Leibniz Online, Nr. 49 (2023)
Zeitschrift der Leibniz-Sozietät der Wissenschaften zu Berlin e. V.
ISSN 1863-3285 • DOI: 10.53201/LEIBNIZONLINE49

Geschichte der atmosphärischen Chemie des Sauerstoffs

Detlev Möller

(Berlin, MLS)

Veröffentlicht: 1. Juni 2023

Abstract
Oxygen was discovered a quarter of a millennium ago, in 1772 by Carl Wilhelm Scheele (called "fire air") and independently by Joseph Priestley in 1774 (called "dephlogisticated air"). However, it was Antoine Lavoisier who, by repeating all the previous experiments, recognised the fundamental importance of oxygen in chemistry. He named this gas "oxygéne" in 1789 and thus laid the foundations of modern chemistry. This history is briefly reviewed in this article: the study of air and gases and the phlogiston theory of combustion. Atmospheric oxygen has long been regarded as a criterion for the "goodness of air" (in modern terms, air quality). Although Humboldt and Gay-Lussac already stated at the end of the 18th century that the oxygen content was 21% and constant throughout the atmosphere, the belief that the oxygen content was lower in "bad air" (polluted air) persisted until the mid-19th century, so that estimations of the oxygen concentration in the air, called eudiometry, were carried out by many people in different parts of the world. The second part of this article deals with the allotropic modification of oxygen, called ozone (O3), discovered by Christian Friedrich Schönbein. The long road to knowledge of its constitution, properties and role in atmospheric air is described: ozonometry, ozone and health, formation and decay. The mistakes and knowledge of the 19th century are briefly listed. The most important discoveries of the 20th century are described: the ozone layer, the formation of ozone in the upper and lower atmosphere, the change in ozone concentration due to human activities. Finally, it is noted that we are witnessing a slow recovery of the atmospheric ozone budget due to the reduction of air pollution.

Resümee
Vor einem Vierteljahrtausend wurde das Gas Sauerstoff (O2) entdeckt, 1772 von Carl Wilhelm Scheele (genannt „Feuerluft“) und unabhängig von ihm 1774 von Joseph Priestley (genannt „dephlogisticated air“). Aber erst Antoine Lavoisier, durch Wiederholung aller bisherigen Experimente, erkannte die grundlegende chemische Bedeutung des Sauerstoffs, gab ihm (1780) den Namen „oxygéne“ und baute daraufhin das Fundament der „modernen“ Chemie. Im Beitrag wird kurz auf die Vorgeschichte eingegangen: die Untersuchung der Gase und die Phlogiston-Theorie der Verbrennung. Atmosphärischer Sauerstoff stand lange Zeit für die „Luftgüte“; die Eudiometrie und erste Luftanalysen werden besprochen. Sauerstoff existiert in der Atmosphäre auch als Ozon (O3), entdeckt von Christian Friedrich Schönbein im Jahr 1839. Der lange Weg zur Erkenntnis seiner Konstitution, Eigenschaften und Rolle in der Atmosphäre wird beschrieben: die Ozonometrie, Ozon und Gesundheit, Bildung und Zerfall. Die Irrtümer und Erkenntnisse des 19. Jahrhunderts werden kurz genannt. Die wichtigsten Entdeckungen des 20. Jahrhunderts werden beschrieben, die Ozonschicht, die Klimatologie des Ozons, die Bildung bodennahen Ozons, der Anstieg des bodennahen Ozons und die Abnahme des stratosphärischen Ozons („Ozonloch“) durch menschliche Aktivitäten. Abschließend wird bemerkt, dass aufgrund von Maßnahmen der Luftreinhaltung eine „Erholung“ des atmosphärischen Ozon-Haushalts zu beobachten ist.

Keywords/Schlüsselwörter

History, phlogiston, oxygen, ozone, air chemistry, air analysis, eudiometry, ozonometry, ozone layer, climatology, air pollution, Scheele, Priestley, Lavoisier, Schönbein
Geschichte, Phlogiston, Sauerstoff, Ozon, Luftchemie, Luftanalyse, Eudiometrie, Ozonometrie, Ozonschicht, Klimatologie, Luftverschmutzung, Scheele, Priestley, Lavoisier, Schönbein

1 Einleitung

Die Beschäftigung mit der Geschichte einer Wissenschaftsdisziplin ist in der gegenwärtigen Epoche leider in den Hintergrund gedrängt worden, insbesondere bei jüngeren Wissenschaftlern, die glauben, daraus nichts lernen zu können und sich lieber ausschließlich mit aktuellen Ergebnissen der Forschung befassen, ohne zu wissen, dass davon 90% in der Schublade „Wissenschaftsmüll" verschwinden werden. Der deutsche Photochemiker Alfred Herman Benrath (1871–1969) schreibt im Vorwort seines *Lehrbuch der Photochemie*:

> […] nur dann, wenn man das Wissen und die Geistesrichtung der Zeit, in welcher die Entdeckung gelungen ist, kennt, kann man diese ihrem wahren Wert nach beurteilen. Andererseits regt das geschichtliche Studium oft zu neuen Forschungen an. Man findet manches verlassene Arbeitsgebiet, das mit Hilfe neuer Methoden erfolgreich erschlossen werden kann, und manchen abgebrochenen Gedankengang, den man im Besitze größerer Erfahrung durchzuführen vermag. (Benrath 1912: 2)

John Dalton (1766–1844) schreibt (Dalton 1802, 545): „Before the modern discoveries in chemistry, the atmosphere was considered as *one* simple elastic fluid, *sui genesis*, containing in it, by some means or other, certain foreign substances not essentially but accidentally mixed with it." Er schreibt weiter, dass nunmehr „at least four distinct elastic fluids" in atmosphärischer Luft gefunden werden (Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf).

Scheele (1777: §34) erklärt treffend, warum die Chemiker nicht bereits im vorangegangenen Jahrhundert die Gase der Luft entdeckt haben: „Sie wollten alles körperlich sehen und als Tropfen in dem Recipienten sammeln". Johann Baptista Van Helmont (1580–1644) hat als Erster (Helmont 1662) die Bildung von Gasen bei verschiedenen chemischen Prozessen erkannt; beispielsweise *spiritus sylvester*, auch „wilder Geist" genannt (Kohlendioxid), bei der Gärung im Unterschied zur atmosphärischen Luft (*gas ventosum*). Er hat weiterhin brennbare Gase gekannt, die er *gas pingue*, *gas siccum* oder *gas fuliginosum* bezeichnete (es könnten Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan gewesen sein). Jedoch wurden die „Gase" häufig verwechselt, weil sie chemisch noch nicht charakterisiert werden konnten; sie wurden auch nicht in reinem Zustand gewonnen. Ein zweiter „Fehler" bestand in den falschen Ideen über das Phänomen der Verbrennung sowie der Missachtung der Änderung des Gewichtes (Zu- oder Abnahme) bei chemischen Operationen. Seine Zeitgenossen Otto von Guericke (1602–1686) und Robert Boyle (1626–1691) haben ebenfalls die „gewöhnliche Luft" nicht mehr als „Element" betrachtet. Helmont hat den Begriff „Gas" eingeführt, „[…] dass unsere Naturkundige ein schicklicheres Wort, welches nicht so sehr das Gepräge der Alchymie an sich hätte, ausfündig machten […]", wie Johann Christoph Adelung (1732–1806) erklärt (Adelung 1796: 425). Gase wurden vorher als Spiritus, Dämpfe, Geister und Lüfte (Luftarten) bezeichnet; allerdings setzte sich der Begriff „Gas" erst nach der Mitte des 19. Jahrhunderts durch. Boyle (1690: 1692) beschreibt in seinen Untersuchungen über die Luft verschiedene atmosphärische Substanzen (bezeichnet als *effluvia*, *exhalations*, *damps*, *corpuscles*, *smoak*). Johann Carl Fischer (1760–1833), Professor für Mathematik und Physik in Jena und später in Greifswald, schreibt, dass Boyle und dessen Zeitgenossen noch zu sehr Alchymisten waren und

„[…] die eigentliche Wahrheit, die oftmals so schön hervorleuchtete, übersahen" (Fischer 1802, 187). In seinem Buch *Memoirs for a General History of the Air*, schlug Boyle ein Forschungsprogramm zur Untersuchung der Luft vor, das jedoch niemals durchgeführt wurde. Sir William Ramsay schreibt daher (Ramsay 1896: 157): „We shall agree that if Boyle has successfully carried out such experiments, our knowledge of the true nature of air would have come quite a century before it did." Einige der von Boyle vorgeschlagenen Experimente wurden von John Mayow (1640–1679) durchgeführt, der als Erster nachwies (Mayow 1674), dass die Luft zwei Bestandteile enthält, wovon einer die Verbrennung unterhält – er nannte ihn *spiritus nitro-aereus* (Sauerstoff) – und der andere nicht (Stickstoff)[1]. Den nächsten Schritt in der Erkundung der Luft machte Stephen Hales (1677–1761) mit der Einführung der „pneumatische Wanne" (*pneumatic trough*) zum Auffangen von Gasen und der Notwendigkeit der Bestimmung von Gewicht und Volumen; er maß die Menge der „Luft", die er durch trockene Destillation von Tieren, Pflanzen und Mineralien[2] gewann (Hales 1727). Hales führte zwar keine speziellen Experimente mit diesen Gasen durch, fand aber heraus, dass Pflanzen eine gewisse Menge der Luft (Kohlendioxid) aufnehmen (fixieren). Joseph Black (1728–1799), ein anderer englischer Naturforscher, untersuchte jene fixierte Luft noch näher und nannte sie schließlich, Hales zu ehren, *fixed air*.

Carl Wilhelm Scheele (1742–1786) und Joseph Priestley (1733–1804) haben nicht nur unabhängig voneinander den atmosphärischen Sauerstoff entdeckt (1772 bzw. 1774), sondern sich auch mit allen bis dahin bekannten Gasen experimentell befasst, sie näher beschrieben und weitere entdeckt. Priestley akzeptierte *Black´s fixed air* und unterschied Gase durch ihre verschiedenen Eigenschaften, ohne jedoch Ideen über deren chemische Zusammensetzung zu haben. Aber erst Antoine-Laurent de Lavoisier (1743–1794)[3] erkannte, durch Wiederholung aller bisherigen Experimente, die grundlegende chemische Bedeutung des Sauerstoffs, gab ihm (1780) den Namen *oxygène* und baute daraufhin das Fundament der „modernen" Chemie auf, indem er die Phlogiston-Theorie zerstörte und unsere heutige Theorie der Verbrennung etablierte, schön formuliert durch Johann Friedrich Gmelin (1788–1853): „Sauerstoff vereinigt sich mit dem brennbaren Körper und die durch Verbrennung entstehende Materie, der verbrannte Körper, wiegt genau so viel, wie verzehrtes Sauerstoff-Gas und verzehrter brennbarer Körper zusammen" (Gmelin 1852: Bd. 1, 495). Dessen Vater, Johann Friedrich Gmelin (1748–1804), hat übrigens als Erster den Begriff „Luftchemie" im Sinne einer neuen Disziplin gebraucht: „Dass übrigens Helmont in dieser Kindheit der Luftchemie […]" (Gmelin 1798: 6–7). Es ist bemerkenswert, dass in der englischen Version dieses Artikels (Gmelin 1801: 195) die Phrase „Luftchemie" nicht übersetzt wurde.

---

1 Scheele hat 1771 erstmals Stickstoff aus atmosphärischer Luft isoliert (publiziert 1777); er nannte ihn „verdorbene Luft". Daniel Rutherford (1749–1819), ein Schüler von Black, isolierte 1772 Stickstoff aus Luft, nachdem er Sauerstoff durch Verbrennung und anschließend das Kohlendioxid durch Absorption entfernte; er bezeichnete diese Luft „noxious" oder „injured". Priestley bezeichnete dieses Gas 1775 als „phlogisticated air". Lavoisier nannte es 1789 „azote". Aber erst 1846 wurde klar erkannt durch den französischen Chemiker Auguste Laurent (1807–1853), dass atmosphärischer Stickstoff ein zweiatomiges Molekül (N2) ist.

2 Hales unterschied zwischen „true air" und Dämpfen (*acid spirit and sulphureous vapour*) die er mittels eines Siphons in Wasser absorbierte. Zu den „destillierten" Mineralien gehörten u.a. Seesalz, Salpeter, „Red Lead or Minium" (Mennige: $PbO_2 \cdot 2PbO$). Ramsay (1896, p. 67) bestätigt, dass *Hales* somit Sauerstoff erzeugt hat (ohne dessen Eigenschaften zu erkennen) obwohl das Mineral auch Karbonat enthalten haben muss und somit (wie es Priestley fand) eine Mischung von CO_2 und O_2 erhalten wurde.

3 Er wuchs in einer wohlhabenden Familie auf und brauchte sich nicht um seinen Lebensunterhalt zu kümmern.

Priestleys Zeitgenosse Henry Cavendish (1731–1810) entdeckte Wasserstoff, *inflammable air* genannt. Cavendish studierte Explosionen (ausgelöst durch elektrische Funken) von Mischungen von Wasserstoff mit Luft und zeigte 1766, dass sich dabei Wasser (H_2O) bildet. 1781 hat Cavendish erstmalig Wasser erzeugt aus Wasserstoff und Sauerstoff; er schlussfolgerte, dass Sauerstoff (*dephlogisticated air*) „is […] dephlogisticated water, or water deprived of its phlogiston; or, in other words that water consists of dephlogisticated air united to phlogiston; and that inflammable air is either pure phlogiston" (Cavendish 1784, p. 139). Cavendish berichtete Priestley über diese Versuche bereits 1781, und ein Freund erzählte davon 1783 Lavoisier, welcher sofort erkannte, dass Wasser eine chemische Verbindung ist. Zu den „Entdeckern" des Wassers muss auch James Watt (1736–1819), ein Freund von Priestley, gerechnet werden. Die Debatte, wer nun die chemische Zusammensetzung des Wassers entdeckte, wurde als *water controversy* bis in die Mitte des 19. Jahrhundert geführt. Humboldt und Gay-Lussac (1805) fanden experimentell, dass zwei Volumina Wasserstoff sich mit einem Volumen Sauerstoff vereinigen. Jedoch wurde die Frage, wie viele Atome Wasserstoff sich mit wie vielen Atomen Sauerstoff vereinigen, erst durch Jean-Baptiste André Dumas (1800–1884) im Jahr 1842 geklärt. Vorher nahm man an, nach der Devise, die Natur ist einfach, dass ein Atom Wasserstoff sich mit einem Atom Sauerstoff vereinigt (HO).

Rudolf Clausius (1822–1888) nahm an, dass Sauerstoff ein zweiatomiges Molekül sein muss (Clausius (1857). Jedoch haben bereits zuvor Dumas, Laurent und Gerhardt erklärt[4], dass einfache Gasmoleküle stets aus mehreren Atomen bestehen (z.B. Wasserstoff und Chlor). Nach Daltons Atomtheorie können sich gleiche Atome nicht zu zweiatomigen Molekülen vereinigen (z.B. OO). Der einflussreiche Berzelius unterstützte diese Ansicht, so dass erst nach seinem Tod 1842 die Theorie entwickelt wurde, dass elementare Gase (H_2, Cl_2, N_2, O_2) als zweiatomiger Moleküle existieren (Laurent 1846); endgültig setzte sich diese Ansicht auf dem Chemiker-Kongress 1860 in Karlsruhe durch.

2 Vor der Entdeckung des Sauerstoffs: die Phlogiston-Lehre

Von beiden Entdeckern des Sauerstoffs wurden zwei bemerkenswerte Eigenschaften dieses Gases charakterisiert – die Verstärkung von Feuer (Verbrennung) und die Unterhaltung von Leben (Atmung). Es verwundert nicht, dass Scheele dieses Gas daher *Feuerluft* nannte[5] und Lavoisier zunächst *air vital* und *aer vitalis* (*Lebensluft*) nach Torbern Olof Bergman (1735–1786). Warum aber hat Priestley dieses Gas *dephlogisticated air* genannt?

Die antike Lehre von den vier Elementen Erde, Wasser Luft und Feuer, die ineinander umwandelbar sind (Transmutation) und aus denen sich alle Stoffe zusammensetzen, hat sich bis in das späte 18. Jahrhundert gehalten, obwohl bereits einige Gelehrte im 17. Jahrhundert daran zweifelten. Sie wurde endgültig erst durch Lavoisier überwunden, der auch experimentell nachwies, dass Wasser sich nicht in Erde verwandelt. Alchemisten wussten, dass Wärme (Feuer) die Kraft war um Substanzen umzuwandeln. Philippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim, genannt Paracelsus (1593–1541), setzte die antike Lehre fort, indem er meinte, dass aus dem ursprünglichen Chaos (*mysterium magnum*)[6] diese vier Elemente durch

---

[4] August Laurent (1807–1853) war ein Schüler von Dumas, der mit Charles Frédéric Gerhardt (1816–1856) in Paris zusammenarbeitete.

[5] Scheele nannte die neue Luft (Sauerstoff) in seinen Manuskripten auch "Vitriol-Luft", "Saltpeterluft", "air purissima" oder "principium salinum"; Oseen (1942, p. 107,109, 113, 121). Walden (1952, p. 22).

[6] Der ursprüngliche Griechische Term *χάος* bezeichnet den leeren Raum und den Ursprung; in der antiken Poesie auch für "Luftraum" benutzt.

separatio entstanden und „aus diesen vier mutern alle ding geboren der ganzen welt […]“[7]. Neben diesen „Elementen“ wurden drei Grundsubstanzen von den Alchemisten betrachtet, welche für die physikalischen Phänomene Verbrennbarkeit (Öligkeit), Verflüssigung (Verdampfung) und Verfestigung (Festigkeit) standen: Sulphur, Mercurius und Sal. Das „Prinzip“ der Unwandelbarkeit wurde in der *materia prima* gesehen, im Mittelalter im „Stein der Weisen“ (*philosophers' stone*), einer *tincture universalis* oder *magno sudarunt elixyre*. Helmont verwarf Paracelsus Lehre der drei Grundelemente und meinte, dass alle Substanzen zu Luft und Wasser reduziert werden können. Während bereits viele Metalle, Säuren und Salze hergestellt werden konnten, wusste man nichts über deren chemische Zusammensetzung.

