

Die Rolle der Aerosole und der gasförmigen Beimengungen der Luft im Spurenstoffhaushalt der Troposphäre

CHR. JUNGE

Mit einem Beitrag über die stoffliche Zusammensetzung von Aerosolen aufgrund von Elektronenbeugungsaufnahmen. Von W. JACOBI und W. LIPPERT, Max Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt a.M.

(Manuscript received November 19, 1952)

Abstract

On the basis of measurements of the size of natural aerosols, an outline is given of the importance of aerosols for the budget of impurities in the atmosphere close to the surface of the earth.

New results concerning the chemical composition of natural aerosols are reported. These results have been obtained by determining the dispersion of electrons and by direct chemical analyses. Most of the nuclei with a radius less than 1μ seem to consist of ammonium sulphate while nuclei originating from sea salt in most cases are larger than 1μ .

Furthermore, some consideration is given to the manner by which these substances are brought into precipitation. Finally the distribution of these substances in precipitation at the surface of the earth is given.

Einleitung

Die hier folgenden Ausführungen stellen einen Teil der Ergebnisse dar, über die der Verfasser auf der vom 13. bis 18. Oktober 1952 in Stockholm unter Leitung von C. G. ROSSBY stattgefundenen Tagung berichten konnte. Zusammen mit einigen früheren Arbeiten bilden sie den Versuch, einen Überblick zu gewinnen über die Natur unserer atmosphärischen Aerosole und deren Rolle im Spurenstoffhaushalt der Atmosphäre. Neben eigenen Messungen werden weitgehend die Ergebnisse anderer Autoren herangezogen und verarbeitet. Als wesentlicher Gesichtspunkt scheint sich dabei zu ergeben, daß die gasförmigen Spurenstoffe sowohl hinsichtlich ihrer Menge als auch ihrer Rolle bei den Kondensationsprozessen des Wasserdampfes in der Atmosphäre von größerer Bedeutung sind als bisher angenommen. Was hier über die Beziehungen zwischen solchen gasförmigen Spurenstoffen und den Aerosolen beziehungsweise den Kondensationsprodukten des Wasserdampfes gesagt werden kann, ist in vieler Hinsicht noch Vermutung. Hier tut sich noch ein weites Feld für sorgfältige experimentelle Untersuchungen auf, und erst beim Vorliegen wesentlich erweiterter Meßreihen kann an eine präzise Formulierung der Vorgänge gedacht werden. Die geäußerten Gedankengänge mögen deshalb unter dem Gesichtspunkt evtl. noch korrekturbedürftiger Arbeits-hypothesen betrachtet werden.

Tellus V (1953), 1

1—205429

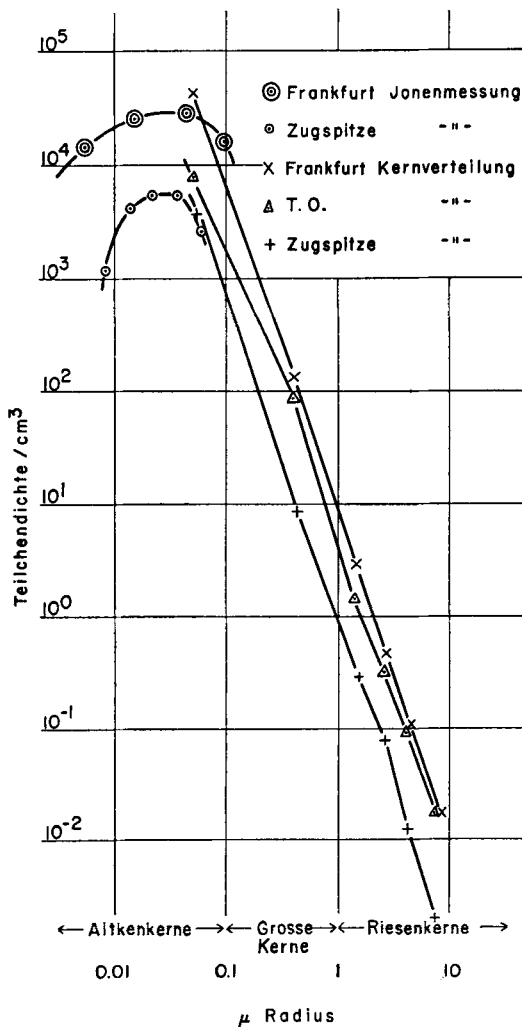


Abb. 1. Mittlere Aerosolverteilungskurven nach Messungen in Frankfurt a.M., Feldberg/Ts. (800 m) und Zugspitze (3 000). Für Frankfurt und Zugspitze sind die Kurven durch Ionenmessungen vervollständigt (siehe JUNGE, 1952 c).

I. Überblick über die Größenverteilung der atmosphärischen Aerosole und die von ihnen repräsentierten Substanzmengen

Für Betrachtungen des Spurenstoffhaushaltes ist es zunächst wichtig, sich ein Bild über die Größenverteilung der Aerosole und damit über die von den Aerosolen möglicherweise repräsentierten Substanzmengen zu machen. In einer vorangegangenen Arbeit (JUNGE, 1952 c) wurde diese Frage eingehend unter-

sucht, die dort gewonnenen Erkenntnisse sollen hier — soweit nötig — kurz zusammengefaßt und durch einige neuere Messungen ergänzt werden.

In Abb. 1 sind die mittleren Verteilungskurven für drei typische Orte in Mitteleuropa wiedergegeben, die alles Wesentliche erkennen lassen. In dem gewählten doppellogarithmischen Koordinatennetz liegt danach das Maximum der Kernverteilung um den Radius $0,05 \mu$ herum. Es läßt sich aus optischen und luftelektrischen Daten schließen, daß dieses Maximum der Kernverteilung den Bereich $0,01 \mu < r < 0,1 \mu$ nur selten verläßt. Zu den kleineren Kernen hin erfolgt ein mehr oder minder rascher Abfall zu der Kernzahl 0. Für unsere vorliegenden Betrachtungen sind diese kleinsten Kerne mit $r < 0,05 \mu$ ohne Bedeutung, da ihr Substanzanteil verschwindend klein ist. Sehr wesentlich dagegen ist der Verlauf der Verteilungskurve der Teilchen mit Radien oberhalb $0,1 \mu$. Hier scheint sich aus noch unerklärten Gründen stets eine Verteilung ein-

zustellen, für die das Produkt $\frac{dN}{d \log r} \cdot r^3$ konstant

ist. Das bedeutet, daß für gleiche Abszissenabschnitte $d \log r$ das von den Teilchen eingenommene Volumen von r unabhängig ist. Dieses wichtige Verteilungsgesetz gilt nach allen direkt oder indirekt gewonnenen Angaben ziemlich weltweit, wobei allerdings betont werden muß, daß es nur für Mittelwerte angenähert richtig ist, im Einzelfalle jedoch merkliche Abweichungen auftreten können. Insbesondere bei Kondensationsprozessen des Wasserdampfes wird diese Verteilung ganz erheblich gestört, da ja für die Kondensation gerade die größten Kerne herangezogen werden. In dem wolkenfreien Raum über der Erdoberfläche, wo dieser störende Einfluß auf seltene Nebelbildungen beschränkt bleibt, stellt der Teil der Größenverteilung mit $r > 0,1 \mu$ eine ziemlich invariante Komponente des Aerosols dar. Hier sind es die Aitkenkerne mit $r < 0,1 \mu$, die viel stärkeren Schwankungen unterworfen sind, denn sie entstehen bevorzugt in den auf den Kontinenten zahlreichen Kernquellen und werden auch durch Koagulation am schnellsten wieder dezimiert.

In Tabelle 1 sind die Volumina angegeben, die den in Abb. 1 dargestellten Mittelkurven entsprechen. Wie man erkennt, haben die

Tabelle 1. Das vom Aerosol repräsentierte Volumen in 10^{-6} cm^3 pro m^3 Luft nach den Aerosolverteilungen von Abbildung 1 bei einer oberen Teilchengröße von 20μ gemäß Abbildung 3 und 4

Ort	Radiusbereich	$0,005 \leq r \leq 0,1 \mu$ Aitkenkerne	$0,1 \leq r \leq 1 \mu$ große Kerne	$1,0 \leq r \leq 20 \mu$ Rieskerne
Frankfurt/M 25 Messungen		8,7	29	39
Schwankungsbreite etwa (Faktor $1/3-3$)		3-30	10-90	13-120
Zugspitze 20 Messungen		0,9	3,0	3,0
Schwankungsbreite etwa (Faktor $1/5-5$)		0,2-5	0,6-15	0,6-15

Aitkenkerne, obwohl zahlenmäßig weit überwiegend, volumenmäßig keinen bedeutenden Anteil am Gesamtaerosol. Die seit vielen Jahrzehnten durchgeführten Aitkenkernzählungen geben demnach nur ein schlechtes Bild von der Größe der Verunreinigung durch Aerosole. In der Tabelle sind neben der Zahl der Messungen, aus denen das Mittel gewonnen wurde, noch die ungefähren Grenzen angegeben, zwischen denen die Werte streuten.

Selbstverständlich können diese Zahlen vorerst nur einen Überblick über die zu erwartenden Aerosolvolumina geben. Eingehende Messungen in verschiedenen geographischen Breiten sowie über Land und Meer sind erforderlich, um sicherere Daten zu gewinnen. Insbesondere ist noch wenig über den Zusammenhang mit der Herkunft der Luftmassen bekannt. Da der dunstoptisch bestimmende Aerosolanteil im Bereich $0,1 \mu < r < 1 \mu$ liegt, läßt sich nur so viel sagen, daß die arktischen Luftmassen mit ihren großen Sichtweiten besonders geringe Kernzahlen und damit Aerosolvolumina oberhalb $0,1 \mu$ erwarten lassen.

Bei den in Tabelle 1 angegebenen Aerosolvolumina ist weiter zu bedenken, daß ein Teil dieses Volumens von einer wässrigen Lösung, ein anderer Teil von unlöslichen Substanzen eingenommen wird. Nach unseren Untersuchungen über die Konstitution des natürlichen Aerosols (JUNGE, 1952 a) sind die einzelnen atmosphärischen Aerosolteilchen aus mehreren Stoffen zusammengesetzt, löslichen sowie schwer- oder unlöslichen (Mischkerne). Dies folgt aus der Art des Wachstums der

Teilchen mit der Feuchte. Im Mittel über dem Kontinent ist das dies Wachstum charakterisierende Verhältnis

$$W = \frac{\text{Radius bei 95 \% Feuchte}}{\text{Radius bei 40 \% Feuchte}}$$

etwa 1,3, während es für ein Lösungsströpfchen aus reinen hygroskopischen Stoffen, 1,6 bis 1,8 beträgt. Dem Wert 1,3 entspricht bei einer Feuchte von 75 % ein Volumenanteil an unlöslichen Stoffen von 0,70. Der verbleibende Volumenanteil von 0,3 wird von der Lösung eingenommen, wobei das Verhältnis von gelöster Substanz zur Wassermenge mit der stofflichen Beschaffenheit variiert.

Der Mischkerncharakter wurde bisher im wesentlichen durch Messungen über den Kontinent belegt. Die wenigen Messungen bei maritimer Luftzufuhr auf Föhr, sowie der Gang der Sichtweite mit der Feuchte für frische Atlantikluft (z. B. für Valentia nach WRIGHT, siehe JUNGE, 1952 b) zeigen jedoch für den Radiusbereich $0,1$ bis 1μ fast die gleichen Verhältnisse. Die Persistenz der Aerosole dieses Größenbereiches läßt vermuten, daß wir es — auch über See — mit stark gealterten kontinentalen Aerosolen zu tun haben, auf jeden Fall nicht mit zersprühten Meeressalzen. Das letztere wird im Folgenden noch durch andere Beobachtungen erhärtet.

Bei unseren bisherigen Größenverteilungsmessungen ergab sich — ähnlich wie bei den Zählungen von WOODCOCK (1949) an den maritimen Kochsalzkernen — eine obere Kerngröße von 5 bis 10μ . Noch nicht veröffentlichte Messungen der Zerstreuungsfunktion (VOLZ) zwangen jedoch zu dem Schluß, daß noch größere Teilchen anwesend sein müßten. Zur Nachprüfung dieser Frage wurden hydrophob gemachte Glasplättchen in besonders hergerichteten, regensicheren Auffanghäuschen (Abb. 2) ausgelegt. In diesen Häuschen wird durch den natürlichen Wind stets für genügende Erneuerung der aerosolhaltigen Luft gesorgt, aus der die Teilchen auf die Platte sedimentieren. Durch die Formgebung der Schutzwände werden die Luftströmungen unmittelbar oberhalb der Platte ferngehalten, so daß der Sedimentationsvorgang selbst nicht gestört wird.

Wird ein solches Plättchen 2 bis 3 Tage exponiert, so ist das Sediment dicht genug, um

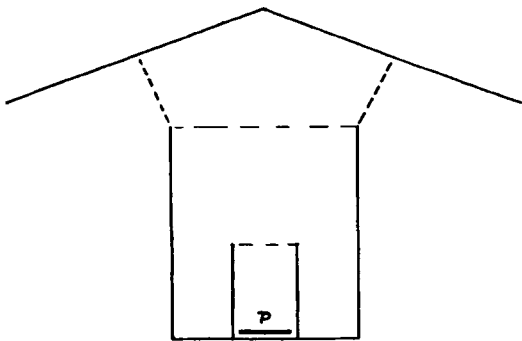


Abb. 2. Schematischer Querschnitt durch das Auf-fanghäuschen für Sedimentationsmessungen. P = Glas-platte von 5×5 cm.

bequem ausgezählt zu werden. Ist die Größen-verteilung des Sedimentes bekannt, so läßt sie sich über die Fallgeschwindigkeit der Teilchen leicht auf eine solche der Volumeinheit Luft umrechnen. Der große Vorteil dieser einfachen Methode besteht darin, daß der Anteil aller Teilchengrößen mit ungefähr der gleichen Genauigkeit bestimmt werden kann. Denn die wenigen großen Teilchen erscheinen auf dem Präparat infolge ihrer großen Fallgeschwindigkeit stark angereichert. Gehorcht z. B. die Teilchengrößenverteilung den r^2 -Gesetz, so erscheinen im Sediment die Teilchen in einer relativen Häufigkeit, die umgekehrt proportional ihrem Radius ist, da die Fallgeschwindigkeit angenähert mit dem Quadrat des Radius wächst. Diese Umrechnung setzt allerdings voraus, daß alle Teilchen Kugelgestalt und gleiche Dichte besitzen, was natürlich — besonders bei den größeren staubartigen Teilchen — keineswegs der Fall ist. Nimmt man jedoch an, daß die Gestalts- und Dichte-abweichungen keinen merklichen Gang mit der Teilchengröße besitzen, so eliminiert sich dieser Einfluß weitgehend.

