

Über die Bildung und Zerstörung von Kohlendioxyd-Anlagerungen und -Speicherungen in der Atmosphäre.

Von
Josef Kunz, Wien.*

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 17. Mai 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1952.)

Es wird eine erste, wesentlich chronologische Darstellung der Beobachtungen und Überlegungen gegeben, welche zur Annahme eines neuen Zustandes des CO_2 in der Atmosphäre geführt haben. Die Auswirkungen der damit verknüpften, bisher unbekanntem Vorgänge auf pflanzenphysiologische, meteorologische und bioklimatische Fragen sowie auf die chemisch-analytischen Bestimmungsmethoden des CO_2 werden besprochen, ebenfalls die Energieübertragung bei diesen Vorgängen.

I. Die erste Problemstellung.

Durch die Betrachtung mancher Pflanzen, sowohl von Einzelpflanzen als auch ganzer Pflanzenbestände, kam ich im Jahre 1944 zu der Vermutung, daß sie ihre Blätter nicht nur, wie bisher angenommen, nach der günstigsten Sonnen- und Himmelsstrahlung einstellen, sondern daß noch andere unbekannte Faktoren einen Einfluß auf die Lage und Gestalt der Blätter haben. Die Ursache bzw. den „Zweck“ dieser auffallenden Erscheinung sah ich in der Erreichung einer vorsorglichen *Anlieferung des Kohlendioxyds*, des Hauptnahrungsstoffes, der nur in sehr begrenzter Konzentration den Pflanzen in der Atmosphäre dargeboten wird.

Durch weitere Beobachtungen und Überlegungen kam ich zu dem Schluß, diese merkwürdige Erscheinung müsse dadurch bedingt sein, daß die Pflanze eine selektive *Strahlungsbeeinflussung* hauptsächlich durch ihre Blätter sowohl als Durchlässigkeits- als auch als Reflexionsfilter auf strahlungsabsorbierende Molekeln oder Teilchen ausübe, welche sich in der die Pflanze umgebenden Atmosphäre oder auf dem Weg zu den Assimilationsstellen befinden; die Pflanze müsse also für diesen

* Wien XIV, Penzingerstr. 90.

Zweck, nach damals noch unbekanntem Gesetzen, die Sonnen-, Himmels-, Erd- und Gegenstrahlung in ihrer Umgebung verändern.

Weiters nahm ich an, daß der *Wasserdampf* der Atmosphäre einen direkten Einfluß auf die vermutete vorsorgliche Kohlendioxydheranbringung habe und daß das Wasser, das zum Aufbau des Assimilates benötigt wird, mindestens teilweise auch aus der Luft genommen werden könne, wenn es auch zum Teil vorher durch die Transpiration von der Wurzelseite her angeliefert wurde.

Die Abhängigkeit der Assimilationsintensität, für welche die Pflanzenphysiologie bisher nur die äußeren Faktoren: Licht, Kohlendioxydgehalt und Temperatur betrachtete, erweiterte ich also auf die folgenden Einflüsse: 1. auf die *selektive Bestrahlung* und 2. die *Feuchte* der die Pflanze umgebenden Atmosphäre sowie 3. auf die neue Forderung der Existenz eines *Zwischenproduktes* zwischen dem gasförmigen Kohlendioxyd und den angeregten Blattgrünteilchen, das in einer Adsorptionsverbindung, gebildet aus Kohlendioxydmolekeln und einer noch unbekanntem Substanz, bestehen sollte. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung dieser Adsorptionsverbindung sah ich im Zusammenhang mit der oben erwähnten selektiven Bestrahlung und einer günstigen Feuchte.

Außerdem vermutete ich auf Grund einer Diskussion mit Dr. O. Deuschlein, daß die durch die Transpiration erzielte *Abkühlung*, besonders an der Unterseite der Blätter, gegenüber der vorbeistreichenden Luft zu einer zweckmäßigen Funktion der *Thermodiffusion* führen könne, das heißt, daß dieser Effekt für die Heranbringung des Kohlendioxyds von Bedeutung sei.

Die Thermodiffusion wirkt bekanntlich trennend auf ein Gasgemisch ein, wenn in einer Grenzschicht eine Temperaturdifferenz vorhanden ist. Die Geschwindigkeit der Entmischung ist abhängig vom Temperaturgefälle, von dem Verhältnis der Mol- (bzw. Teilchen-) Gewichte und von dem Kraftgesetz der Wechselwirkung zwischen den Molekülen bzw. Teilchen. Im allgemeinen werden sich die leichteren Moleküle auf der wärmeren Seite und die schwereren Moleküle auf der kälteren Seite der Grenzschicht um so stärker anreichern, je verschiedener ihre Massen sind. Durch den Thermodiffusionseffekt wird daher praktisch *keine* nennenswerte Anreicherung der gegenüber den „Luftmolekeln“ nur *wenig* schwereren CO_2 -Gas-molekeln an der kühleren Blattseite eintreten, dagegen kann sich dieser Effekt in einer Anreicherung der mit Kohlendioxyd beladenen, wesentlich schwereren Zwischenprodukte, die später als „Kerne“ definiert werden, an der kühleren Fläche entsprechend stärker auswirken.

Diese aus diesem Effekt und der selektiven Bestrahlung folgende bessere Versorgung der Pflanze mit ihrem Hauptnahrungsstoff erlaubte eine Teilerklärung der mannigfaltigen Gestalten und auffallenden Stellungen der Pflanzen und Blätter mit manchen neuen Aufschlüssen. Die Pflanze schafft sich hiernach selbst durch Auslese ihr *günstigstes Mikroklima*; die Mannigfaltigkeit der Formen der Pflanzen ist, abgesehen von

den schon bekannten Lebensbedingungen, eine Funktion der *Anpassung an die günstigsten selektiven Strahlungs- und Strömungsbedingungen* zur Steigerung des Kohlensäuregehaltes und des Thermodiffusionseffektes.

Diese Annahme der Veränderung des Kohlensäuregehaltes in der nächsten Umgebung der Pflanzen durch Strahlungs-, Feuchte- und Thermodiffusionswirkung führte seinerzeit logisch zu der weiteren Annahme, daß durch die gleichen Faktoren auch die erheblichen *Schwankungen des Kohlendioxydgehaltes der Atmosphäre* — von 0,02 bis 0,04 Vol.-% — beeinflußt werden, die bisher nach meiner Ansicht mit der Assimilation, der Bodenatmung und Verbrennungsprozessen nur unbefriedigend begründet wurden.

Eine gewisse, wenn auch nur schwache Stütze meiner Annahme konnte ich damals in folgenden Arbeiten finden, deren Autoren auf Unstimmigkeiten bei ihren Kohlensäurebestimmungen aufmerksam machen, ohne auf die Ursache näher einzugehen und ohne eine Erklärung zu finden: *E. Reinau* (1930), „Über den CO₂-Gehalt erdnaheer Luftschichten“¹; *A. Schoder* (1932, Dissertation bei Prof. *Harder*, Stuttgart), „Über die Beziehung des Tagesganges der Kohlensäureassimilation von Freilandpflanzen zu den Außenfaktoren“²; weiters die aufschlußreicheren Arbeiten von *Rob. Charles Gut*, besonders die Abhandlung „Le gaz carbonique dans l'atmosphère d'un champ de maïs“³, und noch die Abhandlung von *I. Shafer*, „Effect of light on CO₂ in leaves“⁴.

Meine weitere Annahme, daß die Lichteinstrahlung in unseren Breiten noch genügend *Spielraum* für eine bedeutende *Mehraufnahme* von Kohlensäure zuläßt und daß prinzipiell mehr Assimilat von den Pflanzen als unter normalen Bedingungen verarbeitet werden kann, fand ich in den meisten diesbezüglichen Facharbeiten bestätigt, ja sogar übertroffen; da noch bei *geringen Beleuchtungsstärken*, also wenn die Lichtstärke der hauptsächlich begrenzende Faktor ist, die Assimilationsintensität mit der Kohlendioxydspannung ansteigt. Dies zeigt, daß bei natürlichem Kohlendioxydgehalt, selbst wenn nur relativ wenige Chlorophyllteilchen durch Lichtquanten angeregt werden, ein Teil davon durch den Mangel an Kohlendioxyd wieder, ohne zur Assimilation beigetragen zu haben, abklingt. Ein Hinweis, daß der Assimilationsprozeß eine Zeitreaktion sein dürfte.

Die meisten diesbezüglichen Arbeiten geben an, daß eine Stoffproduktionserhöhung um 50 bis 100% durch eine begrenzte Kohlendioxydsteigerung erreicht werden kann, und zeigen, daß die Pflanzen das vermehrt erzeugte Assimilat verwerten können.

Trotzdem ergaben die vielen Versuche, durch Kohlendioxyddüngung eine Ertragssteigerung zu erreichen — ich erwähne nur das Buch von

¹ Gerlands Beiträge zur Geophysik 25, 178—193 (1930).

² Jahrb. f. wiss. Botanik 76, 441—484 (1932).

³ Ber. Schweiz. Bot. Ges. 50, 293—300 (1940).

⁴ Plant Physiology 13, 141—156 (1938).

Henrik Lundegårdh (Jena 1924): „Der Kreislauf der Kohlensäure in der Natur“ —, keine günstigen Resultate, offenbar deswegen, weil die Rolle, welche das Kohlendioxyd in der Atmosphäre spielt, nicht genügend bekannt war. Als weitere Arbeiten auf diesem Gebiete seien die von *S. Schurbitzky* „Die Bedeutung des Stallmistes als eine Quelle zur Ernährung der Pflanzen mit Kohlendioxyd“⁵ und von *W. M. Katunsky* „Über die Veränderung der photosynthetischen Aktivität der Pflanzen bei ihrem Wachstum und ihrer Entwicklung im Zusammenhang mit dem Problem der Kohlensäuredüngung“⁶ angeführt.

Auf Grund der geschilderten Überlegungen und beeindruckt durch die Möglichkeit, in den lebenswichtigen natürlichen Kohlenstoffkreislauf einzugreifen, entschloß ich mich Ende 1945, den experimentellen Nachweis all der oben angeführten Annahmen auf breiter Basis zu versuchen, ein Programm, das nur durch die Mithilfe mehrerer Fachgenossen verwirklicht werden konnte, als die ich — in alphabetischer Folge — *L. Balcarczyk*, *G. Ortner*, *G. Stetter*, *G. Wagner* und *H. Wambacher* zu nennen habe.

Wenn ich die Ergebnisse der über 20000 Kohlendioxydbestimmungen vorwegnehme, so kann über eine überraschend gute Bestätigung meiner Annahmen berichtet werden; darüber hinaus lieferten die Versuchsergebnisse neue Erkenntnisse über die eigentlich sich abspielenden Vorgänge.

II. Neue Gesichtspunkte zur Assimilation.

Um zunächst meine pflanzenphysiologischen Betrachtungen abzuschließen, sollen hier die im Anschluß an die Versuche entstandenen Überlegungen vorweggenommen werden.

Die oben geforderten Zwischenprodukte nennen wir jetzt „Kerne“ (in Anlehnung an die Kondensationskerne); sie spielen eine ausschlaggebende Rolle bei der Schaffung günstiger Vorbedingungen und bei dem Assimilationsprozeß selbst. Diese Kerne haben die Eigenschaft, Kohlendioxyd aus der Atmosphäre unter dem Einfluß der Strahlung und Feuchte *aufzunehmen* oder *abzugeben*. Es gibt mehrere Arten von Kernen. Kommen in das Mikroklima der Pflanzen solche Kerne, die für sie *unerwünscht* sind, so werden sie durch selektive Strahlung, besonders unter den Blättern, weitgehend zerstört, auch wenn sie mit Kohlendioxyd beladen sind (Kohlendioxydanlagerungen oder -speicherungen); dieses freigewordene CO₂ wird wieder an die Gasphase abgegeben und mit dem schon darin vorhandenen CO₂ als solches von der Pflanze aufgenommen und durch Chlorophyll umgewandelt. *Erwünschte* Kerne sind dagegen solche, *in welchen* offenbar schon eine *erste Stufe* der CO₂-

⁵ Die Chemisierung der sozial. Landwirtschaft 1939, Nr. 2, 52—54.

⁶ Ber. Akad. Wiss. S. S. S. R., Abt. f. Biol. 1939, Nr. 1, 85—101.

Umwandlung stattfindet; sie lagern bei selektiver Bestrahlung noch weiteres Kohlendioxyd an und die gebildete „Kernkohlsäure“ kann offenbar durch in der Pflanze vorhandene Enzyme weiter verarbeitet werden. An beiden Vorgängen wird die Feuchte der Atmosphäre, die auch durch die Transpiration beeinflußt wird, maßgebend beteiligt sein. Beide Prozesse der Vorstufenbildung brauchen Strahlungsenergie; deren Aufnahme einerseits durch das Chlorophyll, andererseits durch den Kern erfolgt, aber zeitlich und örtlich *getrennt*. Es sei hier noch auf die Möglichkeit einer „Dunkelreaktion“ zwischen Kernkohlsäure und Enzym hingewiesen. Über die Dauer des Kernanregungszustandes und über die Beständigkeit der Kernkohlsäure wird noch weiter unten ausführlich berichtet.

Die Annahme, daß die Umwandlung des Kohlendioxyds über zwei verschiedene Systeme erfolgt, findet eine Stütze in den „Untersuchungen über Assimilation der CO_2 “ von *R. Willstätter* und *A. Stoll* (Berlin 1918). Nach ihren Versuchen mit Blättern der grünen Stammform und von gelben Varietäten kommen sie zu dem Schluß, daß die Assimilationsleistung abhängig vom Chlorophyllgehalt und von einem Enzym ist, welches sie in einem wasserlöslichen gelben Farbstoff zu erblicken glauben. Die gelben Blätter zeigen eine größere Abhängigkeit der Assimilation von der Beleuchtung, die grünen von der Temperatur; das heißt, die Assimilationsleistung gelber Blätter sinkt mit abnehmender Intensität des Lichtes sehr rasch, während grüne Blätter bis zirka ein Viertel des Sonnenlichtes konstante Assimilation zeigen. Die Temperatur hat bei grünen Blättern steigernden Einfluß auf die Assimilation, während die gelben schon ab 20° keine Veränderung zeigen.

Diese eindeutig festgestellten zwei Systeme sollen aber nach ihrer Deutung in einem Zusammenwirken zwischen dem Chlorophyll und dem enzymatischen System in der Photosynthese bestehen. Nach meiner Ansicht aber arbeiten beide Systeme *getrennt*. Eine erste Vorstufe der Umwandlung wird in beiden Fällen durch Strahlung erreicht; nur wird diese im einen Fall durch Chlorophyll, im anderen Fall durch die Anlagerung außerhalb oder innerhalb der Pflanze an „Kerne“ bewirkt.

Diese bisher unerkannten Vorgänge, die sowohl auf die Vorbedingungen als auch auf den eigentlichen Assimilationsprozeß Einfluß nehmen, werden hier kurz zusammengefaßt:

Außer den drei bekannten äußeren Faktoren, die Einfluß auf die Assimilationsintensität nehmen, wirken bestimmend auf diese Vorgänge „Kerne“, die Kohlsäure in verschiedener Form aufnehmen und abgeben können. Der Phasenwechsel des Kohlendioxyds und Wassers wird durch *Strahlung* auf diese selektiv absorbierenden Gebilde, weiters durch die *Größe* der Kerne und die *Feuchte* bestimmt. Die gegebenen natürlichen Kerne, die diese Eigenschaft in verschiedener Art zeigen,

sind abhängig von der geographischen Lage und von der Großwetterlage, wie erstmalig *G. Stetter* feststellen konnte. Die Assimilationsintensität wird aber auch ohne Phasenwechsel durch Heranbringung der mit Kohlensäure beladenen Kerne zu den Assimilationsorganen durch den *Thermodynamische Diffusionseffekt* und, wie erstmalig von *G. Wagner* erkannt wurde, durch die negative *Photophorese* beeinflusst.

