn die bei stärkerem Wind herangeführte Luft kann in sehr verschiedenem Kontakt mit dem Boden gewesen sein, wie sie auch frisch aus größerer Höhe herabgeführt sein kann.

Neben diesen Schwankungen mit kürzeren Perioden treten aber in Figur 54 auch länger anhaltende Schwankungen der Ozonkonzentration hervor. Diese seien kurz im Zusammenhang mit dem Wetter besprochen:

Sehr stürmisches und regnerisches Wetter brachte am 15. und am 16. IX. 1940 verhältnismäßig hohe Ozondichten. Der Luftdruck stieg an diesen Tagen stark an. Am Morgen des 17. IX. war noch in etwa 2000 m Höhe eine geschlossene Wolkendecke, die sich jedoch von Westen her auflöste. Der Westwind war immer noch stark

böig. In der Nacht zum 18. IX. zog wieder dichte Bewölkung auf. Am folgenden Vormittag war der Pfänder öfters in Nebel gehüllt. Mehrmals fiel leichter Regen. Der Wind hatte nachgelassen. Die Ozonkurve erreichte am 17. und 18. keine so hohen Spitzen wie am 15. und 16. IX. Am Vormittag des 19. herrschte Windstille. Der dann einsetzende Wind brachte wieder ozonreiche Luft. Bis zum 21. nachmittags trat dann eine deutliche Abnahme des Ozongehaltes der Luft ein. Der Wind war jedoch am 21. böiger und stärker als am 19. Sonst war das Wetter an beiden Tagen sehr ähnlich, nämlich am Vormittag abwechselnd Nebel und Regen, mittags aufklarend, so daß sich am Abend große Lücken zwischen den niederen Wolken bildeten, über welchen Cirren beobachtet werden konnten. Die mit dem Vorbeizug eines Gewitters verbundene Ozonabnahme in der Nacht vom 23. zum 24. IX. 1940 wurde oben bereits besprochen. Eine genaue Analysierung der Ursachen für die langsameren, sich über Tage erstreckenden Schwankungen des Ozongehaltes der Luft kann noch nicht durchgeführt werden. Zusammenfassend kann aus den Messungen auf dem Pfänder geschlossen werden, daß in genügender Höhe bei freier Lage der Ozongehalt der Luft normalerweise keinem Tagesgang mehr unterworfen ist. Allerdings treten noch erhebliche Schwankungen auf. Solche sind mit Rücksicht auf den wechselnden Turbulenzzustand der Atmosphäre zu erwarten, besonders wenn man bedenkt, daß neben der Ozonzerstörung am Boden das ultraviolette Sonnenlicht im Luftraum selbst ozonzerstörend wirkt, wie die Messungen im Flugzeug¹¹⁾ gezeigt haben.

Gerade für Ozonmessungen von Luftfahrzeugen aus ist die Feststellung von Bedeutung, daß in genügender Höhe mit keinem Tagesgang der Ozonkonzentration gerechnet werden muß.

Weiter haben die Messungen auf dem Pfänder unsere bereits in Friedrichshafen gemachte Erfahrung bestätigt, daß Nebel und Regen keinen nennenswerten Einfluß auf den Ozongehalt der Luft haben, also auch nicht erkennbar ozonzerstörend wirken oder das Ozon »auswaschen«.

Schließlich soll noch über besonders starke Schwankungen der Ozondichte berichtet werden, die am 17. IV. 1940 bei Föhn gemessen wurden. Dabei wurde zu Kontrollzwecken teilweise gleichzeitig mit zwei voneinander unabhängigen Apparaten gemessen, wobei jedoch beide Apparate jeweils gleichzeitig in Gang gesetzt und abgestellt wurden. Für den Apparat I wurde die Luft 8,2 m über dem Boden mit einem Glasrohr entnommen und in das Laboratorium geleitet. Die Luft für den Apparat II wurde durch ein anderes kurzes Glasrohr in 6 m Höhe über dem Boden entnommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10

Starke Schwankungen des Ozongehaltes der Luft bei föhnigem Wetter am 17. IV. 1940.

	Entnahmezeit MEZ	Ozondichte in 10^{-3} cmO ₃ /km		Wind
		Apparat I	Apparat II	
1	13.16—13.42	1,06	1,08	SE 2 m/sec
2	14.15—14.41	—	2,14	S 4 bis 6 m/sec
3	15.15—15.42	1,10	1,11	SE 2 bis 3 m/sec
4	16.15—16.41	2,50	2,44	S 6 bis 8 m/sec
5	17.00—17.30	—	2,06	S 6 m/sec
6	18.00—18.30	—	1,25	W 3 bis 4 m/sec
7	19.01—19.23	0,49	—	nacheinander SW, NW, N, E bis 0,5 m/sec
8	20.00—20.19	0 (<0,05)		windstill

¹¹⁾ A. Ehmert, s. 4. Kapitel dieses Berichts.

Der Himmel war an diesem Tage von einer geschlossenen Wolkendecke in etwa 4000 m Höhe bedeckt bis auf einen Streifen am südlichen Horizont. Über den höheren Alpen standen Quellwolken. Dies ließ vermuten, daß der am Meßort vor Beginn der Messungen herrschende Südwind als Ausläufer eines Föhns zu deuten war. Nun fällt der den Bodensee erreichende Föhn durch das Rheintal und trifft den Bodensee vorwiegend östlich von Friedrichshafen, während Friedrichshafen je nach der Windstärke bald mehr, bald weniger im Schatten von Vorbergen liegt. Die am See-gang deutlich erkennbare Grenze des den See berührenden Föhns kann dementsprechend östlich oder westlich der Friedrichshafener Bucht liegen. Im vorliegenden Fall lag der Meßort während der 2., der 4. und der 5. Messung im Bereich des Föhns, der stärker ozonhaltige Luft führte. Zur Zeit der 1., der 3., 6. und der weiteren Messungen war die Föhngrenze am Boden nach Osten zurückgewichen. Deshalb wurde bei diesen letzteren Messungen der Ozongehalt der aus dem westlichen Bodenseebecken angesaugten Luft bestimmt. Für diese Auffassung spricht insbesondere auch der Wechsel der Windgeschwindigkeit. Diese (man vergl. Tabelle I) war im Föhn erheblich größer als im angesaugten Luftstrom. Die Feststellung höherer Ozonkonzentration im Föhn deckt sich auch mit einer Beobachtung von Auer¹²⁾, der eine sprunghafte Abnahme des Ozons beim Aufhören des Föhns feststellte. Nach 18 Uhr hörte der Wind auf. Die Ozondichte der ruhigen Luft nahm dann rasch ab.

Zusammenfassung: Es wird gezeigt, daß der Tagesgang des Ozongehaltes der bodennahen Luft im Bodenseebecken auf die chemische Ozonzerstörung am Boden zurückzuführen ist, welche in stagnierender oder langsam über den Boden streichender Luft örtlich zu völliger Ozonfreiheit führen kann. Sobald durch Thermik oder Gradientwind ein größerer Luftraum durchmischt wird, ist der desozonisierende Einfluß des Bodens um so weniger spürbar, je höher dieser durchmischte Luftraum ist. Die Ausbildung stagnierender Verhältnisse am Abend und die Aufhebung dieses Zustandes mit der am Morgen einsetzenden Thermik verursachen so den bei ruhigem Wetter am Bodensee beobachteten Tagesgang. In der freien Atmosphäre liegt kein solcher Tagesgang der Ozonkonzentration vor, wie Messungen auf einem freigelegenen Berg zeigen. Auch dort treten noch ozonzerstörende Einflüsse in Erscheinung, die eine Abnahme des Ozons bei Windstille verursachen. Außerdem wurden aber auch größere Schwankungen des Ozongehaltes festgestellt, welche in der freien Atmosphäre ebenso zu erwarten sind. Am Bodensee wurden bei Föhn besonders große und rasche Schwankungen der Ozondichte beobachtet. Diese werden darauf zurückgeführt, daß abwechselnd vom Föhn mitgeführte Luft und aus dem westlichen Bodenseebecken angesaugte Luft an den Meßort kamen und daß der Ozongehalt dieser beiden Luftkörper stark verschieden war.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprogramms der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre ausgeführt. Dem Leiter der Forschungsstelle, Herrn Professor Dr. Erich Regener, danken wir für sein förderndes Interesse an diesen Arbeiten.

Friedrichshafen, den 1. Juli 1941.

¹²⁾ R. Auer, l. c.

4. Über den Ozongehalt der unteren Atmosphäre bei winterlichem Hochdruckwetter nach Messungen

Von Alfred Ehmert,

Forschungsinstitut Weissenau/Württbg. der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft.

(Abdruck einer Veröffentlichung in der Reihe A der Forschungs- und Erfahrungsberichte des Reichswetterdienstes Nr. 13 [1941]).