Johann Joachim Becher (1635–1685) untersuchte als Erster die Natur des Verbrennungsprozesses und betrachtete Luft, Wasser und Erde (also gasförmig, flüssig und fest) als die Elementarprinzipien. Die Erden unterteilte er weiter in *terra fluida* (*mercurius*, das Prinzip der Flüchtigkeit und Flüssigkeit), *terra pinguis* (*phlogistos*, das Prinzip der Fettigkeit, Öligkeit und Brennbarkeit) sowie *terra lapidea* (das Prinzip der Schmelzbarkeit und des Glasmachens). Wenn eine Substanz brennt, oder Metalle werden kalziniert, entweicht *terra pingius*. Diese Ideen wurden von Georg Ernst Stahl (1660–1734) akzeptiert; er erklärte die Verbrennung einer Substanz durch das Entweichen einer hypothetischen feurigen Substanz, die er Phlogiston nannte.[8] Stahl setze Phlogiston jedoch nicht mit einer Substanz gleich.

Scheele (1777: §72) schreibt, dass Phlogiston ein „wahres Element“ ist, aber nicht für sich allein besteht; es kann übertragen werden von einem Körper in einen anderen, verbunden mit dem Austausch von Wärme oder Licht. Er schreibt: „Mit der Feuerluft aber gehet dieses Element in eine so zarte Verbindung, dass es sehr leicht durch die zartesten Oefnungen aller Körper dringet. Es entstehet nemlich aus dieser Vereinigung die Materie des Lichtes sowohl als auch die Materie der Wärme.“

Wilhelm Ostwald (1853–1932) schreibt in seinen Anmerkungen zu Scheeles Buch (Scheele 1894: 109) „dass bei jeder Verbrennung der Austritt, und bei jeder Reduktion der Eintritt von Phlogiston angenommen wurde.“ Erst Lavoisier kehrte die Betrachtung um, und nahm den Zutritt eines Stoffes, des Sauerstoffs, bei der Verbrennung an. „Um […] die Ausdrücke „phlogistisirt“ und „dephlogistisirt“ richtig zu deuten, hat man ersteren je nach Umständen durch „des Sauerstoffs beraubt“ oder „mit dem Wasserstoff verbunden“ zu übersetzen, während dephlogistisirt „oxydiert“ oder „des Wasserstoffs beraubt“ heissen kann“ schreibt Ostwald (1894: 109). Zum besseren Verständnis ist noch hinzuzufügen, dass das Gesetz der Massenerhaltung noch nicht bekannt war (1785 durch Lavoisier eingeführt) und man Wärme und Licht (sowie Elektrizität) als wägbare Substanzen auffasste. Scheele schreibt in einer Fußnote zum Phlogiston (Scheele 1777) „Denn was hier nach dem Verbrennen fehlet, ist das Gewicht der Hitze. Allein, wieget denn die Luftsäure nichts, die sich in so großer Menge von dieser Kohle unter dem Verbrennen scheidet?“ Dieser Satz entspricht der Gleichung $C + O_2$ = Wärme + CO_2. *Cavendish* (und *Watt*) haben (siehe Einleitung) durchaus korrekt definiert:

---

7 Von Seite 1 in: Achter Theil der Bücher und Schriften / des Edlen / Hochgelehrten unnd Beiwehrten PHILOSOPHI unnd MEDICI, PHILIPPI THEOPHRASTI Bombast von Hohenheim / Paracelsi genannt: Jetzt auffs new auß den Originalien / und Theophrasti eygener Handschrift / so viel derselbigen zubekommen gewesen / auffs trewlichst und fleissigst an Tag geben: Durch Ionnem Huserum Brisgoium, Churfürstlichen Cöllnischen Rath und Medicum. In diesem Tomo (welcher als Erstes unter den Philosophischen) werden solche Bücher begriffen / darinnen fürnemlich die Philosophie de Generationibus & Fructibus quatuor Elementorum beschrieben wirde. Joh. Wechels Erben, Franckfort am Meyn (1603), 240 pp.

8 Phlogiston = Feuerelement, vom Altgriechischen *φλογιστόν* (phlogistón), Neutrum von *φλογιστός* (phlogistós, “brennbar”), von *φλογίζω* (phlogízō, “anzünden”), von *φλόξ* (phlóx, “Flamme”).

Wasser (H_2O) = dephlogistisirte Luft (O_2) + Phlogiston
dephlogistisirte Luft (O_2) = dephlogiststirtes Wasser = Wasser (H_2O) – Phlogiston

Kopp (1869) akzeptierte daher, dass Phlogiston eigentlich Wasserstoff sei. Aus Scheeles Auffassung ergibt sich jedoch, dass Phlogiston lediglich ein „Prinzip" sei:

Feuerluft (O_2) + Kohle + Phlogiston = Wärme + Luftsäure (CO_2)

Lavoisier (1792) bemerkt in seiner Kritik der Phlogiston-Lehre, dass deren Vertreter je nach untersuchtem Prozess das Phlogiston mit und ohne Gewicht anzunehmen hätten. So schreibt der Übersetzer Johann Heinrich Friedrich Link (1767–1851) in seiner Einleitung (Lavoisier 1792: V), dass Lavoisiers antiphlogistische Theorie aus dem Phlogiston vier Wesen macht „[…] die erstern ohne Feuermaterie Wasserstoff, Salpeterluft[9], Sauerstoff, die letztern, ohne Laugensalz und Erden, Kohlenstoff". Weiter schreibt er, „[…] der Sauerstoff nämlich ist ein negatives Phlogiston".

So erklärt sich *Priestley´s dephlogisticated air*. Priestley (1772: 22) schreibt, dass Pflanzen *the phlogistic matter* aufnehmen und dadurch die Luft „erneuern". Die *phlogistic matter* wiederum sei das Ergebnis brennbarer Substanzen in gewöhnlicher Luft, also Kohlendioxid (*fixed air*). *Dephlogisticated air* (Sauerstoff) enthält nach Priestley kein Phlogiston und kann daher bei Brennprozessen die maximale Menge an Phlogiston aufnehmen. Es ist bemerkenswert, dass Scheele, Priestley, Cavendish und Watt zeitlebens Anhänger der Phlogiston-Lehre blieben. Am Ende bleibt es für den heutigen Leser jedoch mysteriös, was Phlogiston darstellen sollte.

Der Englische Universalgelehrte Robert Hooke (1635–1703) schreibt in seinem Buch *Micrographia* (1665), dass die Luft eine Substanz enthält, die sich auch im Salpeter in fester Form befindet. Dieser Gedanke wurde von Mayow aufgegriffen (1674), der diese sich in der atmosphärischen Luft befindliche Substanz *spiritus igno-aereus* oder *nitro-aereus* nannte; sie verbindet sich während des Kalzinierens[10] von Metallen, sei auch im Salpeter enthalten, unterhält das Atmen und wandelt venöses in arterielles Blut um (das ist natürlich Sauerstoff). Der Däne Ole Borch (1626–1690) hat als erste Person Sauerstoff durch Erhitzen von Salpeter hergestellt, ohne ihn jedoch zu erkennen.

3 Die Entdeckung des Sauerstoffs durch Carl Wilhelm Scheele

Carl Wilhelm Scheele wurde am 9.12.1741 in Stralsund unter Schwedischer Herrschaft in einer angesehenen und alteingesessenen Kaufmannsfamilie geboren. Nach Beendigung des Gymnasiums (1757) begann er eine Lehre in der Apotheke des aus Mecklenburg (Güstrow) stammenden Besitzers der Apotheke „Zum Einhorn", Martin Andreas Bauch (1693–1766). Dort waren etwa 80 Chemikalien (Mineralien, Säuren, Salze) vorhanden sowie etwa 20 Fachbücher (u.a. von Kunckel von Loewenstein, Hermann Boerhaave, Nicolas Lémery, Caspar Neumann), die Scheele alle studierte. Er experimentierte mit allen Substanzen und hat aus fast allen Stoffen grundlegende Entdeckungen gemacht. Dieser (glückliche) Umstand,

9 = Stickstoff

10 *Calcinatio* (*calcinare*) bezeichnete im Mittelalter das Brennen von Substanzen und das Austreiben flüchtiger Substanzen, ursprünglich das Brennen von Kalk ($CaCO_3$). Das Produkt der Kalzinierung von Metallen wurde als Kalk (Kalch vor 1800) bezeichnet und für jede pulvrige Substanz angewandt die man durch starkes Erhitzen eines Stoffes an der Luft erhielt (es handelt sich natürlich um Metalloxide).

verbunden mit Fleiß und selbständigen Denken brachte *Scheele* die Grundlage für eine Entwicklung, die ihn zweifellos zum geschicktesten Experimentator seiner Zeit machte – und zum größten Chemiker[11] des 18. Jahrhunderts. Nach dem Verkauf der Apotheke (1765) wechselte Scheele nach Malmö in die von Peter Magnus Kjellström (1725–1803) geleitete „Apotheke zum gefleckten Adler" und konnte seine Experimente fortsetzen. Die Bekanntschaft mit dem späteren Chemieprofessor Anders Jahan Retzius (1742–1821) veranlasste ihn fortan Tagebuch über seine Experimente und Erkenntnisse zu führen. 1768 wechselte er als Rezeptarius nach Stockholm an die Apotheke „Korpen" („Zum Raben"), die noch heute existiert. Von dort hat er seine erste chemische Abhandlung an Tobern Olof Bergman in Uppsala geschickt, die dieser aber nicht beachtete. Eine neue Niederschrift erscheint auf Anregung von Retzius als seine erste wissenschaftliche Abhandlung in den Schriften der Schwedischen Akademie der Wissenschaften, aber unter Retzius Namen[12].

Scheele, insgesamt enttäuscht von seinem Aufenthalt in Stockholm, siedelte 1770 als Laborant in die Apotheke „Zum Wappen von Uppland" in Uppsala zu Christian Ludwig Lokk (1718–1800). Dort entwickelte sich allmählich eine Bekanntschaft und fruchtbare Zusammenarbeit mit Tobern Bergman (Scheele war der geniale Experimentator und Bergman der Theoretiker)[13]. 1775 wurde Scheele auf Anregung des Mediziners Peter Jonas Bergius (1730–1790) als Mitglied der Gesellschaft der Wissenschaften in Stockholm (*Kungliga Vetenskapsakademien*) in Anwesenheit des Königs Gustav III als *studiosus pharmacie* gewählt, eine Ehre, die weder vor noch nach ihm einem Manne in ähnlicher untergeordneter Stellung und in einem Lebensalter von nur 32 Jahren zuteilgeworden ist[14]. 1775 übernahm Scheele als Provisor die Apotheke in Köping, die er 1776 von der Witwe seines Vorgängers Hindrich Pascha Pohl (1732–1775) erwarb und 1782 in ein neues Gebäude mit großzügigem Laboratorium verlegte. 1777 hielt er seinen Antrittsvortrag an der Akademie der Wissenschaften in Stockholm und legte dort auch vor dem *Collegium Medicum* sein Apothekerexamen ab. Angebote auf lukrative Stellen schlug Scheele aus, um sich in Köping neben seiner Arbeit als Apotheker seinen Forschungen zu widmen. Zwei Tage vor seinem Tod am 21.5.1786 heiratete er die Witwe Pohl.

---

[11] Obwohl der Begriff „chemia" (oder *chymiæ*) erstmals von Plutarch (45–127) in *Isis et Osisis* erwähnt wird, wird dieser Begriff wohl erstmals im Sinne einer wissenschaftlichen Disziplin von Ole Borch in der Mitte des 17. Jahrhunderts benutzt. Die „Chemiker" des 17. und frühen 18. Jahrhunderts müssen noch als Alchemisten bezeichnet werden; sie waren oftmals „hauptberuflich" Ärzte, Universitätsgelehrte, Apotheker (oder Pharmazeuten) und in gewerblich-handwerklichen Disziplinen beschäftigt (z.B. Glasmacher). Vor allem Apotheker haben sich (im Sinne eines modernen Chemikers) ab Mitte des 18. Jahrhunderts (bis weit in das 19. Jahrhundert) mit dem Analysieren von natürlichen Wässern, Pflanzen, Tieren und Mineralien beschäftigt. Ein wissenschaftliches Chemiestudium mit Laboratoriumsunterricht an Universitäten entwickelte sich erst mit Justus Liebig (1803–1873) nach 1840.

[12] Retzius, A. J. (1770) Med Vinsten och dess Spyra [Über die Weinsteinsäure]. *Kungl. Svenska Vetenskaps Acvademiens Handlingar* 31, 207-226. Bergman zitiert *Scheele* mehrfach in diesem Journal. Scheeles erste Veröffentlichung erschien über Braunstein (in Schwedisch) dort im Band **35** (1774) 89-116 und 177-194.

[13] Scheele hat alle seine Entdeckungen dem damals bekannten Chemiker Bergman mitgeteilt. Bergmann hat in der *Nova acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis* (Vol. 1, 1773 und Vol. 2, 1775) in lateinischer Sprache mehrere Artikel veröffentlicht und 12-mal Scheele zitiert, jedoch nichts zu seinen Luftuntersuchungen geschrieben. Scheeles Schriften wurden von Hermstädt herausgegeben: Sämmtliche physische und chemische Werke, nach dem Tode des Verfassers gesammlet und in deutscher Sprache (Berlin 1793).

[14] 1784 ernannte ihn die Königliche Akademie der Wissenschaften zu Turin zum Mitglied, gleiche Ehrungen aus Paris, Verona und Erfurt trafen kurz nach seinem Tod in Köping ein. Die „Gesellschaft der naturforschenden Freunde zu Berlin" konnte ihn noch zu Lebzeiten ehren.

1775 hat Scheele seine „Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer" beim Verleger Magnus Swederus (1748–1836) in Stockholm übergeben, jedoch verzögerte dieser den Druck und so erschien sie erst im Herbst 1777, zwei Jahre nach der Erstveröffentlichung von Priestley. 1892 hat der Polarforscher Adolf Erik Freiherr von Nordernskiöld (1832–1901) an Hand Scheeles Briefe und Tagebücher nachgewiesen (Nordernskiöld 1892), dass ihm die Priorität für die Entdeckung des Sauerstoffs zukommt (vor 1774; das genaue Datum bleibt unbekannt, wahrscheinlich Mitte 1772).

Scheele untersuchte zwischen 1768 und 1773 die Luft; er fand vor dem Frühjahr 1770, dass 1/3 der (gewöhnlichen) Luft (also O_2) durch eine Lösung von Kupferoxid in Ammoniak aufgenommen wird (Nordenskiöld, 1892: 60). Scheele hat Sauerstoff durch Erhitzen von Silberkarbonat, rotem Quecksilberoxid, Salpeter, Magnesiumnitrat und einer Mischung Arsensäure und Mangandioxid hergestellt. In seiner „Abhandlung" beginnt Scheele mit der Feststellung, dass die Luft „beständig mit einer erstaunlichen Menge von allerley Ausdünstungen angefüllet" ist, unter denen die „Wasserdünste" im Übergewicht sind. Er schreibt dann, dass ein weiterer „luftähnlicher Körper vermischt" ist, die nach Bergman genannte *Luftsäure* oder „sogenannte fixe Luft" (CO_2). Seine Untersuchung der Luft beginnt er mit der Feststellung[15], dass sich die gewöhnliche Luft in ihrem Volumen „zwischen dem dritten und vierten Theil verringert" nachdem ein Feuer in ihr eine gewisse Zeit brannte. Um das nachzuweisen, beließ er Luft mit einer alkalischen Auflösung von Schwefelleber (Kaliumpolysulfide) 14 Tage stehen. Er wiederholte den Versuch mit zahlreichen anderen Substanzen, die mit dem Luftsauerstoff eine Verbindung eingehen; die im Volumen verminderte („sechs Theile von zwanzig Theilen Luft")[16] übriggebliebene „Luft" hatte nicht mehr die Eigenschaften der zuvor von ihm charakterisierten gewöhnlichen Luft. Er fand auch, dass die übriggebliebene Menge Luft (Stickstoff)[17] durch Wägen mit einer gleichen Menge ordinärer Luft leichter war. Nun stellte sich Scheele die Frage, ob „die verloren gegangene Luft (Sauerstoff) aus den dazu gebrauchten Materien wieder könne ausgeschieden werden". Das ist ihm in keinem Fall gelungen und er schlussfolgert „dass die Luft aus zwey von einander unterschiedenen Flüssigkeiten bestehe, von welchen die eine die Eigenschaft, das Phlogiston anzuziehen, gar nicht äussere, die andere aber zur solchen Attraction eigentlich aufgeleget ist, und welche zwischen dem dritten und vierten Theil von der ganzen Luftmasse ausmacht" (Scheele 1894: 15).

Dann zeigte er, dass beim Verbrennen verschiedener Stoffe (Phosphor, Wasserstoff, Wachslichte, Weingeist, Kohle und Schwefel) ein Teil der Luft verbraucht wird; in den Fällen, wo „Luftsäure" (CO_2) gebildet wurde, nimmt er diese mit Kalkwasser fort. Aber nicht nur in ihre Bestandteile will er die Luft zerlegen, er will sie auch wieder zusammensetzen. Er hat oft beobachtet, dass bei der Destillation der rauchenden Salpetersäure[18] am Ende eine Kerze in der Luft in der Vorlage heller brennt als in gewöhnlicher Luft. Diese „Feuerluft"

---

15 Alle weiteren Zitate sind aus dem Reprint Scheele (1894) entnommen.

16 In anderen Versuchen fand er „dass nur vier Theile Luft von 20 Theilen waren verloren gegangen"; historisch sind das die ersten Sauerstoffanalysen der atmosphärischen Luft und der Bereich 20–30% (es sind 21%) ist angesichts der einfachen Messanordnung erstaunlich gut.