In Abb. 3 ist eine Auswahl der Meßerge-bnisse in Frankfurt a.M. wiedergegeben. Die dünne Linie stellt die extrapolierte Mittellinie der früheren Frankfurter Messungen nach Abb. 1 dar. Es zeigt sich zunächst, daß die mit dieser Methode erhaltenen Ergebnisse sich sehr gut den älteren Werten einfügen. Allerdings ist jetzt die obere Grenzgröße auf 15 bis 20μ Radius heraufgerückt. Es fällt weiter auf, wie merkwürdig konstant dieser Anteil des Aerosols ist, auch wenn man bedenkt,

daß jede Meßreihe ein zeitliches Mittel über 2 bis 3 Tage darstellt, also die kürzeren Schwankungen ausgeglichen sind. Wenn auch noch weitere Messungen notwendig sind, so darf doch nach den bisher vorliegenden Ergeb-

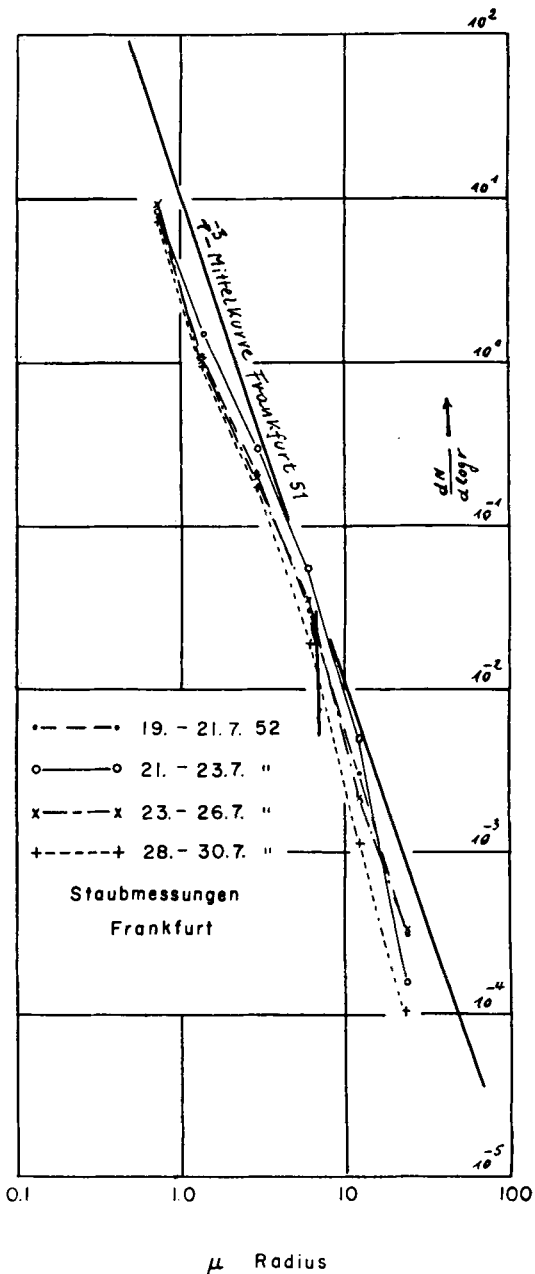


Abb. 3. Ergebnisse einiger Frankfurter Sedimentations-messungen.

nissen vermutet werden, daß das annähernd erfüllte r^3 -Gesetz sowie die obere Grenzgröße von 10 bis 20 μ auch anderswo über dem Kontinent erfüllt ist, allerdings bei anderen Absolutzahlen. Eine genaue Betrachtung der Kurven zeigt übrigens, daß bei Teilchengrößen um 5 μ herum der Verteilungsexponent nur etwa 2,5 beträgt, um dann zu den größten Teilchen auf über 3 anzusteigen. Es läßt sich noch nicht angeben, ob dies reell oder methodisch bedingt ist. Aber die Qualität der Teilchen spricht für das erstere. Denn es zeigte sich, daß die ganz großen Teilchen mit $r > 5 \mu$ fast nur aus trockenen Staub bestanden, während in Übereinstimmung mit unseren früheren Untersuchungen die Teilchen mit $r < 5 \mu$ noch einen merklichen Anteil hygroskopischer Stoffe enthielten. Wir sind deshalb geneigt, in dem Teilchenbereich von etwa $r=3$ bis 20 μ die „Staubkomponente“ unserer Aerosole zu erblicken, die natürlich keine scharfe Grenze gegen die mehr hydroskopischen Kerne besitzt, aber sich möglicherweise durch die erwähnte Abweichung vom r^3 -Gesetz abhebt.

Diese hier angewandte Sedimentiermethode gestattet auf einfache Weise geographische Verteilungen des Staubhaltes unserer Atmosphäre, insbesondere den regionalen Einfluß von Industrie- und Siedlungsgebieten zu erfassen. Die Präparate lassen sich so herrichten, daß sie transportfähig sind und können durch Laien gewonnen werden, um dann an einer Zentralstelle ausgezählt zu werden.

Es ist nun ein eigenartiger Zufall, daß unabhängig von uns WOODCOCK aus ganz ähnlichen Überlegungen heraus, nämlich um die Frage der oberen Grenzgröße der Aerosole nachzuprüfen, die gleichen Methoden verwandte (WOODCOCK, 1952) und zu ganz ähnlichen Resultaten gelangte. Dabei befaßt sich WOODCOCK ausschließlich mit den Spritzwasseraerosolen über dem Meer bzw. an der Küste. Daß es sich tatsächlich bei ihm um Meeressalzteilchen handelt, wird durch die Kristallform und die mit den Auszählungen in Übereinstimmung befindlichen Chloranalysen der Aerosolpräparate bewiesen. Er gibt die Teilchengrößen in Gramm an. Wir haben sie in Radien umgerechnet, wobei wir eine Feuchte von 90 % und damit einen gewissen Wasseranteil zugrunde legten, da die Salzteilchen ja meist (bei Feuchten oberhalb 50 %) als Tröpfchen vorliegen. Es macht dabei auf

die Größe des Radius für den vorliegenden Zweck nicht viel aus, ob die Feuchtigkeit zwischen 50 und 90 % schwankt.

In Abb. 4 sind zwei Mittelkurven von WOOD-

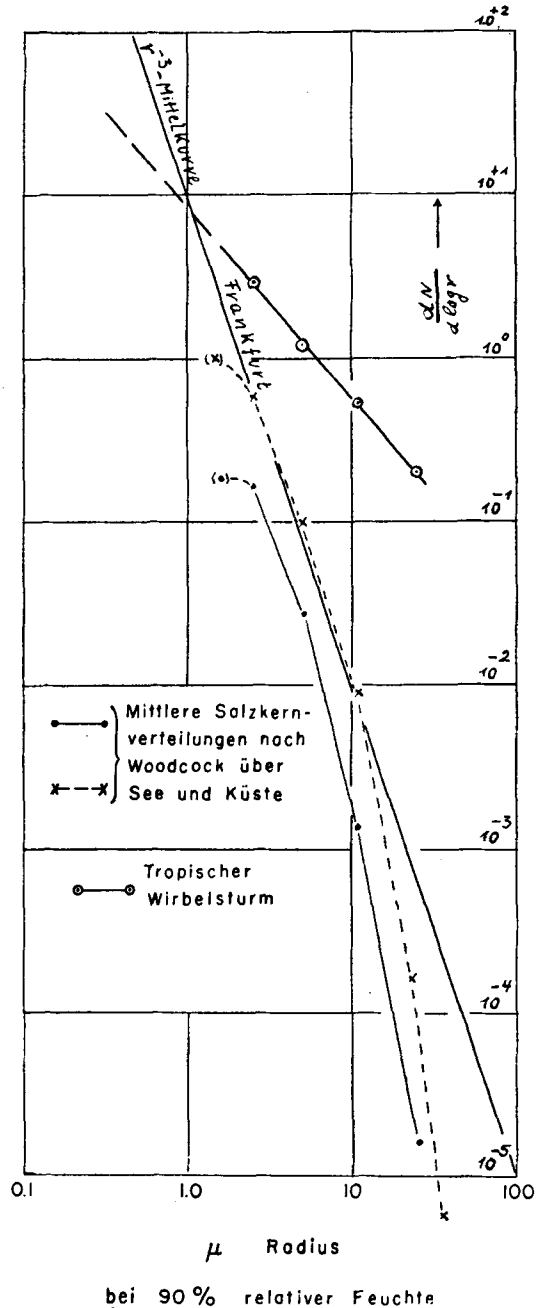


Abb. 4. Mittlere Salzkernverteilungskurven nach WOODCOCK, umgerechnet auf Radien bei 90 % relativer Feuchte. (Eingeklammerte Werte unsicher.)

COCK (1952) in unserer Darstellungsweise wiedergegeben. Zum Vergleich ist wieder wie in Abb. 3 die Mittelkurve früherer Frankfurter Messungen extrapoliert eingezeichnet. Die Kurven von WOODCOCK stimmen nun sehr angenähert mit unseren Frankfurter Messungen der Abb. 3 überein. Nicht nur das Verteilungsgesetz und die oberen Grenzgrößen sondern auch die Absolutzahlen sind die gleichen wie in Frankfurt, das letztere in dieser Genauigkeit wohl ein Zufall. Es zeigt sich auch hier wieder, daß die Aerosolverteilungen tatsächlich recht allgemeingültigen Gesetzen zu folgen scheinen.

Die Messungen von WOODCOCK werfen erneut die Frage auf nach der unteren Grenze der maritimen Aerosolkomponente. Einen wichtigen Hinweis dazu gibt eine Größenverteilung, die WOODCOCK bei einem tropischen Wirbelsturm also unter extremen Bedingungen erhielt. Die entsprechend umgerechnete Kurve ist in Abb. 4 eingetragen. Man erkennt sofort, daß die natürliche atmosphärische Meeressalzerstäubung ganz bevorzugt die großen und größten Teilchen erzeugt, wobei die größten Teilchen in diesem Fall wohl nicht miterfaßt wurden. Extrapoliert man diese Kurve zu kleineren Radien hin, so schneidet sie die Frankfurter Mittelkurve bei etwa $r = 1 \mu$. Wir sehen darin einen erneuten und unmittelbaren Beweis für die von uns vertretene Ansicht, daß die maritime Aerosolkomponente unterhalb $r = 1 \mu$ rasch an Bedeutung verliert, und daß hier andere Aerosole, wahrscheinlich kontinentalen Ursprungs, auch über den Meeren vorzuherrschen beginnen.

In Tab. 2 legen wir noch einen Auszug aus WOODCOCK's Messungen mit Angaben über das Volumen der Aerosole und des daraus berechneten Chlorgehaltes vor. Wie nach Abb. 3 und 4 nicht anders zu erwarten, sind die Volumenwerte mit denen in Tabelle 1 in guter Übereinstimmung.

Teilchen von der Größe $r = 10$ bis 20μ haben schon eine erhebliche Fallgeschwindigkeit, und es taucht die Frage auf, wie sich deren regelmäßige Anwesenheit erklärt. Ganz gleich, wie im einzelnen die vertikale Verteilung des Austausches verläuft, die Sedimentation der Aerosole geht davon unabhängig über die ganze Höhe der Atmosphäre vor sich. Sofern kein dauernder Nachschub von Aerosolen von der Erdoberfläche her erfolgt, gibt es kein so-

Tabelle 2. Auszug aus WOODCOCK's Messungen (WOODCOCK, 1952)

O r t	NaCl $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Volumen bei 72 % Feuchte $0,8 \leq r$ $\leq 25 \mu$	Cl'-Gehalt in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Flugzeug über See bei Miami Bodenwind Stärke 3			
Höhe 61 m	19,3	61×10^{-6}	11,7
915 m	13,5	42 »	8,2
1 370 m	6,1	19 »	11,5
Oberflächenwind Stär- ke 3—4 sonst wie oben			
Höhe 61 m	2,7	$8,5 \times 10^{-6}$	1,6
670 m	3,4	10,7	2,1
1 370 m	0,6	1,9	0,37
Flugzeug über Flori- da ca 100 km land- einwärts			
Höhe 152 m	11,9	$37,5 \times 10^{-6}$	7,3
1 067 m	12,3	38,7	7,6
1 523 m	9,7	30,5	6,0

genanntes Austauschgleichgewicht bezüglich der vertikalen Aerosolverteilung. Der Austausch wirkt, sofern eine Abnahme der Aerosolkonzentration nach oben vorliegt, lediglich sedimentationsverzögernd. Um sich darüber ein Bild zu machen, wurde ein Beispiel in Abb. 5 durchgerechnet. Zugrunde gelegt wurden Teilchen, von 21μ Radius, der Dichte 1 mit einer Fallgeschwindigkeit von 5 cm/sec und einer Austauschgröße

$$A = \frac{z}{2 + z/50} \quad (A \text{ in gr/cm sec, } z = \text{Höhe in m})$$

die etwa die mittlere beobachtete Vertikalverteilung wiedergibt. Als Ausgangsverteilung wurde die Kurve 1 gewählt, wie sie bei Anreicherung von Grobaerosolen durch Industriekamine oder Staubaufwirbelungen zu erwarten ist. Ihre Veränderung wurde durch schrittweise numerische Integration erhalten. Man sieht, daß nur an der oberen Grenze in ca. 100 m Höhe ein Aufwärtstransport der Teilchen stattfindet und im Endergebnis eine ziemlich Gleichverteilung in der Vertikalen resultiert. Diese Gleichverteilung ist auch tatsächlich durch Messungen von WOODCOCK (1949, siehe auch Tabelle 2) belegt. Das durchgerechnete Beispiel ist gleichzeitig für andere Kombinationen von Austausch-Größe und Teilchenradius gültig, wie in der Abb. 5 angegeben. Es zeigt, wie schwer es ist, eine obere Grenzgröße überhaupt erklärlich zu machen. Denn

sie wird in recht verwickelter Weise durch vielerlei Einflüsse gesteuert, wie z. B. die Produktionsstärke an grobteiligen Aerosolen, die Stärke und Vertikalverteilung des Austausches und die Sedimentationszeiten.

II. Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols mittels Elektronenbeugung

Die Frage nach der Abgrenzung der maritimen Komponente im atmosphärischen Aerosol veranlaßte uns, die chemische Zusammensetzung der Aerosolteilchen zu untersuchen. Schon im Herbst 1951 war von uns im Rahmen einer elektronenmikroskopischen Reihenuntersuchung des atmosphärischen Aerosols die Methode der Elektronenbeugung angewandt worden, um die chemische Zusammensetzung besonders hervortretender Komponenten dieses Aerosols zu bestimmen. (JACOBI, JUNGE LIPPERT, 1952). Später wurde diese Methode weiter ausgebaut, und es soll an dieser Stelle ein kurzer Abriß der bisher gewonnenen Ergebnisse gebracht werden; zunächst sind aber einige grundsätzliche Bemerkungen bezüglich der Anwendbarkeit der Elektronenbeugungsmethode nötig.