An anderer Stelle¹⁾ wurde ein tragbares Gerät beschrieben, das die Anblasemethode von V. H. Regener²⁾ benutzt und eine rasche chemische Bestimmung des Ozongehaltes der Luft gestattet. Mit solchen Geräten konnte im Flugzeug die Änderung des Ozongehaltes mit der Höhe an einigen Tagen untersucht werden. Die zu untersuchende Luft wurde mit einem Glasrohr 30 cm über dem Flugzeugrumpf aufgefangen und der Meßapparatur zugeleitet, ohne daß eine Beeinflussung der Messung durch Abgase der beiden seitlich montierten Motoren oder eine Desozonisierung am Flugzeug selbst zu befürchten war. Die Luft wurde zunächst in einer Heizschlange aus Glas³⁾ auf Temperaturen zwischen 10° C und 20° C gebracht, bevor sie durch den Staudruck auf die Lösungen geblasen wurde. Über einen geeichten Durchflußmesser gelangte die Luft wieder ins Freie.

In der Gipfelhöhe des Fluges und beim Abstieg wurden die Messungen vorgenommen. Während derselben hielt der Pilot das Flugzeug jeweils in konstanter Höhe. Die Titration der Lösungen wurde nach der Landung ausgeführt, spätestens 50 Minuten nach Beendigung der Messung. Durch entsprechende Versuche war festgestellt worden, daß auch wesentlich längere Wartezeiten ohne Einfluß auf die Resultate sind.

Die Aufheizung der Luft bedingt eine kleine Temperaturkorrektur für die Anzeige des Durchflußmessers. Diese ist in den unten angegebenen Zahlen bereits berücksichtigt. Sonst ist bei der Eigenart der Methode das Ergebnis von der Lufttemperatur unabhängig, sofern nur die Luft genügend über den Gefrierpunkt angewärmt wird. Daß dies der Fall war, konnte leicht während der Ausführung der Messung selbst durch Beobachtung der Flüssigkeit in den Reaktionskelchen laufend kontrolliert werden.

Die Flüge fanden in Oberbayern am Rande der Alpen über ländlicher Gegend an 4 aufeinander folgenden Tagen jeweils in den frühen Nachmittagsstunden statt, nämlich am 16., 17., 18. und am 19. XII. 1940.

Die Großwetterlage war durch ein ausgebreitetes kontinentales Hochdruckgebiet gekennzeichnet, wobei sich der Meßort in einem weiten Gebiet absinkender Luftmassen befand. Erst am letzten Tag war ein Druckfall um etwa 10 mb eingetreten, so daß die antizyklonale Lage als beendet angesehen werden konnte.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Die Kolonnen III bis V geben in üb-

licher Weise die meteorologischen Daten an, die mit einem Flugzeugmeteorographen während der Messungen registriert wurden³⁾.

Kolonne VI gibt die ermittelte Ozondichte in 10^{-3} cm O₃/km an. Diese Einheit ist von den optischen Bestimmungsmethoden her gebräuchlich und bedeutet die Dicke einer Ozonschicht unter Normalbedingungen, welche der in einer 1 km dicken Luftschicht enthaltenen Ozonmenge gleich ist. — Kolonne VII gibt die Dichte des Ozons in γ O₃/m³ an; $1 \gamma = 10^{-6}$ g. Unter Berücksichtigung der Lufttemperatur wurde daraus der Partialdruck des Ozons in mb berechnet und in Kolonne VIII eingetragen. Kolonne IX gibt das Verhältnis Ozondruck : Luftdruck. Dieses Verhältnis muß in einem völlig durchmischten Luftkörper von der Höhe unabhängig sein, solange keine von der Höhe abhängige Desozonisierung stattgefunden hat. Daher ist dieses Maß bei Untersuchungen über die Höhenverteilung des Ozons besonders zweckmäßig.

In Figur 55 ist für jeden Tag neben dem Druckverhältnis von Ozon und Luft in Abhängigkeit von der Höhe auch der Temperaturverlauf aufgezeichnet, wie er beim Aufstieg des Flugzeuges zur Gipfelhöhe registriert wurde. Die Temperaturen während der Ozonmessungen sind als besondere Punkte eingezeichnet.

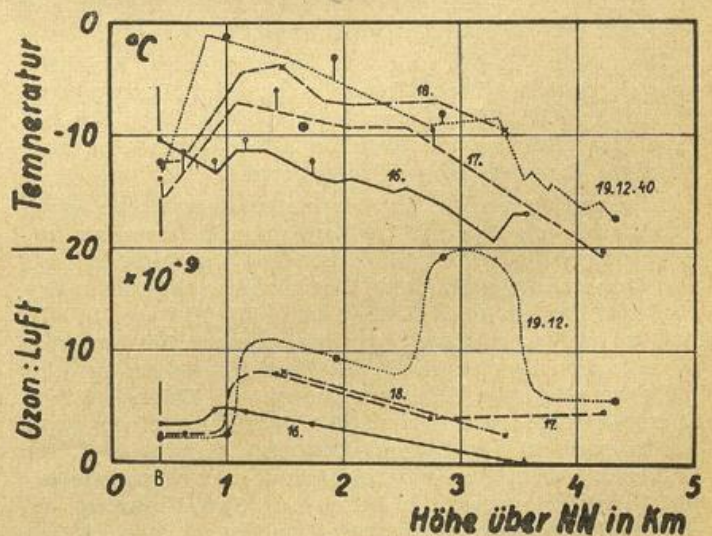


Abb. 55 Temperatur und Partialdruckverhältnis von Ozon zu Luft in Abhängigkeit von der Höhe nach Messungen vom 16. bis 19. XII. 1940. Die zwischen den Meßpunkten für den 19. punktiert eingezeichnete Kurve beruht auf im Text dargelegten Überlegungen.

¹⁾ A. und H. Ehmert, s. 5. Kapitel dieses Berichtes.

²⁾ V. H. Regener, Meteor. Z. 55, 459 (1938).

³⁾ Herrn Dr. M. Diem von der Deutschen Forschungsanstalt für Segelflug bin ich für die Besorgung dieser Daten zu großem Dank verpflichtet.

Zur Diskussion dieser Ergebnisse sei zunächst an die Auffassung über den Ozonhaushalt der Atmosphäre erinnert, die E. Regener⁴⁾ kürzlich an Hand der Ergebnisse optischer Untersuchungen⁵⁾ dargelegt hat. Danach ist die Ozonerzeugung durch kurzwelliges Licht auf Höhen oberhalb mindestens 15 km beschränkt. In die Troposphäre wird das Ozon durch vertikalen Luft-

austausch mit heruntergeführt. Während man es in der hohen Ozonschicht mit einem Gleichgewicht zwischen Ozonbildung und Ozonzerstörung durch Licht zu tun hat, gelangt in die untere Atmosphäre kein ozonbildendes Licht ($\gamma < 0,2055 \mu$). Dagegen ist auch in diesem Bereich der Atmosphäre eine photochemische Ozonzerstörung zu erwarten, da das Ozon im Orange

Tabelle 11
Ozongehalt und meteorologische Daten
in verschiedenen Höhen

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	X
Datum	Höhe dyn. m	Luft- druck mb	Temp. °C	rel. Feucht. %	10^{-8} cm O ₃ km	γ O ₃ m ³	O ₃ -Druck mb	O ₃ -Druck Luftdruck
16. XII. 40	423	983	-10,4	72	0,36 ± 0,01	7,7	3,44 · 10 ⁻⁶	3,50 · 10 ⁻⁹
	891	926	-11,8	55	0,46 ± 0,05	9,9	4,40 · 10 ⁻⁶	4,75 · 10 ⁻⁹
	1163	891	-10,8	50	0,42 ± 0,02	9,0	4,04 · 10 ⁻⁶	4,53 · 10 ⁻⁹
	1735	824	-12,0	27	0,30 ± 0,03	6,43	2,87 · 10 ⁻⁶	3,48 · 10 ⁻⁹
	3546	646	-16,7	29	< 0,07		0,65 · 10 ⁻⁶	< 1 · 10 ⁻⁹
17. XII. 40	423	985	-13,9	63	0,265 ± 0,01	5,68	2,52 · 10 ⁻⁶	2,58 · 10 ⁻⁹
	633	958	-11,5	36	0,261 ± 0,04	5,60	2,50 · 10 ⁻⁶	2,61 · 10 ⁻⁹
	1420	864	- 6,0	33	0,70 ± 0,03	15,0	6,85 · 10 ⁻⁶	7,92 · 10 ⁻⁹
	2750	724	- 9,3	30	0,304 ± 0,01	6,4	2,9 · 10 ⁻⁶	4,00 · 10 ⁻⁹
	4230	593	-20,9	34	0,296 ± 0,02	6,4	2,8 · 10 ⁻⁶	4,70 · 10 ⁻⁹
18. XII. 40	1483	858	- 3,9	51/33	0,70 ± 0,03	15,0	6,92 · 10 ⁻⁶	8,1 · 10 ⁻⁹
	3392	669	- 9,6	59	0,17 ± 0,02	3,64	1,62 · 10 ⁻⁶	2,42 · 10 ⁻⁹
19. XII. 40	423	937	-12,3	65	0,21 ± 0,01	4,5	2,01 · 10 ⁻⁶	2,15 · 10 ⁻⁹
	1000	907	- 1,3	18/29	0,24 ± 0,03	5,12	2,4 · 10 ⁻⁶	2,55 · 10 ⁻⁹
	1930	804	- 3,2	31/18	0,78 ± 0,10 ⁶⁾	15,7	7,6 · 10 ⁻⁶	9,4 · 10 ⁻⁹
	2844	710	- 8,1	62/52	1,36 ± 0,10 ⁶⁾	29,1	13,2 · 10 ⁻⁶	18,4 · 10 ⁻⁹
	4323	583	-17,5	61/70	0,35 ± 0,01	7,5	3,3 · 10 ⁻⁶	5,6 · 10 ⁻⁹

⁶⁾ Der größere mögliche Fehler dieser Messungen rührt daher, daß einer der vier Reaktionskelche nicht mitverwendet werden konnte.