17 Dass ca. 1% dieser „verdorbenen Luft" Argon enthält, wurde erst durch 1896 Lord Rayleigh (1845–1919) nachgewiesen. Jedoch hat bereits Cavendish nachgewiesen, dass ein kleiner Teil dieser Luft nicht zu Stickoxiden oxidiert werden kann; diesen Teil bestimmte er zu 1/120 und damit bereits recht nahe dem Wert des Argons (0,93%). Cavendish hat auch nur wenige Jahre nach Scheele bereits äußerst genaue quantitative Bestimmungen durchgeführt, die zu der ersten „richtigen" Luftanalyse führte (Cavendish 1783).

18 Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung: $4\ HNO_3 = 4\ NO_2 + O_2 + 2\ H_2O$.

fängt er in einer Ochsenblase auf und mischt davon einen Teil mit drei Teilen „verdorbener Luft“ (Stickstoff) und erhielt „eine Luft, die der ordinären in allem gleicht“. Er gibt noch zehn weitere Verfahren zur Erzeugung dieser „Feuerluft“ an und schreibt (Scheele 1894: 25-26): „Da diese Luft nothwendig zur Entstehung des Feuers erfordert wird, und etwa den dritten Theil in unserer allgemeinen ausmachet, so werde sie der Kürze halber inskünftige die Feuerluft nennen; die andere Luft aber, welche zur feurigen Erscheinung gar nicht dienlich ist, und welche in unserer Luft etwa zwey Drittheile ausmachet, will ich in der Folge mit dem bereits bekannten Namen, v e r d o r b e n e L u f t belegen.“

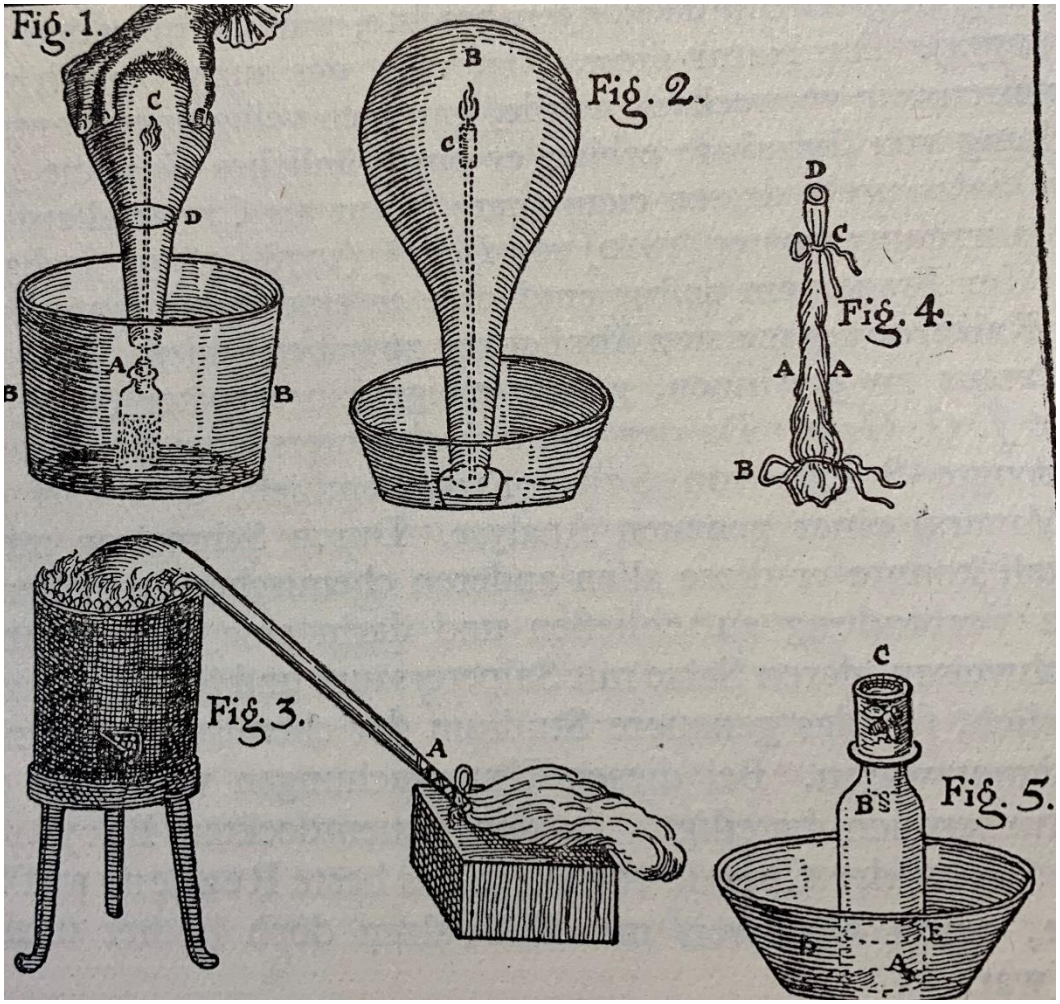

Abb. 1. Die Instrumente von Scheele bei seinen Luftuntersuchungen.

Im Unterschied zu Priestley und Cavendish bedient er sich nicht der pneumatischen Wanne, sondern verwendet Kolben, Retorten, Bouteillen, Gläser und Ochsenblasen (Abb. 1) und schreibt: „Dieses sind die Methoden, die ich bey meinen Luftuntersuchungen gebraucht habe; ich gestehe, dass sie einigen nicht sonderlich anstehen werden, weil sie keinen recht genauen Ausschlag geben. Sie haben mir aber bey allen Untersuchungen Genugthuung geleistet; man will auch oft ein Haar spalten, wo es gar nicht nöthig ist“ (Scheele 1894: 29).

Lavoisier kannte Scheeles Buch erst 1881 nach Übersetzung ins Französische. Lavoisier hat Exemplare seines im Januar 1774 erschienenen Buches Opusculus Chimique (Lavoisier 1774) unter anderem an Bergman und Scheele geschickt (Grimaux 1890). Scheele war

offensichtlich beeindruckt von den Experimenten und Gerätschaften. Scheele hat daher (in Französisch) einen Brief an Lavoisier vom 30. September 1774 geschrieben, den dieser weder beantwortete noch zitierte, man muss annehmen, er hat ihn bewusst ignoriert. Dieser Brief tauchte erst 100 Jahre später auf und wurde von Édouard Grimaux (1835–1900), Professor an der École Polytechnique in Paris, im Original veröffentlicht (Grimaux 1890). In diesem Brief bedankt sich Scheele zuerst für das Buch und bezeugt ihm (Lavoisier) seinen größten Respekt und erwähnt, dass er sich bereits seit Jahren mit den verschiedenen Luftarten beschäftige. Dann bittet er Lavoisier um die Durchführung eines Experimentes, da er (Scheele) über kein großes Brennglas verfügt, und um einen Bericht darüber. Es soll Silber in Salpetersäure gelöst werden, mit alkalischem Tartrat (K_2CO_3) gefällt (als Silbercarbonat), gewaschen, getrocknet und reduziert werden mit einem Brennglas entsprechend „dans votre machine fig. 8“ (in Lavoisiers Buch)[19]. Weil aber die Luft in der Glaskugel derart ist, dass Tiere darin sterben und ein Teil der „l'air fixe“ (CO_2) noch vorhanden ist, muss diese durch Zugabe von Kalk gebunden werden. Dann „hoffe ich, dass Sie sehen wie viel Luft durch diese Reduktion gebildet worden ist, und dass eine Kerze darin brennen kann und Tiere überleben“.

Dieser Brief „verschwand“ aber in den 1930er Jahren und wurde erstmals 1957 wieder von Uno Boklund (1897–1975) zitiert (Boklund 1957); weitere Details finden sich bei Sztejnberg (2018). Der Brief von Scheele an Lavoisier, den dieser am 15. Oktober 1774 erhielt und von Madame Lavoisier geheim gehalten wurde, befindet sich in der Französischen Akademie der Wissenschaften; Lavoisier hat nie seine Anerkennung, weder Priestley noch Scheele gegenüber ausgedrückt; er hielt sich für den eigentlichen Entdecker des Sauerstoffs (Severinghaus 2003)[20].

4 Die Entdeckung des Sauerstoffs durch Joseph Priestley und Lavoisiers Rolle

Joseph Priestley wurde am 13. März 1733 als Sohn eines Tuchmachers in Fieldhead bei Leeds geboren und wuchs unter kümmerlichen wirtschaftlichen Verhältnissen auf. Früh zeigte sich seine Begabung für Sprachen. Von 1752 bis 1755 studierte er Theologie an der Akademie zu Daventry, besuchte Vorlesungen in Physik und erlernte Sprachen (Deutsch, Französisch, Italienisch, Lateinisch, Griechisch, Arabisch, Syrisch, Chaldäisch, Hebräisch). Aufgrund seines Charakters (Unduldsamkeit, religiöser Freisinn) hat er es nirgendwo länger als 6 Jahre ausgehalten und wechselte häufig seinen Beruf. Er begann seine Laufbahn als Hilfsprediger, wechselte zum Sprachlehrer und wieder zum Prediger. Bald begann er mit Versuchen zur Elektrizität; 1767 erschien (auf Anregung von Benjamin Franklin) seine *The History and Present State of Electricity*. In dieser Zeit (1762–1767) besuchte Priestley Vorlesungen in Chemie die an der Warrington Akademie von dem Liverpooler Arzt Matthew Turner (?–1788) gehalten wurden. Anschließend wurde er Prediger in Leeds; da er in der Nähe einer Brauerei wohnte, beobachtete er die Gärung und kam dadurch zur Beschäftigung mit Gasen. 1773 wurde er Privatsekretär des Earl of Shelburne, William Petty (1737–1805) und setzte intensiv seine Untersuchung über *different kinds of air* fort. Am 1. August 1774 gelang ihm die Darstellung

---

[19] Fig. 8 illustriert ein Experiment mit Minium (Mennige) und einem großen Brennglas von 89 cm Durchmesser, hergestellt von *Ehrenfried Walther von Tschirnhaus* (1651–1708), das *Count Théophile Malo Correct de la Tour d'Auvergne* (1743–1800) gehörte; Lavoisier (1774, 256–265).

[20] *Max Speter* (1883–1942) schreibt über *Lavoisier* „[…] auch ein Genie des vor mehr oder weniger offenbarer Annektierung fremden geistigen Eigentumes sich nicht scheuenden, psychoanalytisch schwer deutbaren wissenschaftliche Ehrgeizes“ (Das Buch der grossen Chemiker, hrsg. von Max Brugge, Band 1, Verlag Chemie, Berlin, 304–333).

der dephlogistisirten Luft. Bis 1789 erschienen seine Ergebnisse in 5 Bänden; 1796 der 6. Band über Luftuntersuchungen. In dieser Zeit hielt er engen Kontakt zu James Watt u.a. Gelehrten in Birmingham; 1780 wurde er Prediger in Birmingham. 1790 sympathisierte er mit der französischen Revolution; 1791 verwüstete ein wilder Volkshaufen sein Haus und er musste nach London fliehen. 1794 trat er aus der Royal Society aus und wanderte nach Amerika aus. Priestley lehnte das Angebot einer Professur in Philadelphia ab und ließ sich als Farmer nieder, bis zu seinem Tod am 6. Februar 1804.

Was seine Schriften angeht, so machen die naturwissenschaftlichen nur einen kleinen Teil aus; die meisten Schriften betreffen religiöse, philosophische und politische Themen. Er betrieb die Chemie nur aus Liebhaberei und blieb Autodidakt. In die von Stephen Hales geschaffene pneumatische Wanne führte er Quecksilber als Absperrflüssigkeit ein und verhinderte damit, dass die zu untersuchenden Gase sich lösen oder reagieren konnten mit bisher benutztem Wasser als Absperrflüssigkeit. Er verwendete Mayows Methoden der Gasuntersuchung. Zunächst beschäftigte er sich mit der fixen Luft (CO_2), der von Cavendish entdeckten brennbaren Luft (H_2) und danach mit nitroser Luft (*nitrous air* – NO), hergestellt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Eisen. Priestley fand, dass beim Einleiten von nitroser Luft (im Deutschen damals als Salpeterluft bezeichnet) in eine abgemessene Menge gewöhnlicher Luft und beim Schütteln mit Kalkwasser durchschnittlich ein Viertel bis ein Fünftel der Luft verschwindet und die restliche Luft Verbrennung und Atmung nicht unterhält. 1771 fand er, das fixe Luft (CO_2) durch grüne Pflanzen bei Tageslicht wieder die Fähigkeit gewinnt, das Atmen zu unterhalten.

Am 1. August 1774 erhitzte er *Mercurius praecipitatus per se* (rotes Quecksilberoxid HgO) mittels eines großen Brennglases. Das dabei entstehende Gas stellte sich als in Wasser unlöslich heraus und ein Licht brannte viel heller als in gewöhnlicher Luft. Beim Einleiten von nitroser Luft in diese *dephlogisticated air* beobachtete Priestley die bekannte Braunfärbung (NO_2-Bildung) und eine bedeutend stärkere Volumenminderung als mit gewöhnlicher Luft. Im Oktober 1774 führte Priestley in Paris Lavoisier und anderen französischen Gelehrten seine Experimente vor (zur Erinnerung: in dieser Zeit muss Lavoisier den Brief von Scheele erhalten haben). Priestley (1775: 12) schreibt jedoch, dass er keine Ahnung über deren Bedeutung hatte; „no idea, at that time, to what these remarkable facts would". Priestley hat seinen Namen für Sauerstoff, *dephlogisticated air*, erst 1775 eingeführt.

Lavoisier wiederholte Priestleys Experimente im Frühjahr 1775 und berichtete der Französischen Akademie der Wissenschaften in einer Vorlesung am 26. April 1775 davon, ohne die Namen Priestley und Scheele zu erwähnen.

Es ist bemerkenswert, dass der französische Pharmazeut und Chemiker Pierre Bayen (1725–1797) im Frühjahr 1774 bei Versuchen über Metallkalke ein Gas „un fluide élastique" erhielt, welches er als CO_2 ausschloss, dass schwerer als Luft war und mit metallischem Quecksilber beim Erwärmen wieder in *praecipatum per se* überging. Bayen hatte nicht sein *fluide élastique* mit einer Flamme in Berührung gebrachte; der Ruhm der Sauerstoffentdeckung ging somit an ihm vorbei. Nach Lockemann (1929: 269) schien Priestley nichts von Bayens Versuchen bekannt gewesen sein. Natürlich kannte Lavoisier sie, so dass dieser in der Periode bis 1777 zahlreiche Versuche wiederholte und neu konzipierte, die schließlich in seine „*Mémoire sur la combustion an general*" mündeten, die er am 5. September 1777 der Akademie vortrug und danach publiziert wurden (Lavoisier 1780).

5 Die Messung der Luftgüte: Eudiometrie

Die Beobachtung von Priestley, dass NO in Kontakt mit Luft braunes NO_2 bildet und zur Volumenminderung führt ($2\ NO + O_2 = 2\ NO_2$)[21] wurde bereits von ihm als Methode[22] zur Bestimmung der *goodness of air* vorgeschlagen, natürlich in der Annahme, dass der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre variabel sei. Man war auch der (falschen) Ansicht, dass die Heilsamkeit der Luft vom Sauerstoffgehalt abhängig sei: wenn dieser hoch ist, sei die Verunreinigung mit krankheitserregenden Stoffen (Miasmen genannt) klein. Der italienische Physiker Abbé Felice Fontana (1730–1805) war von dieser Idee so angetan, dass er 1774 in Pisa mehrere Instrumente konstruierte, um die „*salubrità dell'aria*" zu bestimmen. Kurz danach (1775) hat sein Landsmann Marsilio Landriano (1751–1815) ein kompaktes Gerät entwickelt und es *Eudiometer* genannt[23] (Abb. 2). Im Deutschen wurde der Apparat häufig auch als „Luftgütemesser" bezeichnet.

Abb. 2: Eudiometer. Links: Schema aus Landriano, M. (1775) Ricerche Fisiche intorno alle Salibrità dell´ aria. Milano, 92 pp. Mitte: Glas "Eudiometro di Landriani" (Inv. 1371, 1776, Größe 700x75 mm) und rechts "Eudiometro di Volta per la detonazione dei gas" (Inv. 1627, ca. 1790, Größe 490x20 mm), Museo Galileo.

---

21 Über die Stöchiometrie war damals nichts bekannt. Die exotherme Reaktion verläuft nach $NO + O_2 = ONOO$ (dieses NO_3 ist nicht das Nitratradikal $^{\bullet}O\text{-}N(=O)_2$ sondern ein Peroxid-Addukt), $ONOO + NO = ONOONO = 2\ NO_2$ und spielt nur in Abgasfahnen eine Rolle; in der Atmosphäre läuft die schnelle Reaktion $NO + O_3 = NO_2 + O_2$ ab.

22 Diese später als Volumetrie (von Robert Bunsen als Gasometrie und Absorptiometrie bezeichnet) bezeichnete Methode der Gasanalyse (natürlich mit immer verfeinerten Verfahren) wurde bis in die 1950er Jahre eingesetzt obwohl Bunsen in den 1860er Jahren bereits die Spektroskopie als Analysenmethode entwickelte; spektroskopischen Methoden setzten sich erst nach 1960 durch.

23 Der Name kommt vom Griechischen εὐδία (klarer Himmel); ein exzellenter Überblick über die Geschichte der Eudiometrie findet man bei Grapi (2019) und Busch (1807, 262-278) über die ersten Eudiometer.