Methode

Die Elektronenbeugung hat bei diesem Verwendungszweck gegenüber den chemischen Methoden den Vorteil, daß erstens sehr viel kleinere Substanzmengen eine Analyse ermöglichen, und daß man zweitens auf diese Weise direkt Angaben über die im Aerosol vorliegenden chemischen Verbindungen erhält. Im Gegensatz dazu gibt die chemische Analyse die An- und Kationen an, aber nicht zu welchen Verbindungen diese zusammen-treten. Dieser Unterschied kommt daher, daß die Elektronenbeugungsmethode die Substanzen im festen, kristallinen Zustand analysiert, während bei der chemischen Analyse die Substanzen in wässriger Lösung untersucht werden.

Andererseits hat die Elektronenbeugungsmethode — abgesehen von der Unmöglichkeit einer quantitativen Analyse — große Nachteile. So treten an den abgeschiedenen Aerosolteilchen unter dem Einfluß des Vakuums und der Erhitzung im Elektronenstrahl zum Teil starke Veränderungen auf, die

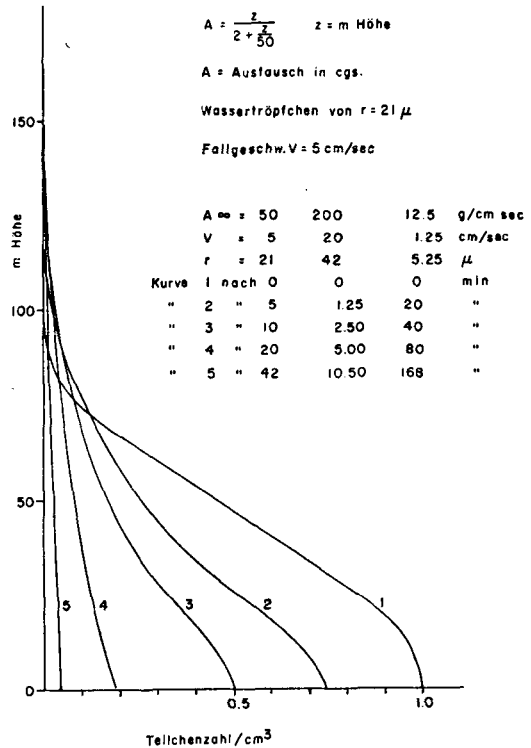
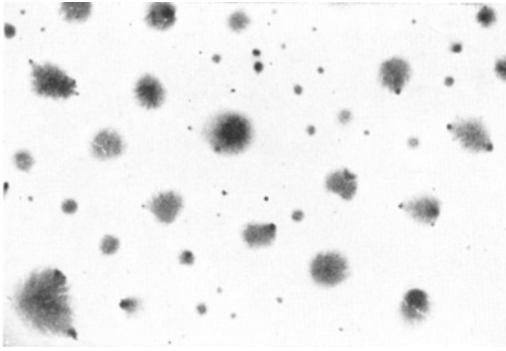


Abb. 5. Sedimentationsvorgang von Wassertropfchen von 21μ Radius bei vertikal veränderlichem Austausch.

es erschweren, genaue Angaben über die Primärschubstanz zu machen. Als Veränderung kommen in Frage:

1. Chemische Reaktionen (Oxydation und Reduktion, Entzug von Kristallwasser),
2. Physikalische Veränderungen (Schmelzen und Verdampfen).

Es ist daher z. B. nicht möglich, Beugungsdiagramme von Substanzen aufzunehmen, die bei den genannten Bedingungen leicht flüchtig sind. Kristalline Substanzen verlieren allmählich ihr Kristallwasser und da jedem Hydrat zumeist ein anderes Gitter zugeordnet ist, erhält man im Elektronenmikroskop je nach der Stärke der vorhergegangenen Bestrahlung ein anderes DEBYE-SCHERRER-Diagramm. Ferner muß damit gerechnet werden, daß ein Gemisch von mehreren Salzen in einer Lösung beim Eindampfen nicht unbedingt in die einzelnen Komponenten zerfällt, sondern sich auch Mischkristalle bilden können, deren



Alb. 6. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Aerosolteilchen (Zugspitze), die typisch sind für die hier behandelten Ammoniumsulfatkerne.

Beugungsdiagramme nur sehr schwer oder gar nicht analysiert werden können.

Es würde an dieser Stelle zu weit führen, diese Vorgänge bei den einzelnen im Aerosol möglicherweise vorkommenden Substanzen zu diskutieren, zumal diese Schwierigkeiten bei der praktischen Anwendung der Beugungsmethode zur Analyse teilweise umgangen werden. Denn es ist in den meisten Fällen zu kompliziert, aus einem Diagramm die Gitterkonstanten und damit die vorliegende Substanz zu berechnen, insbesondere wenn Überlagerungen von Diagrammen mehrerer Substanzen vorliegen. Man vergleicht daher besser diese Diagramme unbekannter Substanzen — analog zur Methode der Spektralanalyse im sichtbaren Licht — mit denjenigen bekannter chemischer Verbindungen. Leider fehlt bisher jegliche Tabulierung der Spektren einzelner Kristalle, so daß eine Identifizierung von Substanzen aufgrund von Tabellen nicht möglich ist.

Als Beispiel für eine Umwandlung sei das Magnesiumchlorid (MgCl_2) angeführt. Dieses oxidiert nach Entzug des Kristallwassers bei starker Bestrahlung zu Magnesiumoxyd. Wenn demnach in einem Diagramm des atmosphärischen Aerosols MgO nachweisbar ist, so kann man daraus schließen, daß primär ein Magnesiumsalz vorgelegen hat, das sich bei Temperaturen von einigen Hundert Grad C zersetzt. Tritt andererseits das Diagramm des MgO nicht auf, so beweist dies, daß innerhalb der Nachweisgenauigkeit kein MgCl_2 vorgelegen hat. Man ersieht an diesem Beispiel, daß für die Analyse eine genaue Kenntnis der

Umsetzung im Elektronenmikroskop nicht unbedingt erforderlich ist.

Trotz aller genannten Schwierigkeiten dürfte das Elektronenbeugungsdiagramm des atmosphärischen Aerosols schon beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse ein wertvolles Hilfsmittel sein, da aus einer Änderung des Diagramms mit Sicherheit auf eine Veränderung des Aerosols geschlossen werden kann.

Ergebnisse

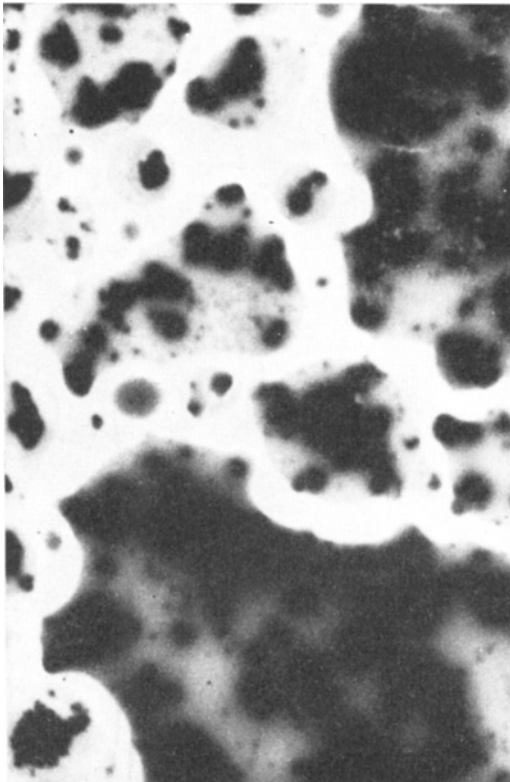
Es soll nun kurz auf die Ergebnisse eingegangen werden, die die Methode der Elektronenbeugung bei der Analyse des atmosphärischen Aerosols erbrachte. Die Präparate des Aerosols wurden dabei mit Hilfe eines besonders zu diesem Zweck konstruierten Konimeters (JACOBI, JUNGE, LIPPERT, 1952) gewonnen, das die Teilchen aus dem Größenbereich

$$1,5 \times 10^{-5} \leq r \leq 10^{-4} \text{ cm}$$

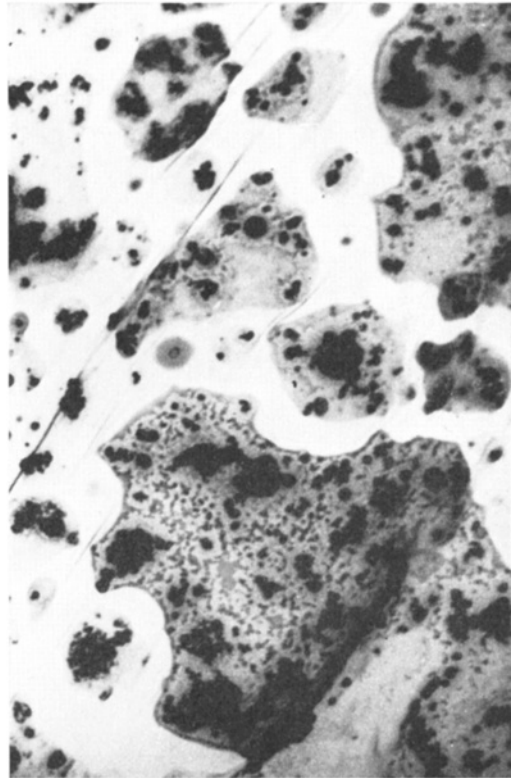
direkt auf die Blenden des Elektronenmikroskops abscheidet.

Im Rahmen der erwähnten Reihenuntersuchung des Aerosols auf dem Taunus-Observatorium bei Frankfurt/M hatte sich herausgestellt, daß bei maritimen Luftenbrüchen eine Komponente des Aerosols sehr stark hervortritt. Bei späteren Versuchen zeigte es sich, daß diese Teilchen bei den gleichen Wetterlagen auch im Stadtbezirk von Frankfurt/M immer wieder stark hervortraten. Das Beugungsdiagramm war stets das gleiche (Abb. 8 a und b). Diese Teilchen erscheinen im Elektronenmikroskop als runde, wenig kontrastreiche Flecke, die aus einem in Wasser leicht löslichen Salz bestehen (Abb. 6). Erst bei stärkerer Bestrahlung verdampfen die Teilchen teilweise, und es tritt eine körnige Struktur auf (Abb. 7 a und b).

Verständlicherweise haben wir auf die Analyse dieser einzigen charakteristischen, von der Wetterlage abhängigen Komponente des Aerosols besonderen Wert gelegt. Unsere erste Vermutung ging dahin, daß es sich hierbei um Salze aus dem Meerwasser handelt, also vor allen Dingen um Kochsalz und Magnesiumchlorid. Es zeigte sich jedoch, daß das Beugungsdiagramm dieser Teilchen keinerlei Ähnlichkeiten mit den charakteristischen Beu-



7 a



7 b

Abb. 7. Dicht bestäubte Präparate von natürlichem Aerosol (Frankfurt) nach schwacher und starker Bestrahlung im Elektronenmikroskop. Nach starker Bestrahlung (b) ist der lösliche Bestandteil weitgehend verdampft.

gungsspektren des Kochsalz und des Magnesiumoxyds hat (Abb. 8 k). Es ist demnach dieser Teil des Aerosols nicht maritimen Ursprungs.

Ein Wink, um welche Substanzen es sich bei diesen Teilchen handeln könnte, ergaben einige Abscheidungen im Frühjahr 1952 auf der Zugspitze. Es zeigte sich nämlich, daß diese gleiche charakteristische Teilchenart auch in diesen Höhen von etwa 3 000 m weitaus den Hauptanteil des gesamten, noch vorliegenden Aerosols auszumachen scheint, und zwar bei fast allen untersuchten Wetterlagen. Dies deutete darauf hin, daß es sich hierbei um Lösungströpfchen handeln könnte, deren Salzbestandteile aus der Gasphase stammen. Es wurden daraufhin Elektronenbeugungsdiagramme von Salzen aufgenommen, die sich aus folgenden Bestandteilen zusammensetzen:

Kationen: Na^+ , $(\text{NH}_4)^+$

Anionen: $(\text{NO}_2)^-$, $(\text{NO}_3)^-$, Cl^- , $(\text{SO}_4)^{--}$,
 $(\text{SO}_3)^{--}$

In Abbildung 8 sind die Beugungsdiagramme der wichtigsten der daraus zusammengesetzten Salze zusammengestellt. Beim Ammoniumsulfid treten zwei Diagramme auf, und zwar setzt sich das Sulfid nach schwacher Bestrahlung um, und man erhält ein Diagramm, das mit dem des Ammoniumsulfats übereinstimmt.