III. CO₂-Konzentration als Luftmassenmerkmal.

Prof. Dr. *Georg Stetter*, der mir durch seine elementare Ableitung, der ersten „einfachen und anschaulichen“ Erklärung, des vorher nur durch Berechnungen gedeuteten Thermodynamische Diffusionseffektes bekannt wurde⁷, begann Anfang 1946 auf meinen Wunsch auch experimentell an der Lösung der aufgeworfenen Probleme zu arbeiten. *Stetter* konnte zunächst meine Annahme bestätigen, daß die bedeutenden CO₂-Schwankungen zwischen etwa 0,02 und 0,04 Vol.-% mit den bisher dafür verantwortlich gemachten Ursachen allein nicht erklärt werden können. Die am Sprungturm der Badeanstalt in Thumersbach im Winter und besonders die auf der Schmittenhöhe bei Zell am See bei Schneelage von *Stetter* nach der Methode von *Pettenkofer-Hesse* durchgeführten Messungen hätten wegen des praktisch vollkommenen Ausschlusses der bekannten Faktoren, wie Assimilation, Bodenatmung und Verbrennung, keine nennenswerten Schwankungen ergeben dürfen; tatsächlich zeigten aber diese mehrere hundert Einzelmessungen die oben angeführten Schwankungen. Darüber hinaus konnte *Stetter* die unerwartete und aufschlußreiche Feststellung machen: „Diese Messungen brachten unter anderem das wesentliche Ergebnis, daß der Kohlensäuregehalt ein charakteristisches, und zwar konservatives Luftmassenmerkmal ist. Eindeutig steht fest, daß ozeanische Westluft (bei uns der häufigste Fall) etwa den als normal angesehenen mittleren Kohlensäuregehalt hat, Südwest- (also Tropik-) Luft einen niedrigeren; während Arktisluft die höchsten, und zwar beträchtlich höhere Werte aufweist.“

Im übrigen ergab sich die für die weiteren Versuche wichtige Feststellung, daß in einer großen homogenen Luftmasse, in der sich ja auch die meteorologischen Elemente nicht stark ändern, keine großen und zumindest keine raschen Schwankungen auftreten. Die einmal erwiesene Abhängigkeit von der Luftmasse konnte dann auch in der Niederung mit Leichtigkeit erkannt werden, wenn von lokalen Einflüssen oder von Störungen, z. B. Motoren, weidendem Vieh, Rauch usw. abstrahiert wurde.“

Eine Erklärung für diesen mit der Großwetterlage schwankenden

⁷ *G. Stetter*, Zum Verständnis des Trennröhreffektes. Österr. Chemiker-Ztg. 45, 130 (1942).

Kohlendioxydgehalt konnte vorerst nicht gebracht werden. Die Ursache allein in der Thermodiffusionswirkung zu suchen, befriedigte nicht.

IV. Verschiebung der CO₂-Konzentration durch Anwendung eines Temperaturgefälles (Kohlensäureeffekt). Die „Kern“-Hypothese.

Von mir im Juni bis August 1947 angesetzte Versuche erlaubten endlich unter gewissen Bedingungen, wenn auch unregelmäßig reproduzierbar, erstmalig willkürliche CO₂-Gehaltsveränderungen in der Luft durch Experimente hervorzubringen. Dieser, durch ein *Temperaturgefälle* zwischen zwei vertikal übereinander befindlichen Gefäßen hervorgebrachte sogenannte *Kohlensäureeffekt* konnte von mir auch als abhängig von der Strahlung gefunden werden. Schon vor diesen Versuchen hatten wir, begründet durch die Messungen von *Stetter* (Abschn. III) und durch Literaturangaben festhalten können, daß bei *feinem* Nebel und Dunst der CO₂-Gehalt *steigt*, bei *grobem* Nebel und Regen der CO₂-Gehalt aber *keine Veränderung* zeigt.

Nach Abschluß dieser ersten Versuchsserie stellte ich Anfang September 1947 fest: In der Atmosphäre liegt das Kohlendioxyd zum Teil in Gasform und zum Teil gebunden an sogenannte Kerne (in Anlehnung an die Kondensationskerne) vor; die Aufteilung auf diese zwei Phasen wird beeinflußt durch ein Temperaturgefälle, durch die Bestrahlung und durch die Größe der Kerne. Diese Feststellung wurde mir durch frühere Hinweise von *Stetter* erleichtert. Daß die Thermodiffusion der an sich unveränderten Kerne nicht allein die Ursache dieser CO₂-Gehaltsveränderung sein konnte, sondern daß auch ein Phasenwechsel von CO₂ eintritt, wurde dadurch bewiesen, daß die Summe des CO₂-Gehaltes in den beiden miteinander verbundenen Gefäßen, in denen das Temperaturgefälle ausgebildet wurde, in den seltensten Fällen gleich war mit dem CO₂-Gehalt in einem Vergleichsgefäß. Bei einer Temperaturdifferenz von 3 bis 6° C zwischen der unteren gekühlten Flasche, die mit einem paraffinierten Gummischlauch mit einer zweiten Flasche, Öffnung auf Öffnung gestellt, verbunden wurde, konnte in der *unteren* Flasche immer ein *höherer* CO₂-Gehalt, schwankend, aber bis um 26%, gegenüber der oberen Flasche festgestellt werden. Als Gefäß wurden Flaschen aus gewöhnlichem Glase verwendet, weil im Jahre 1947 Jenaer Gerätéglass nicht erhältlich war. Meine vorgefaßte Meinung des Strahlungseinflusses sah ich bestätigt durch Unstimmigkeiten bei Verwendung von wasserhellen und grünen Flaschen; besonders aber durch Versuche, wobei die untere, gekühlte Flasche mit einem *schwarz* angefärbten Stoff umhüllt war, der zumindestens im nahen Ultrarot auch schwarz war — und bei denen der erwartete und schon gewohnte Effekt der Kohlensäureanreicherung in der unteren Flasche *ausblieb*.

Die unerwartete räumliche Verteilung der Kohlensäure in einem *Zimmer*, wie ich sie bei Versuchen feststellen konnte, einfach zu erklären, scheidet aber auch noch heute, nach all den gewonnenen Erfahrungen. Ich stellte in diesem Zimmer eine relative Feuchtigkeit von über 90% her; nachdem durch einen Ventilator die durch die Atmungsluft verursachten Unregelmäßigkeiten im CO₂-Gehalt ausgeglichen waren, wurde nach einer entsprechenden Pause die Luft in Meßgefäße einerseits zirka 10 cm über dem Boden, anderseits in etwa 170 cm Höhe mit der nötigen Vorsicht (durch Ausleeren der Flüssigkeit) eingefüllt. Im oberen Gefäß konnte immer mehr CO₂ gemessen werden, und zwar — schwankend — um 12 bis 21%.

Mitte September 1947 wurden auf meinen Wunsch meine Versuche (auch die Versuche über die merkwürdige Verteilung des CO₂ in geschlossenen Räumen) von Prof. Dr. G. Wagner, Techn. Hochschule Wien, wiederholt. Die CO₂-Bestimmungen erfolgten, wie bei meinen und *Stetters* Messungen, titrimetrisch nach *Pettenkofer-Hesse*; nur konnte *Wagner* in seiner Anordnung die Fehlergrenze der Bestimmungsmethode auf 1% herabdrücken. Die Ergebnisse bestätigten meine bisher erhaltenen Resultate: Im unteren Kolben (3 bis 5° C kälter als der obere Kolben) wurde bis maximal 30% mehr CO₂ gemessen als im oberen Kolben. Manchmal sank der Effekt auch auf die Fehlergrenze herab. *Wagner* konnte aber noch feststellen, daß nur bei Beobachtung eines „feinen“ *Tyndall*-Effektes, sichtbar gemacht durch Bestrahlung des unteren Kolbens mit einem schmalen Lichtbündel, die Kohlendioxydanreicherung gemessen werden konnte; sowohl bei Ausbleiben des *Tyndall*-Effektes als auch bei Auftreten eines „groben“ *Tyndall*-Effektes (Makrotröpfchen) blieb die Anreicherung aus. Diese wertvolle Beobachtung stimmte gut mit *Stetters* und meiner Annahme überein, daß eine untere Grenze der Feuchte notwendig sei, daß aber bei Anwachsen der Tröpfchen die angelagerte Kohlensäure wieder, wenigstens zum Teil, in die Gasphase übergeht. Weiters konnte *Wagner* noch folgende Beobachtung machen: Der feine *Tyndall*-Nebel zeigte im grünen Licht negative und im weißen Licht positive Photophoresis; die bei grünem Licht der Lichtquelle entgegenwandernden, mit Kohlensäure beladenen Kerne erlaubten unter anderem Schlüsse über die unter den Blattdächern vor sich gehenden Vorgänge. Auch fand *Wagner* an der Decke eines unbetretenen Raumes nach Abblasen von CO₂ unter gewissen Bedingungen einen höheren CO₂-Wert als in der Mitte des Luftraumes in Übereinstimmung mit meinem „Zimmer-als-Gefäß“-Versuch.

V. Kontrollversuche mit kernfreier Luft.

Im Vordergrund stand nun die Frage: Waren die durch Titration gemessenen Veränderungen des Säuregehaltes von Luftproben, hervor-

gerufen durch Veränderung der Temperatur (Feuchte) und der Strahlungsverhältnisse tatsächlich an die Gegenwart von Kernen (Schwebstoffen) gebunden? Sie konnte bald eindeutig beantwortet werden. *Stetter* kam auf meine Anregung zurück, mittelst einer von ihm stammenden Anordnung, des nach dem Prinzip der Thermodiffusion arbeitenden *thermischen Staubabscheiders* die *Kerne* aus der zu messenden Luft zu *eliminieren*.

Stetter hatte, ganz unabhängig von dieser Arbeit, für die praktische Feinstaubabscheidung bereits derartige Anordnungen berechnet und gebaut. Er hatte auch bereits nachgewiesen, daß sie übereinstimmend mit der Theorie funktionieren, laut welcher „Schwebeteilchen von beliebiger Kleinheit quantitativ abgeschieden werden müssen, sofern sie nur noch groß gegen die Moleküle sind; genauer gesagt, wenn ihre Eigendiffusion gegen die Diffusion der Luftmoleküle vernachlässigt werden kann“.

Stetter berechnete für meine Zwecke ein solches thermisches Abscheiderohr, welches dann von *Wagner* mit allen experimentellen Feinheiten zusammengestellt wurde. Es wurde einerseits in die Luftzufuhrleitung eingeschmolzen und andererseits über Schliche mit dem Meßkolben verbunden. Zwischen das *Stetter*-Rohr und den Meßkolben wurde noch eine Glasspiralschleife in einem Wasserbad eingeschaltet, um die Temperatur der entkernten Luft herabzusetzen, obwohl Vorversuche von *Wagner* zeigten, daß in einem abgeschlossenen Kolben mit Wasserbelag bis zirka 40° C der feine *Tyndall*-Effekt sichtbar und damit der Kohlensäureeffekt zu erwarten war. Die Sauggeschwindigkeit und die Temperatur wurden laufend kontrolliert. Die Luftprobe wurde erst nach reichlich langer Durchsaugzeit zur Bestimmung des CO₂-Gehaltes verwendet.

Zusammenfassend ergaben die zahlreichen Versuche, damals und zu späteren Zeiten, gleichgültig welche Versuchsanordnung angewendet wurde, daß in den durch ein *Stetter*-Rohr *entkernten* Luftproben gegenüber dem Testkolben nur Erhöhungen von 0 bis 3% der CO₂-Werte auftraten, auch wenn die gleichlaufenden Versuche ohne *Stetter*-Rohr Erhöhungen durch Strahlungseinflüsse von über 20%, was oft der Fall war, und auch über 30% ergaben. *Der Kohlensäureeffekt tritt also nur in Gegenwart von Kernen auf*. Nur bei einer Versuchsserie, auf die ich noch zurückkomme, schien das *Stetter*-Rohr keine Wirkung zu zeigen.

VI. Der Bubbler-Effekt.

Zur Luftprobenahme wurden verschiedene Methoden angewendet. Anfangs wurde die zu untersuchende Luft dadurch in ein Meßgefäß gebracht, daß dieses mit Wasser gefüllte Gefäß am Probeort entleert und

die Luft in das Gefäß einströmen gelassen wurde. Systematische Versuche von *Stetter* zeigten aber, daß auch für Relativversuche diese Probenahme nicht genügend exakt sei. Wird die Luftprobe durch Ausgießen von Wasser aus einem Gefäß mit engerem Hals genommen, so daß sie in Blasen durch das Füllwasser aufsteigt (bubbelt), so wird ein höherer CO₂-Gehalt gemessen, gegenüber z. B. dem CO₂-Gehalt der Luft, die durch *Abhebern* der Füllflüssigkeit in das Meßgefäß eingebracht wurde; diese CO₂-Steigerung trat auch ein bei Verwendung von im Kohlensäuregleichgewicht mit der zu messenden Luft stehenden dest. H₂O. Da Blasengröße und Blasengeschwindigkeit, nach Feststellung von *Stetter*, einen großen Einfluß auf diesen sogenannten *Bubbel-Effekt* haben, konnten beim Entleeren der Füllflüssigkeit leicht Unregelmäßigkeiten auftreten.

VII. Wirkstoffversuche.

Kleine Mengen bestimmter Stoffe beeinflussen die CO₂-Werte stark. Zum Studium ihrer Wirkung hebte *Stetter* bei seinen diesbezüglichen Versuchen die Füllflüssigkeit (dest. H₂O) ab und saugte hierbei die Luft aus einem oben offenen Kasten ein; in diesem Kasten war die den „Wirkstoff“ in Spuren abgebende Substanz eingebracht.

Wurde z. B. Chlor als Wirkstoff verwendet, so konnte *Stetter* die merkwürdige Tatsache feststellen, daß bei Westluft ein CO₂-Zuwachs und bei Arktisluft eine CO₂-Verminderung gegenüber dem Vergleichskolben ohne Chlor gemessen wurde. Die in III beschriebene Feststellung von *Stetter*, daß von den verschiedenen Luftmassen z. B. Westluft einen mittleren Kohlendioxydgehalt, Arktisluft einen bedeutend höheren Gehalt aufweist, konnte von *Stetter* dahin erweitert werden, daß *verschiedene Kohlensäurekerne* in den verschiedenen Luftmassen vorliegen, die gegenüber Spurenzusätzen von Halogenen *verschieden reagieren*. Diese Ergebnisse ermöglichten es mir bei meinen später angeführten Spektralversuchen, eine Erklärung für die merkwürdige Erscheinung zu geben, daß die Wirkung bestimmter Spektralbanden auf die Kerne, also z. B. eine CO₂-Anlagerung, manchmal vollkommen ausblieb; die Ursache war der Wechsel der Kernarten mit der Veränderung der Großwetterlage. Durch diese Erkenntnisse wurde auch die durch die Spektralversuche ermöglichte Identifizierung der Kerne erleichtert und die Übereinstimmung der Resultate der Wirkstoff- mit denen der Spektralversuche ergab eine breitere Erkenntnisbasis in der Entwicklung dieser Arbeit. *Stetter* konnte aber noch weiters feststellen, daß die sprunghaften Schwankungen des CO₂-Gehaltes der Atmosphäre und die Veränderungen des CO₂-Gehaltes bei Halogenzusätzen gegenüber dem Vergleichskolben, die auch abhängig von den Veränderungen der Großwetterlage sind, schon gemessen werden können, *bevor* nach den meteorologischen Daten

des normalen Wetterdienstes eine Veränderung der Großwetterlage zu erwarten oder die neue Luftmasse schon eingetroffen war. Diese zeitliche Verbesserung der Wetterprognosen konnte einige Stunden betragen und besonders vor Eintreffen von Arktisluft bis 24 Std. erreichen.

Es mußte hierbei die merkwürdige Übereinstimmung auffallen, daß bei den gleichen Änderungen der Großwetterlage, bei denen die Ozonforscher ein Ansteigen des Ozonwertes messen konnten, wie z. B. an der Rückseite eines Tiefs, *G. Stetter* ein starkes Anwachsen des CO_2 -Gehaltes der Luft und bei Zusätzen von Chlorspuren eine Verminderung gegenüber dem Vergleichskolben feststellen konnte. Es besteht eindeutig eine Korrelation zwischen beiden Erscheinungen.

G. Stetter stellte zu dem merkwürdigen Vorsprung der CO_2 -Messung gegenüber den meteorologischen Messungen folgende Überlegung an: „Wenn sich eine Luftmasse schon ankündigt, bevor sie in den meteorologischen Elementen am Boden nachweisbar ist, so kann das nur auf *Vorgänge in der Höhe* zurückzuführen sein, welche dem Wettergeschehen am Boden vorausziehen. Man weiß, daß z. B. Kaltluftvorstöße ein Vorausziehen in der Höhe erkennen lassen. Auf die CO_2 -Messungen kann sich aber diese in der Phase vorverschobene Höhenwetterlage wohl nur *optisch* auswirken, also durch die Veränderung der zum Boden gelangenden Strahlung.“

Die Wirkstoffversuche zeigten, daß nur bestimmte Substanzen wirksam sind; bisher wurden nur solche gefunden, die sich durch starken Geruch auszeichnen. Eine Unterteilung kann noch dadurch vorgenommen werden, daß die Stoffe der einen Gruppe (z. B. Halogene) schon in *sehr* geringen Dosen wirken, in denen sie z. B. durch Geruch nicht mehr wahrgenommen werden können, man also von einer *katalytischen* Wirkung sprechen kann; die andere Gruppe wirkt auch in etwas größeren Mengen, verursacht aber auch dann nur ein begrenztes Ansteigen des Effektes.