Das „Salpeterlufteudiometer“ funktioniert folgendermaßen: NO wird hergestellt aus Kupferdrähten und Salpetersäure und ein definiertes Volumen mit einem bekannten Volumen gewöhnlicher Luft vermischt, wobei die Volumenminderung (gemessen in Millimetern oder als Verhältnis zu 100) die „Luftgüte“ charakterisiert. Da die Reaktion nicht eindeutig stöchiometrisch abläuft, hatten die „eudiometrischen Werte“ keinerlei Bedeutung. Landriani machte eine Reise durch Italien, um mit seinem Gerät die Luftgüte zu messen und schenkte es anschließend Priestley. Landrianis Freund Alessandro Volta (1745–1827) entwickelte auf der Basis von Cavendishs Experimenten ein Eudiometer mit Funkenentladung unter Nutzung der Knallgasreaktion ($H_2 + O_2$) mit einer Messgenauigkeit von bereits 0,1% Sauerstoff (Abb. 2). Das von Scheele entwickelte Prinzip eines Schwefelleber-Eudiometers, mit dem er die ersten annähernd richtigen Sauerstoffmessungen in Stockholm 1779 (zwischen 9/33 und 10/33 als Volumenmischungsverhältnis) durchführte, wurde um 1800 vom Katalonischen Naturforscher Antonio de Marti y Franquès (1750–1832) erheblich verbessert; er bestimmte den Sauerstoffgehalt bereits zu 0,21 Vol.-% mit einem Fehler von nur 0,01% (Marti 1805). Der britische Chemiker Sir Humphrey Davy (1778–1829) kritisierte Fontanas Eudiometer, verbesserte aber das Prinzip des Salpeterluft-Eudiometers und bestätigte Martis Werte (Davy 1801). Der deutsche Pastor und Naturgelehrte Johann Friedrich Luz (1744–1827) verbesserte Fontana's Eudiometer insbesondere für Anwendungen im Feld, und schreibt (Luz 1807, p. 12): „Das Herzstück bey einem Eudiometer ist eine Glasröhre, die ohngefähr 18 bis 20 pariser Zoll lang, ½ Zoll weit, von gleicher Weite und innen matt geschliffen ist“. Ein Eudiometer mit Phosphor wurde zuerst von Franz Carl Achard (1753–1821) im Jahr 1784 eingeführt und kurz danach von Henri Paul Irénée Reboul (1763–1839) verbessert, der etwa 800 Untersuchungen durchführte mit Werten von 18–20%. Der Italienische Chemiker Giovanni Antonio Giobert (1761–1834), in Riga der deutsche Wissenschaftler Georg Friedrich Parrot (1767–1852) und Claude-Louis Berthollet (1748–1822) haben Achard's Eudiometer weiter verändert und genutzt. Schließlich ist noch bemerkenswert, dass Johann Wolfgang Döbereiner (1780–1849) um 1817 eine Methode vorschlug wobei Platinschwamm und Wasserstoff mir Luft zusammengebracht werden, später Döbereiners Eudiometer genannt.

Viele weitere Gelehrte nutzen und verbesserten Eudiometer für ihre Sauerstoffbestimmungen, u.a. der Holländische Arzt und Botaniker Jan Ingenhousz (1730–1799), der portugiesische Naturforscher Jean Hyacinthe de Magellan (1723–1790), die Schweizer Botaniker und Naturforscher Jean Senebier (1742–1809) und Nicolas Théodore de Saussure (1767–1845) und der in London lebende italienische Physiker Tiberius Cavallo (1749–1809).

Der Arzt und Chemiker in Wien, Johann Baptist Andreas Ritter von Scherer (1755–1844) beschreibt (Scherer 1785) die verschiedenen Versuche zur „Luftgütemessung“ und bemerkt treffend: „ I. Die Unvollkommenheit in der Struktur des Luftgütemessers. II. Der Mangel an gehöriger Ausübung des Versuchanstellers. III. Die zufälligen Ursachen“ (Scherer 1785: 27). Andererseits schreibt er kurioserweise (Scherer 1785: 98): „Die Luft in Oesterreich, Baiern und Schwaben war weniger dick als in der Schweiz […] die Luft wäre in Italien noch dicker“. Erwähnungswert ist allerdings seine Empfehlung (Scherer 1785: 73) nach täglicher Kontrolle der „Reinheit des Luftmeeres“ und die Anfertigung „eudiometrischer Tabellen“ zusammen mit Temperatur und Druck; das kann als erste Idee einer Registrierung des „chemischen Wetters“ angesehen werden.

Als Erster hat Cavendish (1783) im Jahr 1781 mit dem Salpetergas-Eudiometer recht genau die Luft analysiert: 20,84 Vol-% O_2 (im Wert für Stickstoff war bis zur Entdeckung des Argons dieses mit enthalten). Eine erste „komplette“ Luftanalyse führte Dalton (1805, p. 257) durch (in %): 75,55 N_2, 23,32 O_2, 1,03 H_2O und 0,1 CO_2. Alexander von Humboldt (1769–1859) und Joseph Louis Gay-Lussac (1778–1850) testeten verschiedene Eudiometer und bestätigten die Werte von Cavendish; Humboldt und Gay-Lussac (1805: 92) schreiben:

„Die atmosphärische Luft enthält dem Volumen nach nur 0,21 Sauerstoffgas, und variirt in ihrer Zusammensatzung nicht". Sie zitieren Armand Jean François Séguin (1767–1835), der in Pariser Armenhospitalen ungeachtet entsetzlichen Gestanks denselben Sauerstoffgehalt fand wie in der freien Luft. Gay-Lussac unternahm am 16. September 1894 über Paris einen Ballonaufstieg und sammelte bei etwa 6600 m Höhe zwei Luftproben, die sofort nach Rückkehr im Polytechnikum analysiert wurden und 0,2149 Sauerstoff ergaben (Gay-Lussac 1804). Humboldt und Gay-Lussac bestimmten den Fehler bei Anwendung des Volta-Eudiometers auf nur 0,001 bis 0,003. Den Stand der Luftanalyse zu Beginn des 19. Jahrhundert wurde treffend von Gay-Lussac (1805: 36) charakterisiert: "Der jüngere Saussure hat durch ähnliche vergleichende Versuche vermittelst Salpetergas gefunden, daß Luft, die er auf dem Col-du-Géant aufgefangen hatte, bis auf ein Hundertstel genau so viel Sauerstoffgas als Luft an der ebenen Oberfläche der Erde enthielt; und Saussure der ältere hat gezeigt, daß sich auch in der Luft auf der Spitze des Mont-Blanc kohlensaure Gas befindet. Ueberdies haben die Versuche von Cavendish, Macartney, Berthollet und Davy die Identität der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft überall an der Oberfläche der Erde dargethan. Man darf daher schließen, daß die Atmosphäre von der Oberfläche der Erde ab, bis zu den größten Höhen, auf welche wir uns erheben können, überall einerlei Beschaffenheit und Zusammensetzung habe".

Bis in die Mitte des 19. Jahrhundert haben aber manche Leute (vor allem Ärzte) geglaubt, dass Epidemien wie die Cholera mit einer sich ändernden Luftzusammensetzung verbunden sei. Der französische Apotheker und Chemiker Julia de Fontenelle (1780–1842) hat von 50 Analysen an Plätzen in Paris eine konstante Konzentration von 0,21 Vol-% nachgewiesen (Fontenelle 1832), später von Andreas Freiherr von Baumgartner (1793–1865) in Wien (Baumgartner 1832), Nikolaj Erastovič Ljaskovskij [Николай Эрастович Лясковский] (1816–1871) in Moskau (Laskowsky 1850) und vom Agrikulturchemiker August Vogel (1817–1889) in München (Vogel 1854) bestätigt. Die Anzahl an Forschern, welche Sauerstoff an den verschiedenen Orten der Welt im 19. Jahrhundert gemessen haben, geht in die Hunderte.

Man hat jedoch noch bis zum Ende des 19. Jahrhunderts geglaubt, dass die natürliche Variation des Sauerstoffgehalts der Atmosphäre in der Größe von 0,5% liegt (Hempel 1885: 268); heute wissen wir, dass die natürliche Variation (Antikorrelation um CO_2) weniger als 0,01% beträgt, eine Größe, die weitab von der Messgenauigkeit des 19. und frühen 20. Jahrhunderts liegt. Der US-amerikanische Geochemiker Frank Wigglesworth Clarke (1847–1931) schreibt, dass „Variationen" zweifellos durch die verschiedenen Methoden bedingt sind (Clarke 1908).

Friedrich Adolf Paneth (1887–1958), ein Österreichischer Chemiker, der von den Nazis nach England floh, empfahl (Paneth 1937) den Wert 20,946±0,002 bei einem CO_2-Gehalt von 0.033 (330 ppm), d.h. im Jahr 2020 (417 ppm CO_2) betrug die Sauerstoffkonzentration demnach „nur noch" 20,9373 Vol.-%.

6 Die Entdeckung des „elektrischen" Sauerstoffs (Ozon) durch Christian Friedrich Schönbein

> Many hypotheses have been set forth respecting this mysterious something, ozone (Mackereth 1868: 213).

Der deutsche Chemiker Christian Friedrich Schönbein (1799–1868), seit 1828 in Basel, berichtet am 13. März 1839 der lokalen „*Naturforschende[n] Gesellschaft*": „Herr Schönbein macht die Gesellschaft auf die merkwürdige und bisher noch nicht beobachtete Thatsache

aufmerksam, dass bei der Electrolyse von Wasser[24] an der positiven Electrode ein Geruch entwickelt wird, auffallend ähnlich demjenigen, den man beim Ausströmen gewöhnlicher Electricität aus Spitzen wahrnimmt.“ Bereits 1840 schlägt Schönbein den Namen Ozon[25] vor: „[…] den Vorschlag, das riechende Princip Ozon zu nennen, wenn es sich bei ferneren Untersuchungen entweder als ein elementarer oder zusammengesetzter Salzbildner verhalten sollte“ (Schönbein 1840: 635). Schönbein blieb es jedoch nicht vergönnt, die Konstitution dieses neuen Stoffes aufzuklären, obwohl er mit 131 Arbeiten über Ozon weit vor allen anderen Autoren blieb; nur Houzeau hat immerhin noch 31 Arbeiten zum Ozon veröffentlicht, jedoch mehr als Schönbein zur „atmosphärischen Chemie“ beigetragen.

Wie auch die Entdeckung des Sauerstoffs, so hatte die Entdeckung des Ozons ihre Vorläufer. Der Holländische Forscher Martinus van Marum (1750–1837) experimentierte mit verschiedenen Luftarten mit seiner neu konstruierten großen Elektrisiermaschine 1785 und fand, dass ein Volumen reinen Sauerstoffs um 1/20 reduziert wird und diese „Luft“ keine Reaktion auf Kalkwasser und Lackmus zeigte; er schreibt (van Marum 1786: 25): „Indem wir nun diese Luft aus einem Gefäße in das andere brachten, bemerkten wir, daß sie einen starken Geruch angenommen, welcher nun sehr deutlich der der electrischen Materie eigene Geruch zu sein schien, allein er war viel stärker, als wir ihn je vorher empfunden hatten“. Das war natürlich eindeutig Ozon, aber er konnte die „Luft“ nicht als ein von Sauerstoff verschiedenes Gas charakterisieren. Der schottische Chemiker William Cruickshank (1745–1800) hat im letzten Jahr seines Lebens während der Elektrolyse von Schwefelsäure ebenfalls einen „*a peculiar smell, somewhat like of ox. Mur. Acid when very dilute*“ (Cruickshank 1801: 261) bemerkt (*oxygenated muriatic acid* = Chlor). Mit seinem weiteren Kommentar (der Silberdraht stellte die Anode dar)

> […] from the silver wire a small quantity of gas was likewise disengaged, but in a short time the fluid in this leg of the tube lost its transparency, and became milky and opake [...] The obtained gas during this process was not particularly examinate, it was only found not to be flammable,

hat er im Unterschied zu van Marum klar ausgedrückt, dass es sich um ein Gas handelt – mehr hatte eigentlich auch Schönbein nicht zur Entdeckung des Ozons beigetragen.[26]

Über die Entdeckung der „elektrischen Luft“ existiert in der Literatur eine mysteriöse Abfolge von Zitaten (Möller 2022: 458-459), die offensichtlich auf eine falsche Information des US-Amerikanischen Neurologen George Miller Beard (1839–1883) zurückgeht (Beard 1874: 459): der italienische Physiker Tiberius Cavallo (1749–1809) soll berichtet haben, dass die elektrische Luft einen reinigenden Effekt habe. Beard schreibt weiter: „In 1826 D. John

---

24 Es handelte sich um eine schwefelsaure Lösung; bei der Elektrolyse von Wasser entsteht niemals Ozon, aber H_2O_2 als Zwischenprodukt (Primärreaktion: $OH^- = OH + e^-$) und schließlich O_2. In der Literatur werden leider nur wenig aussagekräftige Bruttoreaktionen angegeben ($3H_2O = (O)_{ads} + 2H_3O^+ + 2e^-$ oder $2\ SO_4^- + H_2O = 2\ HSO_4^- + ½\ O_2$). Eine O-Bildung (mit nachfolgender Reaktion $O + O_2 = O_3$) lässt sich nur durch folgende nachfolgende Reaktion des Sulfatradikal erklären: $(SO_4^-)_{ads} + (OH)_{ads} = HSO_4^- + O$.

25 Nach dem Griechischen Wort ὀζειν (riechen). Schönbeins Freund Karl Friedrich Mohr (1806–1879), Apotheker in Koblenz, erklärt das Wort in einer wunderbar poetischen Weise (Mohr 1854) durch Onomatopoesie “oz–zo”, abgeleitet von ὀζω (ich rieche) und ὀδμή oder *οσμή* (Geruch).

26 Nach meinen Recherchen wurde dieses Zitat bisher noch nicht in historischer Literatur berücksichtigt (Möller 2022, 457). Schönbein hat Cruickshank niemals zitiert. Hätte Cruickshank noch etwas länger gelebt, hätte er das Gas untersucht und ihm wäre der ungeteilte Ruhm des Entdeckers des „Ozons“ zugekommen. Ich will nicht so vermessen sein und Schönbein den Ruhm absprechen, aber schließlich wird heute Scheele als Entdecker des Sauerstoffs angesehen, auch wenn Lavoisier erst seine Bedeutung erkannt hatte und ihm den Namen gab…

Davy, in a measure anticipating Schönbein, recognized this peculiarity of the atmosphere, and devised tests for detecting it".[27] Bridge (1907) schreibt ähnliches zu Cavallo und Davy (ohne Beard zu zitieren) und schließlich „landet" das Davy-Zitat im Nachschlagewerk von Mellor.[28] Mellor geht sogar so weit zu behaupten, dass *Cavallo*'s „*electrified air as the aura electrica*" bei Cavallo (1782) zitiert sei, also Jahre vor van Marums Beobachtung; bei Cavallo (1782) taucht jedoch weder der Begriff *electrified air* noch*purifying action* auf. Auch der Britische Instrumentenbauer *John Benjamin Dancer* (1812–1887) zitiert den *Davy*-Satz (Dancer 1876: 122). *Bridge* geht sogar so weit, zu bemerken, dass *Schönbein* das Testpapier *re-discovered* hat. Tatsache ist, dass Cavallo (1803: 37) in einem gänzlich anderen Zusammenhang von *electrical aura* schreibt und an keiner Stelle über *purifying effect of electrified air*; weiterhin ist in keinem Werk der beiden Brüder *Davy* über *electrified air* geschrieben worden. Dancer hat allerdings im Jahr 1838 in Liverpool Experimente zur Wasserelektrolyse durchgeführt und „noticed a white cloud, or vapour, escaped from the bubbles of the mixed gas […] in the jar" (Dancer 1876: 122-123). Die vorherrschende Meinung, es handele sich um Verunreinigungen der Schwefelsäure, schloss er aus, führte aber weiter keine Untersuchungen durch. Heute könnte man interpretieren, dass es sich um die Bildung von Nebeln aus Wasserstoffperoxid handelte.

Schönbein schlägt in einem Brief von 1840 an François Arago (1786–1853) vor, dass Ozon chemisch zur Gruppe der Halogene gehören könnte. Später schlug er eine Verbindung zwischen H und O vor und ein hypothetisches Antozone. Die thermische Instabilität und große Oxidationsfähigkeit waren die ersten Eigenschaften, die Schönbein feststellte. Er stellte auch schon 1844 fest, dass Ozon beim Durchleiten durch alkalische Lösungen zersetzt wird.

Für die Atmosphäre war die Bildung des Ozons nach Schönbein durch elektrische Entladungen (Gewitter) und Prozesse der langsamen Verbrennung (später Autoxidation genannt) verursacht, was dann zu merkwürdigen „Quellen" wie Wasserfontänen, Wasserfällen, Meeresoberflächen und Pflanzen führte. Bereits 1840 maß Schönbein dem Ozon in der Atmosphäre eine besondere Bedeutung bei (Schönbein 1840: 634): „[…] und so dürfte dieser Körper in dem Haushalte der belebten, wie unbelebten Natur eine große Rolle spielen." Zu dieser Zeit hat er Ozon mit seinem (später Schönbein-Papier genannt oder einfach Ozonometer) selbst entwickelten Testpapier aus Stärkekleister und Kaliumjodid nachgewiesen. Darauf basierend hat der Deutsche Anatom Johann Alexander Ecker (1816–1887) in Basel geäußert, das Ozon vielleicht die Ursache von Krankheiten sein könne (Ecker 1847). In einem Brief an Liebig vom 5.9.1853 schreibt Schönbein „[…] dass möglichst zahlreiche, sowie grosse Zeiträume als bedeutende Laenderstrecken umfassende, untereinander vergleichbare Beobachtungen ueber die Veränderungen des Ozongehaltes der Atmosphäre angestellt werden [...]".