Aus einem Vergleich mit den Diagrammen des natürlichen Aerosols (Abb. 8 a und b) geht einwandfrei hervor, daß die Diagramme von Ammoniumsulfat und -sulfid innerhalb der Meßgenauigkeit mit denen des atmosphärischen Aerosols genau übereinstimmen. Das primäre Spektrum des Ammoniumsulfits konnte an zwei Tagen auch beim natürlichen Aerosol

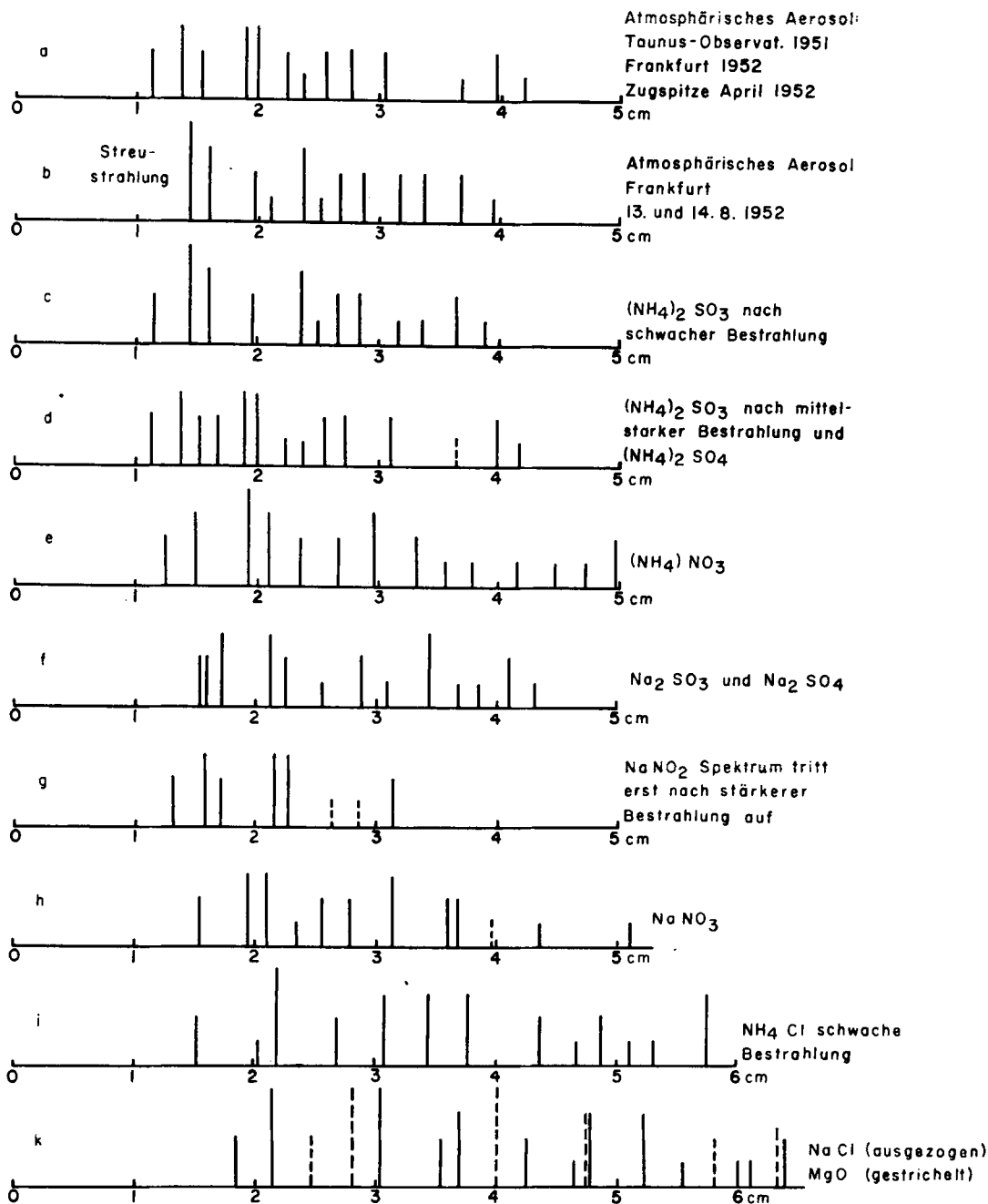


Abb. 8. Übersicht über die Elektronenbeugungsdiagramme natürlicher Aerosole und der wichtigsten Vergleichssalze.

einwandfrei nachgewiesen werden, während in allen anderen Fällen stets nur noch das Sulfat — also das Umwandlungsprodukt —

erfaßt werden konnte. Abbildung 9 zeigt das Elektronenbeugungsdiagramm eines atmosphärischen Aerosols, das mit dem Diagramm

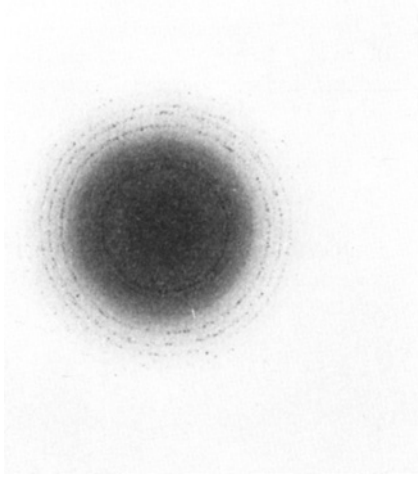


Abb. 9. Beispiel eines Elektronenbeugungsdiagramms von natürlichem Aerosol (Frankfurt), das mit dem primären Diagramm des Ammoniumsulfits übereinstimmt.

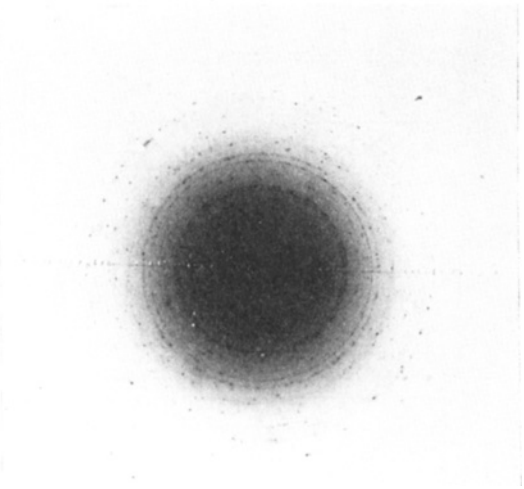


Abb. 10. Elektronenbeugungsdiagramm eines Ammoniumsulfatpräparates.

in Abbildung 8b übereinstimmt; Abbildung 10 das Diagramm von Ammoniumsulfat.

Linien anderer Substanzen treten, soweit nachweisbar, nicht auf. Es besteht jedoch die Vermutung, daß teilweise noch Natriumnitrit vorgelegen haben kann. Bei Natriumnitrit trat bei unseren Versuchen ein Beugungsspektrum nämlich erst nach mittelstarker Bestrahlung auf, und es ist möglich, daß diese Bestrahlungsintensität bei der Aufnahme der Diagramme nicht erreicht wurde. Hier müssen noch weitere Versuche abgewartet werden, ehe eine einwandfreie Klärung der Frage möglich ist, ob in der genannten charakteristischen Komponente des atmosphärischen Aerosols außer Ammoniumsulfid und -sulfat noch Natriumnitrit enthalten ist.

Aus dem bisher Erreichten geht hervor, daß man zu einer vollständigen Analyse des atmosphärischen Aerosols, die auch die flüchtigen Bestandteile einschließt, die chemische Mikroanalyse hinzunehmen muß. Aus diesem Grunde ist daher auch die chemische Analyse des Aerosols in Angriff genommen worden, über deren vorläufige Ergebnisse im folgenden Abschnitt berichtet wird. Die Elektronenbeugungsmethode hat aber wichtige Fingerzeige geben können, auf welche Substanzen hin besonders analysiert werden muß. Sie stellt eine einfache Methode dar, um charakte-

ristische Veränderungen in der Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols festzustellen.

III. Chemische Analyse verschiedener Kerngrößenbereiche

Die im vorangegangenen Abschnitt durchgeführten Untersuchungen liessen den Wunsch aufkommen, die dort erhaltenen Ergebnisse durch direkte chemische Analysen zu ergänzen. Dabei veranlasste uns die Frage nach der Abgrenzung der maritimen Komponente im Aerosol, diese Analysen nach Teilchengrößen getrennt vorzunehmen. Die Aufgabe, genügende Substanzmengen von verschiedenen Kerngrößen zu sammeln, lösten wir in folgender Weise: Bekanntlich wird in den als Konimeter bekannten Geräten Luft durch einen Spalt hindurchgesaugt, wobei die Abmessungen des Spaltes oder die Fördergeschwindigkeit der Luft bestimmen, welche Teilchengrößen auf der Fläche hinter dem Spalt abgeschieden werden. Dieser Abscheidemechanismus ist im Einzelnen ein sehr komplizierter hydrodynamischer Vorgang und seine genaue Berechnung vorerst kaum durchführbar. Um sich ein ungefähres Bild von den Vorgängen zu machen, kann man folgende Abschätzung vornehmen (Abb. 11):

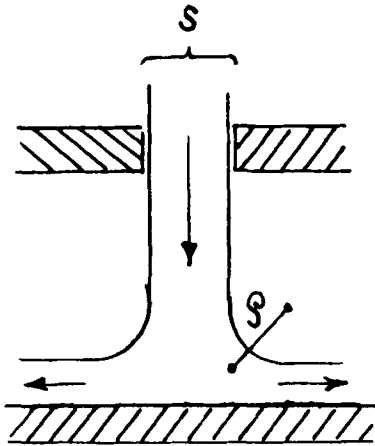


Abb. 11. Strömungsvorgang am Spalt eines Konimeters.

Bedeutet

ρ = Krümmungsradius der Strombahn, Φ = Fördermenge
 s = Spaltbreite τ = Zeit zum Durchlaufen der gekrümmten Strombahn
 v = Geschwindigkeit der Luft in der Strombahn

dann gilt bei vorgegebener Spaltlänge

$$s \approx \rho; \tau \approx \rho/v \approx s/v; v \approx \Phi/s$$

also $\tau \approx s^2/\Phi$.

Die Geschwindigkeit der Teilchen unter Einwirkung einer Kraft w ist nach STOKES

$$u = \frac{w}{6\pi\mu \cdot r} \approx w/r$$

wo r der Teilchenradius und μ die Zähigkeit ist. Die Zentrifugalkraft, mit der ein Teilchen aus der gekrümmten Strombahn der Luft seitlich herausgetrieben wird, ist

$$w = d \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \frac{v^2}{\rho} \approx d \cdot r^3 \cdot \frac{v^2}{\rho}$$

mit d = Dichte der Teilchen.

Damit wird

$$u \approx \frac{d \cdot r^2 \cdot v^2}{\rho} \approx \frac{d \cdot r^2 \cdot \Phi}{\rho \cdot s^2}$$

das Produkt $u \cdot \tau$ ist die für die Abscheidung an der Platte maßgebende Größe, denn sie bestimmt den Betrag, um den ein Teilchen sich quer zur Strombahn der Luft bewegt. Wir erhalten

$$u \cdot \tau \approx \frac{d \cdot r^2 \cdot \Phi}{s}$$

Bei konstantem $u \cdot \tau$ d. h. gleichen Abscheidungsbedingungen ist also der für die Abscheidung charakteristische Radius r_g durch den Ausdruck bestimmt

$$r_g \approx \sqrt{\frac{s}{\Phi \cdot d}}$$

Die anschließend gebrachten Messungen bestätigen angenähert diese Überlegung.

In Abb. 12 ist ein schematischer Querschnitt durch das verwendete Gerät gegeben. Um in erträglicher Zeit möglichst große Substanzmengen zu sammeln, wurde die maximale Förderleistung einer vorhandenen Pumpe mit etwa 400 cm³/sek zugrunde gelegt. Dieser Luftstrom wird im zweistufigen Konimeter der Reihe nach durch die Spalte 1 und 2 hindurchgesaugt, wobei Spalt 1 bei einer Spaltbreite von 0,85 mm die Teilchen mit $r_g > 0,9 \mu$, der Spalt 2 mit 0,2 mm Spaltbreite die Teilchen mit $0,2 \mu < r_g < 0,9 \mu$ abscheidet. Die Spaltlänge betrug 11 mm.

Zur Eichung des Gerätes wurde ein künstliches Aerosol durch Zerstäuben einer Magnesiumchloridlösung hergestellt, also ein Aerosol, bei dem die Dichte der Teilchen und ihre Gestalt (Kugel) bekannt waren. Die Größe, auf die es ankommt, ist der Abscheidefaktor ϵ des Spaltes, d. h. der Bruchteil der im Luftstrom wirklich vorhandenen Teilchen, der die Auffangplatte berührt und dort haften bleibt, sowie seine Abhängigkeit vom Teilchenradius.

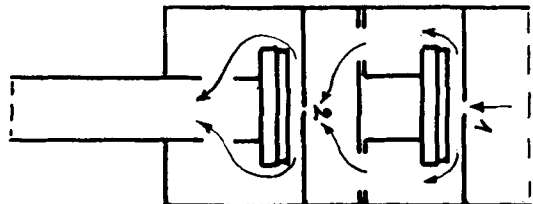


Abb. 12. Schematischer Querschnitt durch das zweistufige Konimeter.

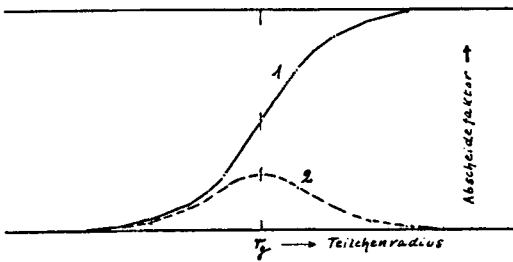


Abb. 13. Schematischer Verlauf des Abscheidefaktors ε (Kurve 1) und der Abscheidung im zweiten Spalt des zweistufigen Konimeters (Kurve 2) bei gleichen Spaltbreiten.

Seine Bestimmung würde allerdings die Kenntnis der Ausgangsgrößenverteilung des Aerosols voraussetzen, die sehr schwierig zu messen ist. Wir umgingen diese Schwierigkeit in folgender Weise: Haben beide Spalte die gleiche Breite, und ist der Verlauf des Abscheidefaktors durch Kurve 1 in Abb. 13 gegeben, so müßte hinter dem zweiten Spalt eine Teilchengrößenverteilung abgefangen werden, wie sie der Kurve 2 entspricht. Wird diese Kurve

ausgemessen, so läßt sich umgekehrt daraus Kurve 1 ermitteln. Mit diesem Verfahren wurde die Anhängigkeit der Grenzgröße r_g bei der Abscheidung in Abhängigkeit von der Fördermenge und der Spaltbreite ermittelt. Als Grenzgröße r_g wird dabei der Radius angesetzt, bei dem der Abscheidefaktor den Wert 0,5 besitzt. (Abb. 13.) Das Ergebnis ist in Abb. 14 dargestellt. Diese Eichung wurde mit einer Pumpe großer Förderleistung durchgeführt, um den Kurvenverlauf auch oberhalb einer Fördermenge von 400 cm³/sec zu erfassen. Man erkennt, daß der Verlauf der Kurven für die Spaltbreite 1 mm und 0,5 mm recht gut mit der oben durch Abschätzung gewonnenen Formel für r_g in Einklang steht. Nur für die Spaltbreite 0,25 mm ist die Grenzgröße stärker zu den kleinen Radien hin verschoben als zu erwarten war. Wir müssen allerdings bedenken, daß sich die Einschnürung des Luftstrahles bei engen Spalten prozentual stärker auswirkt als bei großen; d. h. man müßte für die tatsächlich wirksame Spaltbreite in dem Ausdruck für r_g nicht den Wert s , sondern z. B. den Wert $s-h$

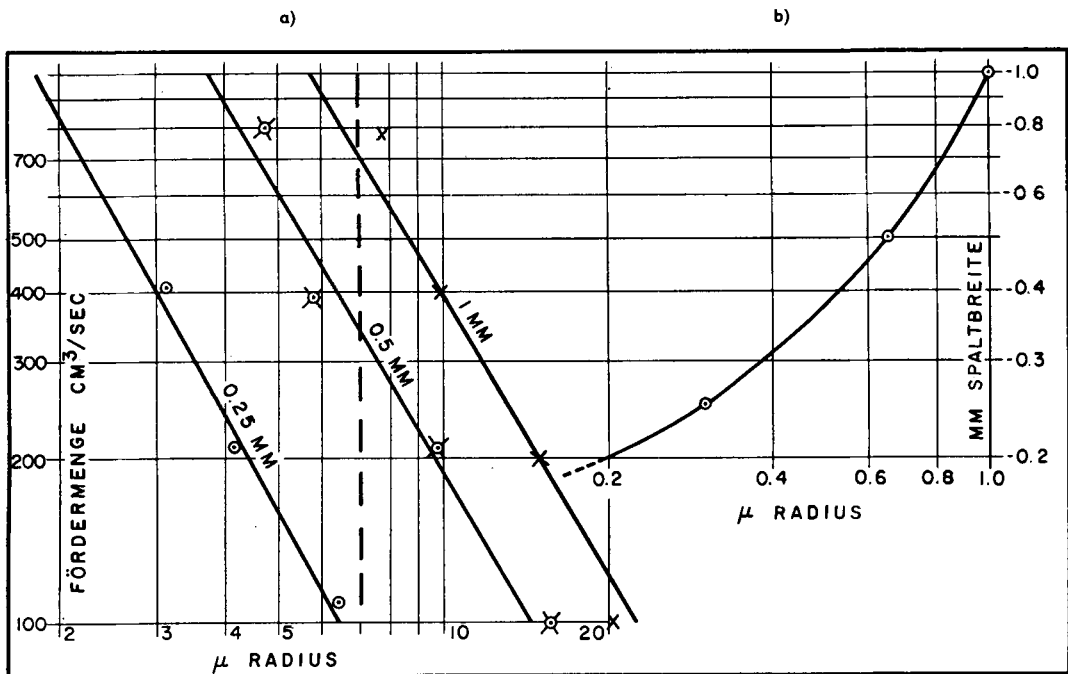


Abb. 14. Links Ergebnis der r_g -Messung in Abhängigkeit von Spaltbreite und Fördermenge. Rechts r_g als Funktion der Spaltbreite bei der benutzten Fördermenge von 400 cm³/sek.