VIII. Erste Bestrahlungsversuche.

G. Wagner brachte für seine Versuche und CO_2 -Bestimmungen die zu untersuchende Luft durch längeres *Durchsaugen* mittels einer Wasserstrahlpumpe in die Meßkolben; auch während des Versuches, also z. B. bei Bestrahlung des Kolbens oder bei Wirkstoffversuchen, wurde kontinuierlich durchgesaugt. *G. Wagner* verwendete anfangs grüne Glasstürze über dem Meßkolben und später ein auf empirischem Wege gefundenes grünes Flüssigkeitsfilter, durch das der Meßkolben bestrahlt wurde. Es ist sein Verdienst, eindeutig festgestellt zu haben, daß im *sichtbaren* Wellenbereich Strahlungseinflüsse auf den Kohlensäureeffekt (Abschn. IV) eintreten. Auf Grund meiner seinerzeitigen teleologischen Schlüsse und meiner Versuche vermutete ich damals, daß im ganzen Tageslichtspektrum

wirksame Gebiete auftreten können, die Einflüsse auf den Kohlensäureeffekt haben; besonders hoffte ich, allerdings in den ultraroten Gebieten, in denen H_2O und CO_2 absorbieren, einen Einflußnachweis erbringen zu können. Mein seinerzeitiger Forschungsauftrag beinhaltete daher unter anderem ganz allgemein die Aufgabenstellung, den Einfluß der Strahlung auf den von mir gefundenen Kohlensäureeffekt zu untersuchen. Somit hat *G. Wagner* mit seinem Grünfilter einen Nachweis über wirksame Gebiete im *Sichtbaren* erbracht. Wurde dieses grüne Flüssigkeitsfilter, das von blau bis orange durchlässig war, eingesetzt, das heißt der Meßkolben grün bestrahlt, so konnten bedeutende, aber sehr schwankende CO_2 -Zunahmen gegenüber dem unbestrahlten Kolben gemessen werden. Bei Zusätzen von Wirkstoffen, z. B. von Jod vor dem Ansaugrohr, konnten um 20% höhere Werte und, wenn dieser Kolben noch unter einem grünen Glassturz stand, um bis 40% höhere CO_2 -Werte gemessen werden gegenüber dem Meßkolben ohne Jod.

G. Wagner konnte mit seiner Durchsaugmethode auch die *Zeit* bestimmen, die nötig war, um bei Bestrahlungen des Meßkolbens eine maximale Wirkung zu erzielen; bis 15 Min. Bestrahlungsdauer stieg der CO_2 -Wert noch merklich an, nach 20 Min. konnte keine weitere CO_2 -Vermehrung gemessen werden.

Außerdem konnte *G. Wagner* bei bedecktem Himmel, sobald das Empfinden einer schwülen Atmosphäre vorherrschte, ein sprunghaftes Ansteigen des CO_2 -wertes messen und daher vermuten, daß diese Steigerungen mit den elektrostatischen Aufladungen, die vor Gewittern in der Atmosphäre auftreten, im Zusammenhang stehen.

G. Wagner hat während seiner Mitarbeit noch auf manchen Gebieten dieser Entwicklungsarbeit wertvolle Ergebnisse beigestellt, besonders sei noch auf seine Versuche mit Wirkstoffzusätzen mit und ohne Verwendung des *Stetter*-Rohres und auf seine Versuche mit Terpentin als Wirkstoffsubstanz hingewiesen. Er wird über seine Versuchsergebnisse in einer eigenen Mitteilung berichten.

IX. Oberflächeneffekte.

G. Stetter konnte bei seinen Wirkstoffversuchen einen starken Einfluß von *Glasflächen* feststellen, aber nur dann, wenn die Glasflächen vor den Versuchen *frisch gereinigt* wurden; sobald die Glasflächen einige Tage der umgebenden Luft ausgesetzt waren, trat dieser, mit der Großwetterlage wechselnde Glaseffekt nicht auf. Durch diese Feststellung konnte ich erst die von *Wagner* seinerzeit durchgeführte Versuchsserie mit dem *Stetter*-Rohr erklären, der einzigen, die der Kerntheorie zu widersprechen — oder die dem Jod eine Rolle als Kern einzuräumen — schien.

Bei den in VIII angeführten Versuchen von *G. Wagner* mit Jod wurden 2 bis 3 mg Jod in die Öffnung des Luftansaugrohres eingebracht und durch Erhitzen verteilt; das *Stetter*-Rohr funktionierte im erwarteten Sinn, das heißt die entkernte Luft zeigte keine CO_2 -Gehaltsveränderung, dagegen traten in den Versuchen mit unentkernter Luft Erhöhungen um 20% ein.

Um den Apparat wieder jodrein zu machen, wurde von *G. Wagner* ein neues Ansaugrohr eingesetzt und das *Stetter*-Rohr nach Durchspülung mit Kaliumjodidlösung und Wasser, mit Chromschwefelsäure und Wasser gereinigt. Aber die nächsten 7 Versuche zeigten keine Abnahme des Effektes, obwohl neuerlich kein Jod zugesetzt wurde, im Gegenteil, die Werte stiegen noch an und auch die entkernte Luft wies noch bedeutende CO_2 -Steigerungen auf. Die Erhöhungen im grünen *Bubbel*-Kolben gegenüber dem Vergleichskolben betrugten ohne *Stetter*-Rohr 40 bis 50% und mit dem *Stetter*-Rohr noch 20 bis 30%. Zur Deutung dieser Erscheinung bin ich allerdings gezwungen, spätere Erkenntnisse vorwegzunehmen: Es waren noch Spuren des sublimierten Jods von den vorhergehenden Versuchen in der Umgebung des Fensters vorhanden; das Jod zerstörte einen geringen Teil der CO_2 -Anlagerungen in der Atmosphäre, die Werte im Vergleichskolben stiegen durch teilweisen Zerfall der Kernkohlenensäure über das Mittel an, vermutlich herrschten ältere Westluftmassen vor. Die Grünbestrahlung des Versuchskolbens beschleunigte und vergrößerte dieses Zerstörungswerk bedeutend, der CO_2 -Gehalt schnellte hinauf, weil das CO_2 in die meßbare Form — in die Gasphase — übergang. Bei Einschaltung des *Stetter*-Rohres diffundierten alle Kerne an die kühlere Glaswand im *Stetter*-Rohr; zum Unterschied aber zu den Versuchen vor der Reinigung der Apparatur, wo die mit Kohlenensäure beladenen Kerne an der kühlen Glaswand blieben und ihre Kohlenensäure halten konnten, zerfielen die Kerne (oder nur die Kohlenäureanlagerung) an der durch die Reinigung *aktivierten* Glaswand, auch ihr CO_2 ging in die Gasphase, konnte dort gemessen werden und täuschte durch die nun sehr hoch gemessenen CO_2 -Werte ein Nichtfunktionieren des thermischen Abscheiders vor.

X. Die Unstimmigkeiten der maßanalytischen Methode. Erste Spektralversuche mit definierten Luftvolumen.

Wie man sieht, ist die Erklärung der Effekte nicht ganz einfach, aber man muß bedenken, daß die grundlegende Frage damals noch nicht geklärt war: *Was bedeutet eine gemessene Erhöhung des CO_2 -Gehaltes?* Damals nahmen wir an, daß durch die Strahlungs- und Feuchteinflüsse Kohlendioxyd und Wasser Anlagerungen an Kerne oder selbst Kerne bilden, daß dieses nun in der Gasphase fehlende CO_2 durch Diffusion

nachgeliefert und daß die *Summe* aus angelagerter Kernkohlen­säure und CO_2 -Gas gemessen wird; dadurch sollte bei der Messung die Erhöhung verursacht sein. Diese Ansicht stimmte aber nur zum Teil; denn, wie ich erst später nachweisen konnte, bedeutete bei den meisten der Strahlungsversuche eine Erhöhung des CO_2 -Gehaltes eine *Abspaltung der Kernkohlen­säure*. Dazu mußte aber die anfänglich bedenkliche Annahme gemacht werden, daß die *Kernkohlen­säure*, wenigstens zum Teil, bei der Messung mit 0,01 n Barytlauge *nicht mitgemessen wird*. Durch Tausende von CO_2 -Bestimmungen unter verschiedenen Versuchsbedingungen wurde aber immer wieder dieses merkwürdige Verhalten der Kernkohlen­säure bestätigt.

Im folgenden führe ich meine Versuche an, deren Ergebnisse endlich eine Klärung der grundlegenden Fragen brachten. Dabei konnten außer der Erfassung der Vorgänge des Kohlensäurephasenwechsels, bei denen die Kernphase nicht mitgemessen wird, die Vorgänge, die diesen Kohlensäureeffekt einleiten, nämlich die *Strahlungsbedingungen*, weitgehendst geklärt werden. Der dabei geführte Nachweis, daß die Lichtempfindlichkeit der Kerne an bestimmte *schmale Spektralbanden* gebunden ist, führt zwanglos zu der Annahme, daß es sich um Gebilde ganz bestimmter Struktur handelt, die diesen Kohlensäureeffekt zeigen und daß somit die Kerne als Ganzheitsgebilde mit wohldefinierten Quantenzuständen anzusprechen sind.

Die Bestrahlung der Luft im Durchsaugkolben nach der von *Wagner* (Abschn. VIII) benutzten Methode, wobei aber verschiedene definierte Farbglasfilter zur Anwendung gelangten, führte bei meinen Versuchen zu keinen eindeutigen Ergebnissen; die Resultate waren unregelmäßig und ließen einen Zusammenhang missen. Nur im Ultrarotbereich konnten bei gleichbleibender Großwetterlage wirksame Gebiete gefunden werden, die reproduzierbare Veränderungen des CO_2 -Wertes zu messen erlaubten. Ich nahm an und, wie die späteren Versuche zeigten, zu Recht: 1. daß die mit den Farbgläsern zur Einwirkung gebrachten Bereiche, besonders im sichtbaren Spektralgebiet, *zu breit* waren, um die einzelnen relativ schmalen Absorptionsstellen der verschiedenen Kernarten mit ihren verschiedenen Auswirkungen auf den CO_2 -Gehalt getrennt zu erfassen und 2. daß noch ein bisher unbekannter Faktor eine ausschlaggebende Rolle spielen müsse, worauf besonders die sprunghaften, nicht reproduzierbaren, dabei aber bedeutenden Veränderungen der CO_2 -Erhöhungen, gemessen nach Strahlungseinflüssen, jedoch bei Verwendung der gleichen Farbfilter, hindeuteten.

Die Versuchsanordnung wurde daher wesentlich geändert: der Kolben mit der auf ihren CO_2 -Gehalt zu bestimmenden Luft wurde mit Licht bestrahlt, das *durch ein Prisma zerlegt* und durch eine Stablinse kleiner Brennweite auf den Kolben ausgefächert wurde; dadurch wurden *schmale*

Spektralbereiche zur Einwirkung gebracht, die im Violett zirka 5μ und im Rot bis zu 20μ breit waren. Weiters änderte ich die Durchsaugmethode dahin, daß während der Bestrahlung nicht mehr durchgesaugt wurde; der Kolben stand während der Bestrahlung nur mehr durch das enge Ansaugrohr solange mit der Außenluft in Verbindung, bis der Temperatenausgleich erreicht war. Dadurch war ein definiertes Volumen gegeben.

Die Versuche wurden in meinem Labor nach meinen Anordnungen von Dr. L. Balcarczyk als Chemiker durchgeführt; Prof. G. Ortner war bei der Installierung der Spektralanlage behilflich.

Vorerst wurde aber die Suche nach dem vermuteten unbekanntem Faktor aufgenommen und gleich die erste Versuchsserie brachte den Erfolg. Ich ließ den bisherigen Versuchsritus zunächst derart verändern, daß der Kolben nach der Grünbestrahlung (mit Wagner-Grünfilter, Durchlässigkeit von blau — orange) um zirka 10 Min. länger der Zimmerbeleuchtung (Weißbestrahlung) ausgesetzt war als bisher; die CO_2 -Erhöhungen waren jetzt bedeutend größer als nach dem alten Ritus. Dann verlängerten wir die Grünbestrahlungszeit und verkürzten die Weißbestrahlung; schließlich wurde die Grünbestrahlung von L. Balcarczyk bis zur Titration ausgedehnt. Hierdurch sanken die CO_2 -Werte ganz bedeutend, weit unter den Wert des Vergleichskolbens, der nicht bestrahlt wurde.

Zusammenfassend konnten L. Balcarczyk und ich im Jänner 1949 erstmalig feststellen, daß die nach Bestrahlung mit einem Wagner-Grünfilter bisher gemessenen CO_2 -Erhöhungen nur dann auftreten, wenn der Meßkolben, wie bisher — nach der im verdunkelten Labor vorgenommenen Grünbestrahlung —, während der 30-Min.-Schwenkzeit mit der Barytlaugung und während der Titration im schwachen künstlichen Weißlicht (Zimmerbeleuchtung) steht. Daß aber einerseits, wenn die Weißbestrahlungszeit verlängert wird — z. B. durch Einbeziehung der Zeit für den Temperatenausgleich und für den Barytlaugenzusatz (Vorgänge, die bisher noch unter Grünbestrahlung erfolgten) —, ein noch höherer CO_2 -Wert gemessen werden kann; daß aber andererseits, wenn die Grünbestrahlung im verdunkelten Labor bis zum Schluß der Titration durchgeführt wird (der Farbumschlag des Phenolphthaleins wird bei abgeblendeten Lichtblitzen beobachtet, eine Einführung von L. Balcarczyk), eine bedeutende Verminderung des CO_2 -Gehaltes gemessen werden kann, gegenüber der Luft im Vergleichskolben, der nicht bestrahlt wird. Nach diesen Feststellungen, daß nämlich die Grünbestrahlung allein keine CO_2 -Erhöhung zu messen erlaubt (wie bisher angenommen), sondern eine bedeutende Verminderung hervorruft und daß erst die darauffolgende Weißbestrahlung, auch in einer Zeitreaktion, die Erhöhung des gemessenen CO_2 verursacht, mußten Balcarczyk und

ich weiter annehmen, daß während der Grünbestrahlung eine solche Kohlendioxydanlagerung erfolgt und daß *die hierbei entstandene CO₂-Kernphase nicht mitgemessen wird*; daß weiter die Weißbestrahlung nicht nur die Abgabe dieser neu entstandenen CO₂-Kernphase an die meßbare Gasphase besorgt, sondern daß auch die schon früher bestandenen CO₂-Anlagerungen, nach der Vorwirkung der Grünbestrahlung, im Weißlicht zerfallen; denn sonst hätten nach dem bisherigen Ritus keine Erhöhungen gegenüber dem Vergleichskolben gemessen werden können.

XI. Überblick über die spektralen Einflüsse.

Ich berichte nun über die Spektralversuche mit den neuen Versuchsanordnungen.

Diese Messungen waren so aufschlußreich, daß sie über das ganze Jahr 1949 fortgesetzt wurden. Im *kurzwelligen* Bereich des sichtbaren Spektrums von Violett bis Orange konnte bei alleiniger Einwirkung der einzelnen schmalen Spektralbanden, also im verdunkelten Labor, primär immer nur eine *positive* Wirkung — hierunter sei die Bildung einer CO₂-Anlagerung verstanden — bei bestimmten Wellenlängen festgestellt werden; wenn nach dieser Primärbestrahlung aber eine *sekundäre Bestrahlung* zur Einwirkung kam, z. B. Tageslicht oder künstliches Weißlicht, so war das Verhalten je nach dem Spektralbereich der Primärbestrahlung *verschieden*. Bei nachträglicher gleicher Sekundärbestrahlung trat entweder ein Zerfall der Anlagerungen ein oder sie blieben erhalten und wurden noch stabilisiert; die einzelnen charakteristischen Absorptionsbanden der Kerne, die durch die Primärbestrahlung festgestellt werden konnten, sind teils sehr schmal, teils breiter; manchmal liegen die Banden, die ein bei der nachträglichen Sekundärbestrahlung verschiedenes Verhalten bedingen, knapp nebeneinander im Spektrum.