Schönbeins Entdeckung löste für einige Jahrzehnte im 19. Jahrhundert einen Hype um das atmosphärische Ozon aus; der Präsident der Royal Meteorological Society bemerkte (Bentley 1906: 83-84): „The observations of ozone are now nearly discontinued, but have given place to far more interesting ones of the ionization of the air."

---

[27] John Davy (1790–1868) war Militärarzt und autodidaktischer Chemiker, Bruder von Humphry Davy (1778–1829).

[28] Band I, p. 877 in: Mellor, J. W. (1922–1940) A comprehensive treatise of inorganic and theoretical chemistry. In XVI Vol., Longmans, London.

7 Ozonometrie

Ich habe über 200 Personen identifiziert, die im 19. Jahrhundert ozonometrische Beobachtungen in 28 Ländern auf allen Kontinenten, den arktischen Regionen sowie auf den Weltmeeren während Schiffpassagen durchführten, manchmal nur für einige Tage, Monate, aber auch über viele Jahre (Möller 2022: 502-506). Waren es zu Beginn der Beobachtungen (1846) ausschließlich Ärzte auf der Suche nach einem Zusammenhang zwischen Ozon und Krankheit, so folgten bald an Observatorien tätige Meteorologen und Astronomen, für die Ozon ein atmosphärisches Phänomen war. Chemiker haben sich ausschließlich mit der Konstitution und den Reaktionen des Ozons im Labor beschäftigt aber keine atmosphärischen Beobachtungen vorgenommen. Eine Ausnahme bildeten Agrikulturchemiker, die zumeist in der Natur eine Quelle des Ozons sahen; Ozon als Schadfaktor für die Vegetation spielte im 19. Jahrhundert noch keine Rolle.

Nach Schönbein wurden weitere Ozonometer entwickelt von Gottfried Wilhelm Osann, Adolphe Bérigny, Thomas Barbour Moffat, Jame de Sedan [Édouard Jame (1815–1883)], Edward Joseph Lowe (1825–1900) und Dirk Huizinga (1840–1903). Es wurde schnell bemerkt, dass die Testpapiere vor allem empfindlich gegen Feuchtigkeit und Wind[29] sowie alle anderen oxidierenden Substanzen[30] waren und es wurden daher sog. Ozonboxen konstruiert, in denen die Teststreifen aufgehängt wurden, um den Einfluss von Wind und Nässe zu verhindern. Am Ende seiner wissenschaftlichen Karriere hat Schönbein (1867) argumentiert, dass trotz der Unsicherheit seines Testpapiers kein Zweifel an der Anwesenheit des Ozons in der Atmosphäre bestehen kann.

Es ist hier nicht der Platz (siehe Möller 2022: 505-518) um auf alle Irrtümer der ozonometrischen Beobachtungen einzugehen; einen „Glauben", der sich bis in die 1950er hielt, dass in Wäldern eine besonders ozonreiche Luft vorgefunden wird, hatte jedoch bereits der Münchener Agrikulturchemiker *Ernst Ebermayer* (1829–1908) widerlegt Ebermayer (1873).

Hier werden nur zwei Persönlichkeiten genannt, die frühzeitig auf die Unzulänglichkeiten der Testpapiere hinwiesen. Der Kieler Arzt Petrus Heinrich Karl von Maack (1806–1873) publizierte eine seriöse wissenschaftliche Kritik der Ozonometrie in einer kuriosen Zeitschrift (Maack 1856), der dadurch leider völlig unbeachtet blieb (mit der Ausnahme eines Arztes in einem nicht sehr wissenschaftlichen Artikel). Der Russlanddeutsche Ferdinand Bogdanovič Dohrandt [Фердинанд Богданович Дорандт] (1846–1878) veröffentlichte den mit Abstand besten Artikel zum Thema (Dohrandt 1874) und hat als Erster auch die Variationen der bodennahen Ozonkonzentration kommentiert:

> Weil also bei den ozonometrischen Bestimmungen immer nur die Differenz des in der freien Atmosphäre enthaltenen Ozons und des durch Oxydation zerstörten Ozons erhalten wird und eben wegen dieses überwiegend localen Characters aller anzustellenden Messungen kann den bisherigen Ozonbeobachtungen keinerlei Bedeutung für die allgemeine Physik der freien Atmosphäre zugesprochen werden. (Dohrandt 1874: 11-12)

Der Deutsch-Russische Chemiker Emil Schöne (1838–1896), bekannt für seine umfangreichen Studien zum atmosphärischen Wasserstoffperoxid in Moskau, kritisiert auch Schönbein, schreibt aber (Schöne 1880, 1507): „Die Abwesenheit stichhaltiger Beweise schliesst selbstverständlich die Möglichkeit des Vorkommens des Ozons in der atmosphärischen Luft keineswegs aus". Der an der Berliner Charité tätige Arzt Matthias Eugen Oskar Liebreich

---

29 Auch heute werden noch sog. Passivsammler verwendet, jedoch muss darauf geachtet werden, dass der Transport an den Absorber diffusionskontrolliert erfolgt.

30 Man wusste damals natürlich noch nicht, dass deren Konzentration vernachlässigbar klein gegenüber der des Ozons war, selbst die von H_2O_2 hätte wohl höchstens 10% ausgemacht.

(1839–1908) schreibt (Liebreich 1880: 318):

> Der erste Fehler beginnt damit, dass man überhaupt Ozonmessungen vornimmt und veröffentlicht, und dass Balneologen von einer ozonreichen Luft sprechen und einen besonderen Werth darauf legen. Es hat mich immer gewundert, dass sich nicht Jemand gefunden hat, welcher gegen solche Dinge ankämpfte, die das Publikum zum Unglauben und Aberglauben verführen müssen."

Dennoch wurden frühzeitig auch richtige Beobachtungen gemacht, wovon die wichtigste war, dass in Städten die „Ozonreaktion" entweder gar nicht oder wesentlich schwächer ausfiel und so wurde folgerichtig geschlussfolgert, dass die Luftverschmutzung der Städte das Ozon „vernichtet".

Nach Schönbein wurde die weltweit erste ozonometrische Beobachtung vom Arzt und Balneologen Ludwig Spengler (1818–1866) im kleinen Mecklenburgischen Dorf Roggendorf im Dezember 1846 und Januar 1847 durchgeführt, der meinte, dass Grippe zusammen mit einer erhöhten Ozonreaktion auftritt (Spengler 1849). Viele weitere Ärzte haben diesen irrtümlichen Zusammenhang gefunden, der aber einfach auf der erhöhten Feuchtigkeit im Winter beruht. Der Arzt Philipp Friedrich Betz (1819–1903) aus Tübingen organisierte 1849 nicht nur die erste „Messkampagne" mit 9 Teilnehmern an 5 Orten, sondern war auch der Erste der feststellte, dass Schönbeins Papier nutzlos sei und den Zusammenhang mit Erkältungskrankheiten bezweifelte (Betz 1848). Wilhelm Friedrich Schiefferdecker (1818–1989) gründete 1852 in Königsberg (heute Kaliningrad in Russland) eine „Section für Ozonometrie" und führte an 12 Stationen täglich zwei Beobachtungen (über jeweils 12 Stunden) über ein Jahr hinweg durch; er bestätigte Betz´ Ergebnisse (Schiefferdecker 1855). Der Arzt und Geophysiker Eduard Lichtenstein (1818–nach 1882) aus Berlin prägte den Begriff „Ozonologie" im Sinne einer Wissenschaft und schrieb (Lichtenstein 1876: 127): „Auffinden einer Gesetzlichkeit im Auftreten des atmosphärischen Ozongehalts und Differenzierung je nach geographischen und meteorologischen Verhältnissen". Erwähnenswert ist weiterhin Michael August Friedrich Prestel (1869–1880), Direktor der *Naturforschende[n] Gesellschaft zu Emden*, der eine „ozonoskopische Windrose" (Prestel 1874) einführte und schreibt:

> Unter diesen Umständen ist die Bestimmung der Ozonreaktion der Luft, welche sich zu verschiedenen Zeiten so höchstverschieden herausstellt, ein wichtiger Gegenstand der meteorologischen Statistik und die Feststellung des periodischen und nichtperiodischen Auftretens des Ozons ein wesentliches Moment für die Klimatologie. (Prestel 1872: 392)

In Sachsen, an 6 Stationen von insgesamt 21 meteorologischen Stationen wurden 1868–1870 Ozonbeobachtungen durchgeführt, teilweise bereits seit 1864 und länger bis 1875 (Bruhns 1867, 1870, 1877).

Der umtriebige Berliner Arzt Carl Friedrich Constantin Lender (1828–1888) hat 1870 „Ozonwasser" zur Therapie eingeführt, in Bad Kissingen „Messungen" durchgeführt (Lender 1872) und geglaubt, dass Gradierwerke eine Quelle von Ozon wären (Theorie der „Wasserreibungselektrizität"). Lender führte den Begriff „Ozonräuber" ein für atmosphärische Substanzen, die Ozon entfernen. Am Hygienischen Institut in München hat Max Pettenkofer (1818–1901) seit 1876 einen praktischen Kurs *Ozon: Methode der Ozonoskopie* (bis 1880) eingeführt. Die letzte ozonoskopische Beobachtung in Deutschland wurde vom Apotheker Herrmann Emil Schelenz (1848–1922) aus Rendsburg durchgeführt; er schreibt (Schelenz 1886: 1017): „Ich möchte die Heilkraft der Seeluft auf ihre absolute Reinheit und ihren Reichtum von Ozon zurückführen."

Die meisten und längsten Ozonbeobachtungen wurden in Österreich (k. u. k. Monarchie) durchgeführt; sie begannen 1850 und schrittweise wurden 21 Stationen betrieben (später organisiert durch die k. k. Central-Anstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus in Wien).

Pionier war der Gymnasiallehrer Augustin Reslhuber (1808–1875) in Kremsmünster. Joseph Georg Boehm (1807–1868) begann 1854 mit Beobachtungen in Prag und hat die erste „Graphische Darstellung des Ozongehalts der Luft in Verbindung mit einigen meteorologischen Elementen zu Prag" veröffentlicht (Boehm 1858). Die erste Langzeitmessung wurde in Kraków 1854–1878 durch den Direktor des Astronomischen Observatoriums der Jagiellonen-Universität, Michal Franciszek Ignacy Karliński [Franz Michael Karlinski in Deutsch] (1830–1906) organisiert.

Im Vereinigten Königreich wurden erste Ozonbeobachtungen vom britischen Arzt Thomas Barbour Moffat (1813–1882), seit 1848 in Harwarden, Flintshire, durchgeführt. Seit 1852 berichtet er häufig auf den Jahrestagungen der *British Meteorological Society* unter dem Titel *medical meteorology and ozone*. Moffats Beobachtungen als Arzt waren zu dieser Zeit weltweit einmalig: er untersuchte die chemischen Aspekte der Ozon-Testpapiere, konstruierte die erste Ozonbox, führte systematische Beobachtungen durch und zog sorgfältige Schlussfolgerungen. Die meisten nachfolgenden Beobachter führten wesentlich weniger zuverlässige Untersuchungen durch und zogen falsche Schlussfolgerungen.[31] Moffat schlussfolgert:

> I feel confident that meteorological tables cannot be of any value, in a medical sense, unless they are formed on daily observations, […], and that ozone never appears without a decrease in the reading of the barometer, and that its presence or absence in the air depends entirely on the direction of the wind. (Moffat 1853: 130]

Berühmt ist der Ballonaufstieg von James Glaisher (1809–1903) und Henry Coxwell (1819–1900) vom Greenwich Observatory am 17. Juli 1862, bei dem auch Ozon „gemessen" wurde. Ein erster Tagesgang des Ozons mit dem Schönbein-Papier, basierend auf stündlichen Expositionen, wurde vom Landbesitzer und Hobby-Meteorologen Robert Cann Lippincott (1814–1890) im Jahr 1857 auf seiner Farm Over Court (und 1869 wiederholt) aufgestellt.

Bedeutende Beiträge zur Ozonforschung erfolgten in Frankreich. Der Chemiker Armand Bineau (1812–1861)[32] führte erste Beobachtungen 1852–1853 in Lyon durch (Bineau 1855). Er war auch der Erste, der meinte, dass das Ozondefizit in der Stadt durch die organischen Substanzen in der Luft verursacht ist. Der Arzt Adolphe Bérigny (1809–1885) führte zwischen 1855 und 1872 an vielen Orten in Frankreich, der Krim, Havanna und Mexiko Ozonbeobachtungen durch. Auguste Houzeau hat nicht nur bedeutende Beiträge zur Konstitution des Ozons geliefert (s. n. Kapitel), sondern auch viele Ozonbeobachtungen zwischen 1856 und 1870 durchgeführt; in einer Fußnote teilt er eher zufällig mit (Houzeau (1872b: 46): „En 1857, j'avais trouvé que cette proportion d'ozone s'élevait à 1/100000000 environ", also 10 ppb, ein Wert der heute vielfach als Hintergrundwert für das 19. Jahrhundert angesehen wird. Er hat diesen Wert wahrscheinlich mittels eines halbquantitativen selbstentwickelten Testpapiers als Nachweisgrenze im Labor ermittelt.

Von Nordamerika sind nur wenige Ozonbeobachtungen bekannt; erwähnungswert ist der Meteorologe Charles Smallwood (1812–1873), der in Kanada 1850–1862 Ozon registrierte an einer voll ausgerüsteten meteorologischen Station in der Nähe von Montreal. Samuel Edwin Gaillard (1827–1885), Medizinlehrer und Herausgeber, schreibt:

> Ozone has received the most enthusiastic attention from the savants of Europe; the list of observers is along one, […] But what shall we say of America? What can we say? Near Montreal, Canada east, Smallwood quietly but industriously pursues his labors. Capt. Pope, U.S.

---

31 Auch heute beobachten wir eine Flut von Publikationen ohne ausreichende Qualität (in Abhängigkeit vom „Niveau" der Fachzeitschrift), ohne hinreichende Beachtung der Ergebnisse vorangegangener Autoren, offenbar ausschließlich nach dem Motto „publish or perrish". Wie man sieht, war es bereits im 19. Jahrhundert so „üblich".

32 *Bineau* hat auch Regenwasser chemisch untersucht.

Army, has made many and most valuable observations. With two, or perhaps three other names, the American list ended. (Gaillard 1864: 296)

8 Ozon: Konstitution, Bildung und Zerfall

Ozons, jenes oxydierenden Stoff, über dessen Nature man ungeachtet der schönen Arbeiten der HH Schönbein, Marignac und De la Rive, Frémy und E. Becquerel so wenig übereinstimmt (Houzeau 1855).

Bereits im Jahr 1845 haben die Schweizer *August de la Rive* (1801–1873), Physiker, und Jean-Charles de Marignac (1817–1894), Chemiker, vorgeschlagen, dass Ozon eine besondere Form des Sauerstoffs ist; de la Rive (1845), Marignac (1845). Diese Sicht wurde von Jöns Jakob Berzelius (1779–1848) unterstützt, aber von Schönbein abgelehnt. Der damals bekannte deutsche Chemiker Moritz Baumert (1818–1865) experimentierte im Labor von Bunsen und nahm unterschiedliche Formen des Ozons an, je nachdem ob es durch Elektrolyse oder elektrische Funken erzeugt wurde; er nahm folgende Formeln an: HO (Wasser), HO^2 (Wasserstoffperoxid) und HO^3 (Ozon). Die Formel für Wasserstoffperoxid wurde bereits von Thénard als HO·O angegeben. Als Formel für Wasser wurde allerdings bereits seit 1842 H^2O angesehen und Clausius (1857, 1858) nahm Sauerstoff bereits als zweiatomiges Molekül (OO) an. Auch die Schlussfolgerungen von Thomas Andrews (1813–1885) zeigen (Andrews 1855), dass Ozon (O_3) offenbar häufig mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) verwechselt wurde; er hat richtig geschlussfolgert, dass Ozon, von welcher Quelle es auch erzeugt wird, stets derselbe Körper ist, nämlich Sauerstoff in einer allotropen Modifikation, hingegen das „Ozon" aus der Wasserelektrolyse ist ein Oxid des Wasserstoffs mit der Formel HO_3 (in Wirklichkeit H_2O_2). Jean Auguste Houzeau (1829–1911)[33] hat als Erster die Idee verworfen, dass Ozon eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff sei (Houzeau 1855). Dieser Meinung schlossen sich auch Andrew und Peter Guthrie Tait (1831–1901) an, nachdem sie sorgfältige Dichtemessungen des Ozons vorgenommen hatten. Bereits 1848 hat der kanadische Chemiker Thomas Sperry Hunt (1826–1882) als Erster (spekulativ), basierend auf den Ergebnissen von Marignac und de la Rice, Ozon als *polymer of oxygen* betrachtet und die Formel O_3 = (OOO) vorgeschlagen (Hunt 1848, 171). Der Englische Chemiker William Odling (1829–1921) hat (wahrscheinlich ohne die Arbeit von Hunt zu kennen) auf der Basis der Dichtemessungen die Formel O_3 vorgeschlagen; diese wurde endgültig durch Messungen des Schweizer Chemikers Jacques-Louis Soret (1827–1890) bestätigt (Soret 1864).

Dennoch hielten sich andere Ideen über die Konstitution des Ozons. Carl Weltzien (1813–1870) hielt Ozon für „verdoppelten Sauerstoff" OO (also Sauerstoff als O), gasförmiges Wasserstoffperoxid als HO_2, Thénards (flüssiges) Wasserstoffperoxide aber als H_2O_4 (als Addukt von 2 HO_2 geschrieben als H, $H(O_4)$) und HO_3 als „hydrogenige Säure" (Weltzien 1860)[34]. Gottfried Wilhelm Osann (1796–1866) spricht von *Ozon-Sauerstoff* und *Ozon-Wasserstoff* (Osann 1860).