Absorptionsbanden, die Chappuisbanden, hat und da in größeren Höhen auch noch Licht vom Wellenlängenbereich der Ausläufer der Hartleybande festgestellt wurde. Daneben tritt am Boden im allgemeinen eine sehr wirksame chemische Ozonzerstörung ein und schließlich kann die Luft selbst oxydable und damit desozonisierende Verunreinigungen enthalten.

Unsere Messungen können nun bei der damaligen Wetterlage gerade über die Ozonzerstörung in der Atmosphäre weitere Auskunft geben.

Über dem Boden lag ein ausgedehntes Kaltluftpolster, dessen obere Grenze nach dem Temperaturverlauf in Abb. 55 bei etwa 1000 m Höhe über NN lag. In dieser Höhe wurde auch an allen Tagen eine ausgeprägte Dunstgrenze (∞^1) festgestellt.

In dieser gegen jeden Massenaustausch von oben durch eine von Tag zu Tag zunehmende Inversion abgeschlossenen Kaltluftmasse wurde ein auffallend kleiner Ozongehalt gefunden. Das Druckverhältnis nahm von $3,5 \cdot 10^{-9}$ am 16. XII. 1940 auf $2,15 \cdot 10^{-9}$ am 19. XII. 1940 ab und war, soweit aus den wenigen Meßpunkten zu erkennen ist, innerhalb des Kaltluftpolsters von der Höhe unabhängig. Die Messungen am Boden (425 m über NN) wurden während der Flüge mit einer zweiten Apparatur ausgeführt. Der gute Anschluß dieser Ergebnisse an die im Flugzeug erhaltenen zeigt andererseits, daß, wie erwartet, keine mit dem Flugzeug zusammenhängenden Störungen vorlagen. Am Boden herrschten Windstärken von 1 bis 3 m/sec. Dies hatte

sicher in den untersten Luftschichten einen vertikalen Austausch durch Turbulenz zur Folge. Außerdem trug der Boden eine hohe Schneedecke, welche die Zerstörung des Ozons am Boden weitgehend verhinderte. So ist das von der Höhe unabhängige Ozonverhältnis in der unteren Kaltluft, wie auch die nur sehr langsam vor sich gehende Abnahme des Ozongehaltes dieser Luftschicht gut zu verstehen.

Über dem Kaltluftpolster bewegten sich absinkende Luftmassen, die sich auch durch ihren Ozongehalt von Tag zu Tag schärfer von der darunter befindlichen Kaltluft unterschieden. Am deutlichsten tritt dies in Abb. 55 an den Messungen vom 17. XII. 1940 in Erscheinung.

Die Abnahme der Temperatur mit sinkendem Druck war im Bereich von 1 bis 3 km Höhe über NN wesentlich geringer als dem konvektiven Gleichgewicht entsprechen würde. Dadurch war jeder vertikale Austausch stark gehemmt und es konnte von oben keine Luft und damit kein Ozon in diesem Bereich der Atmosphäre eindringen. Erst in dem oberhalb anschließenden Bereich mit stärkerem Temperaturgefälle war vertikale Durchmischung und damit ein Ausgleich der Ozonkonzentrationen möglich. Dieser Bereich erstreckte sich am 16. und am 18. XII. nicht bis zu den bei unseren Messungen erreichten Höhen herab. Dagegen trat am 17. schon von 2,5 km Höhe an ein stärkeres Temperaturgefälle auf. Darauf kann es beruhen, daß an diesem Tage in 4230 m Höhe eine etwas größere Ozonkonzentration gefunden wurde als in 2750 m Höhe, während am 16. und 18. XII. die Ozonkonzentration mit der Höhe weiterhin abnahm, ja sogar am 16. in 3546 m Höhe kein Ozon mehr nachgewiesen werden konnte.

Auffallend ist in Abb. 55, die am 16., 17. und am 18. XII. beobachtete gleichmäßige Abnahme der Ozon-

⁴⁾ E. Regener, Forschungs- und Erfahrungsberichte des Reichswetterdienstes, Reihe A, Nr. 9 (1941). (S. 2. Kapitel dieses Berichtes)

⁵⁾ E. Regener und V. H. Regener, Phys. ZS. 35, 788, 1934. — F. W. Paul Götz, Ergebnisse der kosmischen Physik 3, Leipzig (1938). — V. H. Regener, ZS. f. Physik 109, 642 (1938).

konzentration mit zunehmender Höhe in dem stabil geschichteten Bereich. Auf Diffusion kann sie nicht zurückgeführt werden, weil diese selbst im Endzustand zu einer wesentlich flacheren Höhenverteilung des Ozons führen würde und dieser Endzustand erst in viel zu langer Zeit erreicht würde. Dagegen ist eine zwanglose Erklärung möglich, wenn man in dem fraglichen Höhenbereich in erster Linie Licht als desozonisierenden Faktor betrachtet.

Am 11. XII. 1940 hatte das Temperaturgefälle in der Troposphäre im ganzen Bereich zwischen dem Boden und etwa 7000 m Höhe einen dem konvektiven Gleichgewicht sehr nahekommenen Wert erreicht⁷⁾, so daß wahrscheinlich in diesem Bereich eine gewisse Durchmischung stattfand, über deren Ausmaß jedoch keine genauen Angaben gemacht werden können. Der Austausch mit der Stratosphäre war jedoch durch eine

Inversion gehemmt. In den folgenden Tagen nahm nun das Temperaturgefälle bis zu 400 mb von Tag zu Tag ab, so daß die vertikale Schichtung der Luft in diesem Bereich immer stabiler und damit die Ozonnachlieferung von oben durch Luftaustausch immer unwahrscheinlicher wurde. Dagegen war das Ozon dauernd der Zerstörung durch Licht ausgesetzt. Soweit es sich dabei um ultraviolettes Licht (Ausläufer der Hartleybande) handelt, erleidet dieses im Dezember bei dem schrägen Einfall des Sonnenlichtes im Bereich von 600 bis 900 mb eine mittlere Schwächung um 60%, während das sichtbare Licht im Bereich der Chappuisbanden bei wolkenlosem Himmel nur eine geringfügige Schwächung erfährt. Eine starke Verminderung des in geringere Höhen gelangenden Lichtes kann jedoch in beiden Fällen durch Bewölkung eintreten.

Tabelle 12
Wolkenbeobachtungen über München bzw. Wien

Ort	Datum	Uhr	Wolkenart	Höhe in m
München	12. XII. 40	5 Uhr	Fc	750 bis 800
			Sc	800 bis 1200
			Sc	1200 bis 1800
			Ac und As	2800 bis 3000
München	13. XII. 40	6 Uhr	Schneefall	
			Fs	700 bis 1000
			Ns	1000 bis 4000
München	13. XII. 40	17 Uhr	leichtes Grieseln	
			Ns	bis 2500
			Am S-Horizont sonst wolkenlos	1/10 As lent
Wien	14. XII. 40	5 Uhr	Fs	2000
			As	2500 bis 2800
München	15. XII. 40	5 Uhr	dichter Hochnebel mäßiger Dunst sonst wolkenlos	800 bis 1000 bis 1600

Die in Tabelle 12 gegebene Zusammenstellung der Wolkenbeobachtungen bei Wetterflügen über München bzw. Wien⁸⁾ zeigt, daß in der Zeit zwischen dem 11. und 14. XII. 1940 die Luft bis zu etwa 3000 m Höhe über NN durch Wolken beschattet war. Damit war bei der teilweise sehr dichten Bewölkung auch die Ozonzerstörung durch Licht in den Wolken mit abnehmender Höhe mehr und mehr reduziert, so daß am 16. in den unteren Bereichen noch Ozon übrig geblieben war, während in größeren Höhen bei dem dort wolkenlosen Himmel schon so gut wie alles Ozon zerstört war.

Gegen diese Erklärung scheint zunächst der Umstand zu sprechen, daß zur Zeit unserer Messungen bei nur geringer Bewölkung der Ozongehalt der Luft zwar im Kaltluftpolster über dem Boden weiterhin abnahm, jedoch zwischen 1 und 3 km Höhe vom 16. zum 17. XII. und vom 18. zum 19. XII. 1940 zunahm. Aber auch dies wird verständlich, wenn man noch die horizontale Versetzung der Luft berücksichtigt. Diese war in dem Kaltluftpolster wesentlich geringer, als im darüberliegenden Bereich, für welchen in Tabelle 13 die Richtung und Stärke des Windes nach den nächstgelegenen bekannten Messungen⁹⁾ zusammengestellt sind.