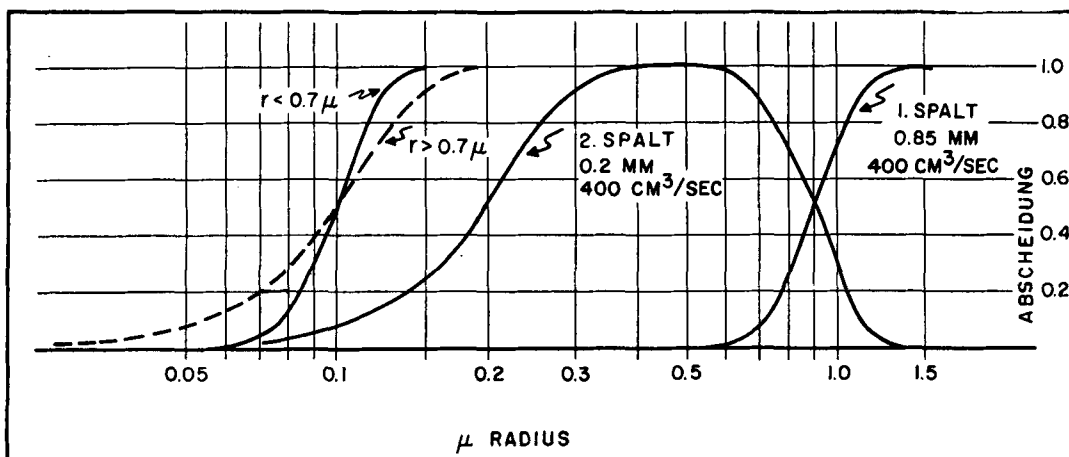


Abb. 15. Abscheidefaktoren der beiden benutzten Spalte.

einsetzen, wo h ein Maß für die Einschnürung des Luftstrahles ist. Auf diese Weise gelingt es, die festgestellte Abweichung auch quantitativ verständlich zu machen. Im übrigen wurde den weiteren Untersuchungen die tatsächlich gemessene Grenzgröße zugrunde gelegt, so daß der Grad der Annäherung an die obige Abschätzung in die Resultate nicht eingeht. In Abb. 14 b ist der für die weiteren Betrachtungen wichtige Zusammenhang zwischen Spaltbreite und Grenzgröße bei der angewandten Fördermenge von $400 \text{ cm}^3/\text{sec}$ dargestellt.

Will man dies Ergebnis für die natürlichen Aerosole verwenden, so muß man bedenken, daß gemäß der Formel für r_g die Dichte der Teilchen eingeht. Unsere Abscheidung der natürlichen Aerosole erfolgte nun bei rund 80 % relativer Feuchte, bei denen die meisten Teilchen schon einen merklichen Teil Wasser enthalten. Wir glauben daher, daß der Unterschied in der Dichte gegenüber den bei der Eichung verwendeten Teilchen aus konzentrierter Magnesiumchloridlösung nicht groß ist, zumal die Dichte nur mit der Quadratwurzel in das Resultat eingeht.

Die Eichung ergab weiter, daß der Kurvenverlauf des Abscheidefaktors um die Grenzgröße r_g herum nicht immer gleich ist, bezogen auf die Grenzgröße als Einheit. In erster Näherung gilt für die Teilchengrößen $r > 0,7 \mu$ der gestrichelte Verlauf im linken Teil der Abb. 15, für die Teilchen mit $r < 0,7 \mu$ der ausgeogene Verlauf; die Trennungslinie

der beiden Bereiche ist in Abb. 14 a eingezeichnet. Man erhält auf diese Weise für die verwendeten Spalte die in Abb. 15 dargestellten Abscheidefaktoren. Die obere Grenze bei Spalt 1 ist durch die obere Teilchengrenze selbst gegeben.

Ähnlich wie bei optischen Filtergläsern sind also die ausgeblendeten Teilchenbereiche nicht scharf begrenzt, sondern überschneiden sich zum Teil. Die Wahl der Grenze r_g bei $0,9 \mu$ geschah im Hinblick auf die dort zu erwartende untere Grenze der maritimen Aerosolkomponente. Die untere Grenze beim zweiten Spalt wurde möglichst tief gelegt, um die im zweiten Spalt abgeschiedene Aerosolmasse der im ersten Spalt vergleichbar zu machen. Das Resultat der Messungen wird zeigen, daß die Grenzgröße $0,9 \mu$ für die chemische Beschaffenheit der Aerosole in der Tat Bedeutung hat. Bei Verwendung der Kurven für den Abscheidefaktor in Abb. 15 ist noch zu bedenken, daß Ungleichheiten in der Dichte und in der Gestalt der Aerosolteilchen sich dahin auswirken, daß die Abscheidegrenzen der beiden Kerngrößenbereiche noch etwas verwaschener werden, ohne daß sich dabei allerdings der Schwerpunkt verlagert.

Die Abscheidung der Teilchen erfolgte in etwa 1 mm Abstand hinter dem Spalt auf kleinen Plexiglasscheiben. Der Luftstrom wurde vorher auf ca. 80 % angefeuchtet, denn bei dieser Feuchte besitzen praktisch alle Teilchen schon eine genügende Wasserhülle, so daß sie bei Berührung der Plexiglasoberfläche haften

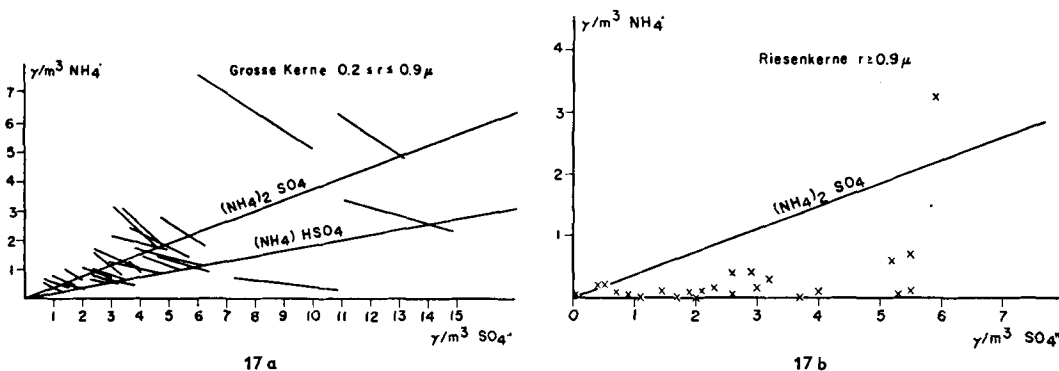


Abb. 17. NH_4^+ - und SO_4^{--} -Gehalt der Kerne in Komponentendarstellung für grosse und für Riesenkerne.

wird. Daß die Industriegebiete Lieferanten von Chloriden sind, ergibt sich aus dem weiter unten diskutierten Anstieg des Cl^- -Gehaltes im Niederschlagswasser in solchen Gebieten.

Am 13.8. ging kurz vor Beginn der Messungen eine schwere Gewitterfront über Frankfurt hinweg, die einen starken Dunst offenbar von zerspritzten Regentropfchen zurückließ. Der außerordentliche Anstieg aller Substanzen und der Teilchenzahl an diesem Morgen ist daher als außergewöhnlich zu betrachten. Auch am Morgen des 21.8. fielen während der Messung einzelne Schauer.

Interessant sind die NH_4^+ - und SO_4^{--} -Analysen. Bis auf den 13.8. haben die Riesensterne fast kein NH_4^+ , auch ihr Gehalt an SO_4^{--} ist geringer als bei den großen Kernen. Ein eindeutiger Gang mit der Luftmasse ist bei diesem geringen Material noch nicht zu erkennen; es scheint, daß beide Stoffe bei maritimer Luftzufuhr etwas abnehmen. Auffällig ist der parallele Gang der beiden Substanzen bei den großen Kernen. Um dies besser übersehen zu können, wurden die Werte von NH_4^+ und SO_4^{--} gegeneinander für die großen und Riesensterne aufgetragen (Abb. 17). Bei den großen Kernen wurde jede Analyse durch einen Strich gekennzeichnet der die Genauigkeitsgrenzen der Analyse kennzeichnet. Man erkennt, daß die Mehrzahl der Analysen auf der Linie liegt, die der Verbindung $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ entspricht, zum Teil liegen sie noch auf der Linie, des sauren Ammoniumsulfats. Der Gehalt an Cl^- gegen diese Werte ist gering, und man kann sagen, daß von den analysierten Substanzen das Ammoniumsulfat die vorherrschende ist, jedenfalls bei Radien unter 1μ . Es müßte

noch das Ergebnis von Analysen von Substanzkomponenten abgewartet werden, die bei unseren Messungen nicht erfaßt wurden, um sagen zu können, inwieweit das Ammoniumsulfat überhaupt die vorherrschende Substanz darstellt. Die im vorigen Abschnitt besprochenen Ergebnisse an Elektronenbeugungsdiagrammen legen jedoch den Schluß nahe, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Ein ganz anderes Bild zeigen die Riesensterne (Abb. 17 b). Man muß hier annehmen, daß das SO_4^{--} an andere Kationen gebunden oder als freie Säure vorliegt. Für das letztere spricht mancherlei Erfahrung, die bei anderen Untersuchungen in der Luftchemie gewonnen wurde. Nur am 13.8. fällt wieder der Wert heraus.

Der Vergleich der Analysen in allen drei Stoffkomponenten Cl^- , NH_4^+ und SO_4^{--} zeigt deutlich, daß bei 1μ Radius eine Grenze in der Zusammensetzung der Aerosole liegt. Der merkwürdige Unterschied im Gehalt des NH_4^+ und damit des Ammoniumsulfats zwischen den großen und den Riesenernen ließ die Vermutung aufkommen, daß das Ammoniumsulfat das Produkt von Gasreaktionen ist. Um über diese Frage Aufschluß zu erhalten, seien die Vorgänge erörtert, die zu einer Anlagerung des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ an die Teilchen führen können. Man kann sich grundsätzlich folgende Prozesse denken, die zu einer Bildung aus den gasförmigen Komponenten NH_3 und SO_2 Anlaß geben:

1. Absorption von SO_2 und NH_3 in dem Lösungsanteil der Kerne und dann Bildung des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in der Lösung. In diesem Fall würde die gebildete Salzmenge dem Volumen der Kerne proportional sein.

2. Adsorption der Gase an der Oberfläche der Kerne, z. B. bei geringen Feuchten, wo diese weitgehend fest sind und Reaktion an der Oberfläche. In diesem Falle wäre die gebildete Salzmenge der Oberfläche der Teilchen proportional.

3. Direkte Bildung des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und Anlagerung an die Kerne durch Koagulation. In diesem Fall würde, wie die folgende Abschätzung zeigt, die Salzmenge proportional dem Radius der Kerne sein.

Zur quantitativen Abschätzung dieser drei Möglichkeiten nehmen wir an, daß das Verteilungsgesetz der dritten Potenz gehorcht, und daß die obere Grenze der *hygroskopischen* Kerne bei etwa 6μ liegt. Als Grenzzahlen mögen also gelten

$$\begin{aligned} \text{Spalt 1} \quad & 0,9 \leq r \leq 6 \mu \\ \text{Spalt 2} \quad & 0,2 \leq r \leq 0,9 \mu. \end{aligned}$$

Mit $\frac{dN}{d \log r} = \frac{c}{r^3}$ folgt dann für die Aerosolvolumina

$$\text{Spalt 1} \quad V_1 = \int_{0,9}^{6,0} dN \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4 \pi c}{3} \cdot 0,825$$

$$\text{Spalt 2} \quad V_2 = \int_{0,2}^{0,9} dN \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4 \pi c}{3} \cdot 0,653$$

Damit wird das Verhältnis der Volumina $\frac{V_2}{V_1} = 0,79$. Das entsprechende Verhältnis der Oberflächen ist $\frac{O_2}{O_1} = 4,1$. Für Mischkern aerosole müßte man ein Verhältnis erwarten, das zwischen dem der Absorption (0,79) und dem der Adsorption (4,1) liegt, sofern diese beiden Vorgänge für die Bildung des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ maßgebend sind. Denn bei den Mischkernen wird nur zum Teil eine feste Oberfläche auftreten, während die Absorption nur in einer mehr oder minder dicken Lösungshaut um den Kern vor sich gehen kann.

Im Vergleich dazu zeigen die Messungen, wenn man den abnormen Wert vom 13,8 ausschaltet, folgende Mittelwerte für den NH_4 -Gehalt:

$$\begin{aligned} \text{große Kerne} \quad & 1,38 \mu\text{g}/\text{m}^3 \\ \text{Riesenkerne} \quad & 0,116 \quad \gg \quad \text{Verhältnis } 11,9. \end{aligned}$$

Tellus V (1953), I

2—205429

Der Wert 11,9 liegt also noch erheblich über dem der Adsorption.