---

[33] *Houzeau* war anfangs Assistent von *Jean-Baptiste Boussingault*, (1802–1887), dem berühmten französischen Agrikulturchemiker, und hatte auch Regenwasser chemisch untersucht.

[34] HO_2 ist das Hydroperoxylradikal (2 HO_2 = H_2O_2 + O_2), HO_3 ein Ozonid-Radikal, das sofort zerfällt in OH + O_2). Berthelot (1880) hat in der Reaktion $KMnO_4$ + H_2O_2 als Intermediat "*trioxide d´hydrogene*" (HO^3) vorgeschlagen (heute als H_2O_3 angesehen). H_2O_4 wurde erstmals als Intermediat von Mendeleev (1895) vorgeschlagen und von Gräfenberg (1902) als "*Ozonsäure*" bezeichnet ($H_2O·O_3$), während Bach (1902) es als Hydrotetroxid bezeichnete (heute als Tetraoxidan). Wasserstoffpolyoxide sind heute bekannt.

Der englische Arzt Thomas Shapter (1809–1902), der auch viele Jahre ozonometrische Beobachtungen durchführte, hat als Erster (Shapter 1854) den modernen Begriff *oxidizer* für Ozon benutzt: „[…] a most ready and powerful oxydiser, and in a great number of cases acts like Thenards peroxide of hydrogen […]. Cornelius Benjamin Fox (1839–1922) spricht von *air-purifiers* und *purifying agents* und fasst darunter neben Ozon alle bekannten oxidierenden Verbindungen der Atmosphäre zusammen (Fox 1873, 99). Der deutsche Chemiker Carl Oswald Viktor Engler (1842–1925) in Halle schuf die Bezeichnung „Luftreiniger", 100 Jahre bevor Paul Crutzen (1933–2021) den Begriff *detergent of the atmosphere* einführte (Crutzen 1986). Es ist es wert, sein Zitat hier wiederzugeben: „[...] dass in unserer Atmosphäre und auf der Oberfläche der Erde eine grosse Zahl von Bedingungen für die Bildung derjenigen Atmosphärilien – Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure – gegeben ist, die wir unter der Bezeichnung „Luftreiniger" zusammenfassen" (Engler 1879: 65). Heute wird darunter allerdings überwiegend das OH-Radikal verstanden; die Photolyse des Ozons ist dabei eine wichtige Quelle für OH.

Der bekannte schottische Chemiker Alexander Crum Brown (1838–1921) hat treffend geschrieben, dass „[…] oxygen can be transformed into ozone, and ozone into oxygen, without the production of any other substance " (Brown 1869). Um 1880 wurde gezeigt, dass nicht Ozon, sondern Wasserstoffperoxid bei Prozessen der Autoxidation gebildet wird. Die Bildung von Ozon in der Atmosphäre wurde allerdings erst im 20. Jahrhundert aufgeklärt. Der Agrikulturchemiker Oskar Loew (1844–1941), Student von Liebig, hat als Erster gezeigt, dass Ozon bei schnellen Verbrennungsprozessen entsteht und die Bildungsgleichung 3([OO]) = 2([OO]O) formuliert (Loew 1870).

Schönbeins Idee, dass atmosphärische Elektrizität die Ozonbildung verursacht, wurde weitestgehend akzeptiert; weil aber Gewitter selten sind und Ozon ständig „gemessen" wurde, hat der bereits oben zitierte John Benjamin Dancer formuliert, dass „[…] generation of ozone is constantly taking place in the upper regions of the atmosphere; the formation of clouds, rain, hail, &s., developing free electricity […]"; Dancer (1876: 126). Houzeau (1872a) bemerkt richtig, dass jedoch bei Gewitter und elektrischen Entladungen in Laborluft vor allem Stickoxide entstehen.[35]

Thomas Mackereth (1828–1896), Reverend und Lehrer in Salford, hat als Erster auf den Zusammenhang zwischen Ozon und Solarstrahlung aufmerksam gemacht (Mackereth 1868: 219): „[…] that ozone is the result of an activity produced in oxygen by direct action of solar radiation". Casimir Wurster (1854–1913) hat als Erster die Idee vertreten, dass nicht Elektrizität, sondern ausschließlich Solarstrahlung die Ozonbildung verursacht durch eine „Activierung des Sauerstoffs" (Wurster 1886).

Ein Verständnis für die Chemie der Ozonbildung entwickelte sich erst nach 1900, nachdem spektroskopische Untersuchungen des Ozons ab 1878 begannen (Alfred Cornu, Joseph Chappuis, Walter Noel Hartley, Edgar Meyer, Knut Johan Ångström, Johannes Nikolaus Stark, u.a.). Philipp Lenard (1862–1947) schließlich fand, dass ultraviolette Strahlung in den oberen Schichten der Erdatmosphäre die Ursache der Ozonbildung sein muss (Lenard 1900). Dessen Schüler Eugen Goldstein (1850–1939) untersuchte die Ozonbildung unter UV-Stahlen im Labor (Goldstein 1903). Emil Warburg (1846–1931) fand als Erster, dass bei der stillen elektrischen Entladung Ozon nicht nur entsteht, sondern auch wieder zerlegt wird (Warburg 1902) und kurze Zeit später (Warburg 1904) vertrat er die Meinung, dass die Ozonchemie photochemischer Natur ist. Warburgs Schüler Erich Regener untersuchte intensiv die photochemische Ozonbildung (Regener 1906). Warburg (1914: 873) hat erstmals als primäre

[35] Es entsteht auch Ozon, das aber sofort primär gebildetes NO zu NO_2 oxidiert (was man erst nach 1950 wusste).

photochemische Reaktion $O_2 = O + O$ und als sekundäre Reaktion $O_2 + O = O_3$ geschrieben. Sydney Chapman (1888–1970) hat die erste komplette Theorie der stratosphärischen Ozonbildung vorgestellt (später Chapman-Zyklus genannt) und die Ozonbildung ausschließlich auf UV-Strahlung zurückgeführt, aber bereits angedeutet, dass die Photodissoziation des O_2 zu verschiedenen noch unbekannten elektronischen Zuständen[36] führt (Chapman 1930).

Chapman erklärte das bodennahe Ozon durch Transport infolge der Schwerkraft. Zu letzterer Schlussfolgerung gelangten jedoch bereits Henriet[37] und Bonyssy (1908), welche aus täglichen Messungen eine Antikorrelation zwischen Ozon und Kohlendioxid gefunden haben und schlussfolgerten, dass Ozon in höheren Schichten der Atmosphäre durch UV-Strahlen gebildet wird und zum Boden transportiert wird wodurch auch die Variationen der bodennahen Ozonkonzentration erklärt werden. Dieser Gedanke als einzige Quelle bodennahen Ozons hielt sich bis in die späten 1960er Jahre.

Den photochemischen Ozonzerfall haben George Bogdan Kistiakowsky (1900–1981), Hans-Joachim Schumacher (1904–1985) und Reinhard Mecke (1895–1969 intensiv zwischen 1925 und 1932 untersucht.

Obwohl die Photolyse von NO_2 bereits um 1932 untersucht wurde, und 1952 im Los-Angeles-Smog eine Ozonbildung infolge der hohen NO_2-Konzentrationen angenommen wurde, ist die „Schlüsselreaktion" zur Bildung des $O(^3P)$ in der unteren Atmosphäre (NO_2-Photolyse) erstmals von Leighton (1961: 57) formuliert worden. Dennoch vergingen noch mehr als 20 Jahre bis zu einem vollen Verständnis der troposphärischen Ozonbildung und der „katalytischen" Rolle von NO_x ($NO + NO_2$) sowie OH und HO_2.

Nach *Chapman*s erster Theorie von 1930 haben der Nordire Sir David Robert Bates (1916–1994) und der Belgier Marcel Nicolet (1912–1996) im Jahr 1950 einen ersten (natürlichen) Zyklus des Ozonabbaus in der Stratosphäre vorgeschlagen (später HO_X-Zyklus genannt) mit der Bruttoreaktion $2\ O_3 + h\nu = 3\ O_2$. Angeregt durch diese Überlegung hat der US-Amerikaner John Hampson (1923–?) einen HO_x-katalysierten Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, wobei Wasserdampf durch Raketen und hochfliegende Flugzeuge in die Stratosphäre eingetragen wird. Paul Crutzen fand mittels Modellierung (1969), dass der HO_x-Mechanismus nicht die Ozonbeobachtungen erklären kann und schlug ein Jahr später den NO_x-Zyklus vor. Der US-Amerikanische Atmosphärenchemiker Harold Sledge Johnston (1920–2012) hat 1971 die Befürchtung ausgesprochen, dass eine Flotte von Überschallflugzeugen (SST) ausreichend Stickoxide emittieren würden um die Ozonschicht zu stören. Einige Jahre später haben Richard Stolarski (1943 geboren) und Ralph John Cicerone (1943–2016) von der Universität Michigan einen katalytischen Ozonabbauprozess unter Beteiligung von Chlor, das aus Raketenabgasen stammt, beschrieben. Schließlich haben 1974 Mario José Molina (1943–2020) and Frank Sherwood Rowland (1927–2012) auf die Existenz von wesentlich größeren anthropogenen Chlorquellen aufmerksam gemacht. Crutzen, Frank Arnold (1943 geboren) und Dieter Ehhalt (1935 geboren) haben 1977 auf die Rolle von Distickstoffmonoxid (N_2O) aus Düngeranwendungen beim Ozonabbau hingewiesen und gezeigt, dass Wolken von Salpetersäure in der kalten antarktischen Stratosphäre können die Hauptursache des „Ozonlochs" sein. Crutzen, Molina und Rowland erhielten für ihre Entdeckungen 1995 den Nobelpreis für Chemie.

Nach dem Verbot (Montreal-Protokoll) der wichtigsten ozonabbauenden Substanzen im Jahr 1987 ist seit etwa 15 Jahren eine merkliche „Erholung" der stratosphärischen Ozonschicht zu beobachten.

---

36 Diese wurden erst nach 1950 intensiv studiert.

37 Henry Henriet (unbekannte Lebensdaten) war Chefchemiker am Observatorium Montsouris in Paris und verantwortlich für Gasanalysen.

9 Ozonmessungen in der Troposphäre

Im Kapitel 8 wurde über „ozonoskopische Beobachtungen" berichtet (die teilweise bis weit in das 20. Jahrhundert durchgeführt wurden). Mit den verschiedenen Testpapieren konnten nur qualitative, bestenfalls graduierte (viel, wenig, mittel) „Messungen" des atmosphärischen Ozons erfolgen. Als die troposphärische Ozonforschung in den 1980er Jahren eine Renaissance erlebte, haben zahlreiche Forscher Werte aus dem 19. Jahrhundert „reevaluiert", teilweise mit Nachbau der Testpapiere, um sogenannte vorindustrielle Referenzwerte zu gewinnen. Aus den Messreihen, die im 19. Jahrhundert bereits mit Aspirator-Methoden erfolgten, kann man ~10 ppb für Städte und ~20 ppb für ländliche Gegenden ableiten. Glückauf (1944) hat 20–22 ppb gemessen für Durham, eine wenig verschmutzte Stadt in Nordengland; wie bereits Auer, fand Glückauf keine Tagesvariation (ein Zeichen für keine photochemische Bildung in der unteren Troposphäre). Tarasick u.a. (2019) sind der Meinung, dass ein Anstieg des bodennahen Ozons erst nach 1970 erfolgte (im Widerspruch zu den Ergebnissen von Warmbt, siehe unten) und geben einen Bereich 22–26 ppb für die gut durchmischte unverschmutzte Grenzschicht an, abgeleitet aus 60 Datensätzen, die zwischen 1896 und 1975 verfügbar sind. Möller (2003: 589) hat, abgeleitet aus verfügbaren zuverlässigen Werten der 1930er Jahre, als „typischen" Konzentrationsbereich 22–25 ppb angegeben und für die 1990er Jahre als mitteleuropäischen Hintergrundwert 32 pp (Möller 2003: 597); allerdings war der Bereich der Konzentrationsschwankungen mit <10 ppb bis >100 ppb sehr groß in Abhängigkeit von Episoden photochemischer Ozonbildung (die vor allem durch bestimmte Wettersituationen charakterisiert sind). Die Erfolge in der Luftreinhaltung der späten 1990er Jahre (Reduzierung der Emissionen von NO und Kohlenwasserstoffen) führten bald zu einer starken Verringerung der Anzahl an Überschreitungen der Ozonkonzentration.

Eine erste quantitative Bestimmung des Ozongehalts in der Luft erfolgte durch den österreichischen Physiker Viktor Pierre (1819–1889) und seinen Mitarbeiter Pless (über den nichts bekannt ist) in Lemberg (heute Lwiw in der Ukraine) 1855 durch Aspiration und Titration mit Kaliumjodid-Lösung (Pless und Pierre 1856); in drei Experimenten bestimmten sie einen (aus heutiger Sicht vertrauenswürdigen) Gehalt von 1,4 bis 7,94 mg in 100.000 L (etwa 6–40 ppb). Der Physiker Karel Václav Zenger [Karl Wenzel in Deutsch] (1830–1908) fand mit einer ähnlichen Methode nicht nur vergleichbare Werte (10–50 ppb) in Neusohl (heute Banská Bystrica in der Slowakei). Er verglich auch seine Aspirator-Werte mit zeitgleich erfassten Werten der 10-teiligen Farbskala des Schönbein-Papiers und fand zwar eine erhebliche Streuung aber eine generelle Korrelation.

Schließlich haben die Physiker Albert Lévy (1844–1907) und sein Mitarbeiter Paul Léon Félix Allaire (unbekannte Lebensdaten) am Observatorium Montsouris in Paris im Jahr 1875 eine chemische Methode (basierend auf Kaliumarsenit) zur genauen Ozonbestimmung in der Luft entwickelt und in das Messprogramm eingeführt (1877–1910). Die letzten Ozonbestimmungen im 19. Jahrhundert (1894–1895) wurden durch den französischen Chemiker Maurice de Thierry (1858–?) mit Lévys Methode am Mont Blanc in verschiedenen Höhen durchgeführt und mit dem Mittelwert von Paris (in $\mu g\ m^{-3}$) verglichen: 27±7 (Montsouris), 35–39 (Chamonix, 1050 m), 94 (Grand-Mulets, 3020 m).

Mit Beginn des 20. Jahrhunderts war klar geworden, dass Ozon in der Atmosphäre nicht durch elektrische Entladungen, sondern durch Solarstrahlung in den oberen Schichten der Atmosphäre gebildet wird. Dementsprechend konzentrierte sich die Ozonforschung auf die Stratosphäre und Gesamtozonmessungen (s. n. Kapitel). Nur an wenigen Stationen (Wien, Ó-Gyalla und Krasno)[38] wurden Beobachtungen mittels der Testpapiere fortgesetzt. Die

[38] Heute Hurbanova und Krásno in der Slowakei (nahe Bratislava); früher Ungarn.

einzigen vertrauenswürdigen Messungen kommen von Montsouris, Paris. Die Beobachtungsserie in Wien (1853–1920) ist die längste auf der Basis des Schönbein-Papiers; sie wurde sogar 1976–1980 wieder aufgenommen, aber diesmal im Vergleich mit einer chemischen Methode, um die alten Werte zu evaluieren (Lauscher1984). Der Geophysiker Friedrich Lauscher (1905–?) an der Universität Wien fand keinen Trend und gibt einen Mittelwert über die gesamte Periode von 25±5 μg m^{-3} an (ca. 12,5 ppb).

Der französische Chemiker Robert Lespieau (1864–1947) setze Thierrys Messungen am Mont Blanc fort (1900 und 1901) mit Mittelwerten von 26–41 ppb. Der englische Physikochemiker John Norman Pring (1884–?) ermittelte Ozonkonzentrationen in den Alpen und mittels Ballonaufstiegen im ppm-Bereich, also unglaubwürdig hoch. Auf der Ozonkonferenz in Oxford im September 1936 wurde die Notwendigkeit nach genauen chemischen Methoden der Ozonbestimmung betont. Paneth sagte:

> It seems difficult but not impossible to increase the accuracy of the chemical methods so as to make it possible to measure the ozone content of a small amount of air. If this could be done it would permit the determination, in a few hours, during an airplane flight, of the ozone content at different heights. (Paneth 1936: 13)

In den 1930er Jahren wurden die Messgeräte für Gesamtozon (basierend auf UV-Absorption) auch auf Bergen gegen eine künstliche Lichtquelle eingesetzt und es wurden Werte zwischen 18 und 29 ppb gefunden. Allerdings waren diese Messungen sehr aufwendig und erforderlich ausgewiesene Expertise.

Völlig unbekannt[39] blieben Ozonmessungen, die während der Elbrus-Expedition 1934 und 1935 von der sowjetischen Chemikerin Marija Aleksandrovna Konstantinova-Schlesinger [Мария Александровна Константинова-Шлезингер] (1891–1987) mit einer selbst entwickelten Lumineszenz-Methode gewonnen wurden. Es wurde auch erstmalig ein Flugzeug bis zu 14.000 m Höhe eingesetzt; die Werte sind alle vertrauenswürdig (Möller 2022: 599). Die Lumineszenz-Methode ist erst Jahrzehnte später in westlichen Ländern kommerziell für Ozonmessungen angeboten worden.

Der deutsche Chemiker Hans Cauer (1899–1962) war der Erste, der eine im Feld einsetzbare chemische Methode (Mikroaspirator mit einer sauren Kaliumjodid-Lösung) 1935 entwickelte; diese Methode (Iodometrie) wurde von anderen in den 1950er Jahren weiterentwickelt und blieb die Standardtechnik bis sie in die 1980er Jahre; erst Mitte der 1970er Jahre kamen automatisch arbeitende Analysatoren auf der Basis der Chemilumineszenz zur Anwendung, in den 1990er Jahren schrittweise abgelöst durch UV-Photometer (die ab 2000 generell als primäre Kalibrierungsgeräte verwendet werden).