Bei den erheblichen Entfernungen, die nach Tabelle 13 für die Luftversetzung von einem Tag zum anderen in Frage kommen, kann die neu herangebrachte Luft länger mit der Stratosphäre im Austausch gestanden haben als die am Vortag untersuchte Luft; ebenso kann sie länger oder stärker vor ozonzerstörendem Licht geschützt gewesen sein.

Gleichzeitig erklärt die Heranführung noch nicht so stark desozonisierter Luft im Bereich oberhalb 1000 m über NN das Auftreten und das ständige Zunehmen des Anstiegs der Ozonkonzentration in dieser Höhe. Dies ist ein schönes Beispiel dafür, wie klar sich Luftkörper verschiedener Vorgeschichte durch ihren Ozongehalt unterscheiden können.

Nun sind noch die Ergebnisse vom 19. XII. 1940 zu besprechen. Das an diesem Tage in 2844 m Höhe gemessene Partialdruckverhältnis von $18.4 \cdot 10^{-9}$ fällt offensichtlich aus dem Rahmen der übrigen in Abb. 55 wiedergegebenen Meßpunkte heraus. Es entspricht aber den bei Messungen auf dem Pfänder¹⁰⁾ bei starker Durchmischung der Luft gefundenen Werten, so daß man auf Grund der Ozonmessungen das Eindringen einer anderen Luftmasse am 19. XII. 1940 vermuten wird. Dies wird tatsächlich durch die meteorologischen Beobachtungen bestätigt.

Der Temperaturverlauf beim Aufstieg zeigt nach Abb. 55 an diesem Tage eine auffallende Inversion in der Höhe um 3 km. Außerdem wurden an diesem Tag

⁷⁾ Nach den im „Täglichen Wetterbericht“ der Deutschen Seewarte für München und Friedrichshafen angegebenen 100-mb-Stufen.

⁸⁾, ⁹⁾ Nach dem „Täglichen Wetterbericht“ der Deutschen Seewarte.

¹⁰⁾ A. und H. Ehmert, s. 3. Kapitel dieses Berichtes.

Tabelle 13

Windrichtung in Dekagrad (36 = Nord); Windstärke in km/h

			1	2	3	4	5 km
16. XII. 40	17 Uhr	München	11;30	09;30	10;20	—	—
17. XII. 40	8 Uhr	Wien	16;30	16;30	11;35	08;60	08;60
18. XII. 40	9 Uhr	Wien	12;15	06;20	07;25	—	—
19. XII. 40	13 Uhr	Wien	11;30	09;30	10;20	—	—

einzelne Aclent (»Föhnfische«) zwischen den Bergen beobachtet. Die Sicht war bis zu etwa 3500 m Höhe nach Süden besonders gut; es konnte somit ein deutlicher Föhneinfluß verzeichnet werden. Ab 3500 m Höhe stieg die relative Feuchtigkeit stark an, ferner wurde feiner Dunst beobachtet, der schließlich in dünnen As und Ac überging. Bei der Messung in 4300 m Höhe wurden Eisteilchen aufgefangen. Die starke Inversion der Temperatur um 3000 m wird durch das (horizontale) Einfliegen in eine wärmere, föhnartige Luftmasse vorgetäuscht sein und in dieser wurde auch der hohe Ozongehalt gefunden. Aus all dem kann geschlossen werden, daß in der Höhe um 3000 m ein Warmluftkeil angefliegen wurde, der aus einem gut durchmischten Luftkörper mit hohem Ozongehalt stammte, während die anderen Meßpunkte in ähnlicher Weise zu deuten sind, wie die Ergebnisse der vorangehenden Tage. Der demnach ungefähr anzunehmende Verlauf des Ozongehaltes am 19. XII. 1940 ist in Figur 55 punktiert eingezeichnet. Bei enger liegenden Meßpunkten können unter Umständen Luftmassen verschiedener Herkunft an Hand des Ozongehaltes noch deutlicher abgegrenzt werden, als dies nach dem Temperatur- und Feuchtigkeitsverlauf möglich ist.

Die nunmehr festgestellte Tatsache, daß auch in der unteren Atmosphäre das Ozon in einzelnen durch das meteorologische Geschehen vorübergehend gegen vertikalen Austausch abgeschlossenen Luftmassen durch Sonnenlicht fast gänzlich zerstört werden kann, ergibt im Verein mit dem Umstand, daß sich andererseits Luftmassen mit höherem Ozongehalt über, unter¹¹⁾ oder auch sogar zwischen die ozonarme Luft schieben können, eine große Mannigfaltigkeit der möglichen Höhenverteilungen der Ozonkonzentration. Die Messung solcher Verteilungen verspricht nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen sowohl für den Einzelfall, wie auch für die Bearbeitung laufend gewonnenen Materials vertiefte Einblicke in das atmosphärische Geschehen.

Die wenigen bis jetzt in Deutschland¹²⁾ und in Amerika¹³⁾ vorliegenden Messungen der Ozonverteilung in der Troposphäre sind mit optischen Methoden durchgeführt und konnten im Bereich der unteren Atmosphäre nur geringe Genauigkeit erreichen. Beim Aufstieg des »Explorer II« am 11. XI. 1935 wurde bis hinauf zu 12 km Höhe eine durchschnittliche Ozondichte von $0,5 \cdot 10^{-3}$ cm O₃/km festgestellt, ein

Wert, dessen Realität gelegentlich wegen seiner Kleinheit bezweifelt wurde. Dieser Aufstieg wurde mit Rücksicht auf die Sicherheit des bemannten Ballones bei einer ausgewählten Hochdruckwetterlage inmitten des großen nordamerikanischen Kontinentes ausgeführt. Der Zustand der unteren Atmosphäre war deshalb ähnlich wie bei unseren Messungen. Tatsächlich trafen wir noch geringere Ozondichten an, wie aus Kolonne VI der Tabelle I zu ersehen ist. Auch V. H. Regener¹⁴⁾ fand mit verbesserten optischen Methoden am 11. XII. 1937 in Höhen unterhalb 6 km verhältnismäßig wenig Ozon und die Andeutung einer Ozonzunahme mit abnehmender Höhe. Diese Ergebnisse können in gleicher Weise gedeutet werden wie die unsrigen. Dagegen ist die mit dem gleichen Gerät am 30. X. 1937 gemessene Ozonverteilung mit nicht mehr nachweisbarem Ozongehalt bei etwa 5 km Höhe und etwa $8 \cdot 10^{-3}$ cm O₃/km in 3 km Höhe sehr wahrscheinlich auf einen Föhneinbruch zurückzuführen. Die noch viel Ozon enthaltende Föhnluft schob sich unter die ältere Luft, in der bereits starke Desozonisierung eingetreten war.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß von uns eigentlich der Gesamtoxydationsgehalt der Luft gemessen und dieser vollständig dem Ozon zugeschrieben wurde. Eine Differenzmessung auf Stickoxyde wurde nicht vorgenommen, da die Messungen über ländlicher Gegend gemacht wurden und dabei nicht mit dem Vorhandensein solcher Gase in meßbarer Menge zu rechnen ist. Die Ergebnisse bestätigen diese Annahme insofern, als gerade die höhere Konzentration über dem Kaltluftpolster im Bereich absinkender Luftmassen nicht zu verstehen wäre, wenn es sich um am Boden, etwa durch Industrie, erzeugte Gase handeln würde.

Dem Leiter der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre, Herrn Professor Dr. Regener, danke ich herzlich für seine Unterstützung dieser Arbeit. Die Messungen wurden im Rahmen des Flugprogramms der Deutschen Forschungsanstalt für Segelflug durchgeführt. Dem Leiter der Anstalt, Herrn Professor Dr. Georgii, bin ich für diese Möglichkeit zu großem Dank verpflichtet. Ferner danke ich Herrn Abteilungsleiter Dr. Höhdorf für sein Entgegenkommen und Herrn Dr. M. Diem für seine wertvolle Mithilfe und die Besorgung der meteorologischen Daten. Die weitgehende Mithilfe meiner Frau bei der Ausführung der Messungen möchte ich dankbar erwähnen.

Friedrichshafen, den 1. Juli 1941.

¹¹⁾ Z. B. bei Föhn.
¹²⁾ E. Regener und V. H. Regener, Phys. ZS. 35, 788 (1934). — V. H. Regener, ZS. für Physik. 109, 642 (1938).
¹³⁾ O'Brien, H. S. Stewart and F. L. Mohler, Nat. Geogr. Soc. Technical Papers, Stratospheric Series, Nr. 2, 49 (1936).

¹⁴⁾ V. H. Regener, ZS. für Physik. 109, 642 (1938).

5. Über die chemische Bestimmung des Ozongehaltes der Luft

Von Alfred und Hedwig Ehmert,

Forschungsinstitut Weissenau/Württ. der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft.

(Abdruck einer Veröffentlichung in der Reihe A der Forschungs- und Erfahrungsberichte des Reichswetterdienstes Nr. 13 [1941]).