Nach Punkt 3 hat man sich den Vorgang so zu denken, daß sich aus der Gasphase Moleküle oder kleine Molekülaggregate von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bilden, die sich infolge ihrer hohen Beweglichkeit in kurzer Zeit an das Aerosol anlagern. In der folgenden Tabelle sind die Halbwertszeiten angegeben, die der Anlagerung in Abhängigkeit vom Radius des Moleküls bzw. des Molekülkomplexes entsprechen (für die mittlere Aerosolverteilung von Frankfurt a.M.): Die fraglichen Molekülradien liegen um $2-3 \times 10^{-8}$ cm herum.

$$\begin{aligned} r &= 1 \quad 2 \quad 4 \quad 6 \quad 8 \quad 10 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ t_{1/2} &= 0,71 \quad 2,84 \quad 11,3 \quad 25,5 \quad 45,4 \quad 71 \text{ sec} \end{aligned}$$

Die Verteilung der Anlagerung auf verschiedene Teilchengrößen errechnet sich wie folgt:

Für die Koagulation zwischen zwei Teilchengrößen r_1 und r_2 mit den Zahlen n_1 und n_2 gilt (siehe JUNGE, 1952 b):

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{K}{4} (r_1 + r_2) \left(\frac{1 + \frac{Al}{r_1}}{r_1} + \frac{1 + \frac{Al}{r_2}}{r_2} \right) n_1 n_2$$

wo K und A Konstanten und l die mittlere freie Weglänge sind.

Nehmen wir die 1-Teilchen als die Molekülkomplexe an und die 2-Teilchen als die Kerne mit Radien größer als $0,1 \mu$, so kann vereinfacht werden zu

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{K}{4} r_2 \frac{Al}{r_1^2} \cdot n_1 \cdot n_2$$

Für ein Teilchen der Art 2 folgt bei $n_1 = 1$

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{K}{4} Al \cdot \frac{r_2}{r_1^2} = \text{const} \cdot r_2$$

d. h. die Zahl der angelagerten Moleküle oder Molekülkomplexe ist proportional dem Radius der Kerne. Das Verhältnis der koagulierten Teilchen für die beiden Radienbereiche ist demnach gleichbedeutend mit der Summe der Radien dieser Teilchen, und ihr Verhältnis ergibt sich zu $R_2/R_1 = 19,8$. Wenn die Koagulation also wirksam wäre, müßten die großen Kerne 20 mal so viel Ammoniumsulfat enthalten wie die Riesenkerne.

Der Vollständigkeit halber sei noch das Verhältnis der Teilchenzahlen selbst mit $N_2/N_1 = 92$ angeben.

Der gemessene Wert 11,9 für das Verhältnis des Ammoniumsulfatgehaltes liegt etwa zwischen dem der Adsorption und der Koagulation. Dies würde dafür sprechen, daß zum mindesten die Reaktion aus der Gasphase und die nachträgliche Koagulation bei dem fraglichen Vorgang eine erhebliche Rolle spielt, daß daneben aber evtl. noch Oberflächenreaktionen beteiligt sind. Um diese Frage zu prüfen wurde folgender Versuch gemacht, dessen Ergebnis allerdings noch durch eingehendere Messungen bestätigt werden müßte: In einem Raum von ca. 100 m³ Inhalt wurden künstlich 27 µg/m³ NH₃ durch Verdunsten von 0,3 cm³ NH₃-Lösung angereichert sowie gleichzeitig durch Verbrennen von Schwefel eine Konzentration von 4000 µg/m³ SO₂ erzeugt. Der NH₄⁺- und SO₄²⁻-Gehalt des Aerosols wurde vor und eine Stunde nach dieser Anreicherung mit Spurengasen gemessen. Es ergab sich:

	Vor der Anreicherung		Nach der Anreicherung	
	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻
große Kerne	0,91	3,4	4,65	17 µg/m ³
Riesenkerne	0,00	1,53	0,00	2,8 »

Der Gehalt der großen Kerne an Ammoniumsulfat stieg demnach auf den fünffachen Wert an. Der Ammoniumgehalt der Riesenkerne dagegen blieb 0, und ihr SO₄²⁻-Gehalt stieg auf etwa das Doppelte an. Ein Vorversuch, bei dem nur NH₃ angereichert wurde, ergab übrigens, daß in diesem Fall keine Erhöhung des Ammoniumgehaltes der Kerne zu beobachten war. Man erkennt, daß das Ergebnis des Versuches die bei den natürlichen Aerosolen gefundenen Verhältnisse sehr gut erklärt. Welcher Art die Reaktion im einzelnen ist, läßt sich noch nicht sagen. Vermutlich erfolgt erst eine Oxydation des SO₂ und dann die Bildung des Ammoniumsulfats mit anschließender Anlagerung an die Kerne. Möglicherweise liegt aber auch gar keine einheitliche Reaktion vor. Wichtig für unsere Betrachtung ist die Tatsache, daß in verhältnismäßig kurzer Zeit eine Substanzvermehrung erfolgte.

Um Anhaltspunkte dafür zu bekommen, welchen Mengenanteil die hier analysierten Aerosolbestandteile (Cl⁻, NH₄⁺ und SO₄²⁻) an der Gesamtmenge des Aerosols haben, wurde

vom 11.8. bis 21.8. gleichzeitig die Zahl der großen und der Riesenkerne bestimmt und aus ihr das Volumen errechnet.

Auf der anderen Seite kann man aus der Menge der analysierten Substanzen das von diesen eingenommene Volumen berechnen. Dabei ist zu bedenken, daß die löslichen Stoffe auch bei niederen Feuchten meist als Lösungen vorliegen, meist in stark übersättigtem Zustand. Um dies zu berücksichtigen, nehmen wir eine gesättigte Lösung von (NH₄)₂SO₄ und für das Chlor eine solche von NaCl an. Diese gesättigten Lösungen wären bei relativen Feuchten von 82 % bzw. 72 % im Dampfdruckgleichgewicht. Das Na als Kation für das Cl⁻ wurde nur zufällig gewählt, ohne damit irgend eine Auffassung auszudrücken. Es entsprechen dann

1 g (NH₄)₂SO₄ → 1,86 cm³ gesättigte Lösung
und

1 g Cl⁻ → 5,2 » » »

Für das (NH₄)₂SO₄ wurde dabei aus unseren Messungen die Summe aus den NH₄⁺- und SO₄²⁻-Komponenten genommen. Mit diesen Annahmen über das von den analysierten Stoffen eingenommene Volumen kann natürlich nur eine ungefähre Schätzung vorgenommen werden. Das Ergebnis des Mengenvergleiches lautet:

	Große Kerne Riesenkerne	
aus dem Aerosol berechnetes mittleres Volumen aus 11 Werten.....	21,4 × 10 ⁻⁶	18,2 × 10 ⁻⁶ cm ³ /m ³
aus den analysierten Stoffen berechnetes Volumen.....	10,5 × 10 ⁻⁶	10,6 × 10 ⁻⁶ »
Anteil der löslichen analysierten Stoffe am Gesamtvolumen	0,49	0,57

Man erkennt, daß nach dieser Abschätzung ein erheblicher Teil des Volumens durch die analysierten, löslichen Stoffe eingenommen wird. Damit gewinnt die Auffassung wiederum eine Stütze, daß mit diesen Stoffkomponenten tatsächlich ein wesentlicher Teil der löslichen Stoffe erfaßt wird. Nach der Mischkernnatur der Kerne dürfte der Volumanteil der Lösung am Gesamtaerosol sogar nur etwa 0,3 sein, doch können die Differenzen durch die Ungenauigkeit der obigen Abschätzung bedingt sein. Daß tatsächlich eine erhebliche Menge an unlöslicher Substanz sowohl bei den großen

Kernen als auch bei den Riesenkernen vorhanden war, bestätigte der Augenschein ausnahmslos bei jedem Präparat: Wurde der Tropfen destillierten Wassers von dem Präparat wieder abpipettiert, so blieb ein Stauffleck nach, der nicht wesentlich aufgehellt erschien gegenüber dem ursprünglichen Stauffleck.

Zum Abschluß seien hier noch die Mittelwerte der Frankfurter Aerosolanalysen zusammengestellt:

	Große Kerne	Riesenkern
SO ₂ "	4,38	2,30 µg/m ³
NH ₄	1,57	0,31 »
Cl'	0,16	0,56 »

Bedenken wir, daß einmal das vermessene Aerosol am Rande von Frankfurt Teilchenreicher ist als in ungestörten kontinentalen Gebieten, daß weiter die analysierten Stoffe wohl den wesentlichen Teil der löslichen Substanzen darstellen und daß schließlich der bei der Messung nicht erfaßte Teil der Aitkenkerne keinen bedeutenden Anteil liefern kann, so darf man erwarten, daß diese angegebenen Mittelwerte tatsächlich die löslichen Substanzmengen darstellen, die unter günstigen Umständen im kontinentalen Aerosol in Bodennähe enthalten sind. Wir betonen es deshalb, weil die aus luftchemischen Messungen anderer Autoren gewonnenen Zahlen dieser Stoffe meist wesentlich höher liegen. Uns erscheint dieser Widerspruch nur dadurch erklärlich, daß ein wesentlicher Substanzanteil in gasförmigen Komponenten vorliegt. Denn die bisher geübten Verfahren der Luftchemie gestatten keine Trennung zwischen Aerosol und Gasphase. Für ein tieferes Eindringen in die Frage der Luftchemie ist deshalb eine Trennung dieser beiden Anteile von großer Bedeutung.

IV. Der Gehalt des Regenwassers an Spurenstoffen und Rückschlüsse auf deren troposphärische Quellen

Aus folgenden Quellen kann ein Niederschlagsselement Spurenstoffe empfangen:

1. Der ursprüngliche, „aktive“ Kondensationskern.

2. Die Koagulation von übrig gebliebenen, „inaktiven“ Kondensationskernen mit den Wolken- und Niederschlagsselementen infolge Brown'scher Molekularbewegung.

3. Das Abfangen von Riesenkernen ($r \geq 2 \mu$) beim Fallen der Niederschlagsselemente.

4. Mit der Wasserdampfkondensation einhergehende Anreicherung von Spurenstoffen aus der Gasphase.

Wie früher näher ausgeführt (JUNGE, 1952 c), sind die Quellen 3 und 4 allgemein überwiegend. Durch die Fallbewegung können nach den Rechnungen von LANGMUIR (1948) nur Teilchen mit Radien $\geq 2 \mu$, also Riesenkern, abgefangen werden. Zum Punkt 4. konnten neuere Beobachtungen an eingedampften Schneeflocken mitgeteilt werden (JUNGE, 1952 c) die eine eindeutige Beziehung der Menge des Spurenstoffrückstandes zur Wassermenge der Flocke zeigten. Diese Beobachtungen wurden auf der Zugspitze (3000 m) gewonnen. Sie können kaum anders gedeutet werden, als daß parallel mit der Sublimation des Wasserdampfes eine Anreicherung von Spurenstoffen in der Flocke erfolgt, zumal auch Bruchteile einzelner Schneekristalle sich in das Bild einfügten. Auf alle Fälle muß man sich von der Vorstellung freimachen, daß im Niederschlagswasser überwiegend die „aktiven“ Kondensationskerne als Spurenstoffe vorherrschen.

Es erhebt sich nun die Frage nach der zu erwartenden Konzentration der Spurenstoffe im Niederschlagswasser. Lassen wir zunächst Punkt 3, außer Betracht, so läßt sich folgende Überlegung anstellen: Die Wolkenluft, in der die Bildung der Niederschlagsselemente erfolgt, habe eine absolute Feuchte von q g/m³ und einen Spurenstoffgehalt von s µg/m³. Von diesen q g Wasserdampf möge der Bruchteil ϱ in die flüssige Phase übergehen und mit ihm gleichzeitig von s der Bruchteil η . Dann ist die Konzentration des Niederschlagswassers in Milligramm/Liter

$$K = \frac{\eta \cdot s}{\varrho \cdot q} = \chi \cdot \frac{s}{q},$$

wenn s in µg und q in g/m³ eingesetzt werden. Sind s und q vorgegeben, so wird k entscheidend durch χ bestimmt. Für die Quellen 1. und 2. kann wohl in erster Näherung $\chi = 1$ angenommen werden, da der Verbrauch von „aktiven“ und „inaktiven“ Kondensationskernen mit der Intensität des Kondensationsprozesses parallel gehen dürfte. Nehmen wir unsere Frankfurter Messungen als Grundlage

und setzen $q = 10$, so wird das Aerosol etwa folgende Konzentration im Niederschlagswasser verursachen können:

SO ₄ "	0,67	mg/l
NH ₄	0,18	"
Cl'	0,072	"

Diese Werte liegen zum Teil erheblich unter den gefundenen (siehe z. B. Tabelle 5 ff.).

Der Punkt 4. ist für unsere Betrachtungen von besonderer Wichtigkeit; leider ist über ihn nur sehr wenig bekannt. Er spielt unter anderem eine sehr wichtige, wenn nicht die entscheidende Rolle bei der Kondenskugelmethode von CAUER (1941) zur Bestimmung der für die Kondensationsprozesse wichtigen Spurenstoffe der Luft. CAUER setzt aufgrund seiner Erfahrungen und im Vergleich mit anderen Verfahren $\chi = 1$ bei flüssigem Kondensat an der Kugel und $\chi =$ etwa $1/2$ bis $1/3$ bei Reifbildung. Eine sorgfältige Überprüfung dieser Frage steht noch aus, aber in erster Näherung werden diese Werte wohl auch für die natürlichen Kondensationsprozesse in Wolkenluft anwendbar sein. Dies geht insbesondere aus der guten Übereinstimmung hervor, die CAUER zwischen der Konzentration der Spurenstoffe an seiner Kondenskugel mit der im Regenwasser erhält, wie die unten aufgeführten Werte noch zeigen werden.

Auf die Frage nach der Herkunft der Spurenstoffe im Kondensat an der Kugel werfen einige neuere, noch unveröffentlichte Messungen einiges Licht, die der Verfasser gemeinsam mit Herrn Dr. CAUER durchführen konnte. In einem dichtverschlossenen, sauber verglasten Holzkasten von $0,4 \text{ m}^3$ Inhalt, an dessen Oberseite im Innern die Kondenskugel angebracht war, wurde der Gang der Aerosolteilchen mit der Zeit vermessen. Nach einer Stunde ergab sich folgende Abnahme der Teilchenzahl:

Aitkenkerne	auf ca. 0,70
Große Kerne	auf ca. 0,95
Riesenkerne	auf ca. 0,50.

Dies ist quantitativ gut erklärbar durch die große Beweglichkeit und dadurch rasche Diffusion an die Gefäßwände bei den sehr kleinen Aitkenkernen, sowie durch die schon recht merkliche Sedimentationsgeschwindigkeit der Riesenkerne. Dagegen stellen die großen Kerne ein sehr persistentes Aerosol

dar, da bei ihnen sowohl Sedimentation als auch Diffusion gering sind. Nun wurde im Parallelversuch unter sonst gleichen Bedingungen die Kondenskugel in der üblichen Weise durch eine Eisfüllung gekühlt, und es ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche zeitliche Verlauf der Teilchenabnahme. Es muß daraus geschlossen werden, daß nur geringe Bruchteile des Aerosols im Tau der Kugel abgefangen sein konnten. Trotzdem zeigte das Kondensat der Kugel Spurenstoffmengen, die durch diesen abgefangenen Aerosolanteil mengenmäßig nicht erklärt werden konnten. Es mußte also in erheblichem Maße eine Abscheidung gasförmiger Komponenten stattgefunden haben.