Im *längerwelligen* Bereich des Sichtbaren im Rot und im Ultrarot konnten dagegen bestimmte Banden bei der Primärbestrahlung auch eine *negative* Wirkung zeigen, das heißt sie wirken zerstörend auf bestehende Anlagerungen ein. In diesem Bereich gibt es aber auch Banden, die sowohl anlagerungsbildend als auch zerstörend wirken können; dies war von der *Kernlage* abhängig, entsprechend der Großwetterlage und der Beschaffenheit der Kerne (z. B. Alter der Kerne und Vorgeschichte). Auch die Wirkung der Spektralfarben im Bereich von Violett bis Orange war von der Kernlage abhängig, jedoch äußerte sie sich nur in der verschieden starken positiven Wirkung oder im Ausbleiben bestimmter Bandenwirkungen. Diese Ergebnisse leiteten eine Identifizierung der verschiedenen Kernarten in die Wege, über die noch ausführlich berichtet wird, nachdem noch einige methodische Fragen behandelt sein werden.

XII. Fehlerquellen: Wandeffekt, Verunreinigungen.

Um über die Größe der als wahrscheinlich zu vermutenden *Kolbenwandwirkung* Klarheit zu bekommen, wurden einerseits Versuchsanordnungen angewendet, um diesen Effekt direkt zu messen (von *G. Wagner* durchgeführt), andererseits wurde die freie Luft bestrahlt, die dann erst zur CO_2 -Bestimmung in einen Kolben eingefüllt wurde. Die Ergebnisse zeigten, daß die Wirkung bei den gebräuchlichen Versuchsmethoden nur in der Größe von 1% liegt und daher zu vernachlässigen ist.

Naheliegende Bedenken, ob die gemessenen Änderungen des CO_2 -Gehaltes auch tatsächlich von dem Phasenwechsel der Kohlensäure herrühren, führten zu weiteren Überlegungen. Die durchschnittlichen Erhöhungen oder Verminderungen betragen bei meinen Spektralversuchen etwa 7%, sie konnten aber bei Wirkstoffzusätzen bis auf 40% ansteigen; sie waren außerdem abhängig von der Intensität des Lichtes, die bei den Spektralversuchen naturgemäß sehr gering war. Daß ein anderer Bestandteil der Luft (Verunreinigungen) die dem Kohlendioxyd zuge dachte Rolle des meistens reversiblen Phasenwechsels spielen sollte, ist wohl auszuschließen. Dagegen bestünde immerhin die Möglichkeit, daß die Bestrahlung dank der Mittlerrolle von absorptionsfähigen Molekeln Veränderungen der Hauptbestandteile der Luft hervorruft, die eine reversible Aziditätsverschiebung bewirken; es könnte so etwa die Bildung von Peroxyden (eventuell auch Perkohlensäure oder Kohlenstoffperoxyd) als Anlagerungsverbindungen in Betracht kommen, wobei der Kohlenstoff vermutlich doch wieder durch das CO_2 eingebracht wird. Ich ersuchte Prof. Dr. *W. Machu*, in meinem Labor Versuche nach folgenden zwei Richtungen hin zu machen: 1. Bei dem sogenannten Kohlensäureeffekt (Abschn. IV) durch eine empfindliche qualitative Analyse die Gegenwart von Wasserstoffperoxyd oder im allgemeinen von Perverbindungen nachzuweisen und 2. unter den gegebenen Verhältnissen eine Peroxydbindung zu forcieren, um durch eine Erhöhung des bisherigen Effektes einen indirekten Nachweis zu führen.

Die Versuche in diesen beiden Richtungen verliefen vollkommen negativ, obwohl die von *W. Machu* für den Nachweis der Peroxydverbindungen verwendeten Überprüfungsverfahren eine Empfindlichkeit in der Größenordnung der gemessenen Aziditätsverschiebungen hatten.

Auch von *G. Wagner* später durchgeführte Versuche, die mit einer Titanylsulfatlösung die Anwesenheit von Perkarbonaten nachweisen sollten, verliefen insoweit negativ, daß erst nach 6 Stdn. Durchsaugzeit eine sehr schwach erkennbare stärkere Gelbfärbung auftrat, als im Vergleichsgefäß. (Über meine derzeitigen Ansichten der Kernkohlensäure wird später berichtet, wenn die Auffassung der Kerne als Zentren behandelt wird.)

XIII. Funktion der Wirkstoffe.

Die Spektralversuche erlaubten auch eine Deutung der Vorgänge, die bei der Verwendung von Halogenen als Wirkstoffe auftraten: Jod kann als markantes Beispiel für optisch sensibilisierte Energieübertragung angeführt werden, indem andere Molekeln, die durch eine bestimmte Strahlung nicht direkt angeregt werden können, von angeregten Jodmolekeln, die Absorptionsbanden in diesem Strahlungsgebiet aufweisen, die Strahlungsenergie durch Stoß übernehmen können. Die Kerne mit ihren definierten Absorptionsbanden werden ja deswegen in den *unteren* Schichten der Atmosphäre keine oder nur sehr wenig (auch über die Vermittlung des natürlichen Jodgehaltes der Atmosphäre, der etwa $3,5 \cdot 10^{-9}$ Vol.-% beträgt) Strahlungsenergie aufnehmen können, weil durch gleichartige Kerne der darüber gelagerten Schichten das Tageslicht an der Erdoberfläche in diesen Kernbanden mehr oder weniger ausgefiltert ist, so daß die Halogene als Energieüberträger in Funktion treten können. Daß in den unteren Atmosphärenschichten die diesen Kernabsorptionsbanden entsprechende Strahlung aus dem Tageslicht tatsächlich zum größten Teil eliminiert ist, beweisen Spektralversuche, bei welchen der Meßkolben gleichzeitig den schwachen Lichtintensitäten der Spektralfarbe und außerdem noch dem Tageslicht ausgesetzt wurde; die oben angeführten Differenzen im CO₂-Gehalt gegenüber dem Vergleichskolben, der nur dem Tageslicht ausgesetzt war, waren trotz der Schwäche der Spektralbestrahlung noch meßbar.

Die direkte Strahlungsabsorption oder die Übernahme der Strahlungsenergie durch Stoß mittels resonanzfähiger Molekeln seitens der Kerne ruft, wie später ausgeführt wird, je nach Art der Kerne eine CO₂-Anlagerung oder eine CO₂-Abspaltung oder auch nur eine Stabilisierung oder eine Zerfallsbereitschaft der Kerne hervor. Wie weit und ob, wie die Halogene, andere Bestandteile der Luft, z. B. das zu 0,93% darin enthaltene Argon, einwirken, konnte durch Versuche noch nicht überprüft werden.

XIV. Bioklimatische Folgerungen.

An dieser Stelle soll nur kurz auf die wichtige Tatsache verwiesen werden, daß alle Lebewesen und die sie umgebende Luft im *Tiefland* im von der Kernlage abhängigen *Schatten* von *bestimmten Spektralgebieten* stehen.

Die Feststellung, daß in der Atmosphäre, abhängig von der jeweiligen Luftmasse, die Kohlensäureanlagerungen an die Kerne verschieden beständig sind und daß diese Kerne, wie später ausgeführt wird, als Zentren mit verschiedenen Aktivatoren anzusehen sind, gewährt neue bioklimatologische Einblicke, die auch zu medizinischen Untersuchungen überleiten. Die Wetterabhängigkeit von Lebewesen und die Erschei-

nungen, die im Zusammenhang mit der Großwetterlage oder mit der Veränderung der Luftmassen an Lebewesen auftreten, finden hiernach mindestens zum Teil ihre Erklärung dadurch, daß die eingeatmete Luft eine jeweils verschiedene Phasenverteilung des Kohlendioxyds aufweist, daß die jeweilige Kernphase eine verschiedene Beständigkeit und Form zeigt und daß die schon aufgenommenen Kohlensäureanlagerungen durch den Wechsel der Luftmassen oder — schon vor einem Luftmassenwechsel — durch die optische Beeinflussung der Kernlage durch diese nachträglichen Aufnahmen plötzliche Veränderungen erfahren können; außerdem werden die Zentren als solche mit ihren verschiedenen Aktivatoren je nach Bau und Anregung einen direkten Einfluß ausüben. Über den markanten Unterschied zwischen Zimmerluft in einem abgeschlossenen Raum und Freiluft (Frischlufte) wird an einer späteren Stelle näher eingegangen.

Für diese Fragen sowie für die ganze experimentelle Methodik (siehe unten) wäre eine laufende Kontrolle des *Tageslichtspektrums* in Abhängigkeit von der Wetterlage (Luftmasse) äußerst wünschenswert, wozu leider bisher die Mittel fehlten.

XV. Methodik der Spektralversuche.

Nachdem die Tatsache der spektralen Beeinflussung der Kerne einmal feststand, war zu überlegen, unter welchen Strahlungsverhältnissen der Vergleichskolben und unter welchen Vorbedingungen der Meßkolben zu halten sei, um möglichst eindeutige Beziehungen herzustellen. Denn Tageslicht gibt, auch bei gleichbleibender Kernlage, abhängig von der Tageszeit und Feuchte, verschiedene Verteilungen des CO_2 auf die Kern- und Gasphase; Weißlicht zerstört bestimmte, bestehende Anlagerungen, bewirkt aber gleichzeitig an anderen Kernen Anlagerungen; und schließlich zeigt die Mehrheit der Kerne, ins Dunkle gebracht, ein unerwartetes Eigenleben, das wohl zeitlich begrenzt ist, das aber zunächst bis zu 15 Min. Dunkelstehzeit eine durchschnittliche CO_2 -Anlagerung von 3% hervorruft, dann aber ab zirka 30 Min. einen schon merklichen Zerfall nachzuweisen erlaubt, der dann, auch wieder je nach Kernlage, verschieden weit fortschreiten kann.

Um all die vielen, schon gegebenen Parameter einzuschränken, wäre es vorteilhaft, die bestehenden Anlagerungen vor den Spektralmessungen zu zerstören. Dies könnte (vgl. XI) an sich durch die Einwirkung bestimmter Rot- und Ultrarotbereiche erreicht werden; nur erlauben die derzeit angewandten Filter noch keine quantitativen Angaben (ein Monochromator stand für diese Gebiete nicht zur Verfügung) und außerdem sind die Versuche zur Kernlagebestimmung, die Aufschluß über die Zerstörungsgebiete im Rot und Ultrarot geben müßten, so zeitraubend,

daß praktisch diese Methode nicht in Betracht kommt. Auch für diese Zwecke würde die spektroskopische Bestimmung des CO_2 , die eine eindeutige Feststellung der CO_2 -Verteilung auf Kern- und Gasphase gestattet, das Arbeiten bedeutend erleichtern; eine diesbezügliche apparative Anordnung wurde in einem anderen Bericht eingehend beschrieben.

Trotz all dieser Schwierigkeiten eröffneten aber die nach verschiedenen Methoden durchgeführten Spektralversuche durch die in ihnen immer wieder bestätigten wirksamen Spektren neue Einblicke und ermöglichten eine *Charakterisierung der Kerne*. Dies war folgenden Umständen zu verdanken: 1. Die einzelnen Kernarten weisen *wohl definierte Banden* auf. 2. Diese Banden wirken in *drei*, durch ihr verschiedenes Verhalten gekennzeichneten *Spektralgebieten*, von UV bis zirka 680μ , von 680 bis etwa 2000μ und über 2μ , die im weiteren als *Kurz-, Lang- und Temperaturbereich* bezeichnet werden. 3. Das Verhalten bei Einwirkung von *künstlichem Weißlicht* gegenüber der Einwirkung von Tageslicht, beide als Sekundärbestrahlung, erlaubt eine Trennung zweier Kerngruppen (man kann daraus auch den bedeutenden Einfluß der Intensitäten der verschiedenen Banden erkennen). 4. Die Bildung und auch der Zerfall der Anlagerungen durch Strahlungseinflüsse benötigt *längere Zeit*, so daß in den meisten Fällen eine Verflachung der Resultate während der Titration nicht merklich in Erscheinung tritt und 5. die titrimetrische Bestimmungsmethode des CO_2 erlaubt eine hinreichende *Genauigkeit*.

Bei den Spektralversuchen wurden drei verschiedene Methoden der Bestrahlung angewendet:

1. Der Vergleichskolben steht im Dunkeln, während der Versuchskolben nur der jeweiligen Spektralfarbe durch 20 Min. ausgesetzt ist; dann werden beide Kolben während des zirka 25 Min. dauernden Schüttelns mit der Barytlaug und während der Titration mit einer 200-W-Lampe auf zirka 1,5 m Entfernung bestrahlt.

2. Bei der zweiten Methode wird der mit der jeweiligen Spektralfarbe bestrahlte Kolben mit dem Dunkelkolben verglichen, wobei beide Kolben weiter bis einschließlich der Titration *unter ihren bisherigen Einflüssen* stehen, das heißt der *Versuchskolben* steht nur im jeweiligen *Spektrallicht* und der *Vergleichskolben* weiter im *Dunkeln* bis zum Schluß der Titration, mit Ausnahme der kurzen Zeit, die für die Zugabe der letzten Tropfen Oxalsäure benötigt wird, die in schwachem abgeblendetem Licht erfolgt, um den Farbumschlag des Phenolphthaleins feststellen zu können.

3. Beide Kolben stehen im gleichen Tageslicht, nur der Versuchskolben steht außerdem gleichzeitig im Genusse der Spektralfarbe; die letztere Methode wurde bevorzugt.

XVI. Ergebnisse der Spektralversuche.

(Unterscheidung der Kernarten; Zuordnung zu Luftmassen.)

Die oftmaligen Durchgänge mittels des Monochromators durch das Spektrum, von Violett bis Rot und umgekehrt, ergaben nach der *ersten Methode* immer die gleichen wirksamen Banden im *Kurzbereich*. Doch schien es sich um zwei Kerngruppen zu handeln, die sich bei nachträglicher künstlicher Weißbestrahlung verschieden verhielten: die eine Kerngruppe gab ihr CO_2 wieder in die Gasphase ab und darüber hinaus wurde die schon früher vorhandene Kernkohlenensäure meßbar; die andere Gruppe konnte ihre Kernkohlenensäure halten. Die Wirkung der Bestrahlung im *Langbereich* von zirka 680 bis zirka 2000 μ war schwieriger zu beurteilen; es traten ebenfalls markante Bereiche auf, deren Wirkung bezüglich der CO_2 -Messung aber ihr Vorzeichen wechseln konnte, außerdem erwiesen sich in den meisten Fällen die angewendeten Bereiche als zu breit und die Beurteilung dadurch erschwert.

Bei der *zweiten Methode* kommen die Kohlenäureanlagerungen an beide Kerngruppen verstärkt zum Ausdruck; bei beiden Methoden wurde durch die schon erwähnte Dunkelreaktion im Vergleichskolben der Vergleichswert um einige Prozent verschoben, so daß durch den schon eintretenden Zerfall im Vergleichskolben die Zerfallswerte im Versuchskolben zu klein und die Anlagerungswerte zu groß erschienen.

Die *dritte Methode* hat sich am besten bewährt. Wohl kann nur die *eine*, durch die angewandte Lichtsorte charakterisierte Kerngruppe durch ihre Anlagerungen erfaßt werden, Anlagerungen, die durch die Einwirkung der Spektralfarbe und durch das gleichzeitig einwirkende Tageslicht erhalten oder sogar stabilisiert werden; denn die andere Kerngruppe gibt im gleichzeitigen Tageslicht ihre Kernkohlenäure wieder in die Gasphase ab oder es kommt gar nicht zur Anlagerung. Nur selten tritt der Zerfall über die Anfangsverteilung hinaus auf, so daß diese zweite Kerngruppe nur manchmal durch etwas höhere CO_2 -Werte angedeutet wird. (Werden aber an Stelle der einzelnen spektralen Banden mehrere Banden dieser 2. Kerngruppe, z. B. durch Filter zur Einwirkung gebracht, so tritt durch den Zerfall der schon früher bestandenen Anlagerungen im gleichzeitigen Tageslicht ein bedeutendes Ansteigen der CO_2 -Werte gegenüber den Werten im Vergleichskolben ein.) Die beiliegende *Abbildung*, die nach einer 14tägigen Versuchsserie im Juli 1949 gezeichnet wurde, soll einen Ausschnitt aus den Ergebnissen nach dieser 3. Methode veranschaulichen.

Die Anordnung bei diesen Versuchen war folgende: Beide Kolben stehen zirka 75 cm vom Fenster entfernt und sind dem diffusen Tageslicht ausgesetzt; sie sind übereinander angeordnet und nur der obere Kolben wird auch noch mit der jeweiligen Spektralfarbe bestrahlt.