V. H. Regener¹⁾ hat eine chemische Methode veröffentlicht, mit welcher die Bestimmung des Ozongehaltes der Luft bei großer Genauigkeit einfach und rasch vorgenommen werden kann. R. Auer²⁾ konnte durch Messungen dieser Art am Bodenseeufer bereits typische Einflüsse der Windverhältnisse auf den Tagesgang der Ozonkonzentration der Luft in Bodennähe nachweisen. Verff. setzten auf Anregung von Herrn Professor E. Regener hin diese Versuche fort. Die dabei gewonnenen Erfahrungen in der Handhabung der Methode und die daraus abgeleiteten Verbesserungen sollen hier einem größeren Kreis zugänglich gemacht werden.

A. Die prinzipielle Methodik der Messung sei kurz noch einmal geschildert. Es wird die Reaktion des Ozons mit Jodkaliumlösung benutzt, die zu einer quantitativen Jodausscheidung führt. Der Fortschritt des Regenerschen Verfahrens liegt in der technisch einwandfreien Verwendung kleinster Flüssigkeitsmengen, nämlich nur einiger Tropfen. Dadurch

wird erreicht, daß mit einer wesentlich kleineren Luftmenge gearbeitet werden kann, als bei den bisher bekannten Methoden.

Abb. 56 zeigt die Glasapparatur (3), wie sie jetzt in enger Anlehnung an den Vorschlag Regeners benutzt wird. Der Deutlichkeit halber sind unter dem vierten Gefäß mit der Düse der Kelch (4) mit der Jodkaliumlösung und der als Verschuß ausgebildete Kelchhalter (5) getrennt gezeichnet. Die zu untersuchende Luft wird durch das Rohr 1 angesaugt und bläst in (3) durch die 1. Düse (D) mit größerer Geschwindigkeit als feiner Strahl auf die im 1. Kelch enthaltene Lösung. Dabei reagiert ein Teil des Ozons. Weiterhin bläst die Luft noch in die Kelche in den übrigen Kammern. Das dabei jeweils frei werdende Jod wird in den Kelchen sofort durch Natriumthiosulfat gebunden, das den Lösungen im Überschuß zugesetzt ist. Die einzelnen Jodmengen a, b, c, d in den Kelchen K₁, K₂, K₃ und K₄ werden titrimetrisch bestimmt. Die Erfahrung zeigt, daß $a : b = b : c = c : d = d : e$ wird. Dies bedeutet, daß in jedem Kelch der gleiche Bruchteil a des jeweils hineingeblasenen Ozons zur Wirkung kommt. Damit wird die gesuchte Jodmenge x, welche dem gesamten Ozongehalt der untersuchten Luft entspricht, durch das

Verhältnis $x = \frac{a^2}{a - b}$ ausgedrückt, wie man aus den beiden Gleichungen $a = a \cdot x$ und $b = a \cdot (x - a)$ berechnet³⁾. Die Mengen c und d kommen darin nicht vor; ihre Messung bildet eine Kontrolle und hilft, wie weiter unten angeführt, zur Elimination von Ungenauigkeiten.

Die Größe a nennen wir Umsetzungsfaktor. Das Resultat x ist vom Umsetzungsfaktor unabhängig. Die Jodmengen, die bei normalen Messungen in einem Kelch ausgeschieden werden, sind kleiner als 1/400 mg, entsprechend 2 cbmm einer n/100-Jodlösung. Ein Tropfen, wie er von Pipetten abfällt, enthält schon etwa 50 cbmm. Mit den von V. H. Regener³⁾ angegebenen Mikrobüretten kann bei einiger Übung eine Flüssigkeitsmenge von nur 0,01 mm³ zugegeben werden. Diese Mikrobüretten werden heute in unveränderter Form verwendet.

Die Bestimmung der ausgeschiedenen Jodmengen geschieht in folgender Weise:

Vor der Messung wird der KJ-Lösung in jedem Kelch eine genau bekannte Menge Na₂S₂O₃-Lösung, z. B. 3 mm³, mit der Mikrobürette zugesetzt. Ein Teil des Na₂S₂O₃ reagiert während der Messung mit dem ausgeschiedenen Jod zu Natriumtetrathionat. Nach der Messung wird ein Tropfen Stärkelösung in den Kelch gebracht. Wird nun mit einer zweiten Bürette Jodlösung zugesetzt, so wird zunächst das während der

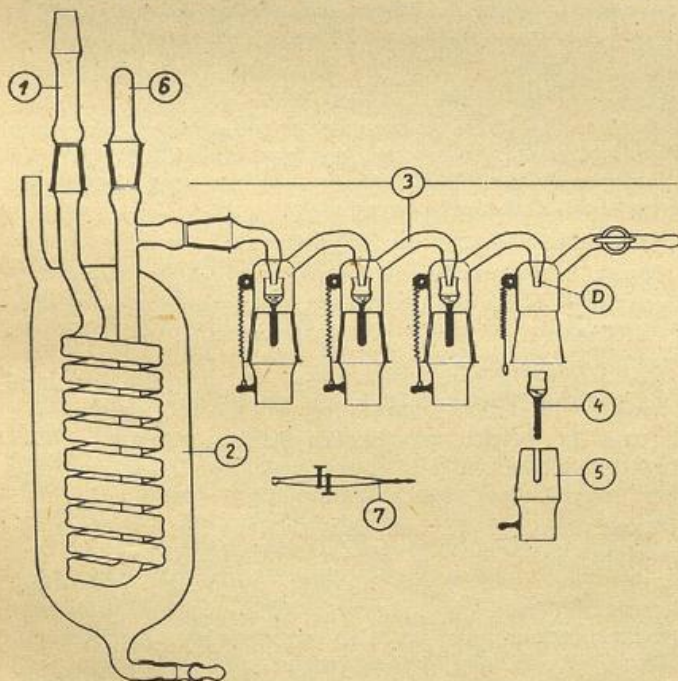


Abb. 56 Gerät zur chemischen Bestimmung des Ozongehalts.

- 1 Ansaugrohr,
 - 2 Vorwärmspirale,
 - 3 Reaktionskolonne,
 - 4 Kelch mit Flüssigkeit,
 - 5 Kelchhalter, zugleich Verschuß,
 - 6 Verschuß,
 - 7 Zange zur Handhabung der Kelche
- D Düse

¹⁾ V. H. Regener, Meteorolog. Zeitschrift, 55, 459, 1938.

²⁾ R. Auer, Gerlands Beiträge zur Geophysik, 54, 137, 1939.

³⁾ V. H. Regener, l. c.

Messung nicht umgesetzte $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vollständig verbraucht. Ist dies geschehen, so ergibt noch weiter zugesetztes Jod mit der Stärke die bekannte Blaufärbung. Diese ist so intensiv, daß das Einsetzen der Färbung schon bei einem Überschuß von $0,02 \text{ mm}^3 \text{ n}/100\text{-Jod}$ -Lösung in einer normalen Kelchfüllung (s. unten) zu erkennen ist und durch einen Vergleich auch diese Menge noch aus dem Ergebnis eliminiert werden kann. Entspricht die bei der Messung in einem Kelch abgeschiedene Jodmenge $1 \text{ mm}^3 \text{ n}/100\text{-Jod}$ -Lösung, so kann diese Menge mit einem Fehler von weniger als 2% titriert werden.

B. Weitere Anweisungen für die Anwendung können jetzt nach systematischer Erprobung angegeben werden. Durch wiederholte gleichzeitige Durchführung von zwei Messungen konnten eine Reihe einzelner Einflüsse genau untersucht werden.

a) Leitungen, durch welche die Luft angesaugt wird, dürfen keine ozonzerstörende Wirkung haben. Wir benutzen Röhren aus Jenaer Geräteglas, die unter sich und mit der aus dem gleichen Material bestehenden Apparatur durch ungefettete Schliffe verbunden werden. Die Dichtung dieser Schliffe genügt vollständig, da nur minimale Druckunterschiede auftreten. Das Glas wurde mit heißer Chromschwefelsäure gereinigt und gut mit destilliertem Wasser gespült. Eine so behandelte 4 m lange und 1 cm weite Glasleitung vom Dach des Hauses in das Laboratorium ergibt keinen nachweisbaren Ozonverlust. Sie wird regelmäßig kontrolliert. Einmal zur Zeit der Heublüte trat ein Ozonverlust von 20% auf. Nach der Reinigung der Leitung war kein Verlust mehr nachzuweisen. Ein abnehmbares Endstück am nach unten gebogenen Außenende der Leitung wird auch diese Mühe sparen. Am inneren Ende können mehrere Apparate gleichzeitig angeschlossen werden.