Cauer und seine Mitarbeiter Hans Tichy (1888–1970) und Friedrich Gerhard Renger (1918–2015) führten bis 1942 an zahlreichen Bergstationen Ozonmessungen durch. Eine zweite deutsche Gruppe entwickelte sich um den Physiker Erich Regener (1881–1955) in Friedrichshafen (Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre), der seit Beginn der 1930er Jahre Ballonmessungen in höheren Schichten mittels einer selbstentwickelten chemischen Methode durchführte. Mit dieser Methode hatte er in Friedrichshafen bodennahe Ozon um 21 pp gefunden. Regeners Mitarbeiter R. Auer (unbekannte Details) untersuchte die tägliche Variation und erklärt die Anwesenheit von Ozon durch Transport aus der Stratosphäre und dessen Zersetzung am Boden; er schreibt (Auer 1939: 140): „Der Ozongehalt der bodennahen Luftschichten ist sehr gering und seine genaue experimentelle Bestimmung ziemlich

[39] Sie wurden zitiert in „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“. 8. Auflage, System-Nr. 3, Sauerstoff (Lieferung 1-3), 1943: 298-300, aber meines Wissens nie von einem „westlichen“ Atmosphärenforscher zitiert, geschweige denn gelesen (Russisch); zuerst durch Möller (2003: 593-594).

schwierig, so daß eine Zeitlang die Troposphäre überhaupt frei von Ozon gehalten wurde". Albert Ehmert (1910–1971), seit 1938 bei *Regener*, entwickelte in den 1940er Jahren eine elektrochemische Methode zur Ozonbestimmung und führte um 1940 zahlreiche Flugzeugmessungen durch, aus denen er schlussfolgerte, dass es Luftmassen mit wenig Ozon infolge photochemischen Zerfalls und andere Luftmassen mit viel Ozon durch frischen Transport von der Stratosphäre gibt. Regener (1946: 163) bemerkte: „In die bodennahen Luftschichten wird das Ozon durch turbulente Vorgänge herabgeführt und durch oxydable Substanzen zerstört. Bioklimatisch und balneologisch spielt es hier die wichtige Rolle eines Luftreinigers. Anwesenheit von Ozon ist ein Indikator für gute Luft."

Jedoch hatten Edgar und Paneth (1941: 519) bereits geschrieben:

> Unfortunately, these numerous measurements are open to the criticism that the chemical reaction used is not specific for ozone, other oxidising agents having the same effect on potassium iodide; as the presence in air of at least one of them, nitrogen dioxide, is certain, and can amount to the same order of magnitude […] the value of all these "quantitative" ozone records is extremely doubtful. It is true that it could be shown that part of the oxidizing property of air could be destroyed by reagents which decompose ozone; but since all attempts to identify it by specific reagents were unsuccessful some chemists were inclined altogether to deny the presence of ozone in the atmosphere.

Paneth und sein Mitarbeiter Edgar (nichts bekannt über ihn) entwickelten eine komplizierte Methode mit der NO_2 zurückgehalten werden konnte. Paneth und sein Assistent Eugen Glueckauf (1906–1981; vor 1947 Glückauf geschrieben) entwickelten eine schnelle elektrochemische Methode. Glückauf (1944) führte zahlreiche Flugzeugmessungen durch und bemerkte kritisch, dass aufgrund einer begrenzten Anzahl von Einzeldaten „an unqualified average of the ozone content was to be used for the comparison" durch Auer; aber er unterstützte dessen Ansicht, dass "there is apparently no daily variation in the ozone content of surface air, provided that the wind seed remains at a high speed".

Nach dem Zweiten Weltkrieg setzte Ehmert die Ozonmessungen von Auer fort. Wie im vorangegangenen Kapitel bemerkt, hatte man eine photochemische Ozonbildung in der Troposphäre nicht vor Mitte der 1970er Jahre angenommen. Hans Cauer führte Ende der 1940er Jahre weitere Ozonmessungen im Taunus durch und kam zu kuriosen Ideen über eine bodennahe Bildung durch Spitzenentladungen. In den frühen 1950er Jahren wurden in Westdeutschland von Effenberger, Jessel, Ungeheuer, Obenland, Zimmermann und Volz (siehe Möller 2022: 606-614) vereinzelte, zumeist unsystematische Ozonmessungen durchgeführt. In den USA setzte Regeners Sohn Victor Regener (1913–2006) Ozonmessungen fort (1948–1950), in England Robert Henry Kay (unbekannte Lebensdaten) und in Arosa (Schweiz) Paul Götz (1891–1954) und Friedrich Volz (unbekannte Lebensdaten) in den frühen 1950er Jahren. In Japan wurden zwischen 1953 und 1959 unter Leitung des bekannten Geochemikers Yasuo Miyake (1908–1990) Ozonmessungen durchgeführt. In Wien hat der Geophysiker Ferdinand Steinhauser (1905–1991) Ozonmessungen nach Ehmerts Methode 1957–1959 durchgeführt. Systematische Messungen, mit Ausnahme in Wahnsdorf (s. weiter unten) wurden weltweit erst wieder nach 1970 durchgeführt.

Generell wurde aber *Regener*s Sicht akzeptiert, dass bodennahes Ozon seine Quelle im Transport aus der Stratosphäre hat. Selbst der bekannte deutsche Atmosphärenchemiker Christian Junge (1912–1996) schreibt 1963 in seiner Monographie (auf Seite 49) „Air Chemistry and Radioactivity": „ There is no evidence of tropospheric ozone sources, except polluted areas, e.g., Los Angeles, and the profiles seem to be in qualitative agreement with Regeners concept that tropospheric ozone is exclusively of stratospheric origin." Auch Wolfgang Warmbt (1916–2008), bekannt für seine Ozonmessungen am Meteorologischen

Observatorium Wahnsdorf[40], hat 1964 noch gemeint, dass es keinerlei Erklärung für die hohen Ozonwerte (bis zu 0,5 mg m^{-3}) in Los Angeles gibt, die von Arie Jan Haagen-Smit (1900–1977) und seinen Mitarbeitern gefunden wurden.

Weltweit sind die vom Observatorium Wahnsdorf aus organisierten Ozonmessungen historisch einmalig. Der Direktor Johannes Goldschmidt (1894–1952) initiierte nach dem Weltkrieg Ozonmessungen (wir wissen nichts über seine Beweggründe), die 1952 von Friedrich Teichert (1905–1986), der nach Goldschmidts plötzlichen Tod Leiter des Observatoriums wurde, begonnen wurde[41]. Teichert[42] verließ die DDR nach Westdeutschland im Jahr 1956 und Warmbt (der bereits seit 1953 an den Arbeiten zum Ozon beteiligt wurde) setzte dessen Arbeiten fort und baute das weltweit erste Messnetz auf, dass nach Warmbts Berentung (1981) von Uwe Feister (1950 geboren) bis 1990 fortgesetzt wurde. Teichert testete zunächst verschiedene chemische Methoden und entschied sich für das Cauer-Verfahren; 1953 und 1954 unternahm er am 80m-Turm am Observatorium Lindenberg zeitgleich Boden- und Turmmessungen. Teichert akzeptierte Regeners Ansicht, und Junge fand die Messergebnisse so beachtlich, dass er sie in seine Monographie (1963) mit aufnahm. Warmbt hat erstmalig[43] 1964 ausführlich über seine Ergebnisse publiziert und 1966 in der internationalen Fachzeitschrift „Tellus". Es wurden schrittweise 8 Stationen in Ostdeutschland aufgebaut und betrieben. In Wahnsdorf gab es anfangs das Problem der Querempfindlichkeit mit Schwefeldioxid (SO_2). Die Station Arkona (seit 1956) an der Ostsee ist die erste Messreihe, die einen deutlichen Anstieg des bodennahen Ozons zeigt (von Warmbt 1979 berichtet), und der sich bis zum Ende der Messreihe 1990 fortsetzte); Abb. 3. Es ist bemerkenswert, dass Junge bereits 1962 die Notwendigkeit eines globalen Messnetze für Ozon erkannte, aber aus der Sicht des Stratosphäre-Troposphäre-Austausches. Warmt führte Ozonmessungen durch auf Bergen in der Hohen Tatra, während einer Schiffsexpedition in den Nordatlantik (1965) und mit *Joachim Kolbig* (1933–1999) in der Antarktis (Station Mirny). Den beobachteten Anstieg in der bodennahen Ozonkonzentration führte er auf die ansteigende Luftverschmutzung durch Stickstoffoxide und Kohlenwasserstoffe zurück; er hat richtig erkannt, dass es sich nicht um ein lokales, sondern ein großräumiges Problem handelte.

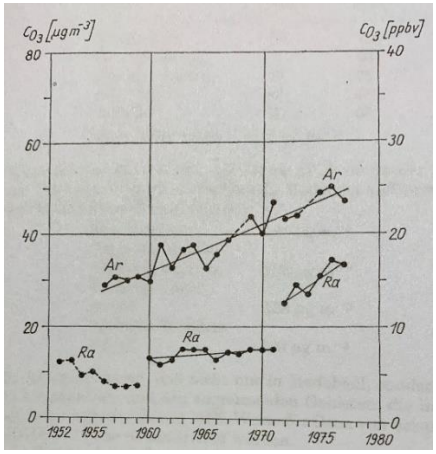

Abb. 3: Trend der mittleren Jahreskonzentration von Ozon an den Stationen Wahnsdorf und Arkona (Warmbt 1979, 28).

40 Die Landeswetterwarte Wahnsdorf wurde 1916 gegründet und befindet sich am Rand von Dresden in Radebeul auf einem Hügel 246 m a.s.l. (Dresden liegt in einem Tal). 1928 wurde es zum Meteorologischen Observatorium erhoben.

41 Teichert begann auch mit dem Monitoring von Luftschadstoffen (Staub, SO_2), Radioaktivität und Inhaltstoffen von Regenwasser.

42 Sein Name wurde in der DDR „totgeschwiegen" und tauchte in keiner Wahnsdorf-Publikation bis 1989 mehr auf.

43 Warmbt habilitierte sich 1962 über die Ozonmessungen an der TU Dresden.

Ähnliche Ozontrends, wenngleich mit wesentlich kürzeren Messreihen, wurden von Ian Edward Galbally (geboren 1945) in Australien (1972) und Walter Attmannspacher (1921–1992) am Bergobservatorium Hohenpeißenberg (1976) publiziert. Mit Ende der 1970er Jahre begannen weltweit Langzeitmessungen des Ozons, an ausgewählten Stationen auch mittels Ballons, mit denen man feststellte, dass der Trend in der freien Troposphäre (was chemisch verständlich ist) am stärksten war (s. Abb. 4). Die photochemische Bildung von Ozon in der unteren Troposphäre geht seit den späten 1990er Jahren in vielen Regionen (vor allem Europa und Nordamerika) stetig zurück; es ist zu erwarten, dass wir uns wieder den natürlichen Bedingungen des 19. Jahrhunderts nähern.

10 Ozonmessungen in der Stratosphäre

In den 1920er Jahren bildete sich eine internationale Gemeinschaft von Ozonforschern heraus mit drei führenden Wissenschaftlern: Charles Fabry (1867–1945) aus Frankreich, Gordon Dobson (1889–1975) aus dem Vereinigtem Königreich und Paul Götz (1891–1954) aus der Schweiz. Götz (1951: 288) schreibt: „It is fascinating to observe how ozone pulsates through the atmosphere like blood circulating in an organism. Ozone is created by radiation in high-altitude layers. […]. And finally, diffusing to the vicinity of ground level, the ozone re-enters the oxygen metabolism“. Fabry und Henri Buisson (1873–1944) entdeckten die Ozonschicht im Jahr 1913. Gordon Miller Bourne Dobson und Douglas Neill Harrison (1901–1987) vom Britischen Meteorologischen Dienst haben 1924 ein Instrument konstruiert, mit dem man die Gesamtozonmenge (Säulenkonzentration) mittels eines Photometers und einer photographischen Platte messen konnte. Da es sehr kompliziert in der Handhabung war, hat Dobson 1931 ein neues Instrument mit zwei Prismen und photoelektrischer Detektion entwickelt, das zum Standardinstrument für die folgenden Jahrzehnte werden sollte, Dobson-Spektrophotometer genannt. Seitdem wird die Gesamtozonmenge in Dobson-Einheiten angegeben (1 Du ist definiert als eine Schichtdicke von 0,01 mm reinen Ozons). Nach ersten Beobachtungen in Oxford (1924–1925) wurden 7 Instrumente gebaut und an verschiedenen Stationen in Europe und eins in Chile stationiert. Danach wurden einige der Instrumente stationiert in Kalifornien, Ägypten, Indien, Neuseeland und Spitzbergen (1928–1929) und in den 1930er Jahren an weiteren Orten, u.a. in Shanghai. Vor allem Dobson und Götz führten umfangreiche Messungen durch und kamen zu fundamentalen Ergebnissen über die atmosphärische Ozonverteilung. Wissenschaftlich wertvoll sind vor allem die Ozonmessungen von Arosa (1926–1946) und Tromsø (1939–1948).

1929 wurde die erste internationale Ozonkonferenz in Paris abgehalten mit 35 Teilnehmern; unter verschiedenen Bezeichnungen wurden bis 2019 35 Konferenzen organisiert. Es ist bemerkenswert, dass das dritte Ozonsymposium 1944 in Tharandt durchgeführt wurde; von ausländischen Teilnehmern konnte nur Götz anreisen. Ursprünglich war geplant, dass in Europa 15 Stationen langfristig betrieben werden sollten, aber neben Arosa und Tromsø hat nur Potsdam 1939 ein Gerät erhalten und der Krieg verhinderte weitere Stationen. Auf Anregung des Astronomen Karl-Otto Kiepenheuer (1910–1975) aus Göttingen hat Otto Hoelper (1891–1944), Direktor des Meteorologischen Observatoriums Potsdam, die Konstruktion eines deutschen, einfacheren Gerätes veranlasst, das 1943 in Schauinsland genutzt wurde. Das Dobson-Instrument Nr. 9 wurde 1941–1945 in Potsdam betrieben durch Maria Dorfwirth (unbekannte Lebensdaten) und um 1950 mit neuen Kalibrierungsdaten erneut ausgewertet. Die Daten wurden von Hans Georg Theodor Hinzpeter (1921–1999), dem damaligen Leiter des Potsdam-Observatoriums, 1952 publiziert, ohne dass er Maria Dorfwirth auch nur erwähnte (!).

Der Bau von Radiosonden war auch vorgesehen, wurde aber bis zum Kriegsende nicht mehr realisiert. In den USA haben die Physiker William Weber Coblentz (1873–1962) and Ralph Stair (unbekannte Lebensdaten) Ende der 1930er Jahr erfolgreich Ozonsonden gebaut und Messungen bis Ende der 1940er Jahre durchgeführt.

Erich Regener und sein Sohn Victor Regener haben erstmals 1933 mit Ballonsonden die vertikale Ozonverteilung mit einem kleinen Spektrographen bis zu 30 km Höhe erkundet; fortgesetzt in den USA 1949 durch Victor Regener. In den USA wurden 1946 und 1948 erstmals mit deutschen V2-Raketen Höhenmessungen durchgeführt; erste Satellitenmessungen begannen in den frühen 1960er Jahren.

Karl-Heinz Grasnick (1916–2000), der aus sowjetischer Kriegsgefangenschaft 1950 nach Potsdam zurückkehrte, verbesserte das Hoelper-Spektrometer und führte während des Internationalen Geophysikalischen Jahrs (IGY) 1957–1958 intensive Messungen durch. Ursprünglich war das Dobson Nr. 71 dafür bestellt, kam aber erst 1959 in Potsdam an und wurde dann an der sowjetischen Antarktis-Station Mirny 1959–1961 durch Günther Skeib (1919–2012) and Christian Popp (1928–1960) betrieben. Reguläre Messungen begannen mit diesem Gerät 1964 in Potsdam, das „Meteorologisches Hauptobservatorium" (MHO) wurde. 1974 folgte nach Grasnick als führender Wissenschaftler Uwe Feister; in diesem Jahr wurde das MHO regionales Ozon-Zentrum der WHO (*World Meteorological Organisation*) und das ehemalige Dobson Nr. 9 von 1939 wurde in die Nr. 64 umgewandelt; schließlich wurde es zu Beginn der 1990er Jahre nach Hohenpeißenberg umgesetzt. Am Observatorium Hohenpeißenberg (Abb. 4) begannen systematische Ozonbeobachtungen mit Ozonsonden Ende der 1950er Jahre, mit dem Dobson Nr. 194 und einer Brewer-Mastsonde[44] im Jahr 1967; Lidarmessungen des stratosphärischen Ozons kamen 1987 hinzu (bodennahes Ozon mit einem nasschemischen Verfahren seit 1971 und mit einem Chemilumineszenz-Gerät ab 1977). 2003 wurde das Potsdam Observatorium durch den Deutschen Wetterdienst geschlossen.[45]

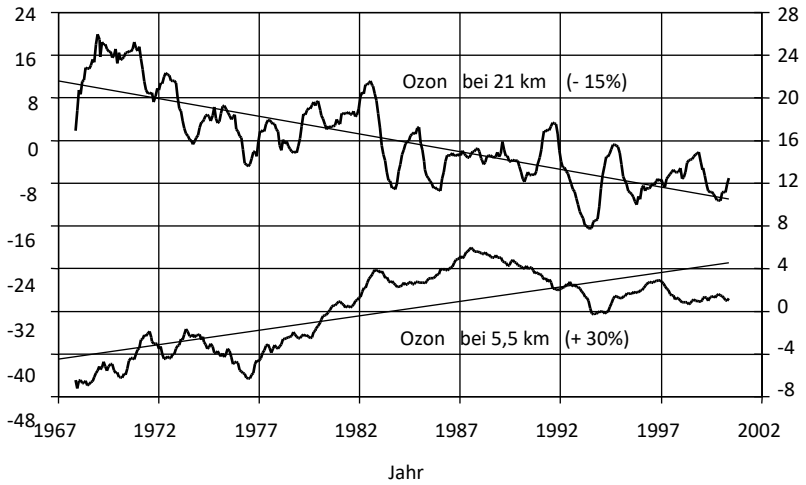

Abb. 4: Trend der Ozonkonzentration (Abweichung vom Mittel in mbar) in 2 Höhen am Observatorium Hohenpeißenberg: linke Ordinate: Stratosphärisches Ozon, rechte Ordinate: troposphärisches Ozon. Pers. Mitt. von Hans Claude (Möller 2003: 592).