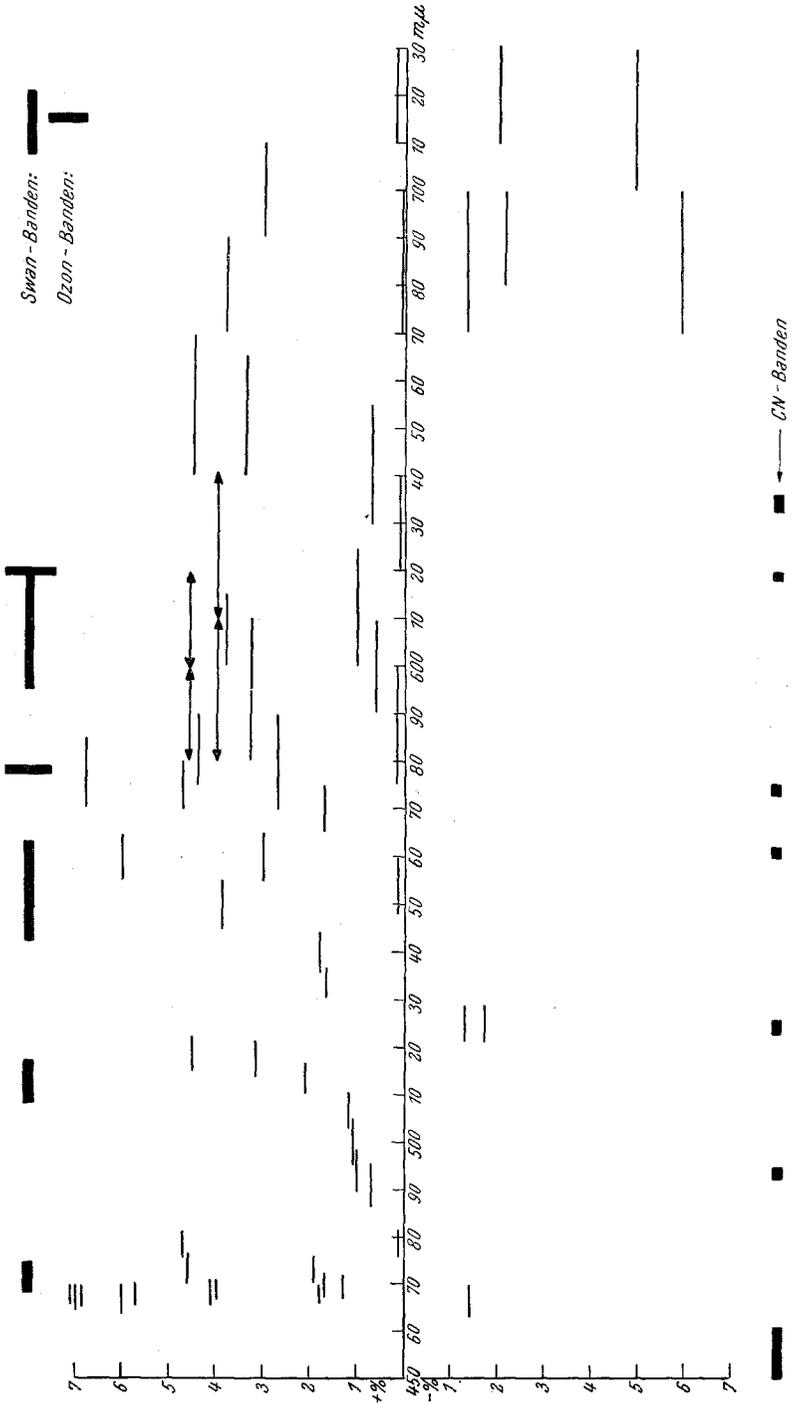


Abb. 1. Darstellung der für CO₂-Anlagerungen charakteristischsten Spektralgebiete.

Beide Kolben werden nur im Tageslicht titriert. In der graphischen Darstellung dieser über 50 CO_2 -Doppelbestimmungen ist auf der Abszisse die Wellenlänge in $m\mu$ eingetragen und auf der Ordinate die Abweichung des CO_2 -Gehaltes gegenüber dem Vergleichskolben in Prozent; die Pluswerte zeigen die Anlagerungsbildung an (die durch eine Verminderung des CO_2 -Gehaltes bestimmt werden), die Minuswerte zeigen den Zerfall an (der durch eine Vermehrung des CO_2 -Gehaltes gemessen wird). Die Länge der Striche bedeutet die Breite der verwendeten Spektralgebiete. Die Häufung der Resultate zwischen 468 bis 474 $m\mu$ und zwischen 570 bis 610 $m\mu$ hat ihre Ursache darin, daß täglich vorerst eine Messung in einem dieser Gebiete (je nach Großwetterlage) erfolgte, um mittels dieser charakteristischen Gebiete festzustellen, welche von den zwei Hauptkernarten dieser Kerngruppe vorhanden sei. Die im kürzeren Wellenbereich auftretenden drei geringen Minuswerte deuten die durch diese Methode nur schwer erfaßbare zweite Kerngruppe an, die im gleichzeitigen Tageslicht manchmal schwach über die Anfangsverteilung hinaus zerfällt. Ab etwa 680 $m\mu$ werden, wie schon erwähnt, in gleichen Bereichen, je nach Kernlage, Wirkungen mit verschiedenen Vorzeichen sichtbar. In dieser Kopie der Abbildung von 1949 sind zwei Banden der ersten Kerngruppe, die nach dieser Methode aber zum Ausdruck kommen, nicht eingetragen, und zwar liegt die eine Bande zwischen 402 bis 410 $m\mu$ und die zweite zwischen 436 bis 438 $m\mu$, Banden, deren Wirkung aber meistens hinter der von 468 bis 474 $m\mu$ zurückbleibt. In der Figur scheinen sich deutliche Banden zunächst nur bei den kürzeren Wellen abzuheben; es ist aber zu bemerken, daß in der Regel nicht alle Banden gleichzeitig auftreten, sondern jeweils bei einer bestimmten Wetterlage nur bestimmte Bandengruppen, die ebenso bestimmten Kernarten zugehören, z. B. die Bandengruppe, welche mit dem Swan-Spektrum in Beziehung gesetzt werden kann oder die, welche den Hauptabsorptionsbanden des Ozons entspricht. Näheres darüber im folgenden und im theoretischen Abschnitt.

Durch die Ergebnisse der Spektralversuche kann aber neben der Identifizierung der Kerne durch ihre Absorptionsbanden und ihr verschiedenes Verhalten auch zwischen denjenigen Kernarten unterschieden werden, die der jeweiligen *Luftmasse* zugehören; die ersten Unterscheidungen konnten, wie schon erwähnt, von G. Stetter durch seine Wirkstoffversuche erzielt werden. Im folgenden werden nur die Kernarten der besser untersuchten I. Kerngruppe ausführlicher besprochen.

Die Unterteilung der *ersten* Kerngruppe, also der, welche bei den Spektralversuchen im *gleichzeitigen Tageslicht ihre Kohlensäure halten kann*, wird nach der Lage der Banden vorgenommen und ergibt folgenden Zusammenhang mit der Großwetterlage: Bei *Westwetter* herrschen sogenannte *Blau-* und *Grünkerne* vor und auch sogenannte *Violettkerne*

können festgestellt werden; bei oder vor Eintreffen von *Arktis*luftmassen können *allein* sogenannte *Gelbkerne* nachgewiesen werden; bei *Azoren-hoch*vorstößen treten sogenannte *Rotkerne* auf und bei Luftmassen-einbrüchen aus dem *Osten* können oft *gar keine* Kerne nachgewiesen werden, die den Kohlensäureeffekt zeigen.

Begründet wird diese Unterteilung wie folgt: Bei dem hier in Mitteleuropa vorherrschenden *Westwetter* tritt eine charakteristische Kernart mit 5 Absorptionsbanden auf, wobei die maximale Wirkung durch die Bestrahlung mit der *Blaubande* von 468 bis 474 $m\mu$ und oftmals auch durch die *Grünbande* von 508 bis 516 $m\mu$ erreicht wird; die anderen drei Banden, zwei davon bedeutend breitere, zeigen nur geringere Wirkung. Außerdem tritt eine Wirkung mit einer *Violettbande* von 402 bis 410 $m\mu$ auf. Dementsprechend wurden diese Kerne als *Blau-* oder *Grünkerne* oder als *Violettkerne* bezeichnet. Langbereichsbestrahlung auf *Blau-* und *Grünkerne* erzielt meistens eine Stabilisierung der Anlagerungen; es gibt aber auch Gebiete, wie z. B. von 700 bis 725 $m\mu$, die meistens eine Zerstörung nachzuweisen erlauben.

An der *Rückseite eines Tiefs* tritt, wie schon *G. Stetter* nachweisen konnte, bis zu 24 Stdn., bevor die Polarluftmasseneinbrüche festgestellt werden können, eine besondere Kernart auf, und zwar wie die Spektralversuche zeigten, vorherrschend nur *eine* Kernart, die durch zwei Banden im *Gelb* zur Kohlensäureanlagerung gezwungen werden kann. Soweit die angewendete Methode mit ihren in diesen Bereichen schon breiteren Banden eine Beurteilung erlaubt, stimmen diese zwei wirksamen Banden mit den Hauptabsorptionsbanden des Ozons bei 577 und 609,5 $m\mu$ überein. Auch die Korrelation mit den bisherigen Ozonmessungen deutet darauf hin. Das Auftreten der *Gelbkerne* ist immer mit einer *starken* Vermehrung des CO_2 in der Gasphase verbunden, wie auch schon *G. Stetter* nachwies. Nach meiner Ansicht erfolgt die plötzliche, bedeutende Steigerung des CO_2 -Gehaltes der Atmosphäre nicht nur durch Zerstörung der vorher bestandenen Anlagerungen, weil auch diese Kerne anlagern, sondern auch durch erhöhte Oxydation von organischem Material. Bei der gleichen Großwetterlage, bei der die *Gelbkerne* auftreten, wird von den Ozonforschern ein Ansteigen des Ozongehaltes und von *Curry* das *Aran* gemessen. Zur Stütze der Theorie von *G. Stetter*, daß die Bildung von Ozon an Kernen auch in bodennahen Schichten erfolgt, und nicht, wie bisher angenommen wird, ein Ozonanstieg durch absteigende Luftmassen, die Ozon mitführen, verursacht wird, kann *H. Cauer*⁸ angeführt werden. Er stellt fest, daß in absteigender Luft niemals eindeutig ein Ozonanstieg beobachtet wurde und daß die von

⁸ *H. Cauer*, Chemie der Atmosphäre, S. 289 in Bd. XIX der *Fiatberichte* (Naturforschung und Medizin in Deutschland).

ihm zur Aufklärung der Unstimmigkeiten über das Auftreten von Ozon in bodennahen Schichten angesetzte Doktorarbeit von *Fr. Renger*, Breslau 1943, zu den gleichen Ergebnissen kommt.

Beide Arten von Kernen, Blau- und Gelbkern, werden bei *älteren* Hochdrucklagen *gleichzeitig* anzutreffen sein, bis die Blaukerne wieder vorherrschen und die Gelbkern verschwinden, vorausgesetzt, daß nicht ein neues Hoch sich anschließt.

Bei Vorstößen von Azorenhochs, die nicht vollkommen durchkommen, können weitere Kernarten bestimmt werden; diese Kerne zeichnen sich durch eine starke positive Beeinflussung im Rotgebiet aus, die bei Alterung der Kerne durch negativ wirkende Absorptionsstellen auch im Rot abgeschwächt wird oder sogar ihr Vorzeichen wechselt; diese Rotkerne überdecken mehr oder weniger die Blaukernwirkung, wobei letztere aber nie ganz verschwindet. Diese Großwetterlage bringt die schwierigste Beurteilung der Kernlage mit sich durch die Unregelmäßigkeiten der Kohlensäureverteilung, die sich sprunghaft hin und her ändern kann; wenn ein Ausläufer eines Azorenhochs den Meßort erreicht, können sogar Gelbkern dazukommen.

Brechen Luftmassen aus dem Osten ein, so können für den Zeitraum von längstens einigen Stunden nach diesen Einbrüchen keine kohlen-säureaktiven Kerne festgestellt werden.

Über den Zusammenhang der zweiten Kerngruppe, das ist die, welche bei den Spektralversuchen im gleichzeitigen *Tageslicht* ihre Kernkohlen-säure *nicht* halten kann, mit der Großwetterlage können bisher keine eindeutigen Angaben gemacht werden.

Wie bereits kurz angeführt, konnten nach ihrem verschiedenen Verhalten drei Spektralbereiche unterschieden werden, die ich als Kurz-, Lang- und Temperaturbereich bezeichnete. Die Anreicherung der Kohlensäure an Kerne unter der Einwirkung sowohl des Kurzbereiches (von Violett bis zirka $680\text{ m}\mu$) als auch des Langbereiches (von 680 bis $2000\text{ m}\mu$) wird hier als *Anlagerung* bezeichnet, während für die Anreicherung im Temperaturbereich (oberhalb 2μ) die Bezeichnung *Speicherung* gewählt wurde.

G. Stetter deutet die Unterteilung in diese drei Bereiche dadurch, daß er sie atomaren (Elektronen-), innermolekularen und zwischenmolekularen Termen zuordnet.

Diese Unterteilung der Kerne auf Grund der Strahlungseinflüsse in den drei Spektralbereichen zeigt sich auch bei den *Wirkstoff*einflüssen. Abgesehen von der Wirkung der Halogene im Kurzbereich, werden im allgemeinen z. B. ungesättigte Kohlenwasserstoffe den Kohlensäureeffekt an solchen Kernen erhöhen, die durch Kurz- und Langbereichsbestrahlung beeinflußbar sind. Ammoniak oder Ammoniakverbindungen, wie z. B. Ammoniumkarbonat, wirken auf Kerne oder bilden Kerne,

die im *Temperaturbereich* einfluß liegen. Die Steigerung des Kohlen säureeffektes, der ein gewisses Ausmaß nicht übersteigen kann, ist aber besonders bei den Wirkstoffen Halogene und ungesättigte Kohlenwasserstoffe von der gegebenen Kernlage abhängig.

XVII. Der Temperaturbereich.

Hier soll noch über die gewonnenen Erfahrungen bezüglich der Strahlungseinwirkung des *Temperaturbereiches* — von etwa 2μ bis in den Bereich der Mikrowellen — berichtet werden.

Eine *Abkühlung* der Luft, auf welchem Wege immer, erzwingt bei Anwesenheit bestimmter Kerne eine *Beschleunigung* oder *Erhöhung* der Kohlen säurespeicherung. Es können schon geringe Temperaturabnahmen, oft schon um wenige Zehntelgrade, genügen (wie sie durch adiabatische Expansion, durch Abstrahlung, durch molekularen Temperaturengleich, durch Mischung verschiedener Luftmassen, durch Verdampfung usw. auftreten), um eine Kohlen säurespeicherung zu erzwingen.

Auch kann durch Erwärmung die gegenteilige Wirkung erzielt werden, das heißt, bestehende Speicherungen können zerfallen oder abnehmen.

Es ist klar, daß solche Temperaturänderungen, sofern sie durch Zu- oder Abstrahlung an den Kernen erfolgen, hier in das langwellige Ultrarot fallen müssen, das hier als Temperaturbereich bezeichnet wurde.

Eine Speicherung wird in der Regel dann erfolgen, wenn die Abstrahlung von den Kernen überwiegt; die Bildungswärme dieser Speicherung muß rasch abgeführt werden können. Andererseits wird es aber auch im Temperaturbereich positive Banden geben, etwa die Resonanzbanden der Kohlen säure und des Wassers, welche die Speicherung begünstigen.

Diese Speicherungen unterscheiden sich von den Anlagerungen, die durch die Bestrahlung mit den im Kurz- und Langbereich liegenden Banden eintreten, durch die anderen Eigenschaften der kohlen säurebeladenen Kerne. Besonders soll auf die *größere Zerfallsbereitschaft* der *Speicherung* hingewiesen werden, so daß Temperaturspeicherungen bei der üblichen Kohlen säuremeßmethode zum Unterschied von den oben angeführten Anlagerungen in der Barytlauge zerfallen.

Diese Kohlen säurespeicherungen spielen in der Atmosphäre eine wichtige Rolle. Ohne Zusätze irgendwelcher Art können je nach der Kernlage durch bloße Temperaturherabsetzung von 2 bis 3° Kohlen säuresteigerungen (in der Kernphase) *bis zu 30%* erzielt werden. Diese Kohlen säuresteigerungen können auch dadurch entstehen, daß gleichzeitig mit der Temperaturwirkung Kurz- und Langbereichseinflüsse wirksam werden und zu Anlagerungen führen, die aber in dieser Kombination gegen Barytlauge nicht beständig sein müssen.