Wichtig ist, daß beim Beginn der Messung die Leitungen schon hereingesaugte Frischluft enthalten, da ihr Volumen gegenüber dem benutzten Luftvolumen u. U. nicht vernachlässigt werden darf.

b) Vorwärmung. Bei tiefen Außentemperaturen muß ein Einfrieren der Lösungen vermieden werden. Dazu wird die Luft durch eine in warmem Wasser stehende Glasspirale gesaugt. Eine praktische Ausführung ist in Figur 56 (2) dargestellt. 30 bis 40°C Wassertemperatur ist immer ausreichend. Selbst bei Kontrollmessungen mit Wasser von 50°C konnte bei einer Außentemperatur von -5°C kein meßbarer Ozonverlust in der Wärmespirale nachgewiesen werden.

c. Der Düsenweite und der Pumpgeschwindigkeit wurde besondere Beachtung geschenkt. Zunächst wurde durch weitere Düsen eine größere Pumpgeschwindigkeit und damit eine kürzere Meßdauer erstrebt. Bei mehr als 3 mm Düsenweite müssen aber die Kelche sehr bauchig ausgeführt werden, was das Erkennen des Farbumschlags beim Titrieren erschwert. Außerdem wird der Umsetzungsfaktor a je Kelch klein und damit die Messung bei gleicher Literzahl erheblich ungenauer. Bei 3 mm Düsenweite können maximal etwa 4 Liter Luft in der Minute gepumpt werden, bei 2 mm Durchmesser dagegen 2 Liter pro Minute. Dies entspricht in beiden Fällen etwa 10 m/sec Luftgeschwindigkeit in der Düse. Bei höheren Geschwindigkeiten ist die Flüssigkeitsoberfläche in den Kelchen nicht mehr stabil und tritt Verspritzung von Tröpfchen ein. Mit abnehmender Geschwindigkeit steigt der Wirkungsgrad zunächst etwas an, ändert sich ab 2 Liter/Minute (bei 3 mm weiter Düse) nur wenig, bis er bei kleinen Geschwindigkeiten wieder abnimmt, da dann der Luftstrom die Flüssigkeit nicht mehr voll erreicht.

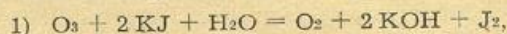
d) Der Gasmesser soll das Volumen der gepumpten Luft unter den in der Atmosphäre herrschen-

den Bedingungen anzeigen. Bei genauen Messungen sind deshalb je nach dem System Korrekturen für Temperatur- und Druckdifferenzen anzubringen.

Im Laboratorium kann z. B. ein größerer Aspirator benutzt werden, d. i. ein oben und unten tubuliertes Gefäß. Füllt man dieses und läßt das Wasser unten auslaufen, so wird durch die an die obere Öffnung anzuschließende Apparatur Luft angesaugt. Das Gefäß ersetzt also Gasmesser und Pumpe. Zweckmäßig wird das Wasser in ein gleiches, aber tiefer stehendes Gefäß geleitet, das nachher nur mit dem ersten vertauscht zu werden braucht.

Bequemer ist die Verwendung eines geeichten Gasmessers und einer Wasserstrahlpumpe oder einer elektrisch angetriebenen mechanischen Pumpe. Bei dem geringen Luftbedarf ist es sogar möglich, die Pumpe mit einem Uhrwerk anzutreiben. In dem weiter unten beschriebenen Gerät treibt ein Uhrwerk einen Gasmesser an, der auf diese Weise zugleich als Pumpe wirkt. Die Anordnung ist auf die Anfangsstellung des Uhrwerks geeicht und kann in einem Arbeitsgang bis zu 38 Liter pumpen, was für eine Messung immer ausreichend ist.

e) Die chemischen Vorgänge in den Kelchen lassen sich in folgender Gleichung zusammenfassen:



sofern mit neutraler Lösung gearbeitet wird. Es macht also jedes O_3 -Molekül zwei Jodatome frei. In saurer Lösung verläuft die Reaktion weniger einfach⁴⁾, da der frei werdende Sauerstoff in statu nascendi noch mit Jodsäure reagieren kann, wobei H_2O_2 und Jod frei werden. Man erhält so maximal für 2 O_3 -Moleküle 3 Jodmoleküle, also die 1,5-fache Jodmenge als in neutraler Lösung. Wir prüften nun, ob dies auch bei dem Anblaseverfahren zutrifft, ohne daß Störungen eintreten. Eine große Reihe von Vergleichsmessungen, jeweils eine mit neutraler und eine mit saurer Lösung gleichzeitig ausgeführt, zeigte nun, daß bei einem Zusatz von Borsäure diese optimale 1,5-fache Menge immer genau erreicht wird, so daß in diesem Fall (man vergleiche die Anweisung Abschnitt D) schon mit einer um ein Drittel kleineren Luftmenge bzw. Pumpdauer dieselbe Genauigkeit erreicht wird.

f) Die Lösungen erfordern besondere Sorgfalt. Wer keine Erfahrung im Ansetzen und Einstellen der Lösungen besitzt, läßt sich am besten fertige Lösungen kommen⁵⁾. Gebraucht werden

- 1) n/100-Jodlösung (in KJ gelöst),
- 2) n/100-Natriumthiosulfatlösung,
- 3) 2%ige KJ-Lösung (2g KJ krist. in 100 g destill. Wasser),
- 4) gesättigte Borsäurelösung,
- 5) lösliche Stärke, teigförmig, nach Zulkowsky.

3) und 4) werden am besten selbst angesetzt. (Das destillierte Wasser zum Ansetzen der Lösungen muß aus zuverlässiger Quelle stammen!)

Zweckmäßig hält man sich größere braune Vorratsflaschen (200—500 cm^3), die nur zum Abfüllen der für einen Tag benötigten Mengen in kleine ebenfalls braune Wägegäßen bzw. Tropffläschchen aus dem Schrank genommen werden und sonst im Dunkeln stehen. Auch die Wägegäßen mit J-Lösung und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung müssen nach jeder Entnahme geschlossen werden, da sich sonst leicht kleine Änderungen des Titers einstellen. Die Stärkelösung muß täglich frisch bereitet werden. Von frischer teigförmiger Stärkepaste wird eine Menge von Erbsengröße in 5 cm^3 Wasser gelöst. KJ-Lösung zersetzt sich in längerer Zeit auch im Dunkel und ist dann unbrauchbar. Man erkennt

⁴⁾ Näheres sehe man in der Zusammenstellung: E. Fön-
robert, Das Ozon, Stuttgart (1916).

⁵⁾ E. Merck, Darmstadt.

dies schon äußerlich an einem schwach gelblichen Schimmer der Lösung.

g) Der Ort der Luftentnahme wird im allgemeinen vom speziellen Zweck der Messung abhängen. Für allgemeine Untersuchungen des atmosphärischen Ozons ist ein möglichst freies Gelände zweckmäßig. Als Beispiel sei angeführt, daß wir an Tagen mit stärkerem auflandigen Wind am Bodenseeufer und auf einer Wiese hinter einem Wald von 3 km Ausdehnung zwischen dem Seeufer und dem Meßort genau die gleiche Ozonkonzentration fanden. Dagegen wurden im ausgedehnten herbstlichen Hochwald bei einer Luftbewegung von etwa 1 m/sec Ozonkonzentrationen von 50% bis 84% der Konzentration am Seeufer gefunden, während inmitten eines etwa 3 m hohen Tannendickichts (Jungwald) bei Luftbewegungen um 0,2 bis 0,3 m/sec Ozonkonzentrationen von 43% bis 56% der im Freien herrschenden Konzentration angetroffen wurden und bei völliger Windstille überhaupt kein Ozon festgestellt werden konnte, obgleich am Seeufer zur selben Zeit die Ozondichte noch $1,47 \cdot 10^{-3}$ cmO₃/km betrug.

Ferner ist die Nähe von Industrie wegen der damit meist verbundenen Verseuchung der Luft zu vermeiden. Aber auch schon normale Haushaltheizungen können beträchtlich stören. Abgesehen von der Zerstörung des Ozons und der eventuellen Bildung von Stickoxyden enthält die aus Heizungen stammende Luft Gase, welche sich in der Flüssigkeit im Kelch lösen und wie Na₂S₂O₃ Jod binden können. Man findet deshalb bei der Titration zu wenig Jod und schließt auf zu geringen Oxydationswert der untersuchten Luft. In krassen Fällen, etwa wenn der Wind vorübergehend die Abgase einer Heizung direkt zum Meßort trägt oder wenn sich bei völliger Windstille die Heizgase stagnierend ansammeln, kann es vorkommen, daß sogar mehr Jod verbraucht wird, als vorher Thiosulfat zugesetzt wurde. Mit einiger Umsicht lassen sich jedoch in den meisten Fällen derartige Störungen von vornherein durch geeignete luvseitige Aufstellung der Apparate vermeiden.

Stickoxyde und Wasserstoffsperoxyd, welche ebenfalls Jodkalium oxydieren, sind in ländlicher Gegend kaum in meßbarer Menge anzutreffen. Die Anwendung eines Differenzverfahrens nach H. Cauer⁶⁾ und V. H. Regener⁷⁾ lohnt sich nur für Luftuntersuchungen in Industriebezirken. Dort sind aber auch die anderen oben erwähnten störenden Bestandteile in hohem Maße vorhanden, so daß die Messung mit einfachen Methoden ohnehin hinfällig wird.

C. Tragbare Geräte, in welchen alle für die Messungen erforderlichen Gegenstände enthalten sind, wurden so aufgebaut, daß ein kofferartiges Kästchen (Außenmaße 35×25×35 cm; Gewicht 6 kg) fest montiert die in Figur 56 gezeichnete Wärmespirale, zwei wahlweise benutzbare Reaktionskolonnen mit je 4 Kelchen, und eine zugleich als Gasmesser dienende Pumpe mit Uhrwerksantrieb enthält. Ein zweites Kästchen (28×20×50 cm) enthält in einem Fach die Vorratslösungen und eine kleine Spritzflasche für destilliertes Wasser, in einem zweiten Fach mit besonderer Tür die Büretten in gebrauchsfertiger Montage, ferner ein Gestell zur griffbereiten und doch gesicherten Aufnahme der Wägegäschchen oder Tropffläschchen. Die Geräte können bequem von einer Person getragen werden.