Für den Punkt 3. ist χ gegenstandslos; ein fallendes Tröpfchen kann bei genügender Fallhöhe beliebig viel Substanz aufnehmen, sie braucht nicht in einem festen Verhältnis zur Wassermenge des Tröpfchens zu stehen und gibt deshalb keinen Anhaltspunkt für die Größe s . Das Abfangen der Teilchen läßt sich berechnen. Ein Tröpfchen vom Radius R (cm) durchfalle eine Schicht von der Höhe H (cm). Sind in dieser Schicht pro cm^3 $N(r)$ -Teilchen vom Radius r enthalten, so ist das Volumen der abgefangenen Teilchen

$$V = H \cdot N(r) \cdot R^2 \cdot \pi^2 \cdot E \cdot \frac{4}{3} r^3,$$

wo E der Abscheidefaktor ist und aus den Rechnungen von LANGMUIR entnommen werden kann (LANGMUIR, 1948). Legen wir die Aerosolverteilung aus den Frankfurter Messungen zugrunde, und nehmen wir die Dichte der Aerosolteilchen näherungsweise zu 1 an, so erhalten wir für die Konzentration der Lösung

$$k = \frac{\pi \cdot H}{R} \cdot \left(\sum_r N(r) \cdot r^3 \cdot E \right)$$

wobei über alle Größen der Aerosolteilchen zu summieren ist. Setzen wir $H = 1000 \text{ m}$, so folgt für die Abhängigkeit der Niederschlagskonzentration k von R

Tabelle 3

R	=	0,1	0,2	0,4	0,8	1,6 mm
k	=	71	45	29	15	7,5 mg/l

Die Werte von k sind von der gleichen Größenordnung wie die tatsächlich beobachteten, so

daß dem Effekt des Abfangens der Teilchen wohl ein sehr wesentlicher Anteil an der Anreicherung der Spurenstoffe im Niederschlag zukommt. Es sei nochmals betont, daß nach den Rechnungen von LANGMUIR Teilchen mit Radien unter 2μ grundsätzlich nicht abgefangen werden können.

Durch dieses Auswaschen tritt in der Schicht unterhalb der Wolke eine Verarmung an Riesenkernen ein. Die Konzentration des fallenden Niederschlags wird damit eine Funktion der Niederschlagsmenge. Beim Durchfallen eines Regentropfens durch eine Schicht von 1 cm Höhe werden $dN = -N \cdot E \cdot \pi \cdot R^2$ Teilchen ausgewaschen. Dem Regentropfen entspricht eine Niederschlagshöhe von $dh = \frac{4}{3} \pi R^3$ wobei h in cm einzusetzen ist.

Daraus folgt

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{3 \cdot E \cdot h}{4 \cdot R}}; N_0 = \text{Anfangsteilchenzahl.}$$

Sind h cm Niederschlag gefallen und ist die Wolkenhöhe H , so ist die Konzentration an gelöster, abgefanger Substanz bei einer Dichte 1 der Teilchen

$$k = \frac{H(N_0 - N)}{h} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot H \cdot N_0 \left(\frac{1 - e^{-\frac{3 \cdot E \cdot h}{4 \cdot R}}}{h} \right) \quad (1)$$

Der Schwerpunkt der Teilchen, die abgefangen werden können, liegt bei etwa $6-10\mu$, sagen wir 8μ . Er ist bedingt durch die untere Abfanggrenze 2μ und durch die obere Grenzgröße der Teilchen bei $15-20\mu$. Für 8μ -Teilchen gewinnen wir für die Größe E und die Niederschlagshöhe, bei der die Konzentration auf die Hälfte abgesunken ist, folgende Tabelle:

Tabelle 4

R	=	0,1	0,2	0,4	1,0	2,0 mm
E	=	0,55	0,68	0,80	0,83	0,76
$h_{1/2}^-$	=	0,38	0,61	1,0	2,5	5,4 mm
$h_{1/2}^+$	=	0,17	0,27	0,46	1,1	2,4 mm

Außerdem ist noch die Niederschlagshöhe $h_{1/2}^+$ angegeben, bei der die Hälfte der 8μ -Teilchen unterhalb der Wolke abgefangen ist.

Man erkennt, wie rasch der Prozeß des Auswaschens vor sich geht. Bei Regentropfen von 0,4 mm Radius ist die Konzentration bereits nach 1 mm Niederschlagshöhe auf die Hälfte ihres Anfangswertes, wie er in Tabelle 3 angegeben wurde, abgesunken. Sinkt die Konzentration noch weiter ab, so ist in der obigen Formel (1) für k das Glied $e^{-\frac{3 \cdot E \cdot h}{4 \cdot R}}$ gegen 1 zu vernachlässigen, und man kann schreiben

$$k \cdot h = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot N_0 H \quad (2)$$

Physikalisch besagt dies, daß, wenn $h_{1/2}$ -Niederschlag gefallen ist, schon der weitaus größte Teil der Rieskerne ausgewaschen ist, und der weiterfallende Niederschlag nur noch eine Verdünnung der Lösung zur Folge hat. In Abb. 9 sind für Regentropfen mit $R = 0,4$ und $2,0$ mm die Kurven der Konzentrationsabnahme (1) und die obige Näherungsformel (2) eingezeichnet.

In der Formel (2) stellt $\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot N_0 \cdot H$ die Gesamtmenge der Teilchen mit $r \geq 2\mu$ in der Schicht von der Höhe H dar. Die Größen R und E treten naturgemäß nicht mehr auf. Sehr sorgfältige Messungen der Konzentration in Abhängigkeit von der Niederschlagshöhe sind unter anderem von ANDERSON (1915) gemacht worden. Er findet tatsächlich sehr weitgehend die Näherungsformel (2) bestätigt. Die Mindestregelmengen, bei denen er in seinen Kurven darstellungen noch Konzentrationen angibt, liegen bei $h = 2,5-5,0$ mm. Das sind Niederschlagshöhen, bei denen — mittlere Tropfengrößen vorausgesetzt — nach Abb. 18 die Abweichungen von der Formel (1) gering werden.

Man könnte in diesen rechnerischen Überlegungen eine hinreichende Erklärung für die beobachteten Absolutwerte von k und ihre Abhängigkeit von der Niederschlagshöhe erblicken. Indessen darf nicht vergessen werden, daß der Gang mit der Niederschlagshöhe etwa nach Formel (2) keineswegs auf dem Prozeß des Abfangens der großen Teilchen beschränkt zu sein braucht. Bei jedem Anreicherungsprozeß der Spurenstoffe im Niederschlag wird man zwei Phasen unterscheiden können, nämlich einmal die Anfangsphase, in der der

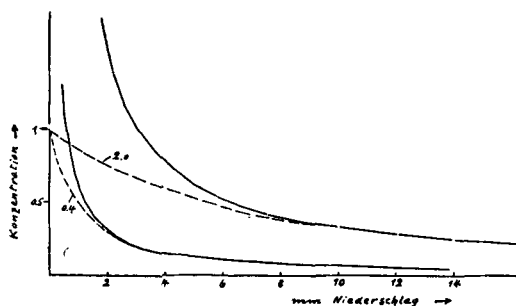


Abb. 18. Berechnete Abnahme der Konzentration der Spurenstoffe im Niederschlag mit der Höhe des Niederschlags. Gestrichelte Kurve nach Formel (1), ausgezogene Kurve für Näherungsformel (2), für Tröpfchenradien von 0,4 und 2 mm.

größte Teil der Spurenstoffe in die Niederschlagselemente hineingelangt und dann die zweite Phase, in der die weiterfallenden Niederschlagsmengen im wesentlichen nur noch eine Verdünnung bewirken, so daß die Näherungsformel (2) in Kraft tritt. Wir glauben deshalb, daß neben dem Abfangen der Riesenkerne auch der oben unter Punkt 4. genannte Prozeß (gasförmige Spurenstoffkomponenten) eine merkliche Rolle spielt. Eine Trennung der beiden betrachteten Effekte aus den vorliegenden Beobachtungen wird vorerst nicht möglich sein.

Nach diesen rechnerischen Abschätzungen sei anhand von vorliegenden Beobachtungen an Niederschlägen versucht, einen Überblick über die Quellen der Spurenstoffe auf der Erdoberfläche zu gewinnen.

1. Der Gehalt an Cl'.

Folgende Quellen des Cl'-Gehaltes der Niederschläge sind denkbar.

- Spray von Meeressalzen
- Gasförmige Cl'-Komponenten vom Meer
- Industrierauche und ähnliches.

Über Punkt a) sind wir durch die Arbeiten von WOODCOCK unterrichtet, die am Anfang erläutert wurden. Punkt b) ist noch hypothetisch. Hinweise darauf geben vor allem die Messungen von CUNNINGHAM (1941) über den Gehalt von Seenebeln an Cl'. Er findet einen deutlichen Zusammenhang mit der Temperatur des Meereswassers und der Dauer des Aufenthaltes, jedoch keinen mit der Windstärke (Spray-Wirkung). Einen weiteren Anhalt bieten die Analysen von CAUER (1942),

der über dem Meer und an den Küsten ein anderes Verhältnis von Mg zu Cl' findet als im Meerwasser und glaubt, daß Cl' aus den Spray-Tröpfchen durch chemische Prozesse freigesetzt wird. Er ist auch der erste, der die Bedeutung gasförmiger Cl'-Komponenten für den Spurenstoffhaushalt betont. Weitere Hinweise geben die folgenden Tabellen 5 u. 6.

Tabelle 5. Cl'-Gehalt vom Niederschlag

O r t	Küstenstationen		Cl'-Gehalt mg/Liter
	Entfernung von der Küste	Dauer der Beobach- tung	
Barrahead/Hebriden ..	50 m	2 Jahre	760 mg/l
Brest.....	50 m	1 »	77 »
Brest, Labor.....	2 km	3 »	16,1 »
Penmarch.....	8 »	1 »	15,4 »
Plouvenezel.....	50 »	1 »	13,5 »
Lincoln/Neuseeland... 15 »	4 »	»	9,2 »
Leiden/Holland.....	4 »	1 »	10,0 »
Barbados/Antillen... ? »	5 »	»	8,7 »
Georgetown/Brit.			
Guinea	5 »	25 »	5,4 »
Durban/Südafrika... ? »	2 »	»	8,3 »

Tabelle 6. Cl'-Gehalt vom Niederschlag

O r t	Inlandstationen		Cl' mg/Liter
	Dauer der Beobachtung		
Essen.....	2 Jahre		8,7 mg/l
Dortmund.....	2 »		7,2 »
Berlin-Dahlem.....	2 »		5,2 »
Berlin-Mitte.....	2 »		6,6 »
Müncheberg.....	2 »		4,3 »
Haid/Böhmen.....	1 »		4,3 »
Chicago.....	3 »		8,2 »
Cinchester/England... 26 »	»		3,2 »
Garforth/England... 3 »	»		3,4 »
Rothemsted/England ... 24 »	»		2,3 »
Donnersberg/Böhmen... 1/4 »	»		8,1 »
Oberschreiberhau			
Kondenskugel CAUER... 1/2 »	»		6,7 »

O r t	Bergstationen		Cl' mg/Liter
	Höhe		
Jungfrauoch.....	3450 m		0,12 mg/l
Zugspitze.....	2960 »		0,99 »
Sonnblick.....	3106 »		0,51 »
Pic du Midi.....	2877 »		0,21 »
Tatra.....	1000 »		0,41 »

In Tabelle 5 sind z. T. aufgrund der sehr umfangreichen Bearbeitung von DRISCHEL (1940) eine Reihe von Küstenstationen zusammengestellt die zeigen, daß in kurzer Entfernung von der Küste eine rasche Abnahme des Cl'-Gehaltes erfolgt, insbesondere wenn

sehr stürmische Küsten (Hebriden) einbezogen werden. Von einer gewissen Entfernung an scheint dann die Konzentration recht konstante Werte anzunehmen, die sich auch weiter landeinwärts (Tabelle 6) nur noch wenig ändern. Dieser verhältnismäßig konstante Gehalt bis weit in die Kontinente hinein läßt den Verdacht aufkommen, daß es sich hierbei nicht mehr um ausgewaschene Kochsalzteilchen handeln kann; denn diese nehmen wesentlich rascher mit dem Abstand von der Küste ab, wie z.B. ein Vergleich der Frankfurter Cl'-Analysen des Aerosols mit den Werten von WOODCOCK erkennen läßt. Wir möchten annehmen, daß weiter landeinwärts gasförmige Cl'-Komponenten in immer stärkerem Maße beteiligt sind.

Sehr gut in die kontinentalen Werte fügen sich die Cl'-Konzentrationen ein, die CAUER (1941) in dem Tauniederschlag an der Kondenskugel in Oberschreiberhau gewann. Es sei betont, daß CAUER (QUITTMANN, CAUER, 1939) diese luftchemische Erfassungsmethode gerade deshalb entwickelte, um die bei der Niederschlagsbildung eingefangenen Spurenstoffe auch ohne natürlichen Niederschlag der Messung zugänglich zu machen. Er findet im einzelnen (1941) in Oberschreiberhau im Mittel aus 123 Analysen

mittlere Konzentration an Cl' . . . 6,7 mg/l
mittlerer Wassergehalt der Luft 5,0 g/m³
Daraus berechneter mittlerer Gehalt
der Luft an Cl' 82,0 µg/m³

Diese Umrechnung auf den Gehalt der Luft wurde mit einem χ von etwa 1/3 vorgenommen. Wenn auch dieser Wert noch unsicher ist, so ist der Unterschied gegenüber dem Mittelwert an Cl' im Frankfurter Aerosol (0,72 µg/m³) so groß, daß die Vermutung bekräftigt wird, es mögen gasförmige Komponenten bei den CAUER'schen Werten beteiligt sein.

Interessant sind noch die zweijährigen in sich homogenen Meßreihen von Essen, Dortmund usw. bis Müncheberg (NEHLS, 1939). Es scheint ein geringer Abfall mit wachsendem Abstand von der Küste aufzutreten, aber er kann durch das Ruhrgebiet vorgetäuscht sein. Denn dieser Abfall wird durch den Wert von Berlin-Mitte deutlich unterbrochen, welcher anzeigt, daß Großstädte bzw. Industrien eine nachweisbare, aber alles in allem doch recht unwirksame Quelle von Cl' darstellen. Dies

ist in Übereinstimmung mit MENZL (1948), der auf dem Donnersberg in Böhmen ebenfalls eine deutliche Cl'-Erhöhung fand, wenn der Wind zuvor Hüttenwerke passiert hatte.