Als Speicherungen werden also alle Anreicherungen von Kohlensäure an Kerne bezeichnet, die gegenüber einer 0,01 n Barytlauge zerfallen und daher meßbar sind (darunter fallen auch vermutete Zusammenlagerungen der verschiedenen Kernformen, ebenso auch die allfällige Auflockerung von Anlagerungen durch Ionenaufladung).

Der Unterschied zwischen den Anlagerungen, hervorgerufen durch die Einwirkung des Kurz- und Langbereiches, und den Speicherungen im Temperaturbereich kommt auch bei Veränderungen der Kondensationsbedingungen zum Ausdruck.

Wächst ein angereicherter Kern bei höherer Wassersättigung der Atmosphäre weiter (etwa beim Entstehen eines makroskopischen Tropfens), so tritt die *locker* gebundene Kohlensäure aus der Speicherung *wieder aus*, und zwar bis auf den Gehalt, den Wasser bei der betreffenden Temperatur eben zu lösen imstande ist, nicht aber derjenige Anteil, der durch Anlagerungen *fester* gebunden ist. Regentropfen enthalten keine besonders große Menge von meßbarer Kohlensäure; allenfalls in der Kernphase gebundene Kohlensäure kann nach dem Niederschlag mit der Zeit aus dem Boden an die Atmosphäre abgegeben werden.

Allgemein konnte festgestellt werden, daß der *Kohlensäureeffekt* (IV) bei einer relativen Feuchtigkeit von annähernd 50% bis gegen 100% eintritt; daß aber bei Übersättigung die Speicherungen rascher zerfallen, die Anlagerungen langsamer, wobei sie die Kernkohlensäure wieder in die Gasphase abgeben. Nach Überlegungen von *G. Stetter*, über die er in einer anderen Mitteilung berichtet, liegt der Durchmesser der Kohlensäurekerne zwischen 10^{-5} und 10^{-7} cm.

XVIII. Versuch einer Theorie.

Die merkwürdigen Tatsachen: 1. daß durch Strahlungsabsorption der Kerne oder durch Energieübertragung mittels Stoß durch angeregte resonanzfähige Molekeln an die Kerne eine Kohlensäureanlagerung erfolgt, und zwar in der Form, daß an *einem* Kern eine *Vielzahl* von Kohlensäuremolekeln angelagert werden kann; 2. daß die Langbereichswirkung in verschiedenen Beziehungen zur Wirkung des Kurzbereiches steht und besonders 3. daß die Kerne, wenn sie vom Tageslicht ins Dunkle gebracht, während bestimmter Zeiten Anlagerungen bilden und damit einen im Licht erworbenen Anregungszustand dieser Kerne wahrscheinlich machen, führten mich zu der Annahme, daß diese Kerne als *Zentren*, ähnlich den Leuchtzentren anzusehen sind; diese Zentren werden aber zum Unterschied von den Leuchtzentren die absorbierte Strahlungsenergie nicht wieder emittieren, sondern können sie an ein benachbartes Molekül übertragen.

Diese Auffassung sollte sich sehr bewähren, sie konnte mit all den gesammelten Erfahrungen in Einklang gebracht werden und viele Vorgänge konnten erst dadurch erklärt werden.

Die Aufnahme der Strahlungsenergie erfolgt hier über sogenannte *Aktivatoren*, die in einer Art gestörter Gitterstruktur der Kerne eingebaut sind (das Wort „Gitter“ wird hier nicht in der exakten Bedeutung eines unendlich ausgedehnten Systems gebraucht). Das angeregte Elektron wird in das Leitfähigkeitsband angehoben; nun erfolgt aber die Rückkehr des Elektrons bei diesen Atmosphärenzentren *nicht* durch *Emissionserscheinungen* — wie z. B. bei den normalen Fluoreszenzcentren nach Bruchteilen von Sekunden oder bei den Phosphoreszenzcentren nach längerer Verweilzeit des Elektrons im höheren Energieniveau —, sondern in dem gegen hinzukommende Fremdmoleküle anfälligen Atmosphärenzentrum wird die Lücke im besetzten Band sofort auch durch nicht angeregte Aktivatoren ausgefüllt, so daß das angeregte Elektron seine Energie durch einen strahlungslosen Übergang an adsorbierte Molekeln übertragen kann.

Zur weiteren Erklärung der Vorgänge muß noch eine Annahme gemacht werden: Die Energiefortleitung durch diese Atmosphärenzentren oder Kernzentren oder kurz „Zentren“ genannt, führt eine katalytische *Sauerstoffanregung* herbei. Jedesmal wenn ein absorbiertes Lichtquant über diese strahlungslosen Übergänge ein Sauerstoffmolekül in einen Anregungszustand versetzt, das dann mit CO_2 und H_2O in Reaktion tritt, kommt es zu einer bestimmten Kohlensäureanlagerung, die vorläufig als Anlagerung I bezeichnet werden soll.

Diese Annahme findet eine Stütze in der Arbeit von *R. Tomaschek* „Über den Phosphoreszenzvorgang“⁹. *Tomaschek* machte die Beobachtung, daß die *Oxydation von Aminosäuren* durch z. B. einen Zn-S-Cu-Phosphor katalytisch *beschleunigt* wird, aber nur dann, wenn der Phosphor gut leuchtfähig ist. *Tomaschek* deutet diesen Vorgang, nachdem die Versuche bei Licht vorgenommen wurden, damit: „daß ein Teil der Anregungsenergie der Zentrenmoleküle nicht an den Leuchtcomplex, sondern an den absorbierten organischen Stoff, oder vielleicht an den Sauerstoff?, übertragen wird, wodurch der Oxydationsprozeß beschleunigt wird. . . . Überhaupt liegen verschiedene Andeutungen dafür vor, daß der Prozeß der Katalyse im Prinzip auf ähnlichen Vorgängen beruht, wie sie im vorliegenden festgestellt wurden und die Übertragung von Leuchtenergie durch feste Phosphore als Katalysatoren auf chemische Reaktionen dürfte noch aussichtsreiche Resultate liefern.“

Ähnlich dürften die Verhältnisse bei den Vorgängen an den Zentren in der Atmosphäre liegen. Ich halte diese Energiefortleitung für einen

⁹ Sitz.-Ber. Ges. zur Bef. d. Naturw. Marburg 63, 119 (1928).

sehr wichtigen Vorgang, der vermutlich die langgesuchte Reaktion zur Bildung der Vorstufe bei der Umwandlung der anorganischen Kohlensäure in organische Verbindungen einleitet. Analoge Energieübertragungen, die hier für Zentren von festen Körpern angenommen werden, können voraussichtlich auch bei Fluoreszenzzentren, wie sie im Chlorophyll vorliegen, die Vorstufenbildung einleiten.

Die Wahrscheinlichkeit, daß unangeregte O_2 -, CO_2 -, H_2O -Moleküle mit der notwendigen überdurchschnittlichen Geschwindigkeit mit ihren empfindlichen Bezirken zusammenstoßen, um eine Übergangsverbindung zu bilden, ist sehr gering; die hierzu nötige Energie muß schon aufgespeichert vorhanden sein und dies trifft bei den Zentren zu, selbst wenn es sich, wie bei den Fluoreszenzzentren, nur um Bruchteile von Sekunden handelt, während welcher Zeit die Elektronen im höheren Energieniveau verweilen.

Je stärker bei diesen Zentren die *Kopplung* zwischen *Gitter-* und *Elektronentermen* ist, desto häufiger wird die optische Energie an das Gitter abgegeben; dadurch kann aber durch Spektralgebiete des Kurzbereiches die Anlagerungsform II gebildet oder es können bestehende Anlagerungen zerstört werden. (Die zerstörende Wirkung des Kurzbereiches konnte bisher nur im Winterhalbjahr oder bei gleichzeitiger Einwirkung mehrerer Banden festgestellt werden.)

Zur direkten Bildung der Anlagerungsform II durch Einwirkung der Strahlung im Langbereich kann es so kommen: Infolge von Gitterstörungen oder durch Fehlordnungsstellen im Gitterbau können Elektronenbewegungen durch Langbereichsbestrahlung ausgelöst werden, die ohne Zentren oder ohne Abhängigkeit von eventuell vorhandenen Zentren die aufgenommene optische Energie unter Anregung von Gitterschwingungen ans Gitter abgeben; wenn passende Banden von Gitterschwingungen entstehen (z. B. die Resonanzbanden von CO_2 und H_2O), so können diese Schwingungs- oder Schallquanten die Bildung der Anlagerungsform II herbeiführen. Diese, durch katalytische Wirkung der Gitter im Langbereich gebildete Anlagerungsform II könnte etwa durch Polymerisation der angeregten CO_2 - und H_2O -Moleküle entstehen. Die an das Gitter übertragene Energie kann naturgemäß auch Zerstörungen bestehender Anlagerungen hervorrufen.

Kombinierte Bildung beider Anlagerungsformen durch gleichzeitige oder hintereinander erfolgte Kurz- und Langbereichsbestrahlung kann die „*stabilisierte Anlagerungsform*“ ergeben.

Besonders die Bildung von Anlagerungen durch Überstellen einer frischen Luftprobe vom Tageslicht ins Dunkle läßt vermuten, daß nicht nur Fluoreszenzzentren, sondern auch Phosphoreszenzzentren, soweit es sich um den Erregungs- und Erregungsspeicherungskomplex handelt,

bei den Atmosphärenzentren zur Ausbildung gelangen; im Anschluß daran soll hier nur die Wirkung der *Ausleuchtung* und *Ausheizung* hervorgehoben werden. Die Ausleuchtung kann über den Einfluß des Langbereiches und die Ausheizung über den des Temperaturbereiches die Anlagerungsform I bilden oder eine Zerstörung hervorrufen.

Es ist selbstverständlich, daß ich bemüht war, aus den gefundenen spektralen Erregungsverteilungen die Aktivatoren der einzelnen Kernarten zu identifizieren, und es war auch selbstverständlich, daß die verhältnismäßig breiten Banden, die bei meinem Einprismen-Monochromator zur Einwirkung kamen, keine exakten Schlüsse zuließen. Trotzdem sollen die Überlegungen, die im Anschluß an die oft wiederholten Überprüfungen der empfindlichen Spektralgebiete erfolgten, angeführt werden: Die Erregungsverteilung der *Gelbkern*e zeigte eine auffällige Übereinstimmung mit den Hauptabsorptionsbanden des *Ozons*, so daß auf ein angelagertes Ozon geschlossen werden kann. Die Erregungsverteilung der anderen Kernarten konnte die längste Zeit mit keinen bekannten Absorptionsbanden in Einklang gebracht werden. Im November 1949 sah ich aber zu meiner Überraschung in der Reduktionsflamme eines Bunsenbrenners bei einer spektroskopischen Überprüfung an den Stellen des Spektrums, die sich mir durch Versuche von fast einem Jahr als Absorptionsbanden der ersten Kerngruppe eingepreßt hatten, hell leuchtende Emissionsbanden; die markanten zwei schmalen Absorptionsbanden im Blau und eine im Grün, die zwei breiteren Banden im Grün-gelb und Gelb, sie waren als Flammenerregungsbanden im Leuchtgas sichtbar. Diese Emissionsbanden gehören dem C_2 -Molekül im bekannten *Swan*-Spektrum an und werden durch Kohlenwasserstoffe im Leuchtgas in der Reduktionsflamme hervorgerufen. Es besteht für mich kein Zweifel, daß die Aktivatoren der ersten Kerngruppe Kohlenstoffatome sind, die bei den Blau- und Grünkernen (*Swan*-Spektrum) im Kohlenstoffmolekülverband und bei den Violettkernen im CH-Verband auftreten. Die weitere Annahme aber, daß CN die Rolle des Aktivators in der zweiten Kerngruppe spielt, muß noch überprüft werden; da die schmalen Banden des Cyanspektrums und die nicht so leicht wie beim *Swan*-Spektrum überblickbare Anordnung der Banden eine genaue Bestimmung nach meiner Versuchsanordnung vollkommen ausschließen. Als verantwortlich für die Rotkerne wird die rote Sauerstoffbande (vielleicht auch die des Wasserstoffs) vermutet.

In der folgenden Tabelle sind die bisher gefundenen Absorptionsstellen in Anlehnung an die oben vermerkten Molekülspektren angeführt. Diese Spektralgebiete wurden auch in die Abb. 1 eingetragen, wobei die starken Striche oberhalb der Figur dem *Swan*-Spektrum und die starken Striche unterhalb der Figur dem CN-Spektrum und die senkrechten Striche den Hauptabsorptionsbanden des *Ozons* zugehören; die

graphische Darstellung wurde seinerzeit, bevor diese Überlegungen stattfanden, vorgenommen.

1. Spektralgebiete in $m\mu$, die Anlagerungen hervorrufen, welche bei nachträglicher Weißbestrahlung durch *künstliches* Licht zerfallen, aber bei gleichzeitiger Einwirkung von *Tageslicht* gebildet werden und *bestehen* bleiben. Die fett gedruckten Spektralgebiete sind am wirksamsten. Die erste Kerngruppe:

402—410				
C—H				
V.	IV.	III.	II.	I.
436—438	468—474	508—516	542—563	595—619
entsprechend dem <i>Swan</i> -Spektrum des C-C-Moleküls				
577 609,5				
entsprechend den Hauptabsorptionsbanden des O ₃				

2. Spektralgebiete in $m\mu$, die Anlagerungen hervorrufen, die bei nachträglicher Weißbestrahlung durch *künstliches* Licht *bestehen* bleiben, aber bei gleichzeitiger Einwirkung von *Tageslicht* zerfallen oder erst gar *nicht* gebildet werden. Die zweite Kerngruppe:

415—422	450—461	493—495	524—526	560—562	573—575	619	633—636
entsprechend dem CN-Spektrum.							

Es sollen nun die Möglichkeiten der einzelnen Kernartenbildungen beschrieben werden.

Bei der *Gelbkernbildung* nimmt, wie schon erwähnt, *G. Stetter* an, daß durch Vorseilen von Luftmassen in höheren Luftschichten die optischen Eigenschaften in den bodennahen Schichten verändert werden und daß dadurch diese charakteristische Kernbildung vor dem Luftmassenwechsel erfolgt. Dies kann so vor sich gehen, daß z. B. an der Rückseite einer abziehenden Zyklone in der Höhe arktische Luftmassen vorseilen, die, aus der Polarnacht kommend, ozonärmer sind und in die tieferen Luftschichten kürzere Wellengebiete als sonst durchlassen; da die Ozonbildung in diesem Falle nicht an freien Sauerstoffmolekülen zu erfolgen braucht, sondern an angeregten Sauerstoffmolekülen, die an Kerne gebunden sind, kann die weitere Aktivierung des Sauerstoffes und die Ozonbildung auch durch Wellenlängen über 200 $m\mu$ erfolgen. Über die Natur dieser Kerne, an denen die Ozonbildung vor sich geht, liegen keine direkten Ergebnisse vor, um Eindeutiges aussagen zu können.

Die Bildung der Kerne des *Swan-Spektrums* versuche ich folgend zu erklären: Eindeutig steht fest, daß die Blaukerne besonders bei Westwetter stark auftreten, das heißt aber nach unserer geographischen

Lage, daß ozeanische Luftmassen diese Kerne oder Kernkomponenten heranbringen. Die vielumstrittene Seesalzkerntheorie, die immerhin auf analytischen Bestimmungen beruht, könnte insoweit herangezogen werden, als Seesalz die Gitter dieser Zentren bilden könnte. Über dem Meer wurde einstimmig nur geringe Kernbildung, auch in der Größenordnung der Kohlensäureanlagerungskerne, festgestellt. Das sagt aber eindeutig, daß die Bildung auch dieser Kerne in Verbindung mit ozeanischer Luft *erst über dem Kontinent* eintritt. Zentrenbildung mit nur einigen Molekülen könnte vielleicht schon über dem Meer eintreten, was aber unwahrscheinlich ist; die katalytische Energieübertragung an ein Sauerstoffmolekül, womit die Kohlensäureanlagerung erfolgt und die Kerne durch Kernzähler meßbar werden, kann jedenfalls erst über dem Kontinent erfolgen. Dies ist so zu erklären, daß entweder zur Adsorption des Brückensauerstoffes oder zur Anlagerung der Kohlensäure an Zentren bestimmte Substanzen notwendig sind, die in der Kontinentalluft vorhanden sind. Nun haben zahlreiche Versuche gezeigt, daß Zusätze von ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine bedeutende Erhöhung der Kohlensäureanlagerungen bei Strahlungsversuchen hervorgerufen können, Erhöhungen, die aber immer abhängig von der gegebenen Kernlage waren; es kann daher angenommen werden, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe an Zentren diese Mittlerrolle spielen. Die Zentrenbildung selbst könnte auch durch eine Sekundärwirkung der Höhenstrahlung erklärt werden, wobei das durch Umwandlung des Stickstoffes gebildete C¹⁴ sich als Aktivator an oder in das Seesalzgitter einlagert. Es könnte aber auch zu dieser Zentrenbildung die Anwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen notwendig sein, so daß aus diesem Grunde auch die Zentrenbildung selbst erst über dem Kontinent erfolgen kann.