D. Arbeitsvorschrift.

Die Glasteile der Apparatur und die Kelche werden mit heißer Chromschwefelsäure gereinigt, gut abgespült und getrocknet. Dies ist von Zeit zu Zeit zu wiederholen. Zwischen den einzelnen Messungen genügt die Reinigung der Kelche mit destilliertem Was-

ser, sofern dieselben nicht mit den Fingern berührt werden. Zweckmäßig hält man sich eine größere Anzahl von Kelchen und steckt dieselben auf ein Brett mit Bohrungen, in welche die Kelchstiele passen und das durch einen Deckel vor Staub geschützt ist. Von diesem werden sie zur Füllung mit einer geeigneten Zange (vergl. [7] in Figur 1) auf die Schlicke gesetzt.

Die Füllung der Kelche setzt sich zusammen aus:

- a) 2 Tropfen 2%ige KJ-Lösung zu je etwa 50 mm³ aus dem Tropffläschchen. (Bei sehr trockener oder angewärmter Luft im 1. Kelch 3 Tropfen),
- b) 1 Tropfen Borsäurelösung,
- c) 2—4 mm³ n/100-Na₂S₂O₃-Lösung aus der Bürette.

Vor dem Einsetzen in die Apparatur sind die Kelche kräftig zu schütteln, sonst ist an der Oberfläche die Na₂S₂O₃-Konzentration größer.

Der Abstand zwischen den Düsen und der Flüssigkeitsoberfläche darf bis zu 5 mm groß sein. Er ist nicht kritisch, nur soll er bei allen Kelchen gleich groß sein.

Um sicher zu gehen, werden 30 Liter Luft in 15 bis 30 Minuten gepumpt. Ist eine größere Ozondichte als etwa 20 γ/m³ zu erwarten, so genügen schon 15 Liter. Die Geschwindigkeit wird so eingestellt, daß der Luftstrom die Flüssigkeitsoberfläche stark einbaucht, jedoch nicht bis zum Boden des Kelches durchstößt. Sie ist ebenfalls ohne Einfluß auf das Resultat, wenn sie nicht großen Schwankungen unterliegt.

Die Lösungen müssen auch während der Messung vor direktem Sonnenlicht geschützt werden.

Zur Titration wird jedem Kelch ein Tropfen Stärkelösung zugesetzt. Dann wird mit n/100-Jodlösung aus der Bürette titriert. Vorher muß jedoch der Kelch gut geschüttelt werden, damit auch eventuell an die Wand getrocknetes Na₂S₂O₃ zurückgeschwenkt wird. Nach jeder Jodzugabe ist der Kelch kräftig zu schütteln. Es wird bis zum Farbumschlag hell nach bläulich titriert. Bei genügender Stärkezugabe und einiger Übung wird ein Jodüberschuß von 0,02 mm³ erkannt. Dies wird erleichtert durch günstige Beleuchtung, möglichst Tageslicht oder eine »Tageslichtlampe« und einen weißen matten Hintergrund. Ein Überschuß von 0,1 mm³ muß zu sehr deutlicher blauer Farbe der Lösung führen.

Eine Steigerung der Genauigkeit kann erzielt werden, wenn der obengenannte Überschuß für eine Meßreihe an einem nicht exponierten, sonst wie die anderen Kelche gefüllten Kelch ermittelt wird und dieser Kelch nur bei der Titration der anderen Kelche als Vergleich benutzt und der Überschuß abgezogen wird. Dies ermöglicht meist auch eine raschere Ausführung der Titration. Bei Übung kann die Titration der 4 Kelche einer Messung gut in 10 Minuten ausgeführt werden. Die Kontrolltitration ist zugleich eine Überprüfung der Konstanz des Titors der Lösungen, die sehr wichtig ist. (Vergl. Abschnitt E.)

Die Differenzen a, b, c und d zwischen zugesetzter n/100-Na₂S₂O₃-Lösung und beim Titrieren gebrauchter n/100-Jodlösung in den 4 Kelchen werden auf logarithmisch geteiltes Koordinatenpapier⁸⁾ über äquidistanten Abszissen aufgetragen und nunmehr durch diese 4 Punkte eine Gerade mit bester Anpassung an die Meßpunkte gezogen. Dieser Geraden werden verbesserte Werte a und b entnommen.

Die Ozondichte ist dann

$$\frac{a^2}{a-b} \cdot \frac{1,12 \cdot 10^{-2}}{N} \cdot \frac{2}{3} \text{ cmO}_3/\text{km}$$

$$\text{oder: } \frac{a^2}{a-b} \cdot \frac{241}{N} \cdot \frac{2}{3} \gamma \text{ O}_3/\text{m}^3.$$

⁶⁾ H. Cauer, Zeitschrift f. anal. Chem. 103, 385 (1935).

⁷⁾ V. H. Regener, l. c.

⁸⁾ C. Schleicher und Schüll, Düren, Nr. 376, 1/2.

wobei a und b in mm³ von n/100-Lösung und die Luftmenge in Litern auszudrücken sind. Wird mit neutraler Lösung gearbeitet, so fällt der Faktor 2/3 weg.

Bei geringen Ozondichten (< 8 γ/m³) kann es vorkommen, daß schon in 2 oder 3 Kelchen alles absorbiert wird, also d = 0 (und evtl. auch c = 0) wird. In diesem Fall tritt an Stelle von $\frac{a^2}{a-b}$ die Summe a+b+c.

E. Die Genauigkeit des Verfahrens.

Wie bereits erwähnt, kann der Fehler der einzelnen Titration unter 2% gehalten werden. Liegen nun die Punkte in der logarithmischen Darstellung gut auf einer Geraden, wie bei den Beispielen I und II in Abb. 57, so kommt den verbesserten Werten und damit dem Gesamtergebnis noch höhere Genauigkeit zu.

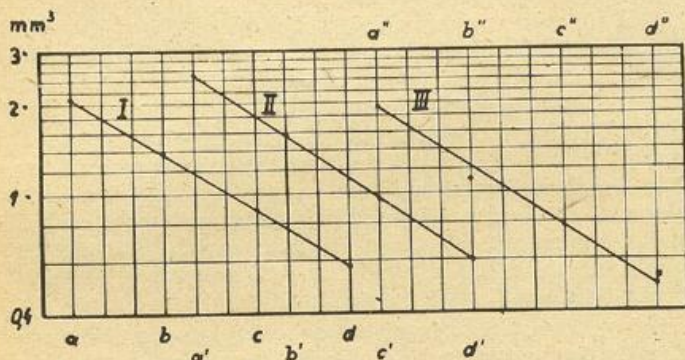


Abb. 57 Beispiele für die Eintragung der Mengen a, b, c und d in das logarithmische Koordinatennetz zur Ermittlung der verbesserten Werte a und b nach Messungen vom 23. IX. 1940:
 I Entnahme von 15 Uhr bis 15 Uhr 30;
 II Entnahme von 16 Uhr 05 bis 16 Uhr 30;
 III Entnahme von 18 Uhr 20 bis 18 Uhr 50.
 Bei Beispiel III ist der Wert b'' offensichtlich falsch, die anderen drei Werte bestimmen jedoch die Gerade.

Nun kann es vorkommen, daß in einem der Kelche etwas Lösung verspritzt und nachher nicht zurückgeschwenkt wird. Benutzt man 4 Kelche, so erkennt man diesen Sachverhalt sofort, wie Beispiel III in Abb. 57 zeigt, und kann den Fehler eliminieren. Bei kleinem Umsetzungsfaktor α ist die Genauigkeit verringert, da sich dann schon kleine Titrierfehler über die Differenz a-b im Ergebnis $\frac{a^2}{a-b}$ stärker auswirken.

Der Umsetzungsfaktor α ($= \frac{a-b}{a}$) ist leider neben anderen Einflüssen von der Ozonkonzentration der angeblasenen Luft abhängig. Für Partialdruckverhältnisse $\varphi < 5 \cdot 10^{-9}$ werden für α Werte von 50% und mehr erreicht, für $\varphi = (10 \text{ bis } 20) \cdot 10^{-9}$ schwanken die α zwischen 20% und 40%. Bei Messungen mit künstlich ozonisierter Luft mit $\varphi = (100 \text{ bis } 200) \cdot 10^{-9}$ schwankte α wenig um 0,1 (kleinster gemessener Wert 0,098, größter 0,106) bei Pumpgeschwindigkeiten von 1,5 bis 2 Liter/Minute. Damit ändert sich auch α in den 4 Kelchen einer Kolonne. Bei größeren Konzentrationen ($\varphi > 10 \cdot 10^{-9}$) ist diese Änderung jedoch unbedeutend und tritt nicht in Erscheinung. Bei kleinen Konzentrationen führt sie dazu, daß schon in 3 Kelchen alles Ozon umgesetzt wird und man nicht mehr auf die Konstanz von α angewiesen ist. In dem Zwischenbereich werden unter normalen Verhältnissen gute Geraden (konstantes α) erhalten. In diesem Bereich konnte noch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen α und dem Ozongehalt festgestellt werden. Vielmehr schwanken die Werte von α aus verschiedenen Messungen auch bei sonst gleichen Bedingungen unregelmäßig zwischen 25% und 35%.