Die uns zugänglichen Werte von Berggipfeln zeigen eine rasche Abnahme mit der Höhe an und zwar auffälligerweise in ungefähr dem gleichen Verhältnis wie die Aerosolwerte (Tabelle 6).

2. SO₄''-Gehalt.

Aus einer großen Zahl von Messungen wurde wiederum nach DRISCHEL eine Reihe von Stationen ausgesucht, die ihrer Lage nach vermutlich wenig durch anthropogene Quellen

Tabelle 7. SO₄''-Gehalt im Niederschlag

Ungestörte Orte		
O r t	Dauer	SO ₄ ''
Ames/Iowa, USA	1 Jahr	6,5 mg/l
England, Inland	—	6,3 »
Westküste	—	7,1 »
Grignon	1 »	6,1 »
Liberty/Indiana, USA	2 »	14,1 »
Lincoln/Neuseeland	4 »	2,8 »
Quimper/Bretagne	—	5,3 »
Rothamsted/England	6 »	3,1 »
Tennessee, USA	3 »	7,0 »
Seenebel (nach CUNNINGHAM)		6,5 »
Oberschreiberhau, Kondens-		
kugel nach CAUER	1/2 »	2,9 »
Industrieorte		30—200 »
Großstädte		10—25 »
Kleinstädte		5—15 »
Ländliche Gegenden		1—8 »

verunreinigt sind (Tabelle 7). Solche Orte sind nicht zahlreich. Die SO₄''-Werte schwanken zwar bis zu einem Faktor 5, aber wenn man die recht verschiedene geographische Situation berücksichtigt, so ist man doch auch hier wieder überrascht, welch einheitliches Niveau die Werte einnehmen. Sie fügen sich denen von CAUER (1941) und von CUNNINGHAM (Seenebel) gut ein. In beiden letzteren Fällen wird jedoch ein Auswaschen von Riesenkerne keine Rolle spielen können. Wenn man wiederum den daraus von CAUER errechneten SO₄''-Gehalt der Luft von 45,4 µg/m³ mit unseren Frankfurter Aerosolmessungen vergleicht, so kommt man zu dem gleichen Schluß, wie bei dem Cl'-Gehalt, nämlich daß gasförmige Komponenten (hier vermutlich SO₂) anwesend sind.

Eine der Hauptquellen des atmosphärischen SO_4^{2-} -Gehaltes sind die Industrie- und Siedlungsgebiete, wie einer Zusammenstellung solcher Werte am Schluß der Tabelle 7 zu entnehmen ist. Es sei noch bemerkt, daß, von den eigentlichen Quellgebieten abgesehen, die Cl^- - und SO_4^{2-} -Gehalte von annähernd gleicher Größe sind, scheinbar auch über den Meeren. Wir dürfen deshalb vermuten, daß neben den anthropogenen auch noch sehr wirksame natürliche Quellen für das SO_4^{2-} vorhanden sind. Als solche könnten genannt werden die Vulkane und die Zersetzung des Eiweißes organischer Substanzen.

Tabelle 8. NO_3^- - und NH_4^+ -Gehalt im Niederschlag

Küstennahe Stationen				
O r t	Dauer	NO_3^- mg/l	NH_4^+ mg/l	
Barbados/Antillen.....	25 Jahre	1,58	0,079	
Ceylon.....	2 »	0,310	0,236	
Caracas/Venezuela.....	1 »	0,300	1,88	
Georgetown/Brit. Guinea.....	25 »	0,314	0,039	
Madras/Vorderindien.....	3 »	0,600	0,164	
Mississippi/Golf v. Mexiko..	1 »	0,330	0,285	
Hebriden.....	6 »	0,146	0,047	
Trondjem/Norwegen.....	1 »	0,432	0,118	
Lincoln/Neuseeland.....	2 »	0,590	0,161	
Westküste England.....	—	0,370	0,100	
Hamamatsu/Japan.....	1 »	—	0,230	
Mittel		0,490	0,30	
Inlandstationen, ungestört				
Cairns/Australien.....	2 Jahre	0,460	0,097	
Debra Dum/Himalaya-Fuß	1 »	0,310	0,125	
Flahult/Schweden.....	6 »	0,782	0,555	
Goodwell/USA.....	1 »	0,540	0,342	
Manhattan/Kansas.....	3 »	0,680	0,475	
Reinerz/Böhmen.....	—	0,820	0,233	
Oberschreiberhau.....	—	0,470	0,755	
Mittel		0,580	0,369	
Kondenskugel CAUER, Oberschreiberhau.....			1,32	
Mittel aus Großstädten und dicht besiedelten Gebieten.....		0,2-3,0	0,5-2,0	

3. NH_4^+ - und NO_3^- -Gehalt.

In Tabelle 8 sind, wieder weitgehend nach DRISCHEL, für den NH_4^+ - und NO_3^- -Gehalt zunächst küstennahe Stationen, die zum Teil auch für die Verhältnisse über See als repräsentativ gelten können, sowie möglichst ungestörte Inlandstationen zusammengestellt. Beide Stoffkomponenten zeigen — siehe die Mittel-

werte — keine sehr großen Unterschiede zwischen Land und See. Eine Erhöhung über Land deutet darauf hin, daß hier wohl wesentliche Quellen zu suchen sind. Für NH_4^+ sind es vor allem die sich zersetzenden organischen Substanzen, die natürlich auch auf dem Meere, wenn auch nur vereinzelt, anzutreffen sind. Der Unterschied Land-Meer würde übrigens ausgeprägter, wenn die beiden herausfallenden Werte (NO_3^- Barbados und NH_4^+ Caracas) unberücksichtigt blieben. Im Gegensatz zum Sulfat steigen die NH_4^+ - und NO_3^- -Werte in Industrien und Siedlungsgebieten nur wenig an, so daß die anthropogenen Quellen dieser Stoffe im Haushalt der Atmosphäre wohl keine wesentliche Rolle spielen, ähnlich wie beim Cl^- .

Die von CAUER an der Kondenskugel gewonnene Konzentration ist zwar etwas hoch, fügt sich aber dennoch den anderen Messungen ein. Er berechnet daraus einen Gehalt der Luft an NH_4^+ von $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$, während wir in Frankfurt $1,88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ fanden. Nun ist es sehr naheliegend, daß in der Luft stets geringe Mengen von NH_3 anwesend sind, womit der Unterschied leicht erklärlich würde, wenn man annimmt, daß dies gasförmige NH_3 irgendwie im Kondensat gebunden wird. MIYAKE und SUGIURA (1950) geben entsprechende Werte für Tokyo: Im Regenwasser $1,04 \text{ mg/l}$, in der Luft $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Als Quellen für das Nitrat führt DRISCHEL an

1. Synthese der Stickoxyde aus N_2 und O_2 durch Blitze oder stille Entladungen
2. photochemische Synthese der Stickoxyde
3. Photooxydation des Ammoniak.

Punkt 3. scheint ihm die wichtigste Quelle zu sein. Jedoch sind die Verhältnisse wenig durchsichtig. In einigen Städten ist hoher NH_4^+ -Gehalt mit niedrigen NO_3^- -Gehalt verbunden und umgekehrt, was sich eventuell noch durch den langsamen Ablauf der Reaktion erklären ließe. Aber auch bei Durchsicht der Tabelle ist kein merklicher Parallelgang zwischen NH_4^+ und NO_3^- vorhanden, wie man nach Punkt 3. erwarten sollte. Auch ist eine Abnahme mit wachsender geographischer Breite kaum angedeutet. Für Punkt 3. dagegen würde sprechen, daß nach einer siebzehnjährigen Reihe in Ottawa (nach 12) die

Amplituden des jährlichen Ganges von NH_4 und NO_3 , d. h. das Verhältnis

Sommer — Herbst
Winter

folgende, ungefähr gleichen Werte hat:

NH_4 etwa 3
 NO_3 etwa 2.

Gleichzeitige Messungen des NO_3 -Gehaltes im Niederschlag und in der Luft liegen von MIJAKE und SUGIURA aus Tokyo aufgrund einjähriger Beobachtungen vor:

Niederschlag 0,27 mg/l
Luft 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Also auch hier wieder sehr hohe Werte im Vergleich mit Aerosolmessungen.

4. NO_2 -Gehalt.

Die Nitritwerte im Niederschlag liegen wesentlich tiefer als die vom Nitrat. MIJAKE und SUGIURA finden z. B.

	Sommer	Winter
Tokyo	0,0178	0,0350 mg/l
Kobe	0,0085	0,0187 »
Hamamatsu	0,0079	0,0118 »

Das Minimum im Winter deutet auf Verbrennungsvorgänge als Quelle des Nitrits hin, wie sie es auch durch Versuche glaubhaft machen konnten. Es besteht darüber hinaus die Möglichkeit, daß bei photosynthetischen Prozessen das Verhältnis von Nitrit zu Nitrat solchen Schwankungen unterworfen ist, daß die Nitritwerte im Winter absolut höher liegen (ANDERSON, 1915).

CAUER fand in Oberschreiberhau im Mittel im Kondensat der Kugel 0,048 mg/l, woraus er einen Gehalt der Luft an NO_2 zu 0,72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ berechnet. In den Frankfurter Aerosolmessungen lag der Gehalt an NO_2 unter der Nachweisgrenze von 0,05—0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Mit dieser Auswahl von Substanzen und den Angaben über ihre geographische Verteilung im Niederschlagswasser wollen wir uns in diesem Zusammenhang begnügen. Aus der sehr großen Zahl solcher Messungen sollte hier nur der wesentliche Zug herausgestellt werden. In der umfangreichen Literatur sind

noch viele interessante Einzelheiten aufgeführt, aber es ist schwer, lokales von allgemein gültigem zu trennen, wobei „lokal“ in diesem Zusammenhang schon eine recht weite Umgebung bedeuten kann.

Man könnte weiter neben den wenigen, hier angeführten Werten über den Gehalt der Spurenstoffe in der Luft noch größeres Material, insbesondere auch von CAUER (1951), beibringen. Im großen und ganzen zeigt sich immer das gleiche Bild auch bei Benutzung unterschiedlicher Methoden, nämlich daß ein wesentlich höherer Gehalt als in unseren Frankfurter Aerosolmessungen vorzuliegen scheint. Auf die Bedeutung dieses Tatbestandes für unsere Auffassung über die Rolle der gasförmigen Komponenten haben wir mehrfach hingewiesen. Um diesen Punkt nochmals zu unterstreichen, bringen wir zum Abschluß noch eine Zusammenstellung aller spektroskopisch bisher in der Atmosphäre nachgewiesenen Gase nach KUIPER (1949). Wir haben neben dem Volumenanteil noch die Konzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ angegeben, wobei vorausgesetzt wurde, daß die Atmosphäre vertikal gleichmäßig durchmischt ist. Dies wird für photochemisch entstandene Spurengase sicher nicht zutreffen, so daß hier die troposphärischen Werte tiefer liegen dürften, wie z. B. beim Ozon. Man erkennt, daß N_2O immerhin mit fast 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vertreten ist, desgleichen CH_4 . Die Tabelle lehrt zweierlei: Einmal, daß Spurengase in erheblichen Konzentrationen vorliegen, die, wie CH_4 , bisher luftchemisch noch gar nicht erfaßt sind und daß zum anderen die spektroskopischen Verfahren in ihrer Empfindlichkeit nicht an die luftchemischen heranreichen, so daß von dieser Seite für unsere Problemstellung kaum eine Hilfe zu erwarten ist.

Tabelle 9. Gaszusammensetzung der Atmosphäre nach KUIPER

Gas	Volumen- teil	Höhe in cm bei 760 mmHg und 0° C	Gewicht in = $\mu\text{g}/\text{m}^3$
CO_2	300×10^{-6}	220 cm	593000
Ne	18	14	16200
He	5,2	4,3	9300
CH_4	1,5	1,2	1973
Kr	1	0,8	3773
N_2O	0,5	0,4	990
H_2	0,5	0,4	44,8
O_3	0,4	0,3	887
Xe	0,08	0,06	467
H_2O	10^3 — 10^4		

LITERATURNACHWEIS

- ANDERSON, V. G., 1915: The influence of weather conditions upon the amount of nitric acid and of nitrous acid in the rainfall at and near Milbourne, Australia, *Quart. J.*, **41**, 99.
- CAUER, H., 1941: Studien über den Chemismus der Nebelkerne in Oberschreiberhau, *Der Balneologe*, **8**, 345.
- 1942: Das Magnesiumchlorid der Nebelkerne. *Der Balneologe*, **9**, 301.
- 1951: Some problems of atmospheric Chemistry, *Compendium of Meteorology*, 1126.
- CUNNINGHAM, R. M., 1941: Chloride content of Fog water in Relation to air trajectory, *Bull. Amer. Met. Society*, **22**, 17.
- DRISCHEL, H., 1940: Chlorid-, Sulfat- und Nitratgehalt der atmosphärischen Niederschläge in Bad Reinerz und Oberschreiberhau im Vergleich zu bisher bekannten Werten anderer Orte, *Der Balneologe*, **7**, 321. (189 Literaturangaben.)
- JACOBI, W., JUNGE, CHR. und LIPPERT, W., 1952: Reihenuntersuchung des natürlichen Aerosols mittels des Elektronenmikroskops, *Archiv f. Meteorologie*, A. Bd V, 166.
- JUNGE, CHR., 1952 a: Die Konstitution des atmosphärischen Aerosols, *Annalen d. Met.*, Beiheft.
- 1952 b: Gesetzmässigkeiten in der Grössenverteilung atmosphärischer Aerosole über dem Kontinent, *Berichte des Deutschen Wetterdienstes*, **35**, 260.
- JUNGE, CHR., 1952 c: Dynamik des Aerosols. Im Erscheinen begriffen.
- KUIPER, G. P., 1949: *Atmosphere of the earth and planets*, Chicago, University of Chicago press.
- LANGMUIR, I., 1948: The Production of rain by a chain reaction in cumulus clouds at temperatures above freezing, *J. Meteorol.*, **5**, 175.
- MENZL, O., 1948: Über den Chlorgehalt der Niederschläge. *Z. f. Meteorol.*, **2**, 289.
- MIYAKE, J. and SUGIURA, Y., 1950: A study on nitrogen compounds in the atmosphere, *Geophysical Magazine*, Tokyo, **22**, 1.
- NEHLS, M., 1939: Untersuchungen über die Menge der in den Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen, *Kleine Mitteilungen für die Mitglieder des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E. V.*, **15**, 122 und 204.
- QUITTMANN, E. und CAUER, H., 1939: Verfahren zur chemischen Analyse der Nebelkerne der Luft, *Z. anal. Chem.*, **116**, 81.
- WOODCOCK, A. H. and GIFFORD, M. M., 1949: Sampling atmospheric seasalt nuclei over the ocean, *J. Marine Res.*, **8**, 177.
- WOODCOCK, A. H., 1952: Atmospheric salt particles and raindrops, *J. Meteorol.*, **9**, 200.