Die Bildung der Kerne des vermuteten CN-Spektrums dürfte unter ähnlichen Bedingungen erfolgen. Daß Anlagerungen an den Kernen dieser zweiten Kerngruppe gegen andere Gitterschwingungen besonders empfindlich sind, im Vergleich zur ersten Kerngruppe, zeigt das verschiedene Verhalten gegenüber Tages- und Kunstlicht.

Die Bildung der Kohlensäurespeicherungskerne erfolgt z. B. durch Ammoniak und Ammoniakverbindungen an verschiedenen Kernkomponenten, wobei eventuell andere stark riechende Substanzen eine ähnliche Rolle spielen können, Substanzen, die auch Banden im längerwelligen Ultrarot besitzen. Naturgemäß können Anlagerungs- und Speicherungskernbildungen auch kombiniert auftreten.

XIX. Zur Natur der Kerne.

Nach meiner Auffassung verhalten sich die *Zentren* in den Kernen als elektrische Oszillatoren und Resonatoren und wirken differenzierter

als einfache Molekül- oder Gitterkomplexe über größere Bereiche, so daß es sich um weitgehend definierte Gebilde bestimmten molekularen Aufbaues handeln muß.

Wie — über das in XVIII Gesagte hinaus — derartige Gebilde bestimmter molekularer Struktur in die Atmosphäre kommen bzw. in ihr entstehen können, kann auf Grund unserer bisherigen experimentellen Erfahrungen noch nicht im einzelnen diskutiert werden. Grundsätzlich stehen hierfür zwei Wege zur Verfügung: *Aufbau* aus noch kleineren Gebilden, etwa einzelnen Molekülen, Atomen oder Radikalen oder — nach einer Bemerkung von *L. Ebert* — *Abbau* aus größeren Teilchen, etwa organischen Partikelchen durch Einwirkung von Licht, Sauerstoff, Wasser der Atmosphäre. Daß es bestimmte Arten äußerst kleiner Teilchen im Aerosol unserer Atmosphäre gibt, die eine weitgehend definierte Struktur besitzen und deren optische Eigenschaften auf einen maßgebenden Gehalt an den für alles organische Leben unentbehrlichen Elementen C, H, O, N hinweisen, dürfte vielleicht auch für die noch so dunkle Frage der Entstehung bzw. Verbreitung des Lebens in unserem Kosmos nicht ohne Bedeutung sein. Bei der weiteren Erforschung des gesamten Komplexes sollen alle Gesichtspunkte besonders beachtet werden, welche für die Genese und die Bedeutung der neuartigen Kerne von Interesse sind.

XX. Kritik der Methode und der Auswertung der CO₂-Bestimmungen.

Zum Schluß dieses Berichtes werden die verschiedenen Fehlerquellen, die bei den *klassischen CO₂-Bestimmungen* in Luft nach den neu gesammelten Erfahrungen auftreten, zusammengefaßt, Erfahrungen, die aus Tausenden von exakten Versuchen stammen.

a) Wird die CO₂-Gehaltsbestimmung der Luft nach der maßanalytischen Methode nach *Pettenkofer-Hesse* durchgeführt, so wird die zu untersuchende Luft in einem Gefäß bekannten Inhaltes mit einer hinzugefügten, durch Titration geeichten *Barytlauge* geschüttelt und die entstandene Karbonatbildung durch Zurücktitrieren — nach Festlegung von Druck und Temperatur — bestimmt.

Das Kohlendioxyd liegt aber in der Atmosphäre nicht nur in der Gasphase oder in Lösung, sondern auch in verschiedener Form an Kerne gebunden vor. Da diese Kernphasenkohlensäure aber nur *zum Teil* mit verdünnter Barytlauge reagiert, geben diese Bestimmungen nur Aufschluß über den Gehalt an *Gasphasen-CO₂* plus *jenem* Teil der Kernphase, der mit Barytlauge reagiert; der andere Teil der Kernkohlen- säure wird — wenn auch nur temporär beständig — nicht mitgemessen. Die Messungen ergeben daher nur einen willkürlichen Wert, der durch die

momentane Verteilung des CO_2 auf die zwei Phasen und durch die Beständigkeit der Kernphase gegen 0,01 n Barytlauge bestimmt wird.

b) Weitere Unstimmigkeiten gegenüber dem gemessenen CO_2 -Gehalt und der Verteilung auf die zwei Phasen in der Atmosphäre ergeben sich durch die *Probenahme* der zu untersuchenden Luft.

Wird die Luftprobe durch *Ausgießen der Flüssigkeit* in den Meßkolben genommen, so tritt durch den schon erwähnten *Bubbel-Effekt* (VI), abhängig von der Größe und Geschwindigkeit, mit der die Luftblasen durch das Füllwasser einbubbeln, immer eine *Erhöhung* des meßbaren CO_2 ein. Wird die Luftprobe durch *Einsaugen* in den Kolben genommen, so können durch die *Abkühlung* bei der Expansion mehrere Folgeerscheinungen eintreten: Bildet sich im Ansaugrohr und Kolben durch die Abkühlung eine reine Kohlensäurespeicherung, so wird kein falscher Wert gemessen, denn diese nur locker gebundene Kernkohlensäure wird bei der Messung wieder frei. Wird aber — abhängig von der relativen Feuchtigkeit und der Kerngröße — durch die Abkühlung eine bestehende Kohlensäureanlagerung vermehrt oder eine bestehende Anlagerung durch zu starkes Anwachsen zum Makrotröpfchen zerstört, so wird durch die Verteilungsverschiebung im ersten Fall ein geringerer, im zweiten Fall ein höherer Gasphasen- CO_2 -Gehalt vorgetäuscht, als er in der Atmosphäre vorliegt. Bei dieser zweiten Art der Probenahme wird auch durch das Zuleitungsrohr, das die Atmosphärenluft (z. B. durch das Zimmerfenster) in den Kolben bringt, ein starker Kernverlust eintreten, so daß der Teil der Kernkohlensäure, der meßbar ist, gegenüber der Freiluft auch fehlt. Außerdem wird im Zuleitungsrohr bei Änderungen der Großwetterlage, solange die Glaswand sich mit der neuen Luftmasse nicht ins Gleichgewicht setzen konnte, eine Verschiebung der Phasenverteilung, einmal im positiven und einmal im negativen Sinne, eintreten. Bei gleichzeitigen Messungen mit mehreren Vorrichtungen, wie es z. B. bei Überprüfung eines Einflußfaktors notwendig ist, müssen daher alle Zuleitungsrohre, Schliffe und Meßkolben aus gleichen Glassorten bestehen, sonst können Differenzen von nur einigen Prozenten durch Veränderung eines Parameters bei einer Vorrichtung nicht mehr eindeutig festgestellt werden.

c) Weiters wird durch die Verwendung von *Vorrichtungen aus Glas*, durch die dadurch bedingte *spektrale Beschränkung* und *Intensitätsveränderung der Strahlung* eine Verteilungsverschiebung von Kern- und Gasphase und eine Beständigkeitsveränderung gegenüber der Freiluft eintreten; besonders stabilisiert das längerwellige Ultrarot in der *Freiluft* die Kohlensäureanlagerungen, ein Wellengebiet, das *innerhalb des Kolbens* ausgefiltert ist. Die Veränderung des meßbaren CO_2 wird außer von der verschiedenen Strahlung auch von Temperaturdifferenzen zwischen dem Ort der Probenahme und dem der Messung abhängen.

d) Die Resultate der CO_2 -Gehaltsbestimmungen werden auch von dem *zeitlichen Ablauf der Meßvorgänge* beeinflusst: *erstens* wirkt sich die *Beständigkeit der Anlagerung* aus, die wieder abhängt einerseits von den Erregungsverhältnissen (Kurzbereichsbestrahlung und Aufspeicherung der Erregung) und andererseits von der Beeinflussung des Gitterzustandes (Lang- und Temperaturbereichsbestrahlung); *zweitens* wirkt die Beständigkeit der *Kerne*, die in einem *abgeschlossenen* Raum und *ohne langwellige* Strahlung gegenüber den Freiluftkernen *rascher* ihre Eigenschaften durch Aggregation, Sedimentierung und durch den Wandeffekt ändern bzw. verlieren, bestimmend auf die Resultate der CO_2 -Messung.

Einige diesbezügliche Anhaltspunkte aus Versuchen: Wird in einen Kolben im Tageslicht Luft eingesaugt und der Kolben vor dem Barytlaugenzusatz 10 Min. im Tageslicht stehen gelassen, so kann keine CO_2 -Differenz gegenüber dem Vergleichskolben, in dem die Luft gleich nach dem Einsaugen gemessen wird, festgestellt werden; beträgt aber die Stehzeit im Tageslicht vor dem Barytlaugenzusatz bis 40 Min., so kann eben außerhalb der Fehlergrenze, also um zirka 1,5% *weniger* CO_2 gemessen werden; scheinbar hat die Glaswand CO_2 gebunden. Nach 45 Min. Stehzeit wird der CO_2 -Wert des Vergleichskolbens bereits erreicht, nach 60 Min. beginnt der Zerfall der Freiluftkernanlagerungen im Kolben, der *höhere* CO_2 -Werte gegenüber dem Vergleichskolben liefert; nach 2 Stdn. Stehzeit kann noch immer ein langsames Ansteigen des Zerfalles gemessen werden (Voraussetzung ist naturgemäß eine entsprechende Kernlage!).

Wird ein Kolben gleich nach dem Einsaugen der Luft mit einer wirksamen Bande (z. B. 468 bis 474 μ) bei *gleichzeitiger Einwirkung* des Tageslichtes bestrahlt, so tritt, wie schon erwähnt, nach 15 bis 20 Min. Bestrahlungszeit ein *Maximum* der *Anlagerungsbildung* ein. Bei 45 Min. Bestrahlungszeit im Tageslicht kann aber keine vorhergegangene Anlagerung mehr festgestellt werden. Zum Unterschied davon kann bei *spektraler Bestrahlung im Dunkeln* noch nach *24stündiger* ununterbrochener Bestrahlung eine Anlagerung in ähnlicher Höhe wie bei der normalen Bestrahlungszeit von 15 bis 20 Min. bei gleichzeitiger Einwirkung des Tageslichtes festgestellt werden.

Wird ein luftgefüllter *Kolben* im Tageslicht mit der maximalen Bestrahlungszeit spektral belichtet und vor dem Barytlaugenzusatz 30 Min. weiter nur dem Tageslicht ausgesetzt, so tritt noch kein meßbarer Zerfall ein; erst bei 45 Min. Stehzeit im Tageslicht nach der Belichtung tritt der Zerfall der Anlagerung ein, und zwar wird er abhängig von der Kernlage rascher und weiter fortschreiten.

Wird aber die *Freiluft* vor der Einsaugrohröffnung mit einer wirksamen Bande *während des Einsaugens* bestrahlt, so wird die Beständigkeit der Anlagerungen im Kolben auf z. B. 60 Min. Stehzeit im Tageslicht *erhöht*; dies kann auf die Stabilisierung während der Anlagerungsbildung in der Freiluft durch längerwelliges Ultrarot zurückgeführt werden.

Diese Stabilisierung dürfte auch die Koagulierung hemmen.

Wird in einen Kolben Luft eingesaugt und der Kolben weitere 40 Min. im Tageslicht stehen gelassen und dann erst mit einer wirksamen Bande bestrahlt, so tritt keine Anlagerung mehr ein.

Über die Wirkung bei Überstellung des Kolbens mit frisch eingesaugter Luft ins Dunkle, mit einer anfänglichen Durchschnittsanlagerung von 3% mit darauffolgendem Zerfall, wurde an anderer Stelle schon berichtet.

Alle diese Zeitangaben können nur als Relativwerte betrachtet werden, denn die Zeiteinflüsse sind abhängig von der Kernlage, dem Alter der Kerne und der spektralen Tageslichtverteilung.

e) Speicherungen, also Anreicherungen von Kohlensäure an Kernen, die mit verdünnter Barytlauge zerfallen und daher mitgemessen werden, können in einem *abgeschlossenen Volumen* nicht festgestellt werden. Es müssen zwei Volumina, die miteinander in Verbindung stehen, verwendet werden, wobei z. B. eines gekühlt wird; im gekühlten Volumen setzt sich die gemessene Erhöhung des CO_2 zusammen: 1. aus der — nach Speicherbildung — durch Diffusion, dem Partialdruck folgend, nachgelieferten Gasphasen- CO_2 aus dem ungekühlten Volumen und 2. aus dem Zerfall von schon bestehenden Anlagerungen im gekühlten Volumen. Um die Speicherung als Mindestspeicherung allein zu erfassen, muß daher durch eine CO_2 -Messung in einem dritten Volumen die Differenz zwischen dem Gehalt in diesem Volumen und dem des ungekühlten ermittelt werden. Da Speicherungen schon durch die Hereinnahme der Probeluft im Glasgefäß ganz oder zum Teil zerfallen, können sie oft nur zum Teil oder gar nicht nachgewiesen werden.

f) Um eine *differenzierte Abspaltung* der gegen Barytlauge beständigen Anlagerungen zu erzielen, kann die zu messende Luft erwärmt werden; bei geringen Temperaturerhöhungen können aber auch Anlagerungsverstärkungen auftreten und auch Temperaturen von über 100° müssen keine vollständige Abspaltung erreichen. Auch durch Stehenlassen der zu messenden Luft in einem Kolben im Finstern oder im Tageslicht über eine Zeitdauer von mehr als 12 Stdn. wird nur, abhängig von der Kernlage, eine *Teilabspaltung* erzielt. Die Zerstörung der Anlagerungen kann noch am radikalsten durch die Einwirkung von bestimmten, durch die jeweilige Kernlage gegebenen Spektralgebieten im Rot und Ultrarot erfolgen, aber auch dann ist es möglich, daß der Zerfall nicht sofort eintritt. Dasselbe gilt auch für Wirkstoffeinflüsse, sie können eine Zerfallsbereitschaft bewirken, die durch die Barytlauge bei der Bestimmung des CO_2 einen höheren Wert nachweisen läßt, oder sie wirken zerstörend auf die Anlagerungen erst bei gleichzeitiger Bestrahlung ein.

g) Wie ausschlaggebend die *Vorgeschichte der Strahlung* auf die Kern- und Gasphasenverteilung der Kohlensäure sein kann, zeigt auch folgendes Beispiel, wobei die Nachwirkung der Strahlung auf die Kerne, die durch den Zerfall der Kohlensäureanlagerungen festgestellt wird, in den Vordergrund tritt: Wird die Luft in einem 1-l-Kolben mit einer schmalen Bande bei $680 \text{ m}\mu$ bestrahlt, so tritt z. B. gegenüber dem Vergleichskolben keine meßbare Veränderung ein, auch nach 12stündigem Stehenlassen im Dunklen bleibt der gemessene CO_2 -Gehalt gleich und erst wenn der Kolben nach diesen Vornahmen z. B. dem Tageslicht ausgesetzt wird, kann der Zerfall der Anlagerungen durch höhere CO_2 -Messungen gegenüber

dem Vergleichskolben festgestellt werden. Dieser Versuch zeigt aber auch, daß die Kerne, wenn sie auch im Kurzbereich in der Kolbenluft nach etwa 40 Min. vorhergegangener Stehzeit des Kolbens im Tageslicht ihre Aktivität verloren haben, im Langbereich im gleichen Volumen weit über diese Zeit beeinflusbar sind; mit anderen Worten: Die Zentren mit ihren Aktivatoren werden schon nach 40 Min. Tageslichteinwirkung im Kolben vermutlich durch Aggregation in der Kolbenluft zerstört, die Gitter mit ihren Anlagerungen können aber viel beständiger sein.

h) So wird auch die Zimmerluft aus einem abgeschlossenen Raum andere Eigenschaften als die Freiluft aufweisen. Die *Zimmerluft* enthält *wenig oder keine Zentren*; Gründe hierfür können Verunreinigungen sein, ferner der Mangel an langwelliger Strahlung sowie ganz allgemein die erhöhte Wahrscheinlichkeit der Aggregation und Sedimentation. Auch die Neubildung der Gelbkerns, die vermutlich durch Strahlung unter $400\text{ m}\mu$ erfolgt, kann im Zimmer nicht eintreten, so daß auch aus diesem Grunde die Frischluft mehr Zentren und die mit den Gelbkernen im Zusammenhang stehenden Eigenschaften aufweist. Außerdem wird aber ein Unterschied zwischen gut belichteten und schlecht belichteten Zimmern oder Zimmerteilräumen festzustellen sein, und zwar bezüglich Zentren-erhaltung und Anlagerungsbeständigkeit, die beide wieder von den verschiedenen Empfindlichkeiten gegen Langbereichsbestrahlung, wie sie z. B. die Kerne des *Swan*-Spektrums und die des CN-Spektrums aufweisen, abhängig sind. Die diesbezüglichen Versuche wurden noch nicht abgeschlossen.