*) Entspricht rund 10 γO₃/m³ bei 1000 mb.

Treten während einer Messung stärkere Veränderungen des Ozongehaltes der Luft ein, so wird damit auch eine entsprechende Änderung von α verbunden sein. In solchen Fällen wird nun nicht genau das arithmetische Mittel der Ozonkonzentration, sondern ein kleinerer Wert ermittelt.

Zur Untersuchung dieses Fehlers nehmen wir an, daß eine Luftmenge angesaugt wird, die insgesamt A γ Ozon in einer solchen Konzentration enthält, daß sich ein Umsetzungsfaktor α_A einstellt. Dann soll sich die Konzentration ändern und nun über dieselben Kelche eine Luftmenge geleitet werden, welche B γ Ozon enthält, wobei sich ein Umsetzungsfaktor α_B = V · α_A einstelle. Man überzeugt sich nun durch eine einfache Rechnung, daß dann aus den in den Kelchen ausgetrennten Jodmengen nicht der richtige Wert A + B γ Ozon, sondern

$$1) A + B - \frac{A \cdot B (1-V)^2}{A + V^2 B} \gamma \text{ Ozon}$$

berechnet werden. Das Fehlerglied ist immer negativ. Es wird also in solchen Fällen immer zu wenig Ozon berechnet. In Tabelle 14 ist der relative Fehler $\frac{A \cdot B (1-V)^2 \cdot (A + V^2 B)^{-1} \cdot (A + B)^{-1}}$ für verschiedene V und verschiedene Verhältnisse von A und B angegeben.

Tabelle 14.

Relative Fehler der berechneten Ozonmenge, wenn α_B : α_A = V, für verschiedene Zusammensetzung der Summe A + B, berechnet nach der Formel $\frac{A \cdot B (1-V)^2 \cdot (A + V^2 B)^{-1} \cdot (A + B)^{-1}}$.

V		0,75	0,5	0,25 ¹⁾
A	B			
0	10	0	0	0
1	9	—	—	33,0%
2	8	1,6%	10%	36,5%
4	6	2,1%	10,9%	31,0%
6	4	1,9%	8,6%	21,7%
8	2	1,1%	4,7%	11,3%
10	0	0	0	0

B entspricht der größeren Konzentration.

Man sieht, daß der Fehler bei kleinen Schwankungen von α kleiner als 2% bleibt. Dabei ist festzustellen, daß V = 0,75, etwa entsprechend α_A = 0,32 und α_B = 0,24, beim täglichen Ansteigen des Ozongehaltes vorkommen kann, während V = 0,5 schon einen großen Konzentrationsunterschied bedingt, wie er nur in besonderen Fällen, etwa bei unvollständiger Durchmischung ozonreicher und ozonarmer Luftmassen eintreten kann. In solchen Fällen werden die im stark schwankenden Gang der Ozonkonzentration auftretenden Minima durch den hier diskutierten Fehler noch vergrößert, dagegen nie die Maxima überhöht. Beim Eintreten solcher Fälle liegen die Einzelpunkte in der logarithmischen Darstellung nicht mehr genau auf einer Geraden, doch ist diese Abweichung zu klein, als daß man daraus allein schon auf einen solchen Effekt schließen könnte.

Bei Serienmessungen hat man immer einen Überblick, ob mit größeren Konzentrationsschwankungen zu rechnen ist. Bei Einzelmessungen ist das u. U. nicht der Fall, so daß mit einem negativen Fehler bis maximal 5% zu rechnen ist. Gänzlich zu vermeiden ist dieser Fehler, wenn man die Luft zunächst in ein Gefäß einströmen läßt und sie dann aus diesem heraus in die Apparatur drückt. Dabei darf jedoch keine Ozonerstörung an den Gefäßwänden eintreten. Solche Apparate

1) V = 0,25 kann nur bei künstl. Ozonisierung vorkommen.

sind in Vorbereitung. Ihre Anwendung ist nur in seltenen Fällen erforderlich.

Falsche Titer der Lösungen können bei der Eigenart des Verfahrens ebenfalls zu größeren Fehlern führen, als man zunächst vermuten würde.

Wir setzen den wirklichen Titer der Natriumthiosulfatlösung gleich N und den der Jodlösung gleich J , dagegen die zur Berechnung des Ozongehaltes eingesetzten falschen Titer $N' = N(1 + \beta)$ und $J' = J(1 + \gamma)$. Die Durchrechnung des Problems zeigt, daß dann statt der vorliegenden Ozonmenge x die Menge

$$x' = x \cdot \left(1 + \gamma + \frac{d}{a} \cdot (\beta - \gamma)\right)^2 \\ \approx x \cdot \left(1 + 2\gamma + \frac{2d}{a} (\beta - \gamma)\right)$$

berechnet wird, wobei d das in allen Kelchen gleich vorausgesetzte ursprünglich zugegebene Äquivalent Natriumthiosulfat, a das im ersten Gläschen vom Ozon ausgeschiedene Äquivalent Jod bedeutet. $2d/a$ wird also Werte von 2 bis 8 annehmen können. Besonders große Fehler erhält man, wenn β und γ verschiedene Vorzeichen haben. Die Ausführung der in der Arbeitsvorschrift angegebenen Kontrolltitration sichert die Vermeidung solcher Fehler.

Eine Kontrolle der gemessenen Absolutwerte konnte durch Vergleich mit einem anderen Verfahren durchgeführt werden, das von H. Cauer¹¹⁾ angegeben wurde. Dort wird die Luft durch ein Schottisches Glasfilter in Form feiner Bläschen in leicht alkalische Jodkaliumlösung bekannter Konzentration geleitet. Das bei der Reaktion frei werdende Jod wird mit dem Luftstrom aus der Lösung geblasen. Der Luftbedarf ist bei diesem Verfahren etwa 20 mal so groß, wie bei dem von Regener. Aus der Lösung wird nachher ein bestimmtes Quantum abpipettiert und nach Oxydation des Jodkaliums der verbliebene Jodgehalt durch Ausschütteln des Jods in Chloroform und Farbvergleich bestimmt. Die Genauigkeit unserer Messungen nach dieser Methode kann mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Farbschätzung und der Unsicherheit im Zurückschwenken und Auffüllen der teilweise verdunsteten Lösung auf etwa 5% geschätzt werden.

¹¹⁾ H. Cauer, Zeitschrift f. anal. Chem. 103, 395 (1935).

Wir schlossen nun gleichzeitig unsere Apparatur und eine nach Cauer angefertigte Apparatur¹²⁾ an dasselbe Luftentnahmerohr an und pumpten mit beiden Apparaten gleichzeitig, so daß sicher in beiden Fällen genau derselbe Ozongehalt der Luft vorlag. Das Verhältnis der Ergebnisse mit dem Verfahren nach Regener zu dem nach Cauer ergab sich aus den Messungen im Mittel zu $1,007 + 0,032$. Das größte Verhältnis war 1,09, das kleinste 0,94. Diese Abweichungen dürften jedoch kaum reell gewesen sein. Aus dem Mittelwert ist zu schließen, daß beide Verfahren im Mittel richtige Absolutwerte liefern. Aus einer Reihe von je zwei gleichzeitig ausgeführten Messungen mit unserer Methode ergibt sich der mittlere Fehler der Einzelmessung kleiner als 3%. Dabei sind allerdings eventuelle Fehler, die ihre Ursache in Schwankungen der Konzentration haben, nicht miterfaßt.

Zusammenfassung:

Das von V. H. Regener angegebene Verfahren zur chemischen Bestimmung des Ozongehaltes der Luft wurde eingehend geprüft. Es zeigt sich, daß das durch geringen Aufwand ausgezeichnete Verfahren genaue Absolutwerte liefert, deren Fehler unter 3% gehalten werden können, wenn die Ozonkonzentration während der Meßdauer nicht stark schwankt, während bei großen Schwankungen der Ozonkonzentration Vorsichtsmaßnahmen erforderlich sind. Solche Fälle sind jedoch im allgemeinen selten. Es wurden tragbare Geräte entwickelt, die in zwei kleinen, kofferartigen Kästchen alles zur Messung Erforderliche enthalten. Wir hoffen, daß die Einfachheit der Methode die wünschenswerte Aufnahme solcher Messungen an noch mehr Orten begünstigt. Weitere eigene Messungen werden an anderer Stelle mitgeteilt¹³⁾¹⁴⁾.

Dem Leiter der Forschungsstelle, Herrn Professor Dr. E. Regener, danken wir für die Anregung und Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Friedrichshafen, den 1. Juli 1941.

¹²⁾ Diese wurde unter Ersatz der Gummidichtung durch einen Schliff, sonst entsprechend den Angaben Cauer's angefertigt.

¹³⁾ A. und H. Ehmert, s. 3. Kapitel dieses Berichtes.

¹⁴⁾ A. Ehmert, s. 4. Kapitel dieses Berichtes.