Die titrimetrische Bestimmungsmethode des CO_2 in der Luft ergibt daher, nach all den angeführten Versuchsergebnissen, durch die veränderliche Verteilung des CO_2 auf die zum Teil nicht meßbare Kernphase und auf die meßbare Gasphase, Werte, die abhängig sind von der Kernlage, von dem Ort der Probenahme und am Ort der Messung herrschenden Strahlungs-, Temperatur- und Feuchtebedingungen, und weiters von der Meßdauer und der verwendeten Glassorte der Meßvorrichtung.

Von Bedeutung ist auch die Beantwortung der Frage: Wie verhält sich die Kernphasen-Kohlensäure bei der *absorptiometrischen* CO_2 -Bestimmungsmethode? Ich äußerte einen diesbezüglichen Wunsch schon bei der ersten Aufgabenstellung *G. Wagner* gegenüber und dieses wichtige Problem wurde von ihm durch eine für diesen Zweck angesetzte Diplomarbeit (T. H. Wien), durchgeführt von *Elfriede Hackel*, im Frühjahr 1951 einer Klärung zugeführt.

Bei diesen Versuchen wurde ein Apparat nach *Palmquist-Petterson* mit einer 28%igen KOH-Lösung, also 5 n, angewendet. Die Frage konnte daher dementsprechend begrenzt werden: Wie verhält sich die Kernphase bei Anwesenheit einer so hohen OH-Konzentration, wie sie bei dieser Absorptionsmethode zur Anwendung gelangt, gegenüber der

bisher angewendeten Konzentration, einer 0,01 n Barytlauge der titrimetrischen Methode? Es wurden zwei Filter mit schmälere Durchlässigkeitsbereichen, Max. bei 475 bzw. bei 585 $m\mu$, abwechselnd eingesetzt und der Kolben bestrahlt, woraus die Probe gezogen wurde; parallel wurde titrimetrisch gemessen. *G. Wagner* konnte feststellen, daß bei Verwendung des Blaufilters ein Teil des CO_2 von der konzentrierten KOH-Lösung scheinbar nicht absorbiert wird, entsprechend dem Nichtreagieren eines Teiles des CO_2 mit einer verdünnten Barytlauge bei der Titrationsmethode, daß aber bei Verwendung des Gelbfilters in der Mehrzahl der Fälle keine Volumsabnahme festgestellt werden kann.

Die Kernphase an *Blaukernen* ist also beständig auch gegen *konzentrierte* Lauge, dagegen geht die Kernphase an Gelbkernen, zum Unterschied gegenüber verdünnter Lauge, wieder in die Gasphase über; die Ursache, daß letzteres nicht bei allen Versuchen auftrat, glaube ich darin zu sehen, daß die Bestrahlung mit einem Gelbfilter vorgenommen wurde, in dessen Durchlässigkeitsbereich auch die I. und II. Bande des *Swan*-Spektrums liegt, so daß in den Fällen, wo die Kernphase erhalten blieb, Blaukerne und keine Gelbkerne vorlagen.

Dieser Bericht versucht die gesamte Entwicklungsarbeit umfassend darzustellen, wenn auch durch die notwendige Kürze aus der Fülle der durchgeführten Versuche, der daraus gewonnenen Erkenntnisse und Theorien nur ein beschränkter Teil zur Mitteilung gelangen konnte. Auch der äußere Zusammenhang kann nicht voll befriedigen, da er auf Kosten der chronologischen Darstellung in den Hintergrund tritt, die ich aber für diese erste Veröffentlichung für nötig hielt. Der innere Zusammenhang der neuen Tatsachen, die in den verschiedensten Gebieten der Naturwissenschaften zutage treten, zeigt wieder einmal, daß die Grenzen, welche früher zwischen den einzelnen Wissensgebieten gezogen wurden, immer häufiger durchbrochen werden.

Frau Doz. Dr. *Hertha Wambacher* half mir bis zu ihrem frühen Tod durch die Zusammenstellung der umfangreichen Literatur, die Arbeit, die immer wieder auf neue Wissensgebiete sich ausbreitete, zu bewältigen.

Herr Dr. *Leopold Balcarczyk* führte die CO_2 -Bestimmungen bei den Spektralversuchen, besonders anfangs monatlang in meinem verdunkelten Labor, durch, wobei mit größter Gewissenhaftigkeit die Einstellung der jeweiligen Spektralfarbe erfolgte; die bei Beginn und am Ende jedes Versuches spektroskopisch überprüft wurde. Hervorheben

möchte ich noch, daß Herr Dr. *Balcarczyk*, neben den mit viel Geschick bewältigten verschiedenen Versuchsanordnungen, bei unserer ersten Aussprache über die von ihm gemessene CO_2 -Abnahme durch „grüne“ Bestrahlung im verdunkelten Labor, verdunkelt bis zur Titration, als erster die Annahme vertrat, daß die Kernkohlenensäure so beständig gegen die verwendete Barytlauge sei, daß sie nicht mitgemessen wird.

Herr Prof. Dr. *Gustav Ortner* unterstützte mich und diese Forschung durch sehr anregende Diskussionen, besonders auch in theoretischer Hinsicht; außerdem regte *G. Ortner* die Ausarbeitung einer Vorrichtung zur Bestimmung der Kohlensäureverteilung auf die Kern- und Gasphase an, die durch spektrometrische Messungen der Absorptionsbanden im Ultrarot erfolgt; eine ausführliche Beschreibung dieser in Aussicht genommenen Vorrichtung und ihrer Anwendung wird in einer anderen Mitteilung gebracht.

Herr Prof. Dr. *Georg Wagner* arbeitete mit kurzen und längeren Unterbrechungen einige Jahre an der Technischen Hochschule Wien auf meinen Wunsch an diesen vielseitigen Problemen; ich konnte nur einen Teil seiner erzielten Ergebnisse bringen.

Herr Prof. Dr. *Georg Stetter*, von dessen Arbeiten auch nur ein Teil gebracht werden konnte, hat mich während der ganzen Arbeit als Physiker beraten und, wie schon ausgeführt, besonders auf meteorologischen Gebieten neue und unerwartete Tatsachen und Zusammenhänge entdecken können; *G. Stetter* berichtete darüber unter Einschluß der gesamten Arbeit in einem im Dezember 1950 bei der Österr. Akademie der Wissenschaften in Wien hinterlegten Schriftsatz unter dem Titel „Über eine kolloidale Phase der Kohlensäure in der Atmosphäre“.

Allen Mitarbeitern möchte ich auch hier meinen aufrichtigsten Dank zum Ausdruck bringen und besonders Herrn Prof. Dr. *Georg Stetter* meinen tiefempfundenen Dank aussprechen. Für das der Veröffentlichung dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse bin ich Herrn Prof. Dr. *Ludwig Ebert* sehr zu Dank verpflichtet. Auch meiner Frau, die mich bei der Abfassung dieser chronologischen Zusammenstellung und bei der Abfassung der internen Berichte durch Jahre hindurch unterstützte, möchte ich hier herzlich danken.

Die praktischen Folgerungen aus den neuen Erkenntnissen wurden zum Teil in meinen Patentschriften niedergelegt.

Zusammenfassung.

Die Kohlensäure spielt in der Atmosphäre eine bisher unerkannte Rolle; deren Erforschung ermöglichte neue Einblicke physikalischer, chemischer und biologischer Natur, die sich auch auf angewandte Wissens-

zweige ausdehnen. Betrachtungen im pflanzenphysiologischen Gebiete gaben Anstoß zu dieser Arbeit.

Aus den Ergebnissen der Pflanzenphysiologie über den Kohlenstoffhaushalt kann man schließen, daß es für diesen sehr wesentlich auf eine möglichst gute Ausnützung des geringen Kohlendioxidgehaltes der Atmosphäre ankommt. Die Betrachtung der Gestalt lebender Pflanzen (z. B. Form, Anordnung und Stellung der Blätter) führt ferner zu der Vermutung, daß nicht nur die Orientierung nach dem Licht eine Rolle spielt, sondern daß es sich hier um Bedingungen handelt, die für die *Heranschaffung und Aufnahme der Kohlensäure* notwendig sind. Einflüsse, die auf diese Weise wirksam werden können, sind: die *Bestrahlung*, nicht nur der Pflanze selbst, sondern auch der umgebenden Atmosphäre, insbesondere auch deren *spektrale Verteilung*; die *Feuchte* und schließlich auftretende *Temperaturdifferenzen* (Thermodiffusion und Konvektion). Die nähere Kenntnis dieser Bedingungen eröffnet die Möglichkeit zu künstlicher Steigerung der Kohlensäureaufnahme und damit des Ertrages der Nutzpflanzen.

Konsequenterweise waren durch ähnliche Einflüsse auch Kohlen säureverschiebungen in der freien Atmosphäre zu erwarten. Zunächst ergaben Messungen abseits der Vegetation, daß der Durchschnittsgehalt der Atmosphäre an CO_2 *nicht konstant* ist, sondern verschiedene, für die jeweilige *Luftmasse* charakteristische Werte hat.

Versuche, künstlich durch ein Temperaturgefälle Verschiebungen im CO_2 -Gehalt zu erreichen, verliefen positiv. Sie führten zur Aufstellung der „Kern“-Hypothese: *In der Atmosphäre liegt das Kohlendioxid zum Teil in Gasform und zum Teil gebunden an sogenannte Kerne* (in Anlehnung an die Kondensationskerne) *vor*; die Aufteilung auf diese zwei Phasen wird beeinflußt durch ein Temperaturgefälle, durch Strahlung und durch die Größe der Kerne.

Die beladenen Kerne zeigen im weißen Licht positive, im grünen Licht negative *Photophorese*.

Mit Hilfe eines *thermischen Kernabscheiders* wurden Kontrollversuche mit kernfreier Luft gemacht. Dabei bleiben die verschiedenen Kohlen säureeffekte aus.

Die Kohlensäureanlagerung (und -abspaltung) an Kerne kann gesteuert werden durch äußerst geringe Mengen bestimmter Substanzen — *Wirkstoffe* —, welche in der Luft verteilt werden. Es handelt sich zumeist um stark geruchsbehaftete Stoffe. Bei diesen Versuchen wurde festgestellt, daß die Art der Wirkung (das Vorzeichen!) von der *Großwetterlage* abhängt. Verschiedene Luftmassen enthalten also verschiedene Kerne. Hierbei spielen auch die Strahlungsverhältnisse eine Rolle: nur so kann erklärt werden, daß sich Änderungen der Großwetterlage bis zu 24 Stdn. vorher bei der Wirkstoffreaktion bemerkbar machen.

Daß die *Bestrahlung*, und zwar deren spektrale Auswahl, den Kohlensäureeffekt wesentlich beeinflußt bzw. hervorruft, konnte im Laboratorium zuerst durch Verwendung des gewöhnlichen grünen Flaschenglases nachgewiesen werden; weiterhin durch ein empirisch zusammengestelltes grünes Flüssigkeitsfilter. Bei der — später erforschten — Kompliziertheit der spektralen Effekte ist dieser Erfolg dem Umstand zu danken, daß das Flaschengrün einige besonders wirksame Banden enthält.

Ob zu dem — jedenfalls gegebenen — optischen Einfluß der Versuchsgefäße auch ein *chemischer Einfluß* kommt, mußte geprüft werden. Es zeigte sich, daß frisch gereinigte Glasoberflächen auch bei diesen Versuchen eine merkliche chemische (katalytische!) Aktivität zeigen, worauf geachtet werden muß, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Die Erkenntnis des Einflusses der Bestrahlung zeigt eine methodische Schwierigkeit auf, nämlich die Frage, was die Beleuchtung — auch „Dunkelheit“ ist eine Beleuchtung, nur mit anderen Wellenlängen! — während der CO_2 -Bestimmung und den Vorbereitungen dazu ausmacht; besonders aber, *wie sich die Kohlensäurekerne in der $n/100$ Barytlauge* (die Bestimmung erfolgt maßanalytisch) verhalten. Es zeigt sich, daß die Art der Beleuchtung maßgeblich zu berücksichtigen ist, und zweitens, daß die *Kohlensäurekerne* in vielen (ganz bestimmten) Fällen in der Barytlauge *nicht zerfallen*, also mit der Gaskohlensäure nicht mitgemessen werden.

Die Wirkung der verschiedenen *Spektralfarben* konnte nun im einzelnen untersucht werden. Nach dem etwas verschiedenen Verhalten ergab sich eine Einteilung in Kurzbereich: Violett bis Orange, und Langbereich: Rot und nahes Ultrarot. Lichtwirkungen im Wege anderer chemischer Prozesse wurden durch Kontrollversuche ausgeschlossen. Die Strahlung kann aber sehr wohl auf dem Umweg über die erwähnten Wirkstoffe wirksam (gelegentlich unwirksam) werden.

Für Spektralversuche im Laboratorium wäre ein strahlungsfreier Ausgangszustand wünschenswert, der aber praktisch nicht herzustellen ist. Es wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um wenigstens möglichst vergleichbare Versuchsbedingungen zu haben. Bevorzugt wurde eine Methodik, bei der zwei Kolben im gleichen Tageslicht stehen und nur der Versuchskolben zusätzlich mit einer bestimmten Spektralfarbe beleuchtet wird. Auch die Titration erfolgt im Tageslicht. Eine Kerngruppe, die im Tageslicht ihre Anlagerungen nicht halten kann, bleibt dabei unbeobachtbar.

Oftmalige Durchgänge durch das Spektrum ließen schließlich auf eine *Anzahl von Kernarten* schließen, die jeweils auf ein bestimmtes Bandenspektrum ansprechen; die wichtigsten sind die „Blaukerne“, welche bei Westwetter auftreten, und die „Gelbkerne“, welche in ein-

brechender Arktisluft nachweisbar sind. Ihre Spektren sind vermutlich das sogenannte „Swan-Spektrum“ bzw. das Spektrum des Ozons.

Außer dem Sichtbaren und dem nahen Ultrarot kommen noch Strahlungseinflüsse durch längere Wellen, bis zu den „Mikrowellen“ der Kurzwellentechnik in Betracht. Dieser Bereich, etwa über 2μ , wird „Temperaturbereich“ genannt, weil die Wirkungen auch durch Erwärmung oder Abkühlung (zum Beispiel durch adiabatische Expansion) erzielt werden können. Gleichzeitig mit einer Art Kondensation des Wassers erfolgt an den Kernen ein Zuwachs an Kohlensäure, hier „Speicherung“ genannt. Diese Bindung an einen Kern ist lockerer als bei der „Anlagerung“: Speicherungen zerfallen dementsprechend auch in der Barytlauge. Die Umsätze bei diesem Prozeß sind *erheblich*.

Zur theoretischen Deutung aller dieser Beobachtungen wird angenommen, daß in den Kernen Gebilde vorliegen, ähnlich den Leuchtzentren der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen. Die Analogie bezieht sich nur auf die *Absorption*; eine Emission erfolgt bei den „atmosphärischen Zentren“, den Kernen, im allgemeinen nicht, sondern die absorbierte Strahlungsenergie verbleibt im Kern, aktiviert ihn und ermöglicht (katalysiert) die Anlagerung der Kohlensäure. Hierbei wird an zwei Anlagerungsformen gedacht, je nachdem man den Kern als großes Molekül oder als Stück eines Gitters auffaßt. Im ersten Fall mögen Vorgänge, wie etwa die Übertragung der Energie an einen Brückensauerstoff, eine Rolle spielen, im zweiten Fall nimmt das Gitter selbst die Energie auf. Die beiden Fälle sind nicht scharf zu trennen und könnten durchaus auch in Kombination auftreten. Einen Hinweis auf die Natur der Aktivatoren müssen die beobachteten wirksamen Spektren bieten: bei den Blaukernen das Spektrum des molekularen Kohlenstoffes, bei den Gelbkernen das des Ozons. Bei der zweiten Kerngruppe wird das CN-Spektrum als wirksam vermutet. Außerdem spielen wahrscheinlich bei allen Vorgängen auch die Spektren von H_2O und CO_2 eine Rolle.