[44] *Alan West Brewer* (1915–2007) war ein knadisch-englischer Physiker und Klimatologe.

[45] Soviel zum Respekt des (westdeutschen) Deutschen Wetterdienstes vor den historischen Verdiensten des Observatoriums Potsdam in der Atmosphärenforschung.

Neben Dobson, Brewer und Dütsch, führten in den 1950er Jahren Yasuo Miyake und seine Mitarbeiter vom Meteorologischen Institute Tokio umfangreiche Messungen des Gesamtozons durch und theoretische Arbeiten zur Ozonbildung in der oberen Atmosphäre. Eine wichtige Rolle in der frühen Geschichte der stratosphärischen Ozonforschung (beginnend 1928) spielte der indische Physiker Kalpathi Ramakrishnan Ramanathan (1893–1984) und dessen Mitarbeiter. Ramanathan wies 1954 auf den extrem wichtigen Zusammenhang zwischen atmosphärischen Ozon und der allgemeinen Zirkulation der Atmosphäre hin.

In der Antarktis begannen Gesamtozonmessungen bereits 1955 in Vorbereitung des IGY an der Station Halley Bay. Der Britische Geophysiker Joseph Charles [Joe] Farman (1930–2013) vom *British Antarctic Survey* hat dort mit seiner Gruppe im Jahr 1984 das „Ozonloch" (*ozone hole*) entdeckt. Es ist mitteilungswert zu erwähnen, dass der Begriff „Ozonloch" erstmals im Deutschen 1955 benutzt wurde von Hans-Karl Paetzold (1916–2002 und Helmut Zschörner (1920–2005) bei spektralen Untersuchungen der Sonnenstrahlung auf der Zugspitze, um die starken lokalen Variationen der vertikalen Ozonverteilung zu beschreiben.

Abgesehen von Gennadij Petrovič Guščin [Геннадий Петрович Гущин] (1920–2009) und Aleksandr Christoforovič Chrgian [Александр Христофорович Хргиан] (1910–1993) blieben, wie bereits erwähnt, die Aktivitäten sowjetischer Wissenschaftler weitgehend unbemerkt von der „westlichen" Welt. 1933–1935 führte der Astronom N. P. Lugin [Н. П. Лугин] (unbekannte Lebensdaten) Gesamtozonmessungen am astrophysikalischen Observatorium in Kučino [Кучино] nahe Moskau durch. Zur selben Zeit begann der Physiker Sergej Fedorovič Rodionov [Сергей Федорович Родионов] (1907–1968) mit seinen Mitarbeitern an der Universität Leningrad das ultraviolette Spektrum der Sonnenstrahlung in Vorbereitung der Elbrus-Expedition zu untersuchen, um dann 1934 und 1935 das Gesamtozon im Kaukasus zu bestimmen. 1949 entwickelten Rodionov und Mitarbeiter ein einfaches Ozonometer auf der Grundlage von Glasfiltern und in den 1950er Jahren wurden drei verschiedene Methoden am MGO und CAO entwickelt.[46] (Spektrophotometer mit Prismen, Spektrograph und Elektrophotometer). Die Ozonometer M-83 and M-124 wurden in die Produktion überführt und 145 bzw. 450 Geräte gebaut und weltweit genutzt. Guščin war der führende Wissenschaftler für die 11 Stationen während IGY und das sowjetische Messnetz von 45 Stationen 1960–1970. Von 1970 an wurde neben Guščin auch Arkadij Morduchovič Šalamjanskij [Аркадий Мордухович Шаламянский] (1936–2021) ein leitender Wissenschaftler für das Gesamtozon-Messnetz. 1970 begannen am CAO routinemäßige Raketenbeobachtungen (1955 erfolgten bereits erste Versuche). Nach dem Zusammenbruch der Sowjetunion 1990 rettete Šalamjanskij das Messnetz; heute werden noch 28 Stationen und eine weitere an der antarktischen Station Tomsk betrieben, etwa 1/3 der weltweit operierenden Stationen.

---

46 Geophysikalisches Hauptobservatorium: *Main Geophysical Observatory* (MGO) [Главная геофизическая обсерваторая (ГГО)], 1849 in Sankt Petersburg als Physikalisches Hauptobservatorium [Главная физическая обсерватория (ГФО)] gegründet und von Adolph Theodor Kupffer [Адольф Яковлевич Купфер] (1799–1865) geleitet, 1924 umbenannt in MGO. 1949 erhielt das Observatorium den Namenszusatz des Russischen Klimatologen Aleksandr Ivanovič Voejkov [Александр Иванович Воéйков] (1842–1916).

Zentrales Aerologisches Observatorium in Dolgoprudny [Долгопрудный] in der Nähe Moskaus: *Central Aerological Observatory* (CAO) [Центральная Аэрологическая Обсерватория (ЦАО)], gegründet 1941.

11 Schlussbemerkungen

Im Laufe der Geschichte hat sich gezeigt, dass Sauerstoff chemisch als O, O_2, O_3 und sogar O_4 existiert, als Radikal oder Molekül in der Atmosphäre und in verschiedenen Bindungsformen anorganischer und organischer Substanzen. Sauerstoff bildet diverse funktionelle Gruppen von hoher Bedeutung für chemische Prozesse in der Natur und für den Menschen. Seine Entdeckung vor 250 Jahren führte nahezu unmittelbar zu einem neuen Teilgebiet der Chemie (oder auch Meteorologie – je nach Sichtweise), der Atmosphären- oder Luftchemie. Unser heutiges (nahezu vollständiges?) Verständnis der Sauerstoffchemie erforderte auch fast 250 Jahre Forschung. Ohne Zweifel ist Sauerstoff eines der wichtigsten, vielleicht sogar das wichtigste Element auf unserer Erde. Allerdings hat jedes Element seinen Platz und seine Funktion im Naturhaushalt, wenngleich auch nicht immer essentiell für den Menschen. Wenngleich Sauerstoff unabdingbar für Mensch und Tier ist, so würde eine nur um wenige Prozente höhere atmosphärische Konzentration die Erde „zum Brennen" bringen und umgekehrt eine niedrigere Konzentration das Atmen nicht mehr ermöglichen. Die Evolution das atmosphärischen Sauerstoffs war (wir wissen nicht ob er geologisch beendet ist – wahrscheinlich nicht) ein über Milliarden Jahre fortschreitender Prozess in enger geologisch-biologischer Kopplung. Insbesondere aus der Ozonchemie haben wir gelernt, dass sowohl ein Zuwenig als auch ein Zuviel unser Klima negativ (im menschlichen Sinn) beeinflusst. Von einer essentiellen Beeinflussung der atmosphärischen Sauerstoffkonzentration durch den Menschen (selbst wenn alle fossilen Stoffe auf einmal verbrannt würden) sind wir weit entfernt. Aber wer weiß, ob nicht doch einmal die globale Photosynthese (unsere Sauerstoffquelle) durch den Menschen und von ihm hervorgerufene Klimaänderungen beeinflusst wird. Was wir aus den luftchemischen Forschungen der vergangenen Jahrzehnte gelernt haben, ist vor allem, dass Spurenstoffe die Treiber in chemischen und physikalischen Prozessen sind und deren langfristige Konzentrationsänderungen zur Änderung unseres Klimas führen. Unsere stofflich-energetische Zukunft ist durch drei Elemente bestimmt: Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, die in der globalen Redox-Reaktion CH_4 (+ O_2 – H_2O) = CO_2 (+ H_2 – H_2O) = CH_4 verknüpft sind; Sauerstoff ist der Treiber für Oxidationen, Wasserstoff für Reduktionen und Kohlenstoff (sowie seine Verbindungen) ist das Material der lebenden Natur (wozu auch wir Menschen gehören). Atmosphärisches CO_2 ist der Rohstoff für die Photosynthese (für den Menschen durch *air capture* und *methanation*) und H_2O die Quelle für Wasserstoff und Sauerstoff; letztere kehren zum Wasser zurück.

Bibliographie

Adelung, Johann Christoph (1796): *Grammatisch-kritisches Wörterbuch der Hochdeutschen Mundart (in 4 Bänden,* Band 2. Leipzig: Breitkopf und Härtel.

Andrews, Thomas (1855): „On the constitution and properties of ozone". *The Chemical Gazette* 13, 339-340. Siehe auch: „Ueber Ozon". *Annalen der Chemie und Pharmacie* 97 (1855) 371–373.

Auer, R. (1939): „Ueber den täglichen Gang des Ozongehalts der bodennahen Luft". *Gerlands Beiträge zur Geophysik* 54, 137–145.

Bach, Alexei Nikolajewitsch (1902): „Hydrotetroxyd und Ozonsäure". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 35, 3424–3425.

Baumgartner, Andreas Freiherr von (1832): „Untersuchung der atmosphärischen Luft und der Luft-Electricität in Wien während des epidemischen Brechdurchfalls". *Medicinische Jahrbücher des k. k. österreichischen Staates* 12, 83–88.

Beard, George Miller (1874) „Atmospheric electricity and ozone: their relation to health and diseases“. *The Popular Science Monthly* 4, 456–469.

Benrath, Alfred Hermann (1912): *Lehrbuch der Photochemie.* Heidelberg: C. Winkler's Universitätsbuchhandlung.

Bentley, Richard (1906): „The meteorology of daily life“. *Q. J. Roy. Meteor Soc.* 32, 81–112.

Berthelot, Marcellin Pierre Eugène (1880): „Observations sur la décomposition du permanganate de potasse par l'eau oxygénée“. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 90, 656–660.

Betz, Philipp Friedrich (1848): „Bericht über die Beobachtungen auf Ozon im Monate Januar“. *Medicinisches Correspondenzblatt des Württembergischen Ärztlichen Vereins* 18, 29–31.

Bineau, Armand (1855): „Note sur l'ozone atmosphérique“. *Annales de sciences physique et naturelles, d'agriculture at d'industrie* 7, 250–255.

Boehm, Joseph Georg (1858): „Untersuchungen über das atmosphärische Ozon“. *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien – mathematisch-naturwissenschaftliche Classe* 29, 409–440.

Boklund, Uno (1957): „A lost letter from Scheele to Lavoisier“. *Lychnos* 17, 39–62.

Boyle, Robert (1690) *An experimental discourse of some unheeded causes of the insalubrity and salubrity of the air being a part of an intended natural history of air.* London: Sam. Smith. (imprint EEBO editions).

Boyle, Robert (1692): *The general history of the air designed and begun by the Honble.* London: Printed for Awnsham and John Churchill.

Bridge, James Howard (1907): „Ozone: its nature, production and uses“. *Journal of the Franklin Institute* 163, 355–381.

Brown, Alexander Crum (1869): „Ozone". *Journal of the Scottish Meteorological Society* 2, 253–256.

Bruhns, Karl Christian (1867): *Resultate aus den meteorologischen Beobachtungen angestellt an mehreren Orten im Königreich Sachsen in den Jahren 1848–1863 und an den 22 Kgl. Saechsischen Stationen im Jahre 1864: Nach den monatlichen Zusammenstellungen im statistischen Bureau des Kgl. Ministeriums des Innern bearbeitet von C. Bruhns*, Band 2. Leipzig:. J. Günther.

Bruhns, Karl Christian (1870): *Resultate aus den meteorologischen Beobachtungen angestellt an den 25 Kgl. Sächsischen Stationen im Jahre 1868*. Bearbeitet v. C. Bruhns. Jg. 5. Dresden: Teubner.

Bruhns, Karl Christian (1877): *Resultate aus den meteorologischen Beobachtungen angestellt an 24 kgl. sächsischen Stationen in den Jahren 1872 und 1873*. IX. und X. Jahrgang. Dresden: Teubner.

Busch, Gabriel Christian Benjamin (1807): *Handbuch der Erfindungen. Vierten Theils erste Abtheilung, den Buchstaben E enthaltend.* Eisenach: J. G. E. Wittekindt.

Cavallo, Tiberius (1782): *A complete treatise on electricity in theory and practice with original experiments. 2nd ed. with considerable additions and alterations*. London: C. Dilly and J. Bowen.

Cavallo, Tiberius (1803): *The elements of natural or experimental philosophy, in four volumes*, Vol. 3. London: T. Cadell and W. Davies.

Cavendish, Henry (1783): „An account of a new eudiometer“. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London* 73, 106–135.

Cavendish, Henry (1784): „Experiments on air“. *Philosophical Transactions of the Royal Society, London* 74, 119–153 and **75** (1785) 372–384. Alembic Club Reprint (1893) No. 3, Edinburgh: W. F. Clay.

Chapman, Sydney (1930) „A theory of upper-atmospheric ozone“. *Memoirs of the Royal Meteorological Society* **3**, 103–125. Siehe auch: „Discussion of memoirs. On a theory of upper-atmospheric ozone“. *Q. J. Roy. Meteor Soc.* 58 (1932) 11–13.

Clarke, Frank Wigglesworth (1908): *The data of geochemistry*. Bulletin No. 330. Washington: US Govn. Printing Office.

Clausius, Rudolf Julius Emanuel (1857): „Ueber die Art der Bewegung welche wir Wärme nennen". *Annalen der Physik und Chemie* 100, 353–380.

Clausius, Rudolf Julius Emanuel (1858): „Ueber die Natur des Ozons". *Annalen der Physik und Chemie* 103, 644–652.

Cruickshank, William (1801): „Additional remarks on galvanic electricity. *Journal of Natural Philosophy, Chemistry, and the Arts"* 4, 254–264. *Siehe auch*: „Fortgesetzte Beobachtungen über chemische Wirkungen der galvanischen Electricität". *Annalen der Physik* 7, 88–113.

Crutzen, Paul Joseph (1986): *Is the detergent of the atmosphere decreasing: importance of methane for the OH radical concentration and atmospheric photochemistry*. Luxembourg: Commission of the European Communities.

Dalton, John (1802): „Experimental Essays, on the Constitution of mixed Gases; on the Force of Steams or Vapours from Water and other Liquids in different Temperatures, both in a Torricellian Vacuum and in Air; on Evaporation; and on the Expansion of Gases by Heat". *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester* 5 (Part 2), 535–603.

Dalton, John (1805): „Experimental enquiry into the proportions of the several gases or elastic fluids constituting the atmosphere". *Memoirs of the of the Literary and Philosophical Society of Manchester*, 2nd series, 1, 244–258.

Dancer, John Benjamin (1876): „An account of some early experiments with ozone, and remarks, upon its electric origin". *Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester* 15, 121–127.

Davy, Humphry (1801): „An account of a new Eudiometer". *Journals of the Royal Institution* 1, 45–48; republished in *Philosophical Magazine* 10, 56–58; *siehe auch*: *A Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts* 5 (1801), 175–177.

de la Rive, Auguste Arthur (1845): „Sur l'ozone". *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 20, 1291.

Dohrandt, Ferdinand Bogdanovič (1874): „Zur Kritik der Ozonbeobachtungen". *Repertorium für Meteorologie* (hrsg. Kaiserliche Akademie der Wissenschaften St. Petersburg) 3 (no. 4), 1–16.

Ebermayer, Ernst (1873): „Ozongehalt der Luft im Walde und freiem Felde, oder hygienische Bedeutung des Waldes". *In*: *Die physikalischen Einwirkungen des Waldes auf Luft und Boden und seine klimatologische und hygienische Bedeutung: begründet durch die Beobachtungen der forstl.-meteorolog. Stationen im Königreich Bayern*. Aschaffenburg: Krebs, 237–246.

Ecker, Johann Alexander (1847): „Das Ozon vielleicht Ursache von Krankheiten. Beobachtungen von C. J. Schönbein". *Zeitschrift für rationelle Medicin* 6, 178–184.

Edgar, J. L. und Friedrich Adolf Paneth (1941): „The separation of ozone from other gases *J. Chem. Soc.* 0, 511–519. „The determination of ozone and nitrogen dioxide in the atmosphere". *J. Chem. Soc*, 519–527.

Engler, Carl Oswald Viktor (1879): Historisch-kritische Studien über das Ozon. *Leopoldina. Mitteilungen der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina*. Heft 15, Halle: Kreuz-Verl.

Fischer, Johann Carl (1802): *Geschichte der Physik seit der Wiederherstellung der Künste und Wissenschaften*. Zweyter Band. , Göttingen: J. F. Röwer.

Fontenelle, Jean-Sébastien-Eugène Julia de (1832): „Analyse der atmosphärischen Luft in Paris". *Notizen aus dem Gebiete der Natur- und Heilkunde* 23, 229–230.

Fox, Cornelius Benjamin (1873): *Ozone and antozone. Their history and nature. When, where, why*, how *ozone is observed in the atmosphere?* London: J. & J. Churchill.

Gaillard, Samuel Edwin (1864): „Dr. Gaillard's prize essay on ozone; its relation to health and diseases". *Boston Medical and Surgical Journal* 71, 129–136, 152–162, 171–181, 218–222, 232–237, 252–256, 272–276, 294–297. Auch als Buch publiziert (Dissertation) in Boston,

Medical Society 1864 (53 S.), nachgedruckt vom Journal (umbenannt in 1929 zu *The New England Journal of Medicine*).

Gay-Lussac, Joseph Louis (1805): „Bericht Gay-Lussac´s von seiner aerostatischen Reise, am 16ten Sept. 1804". *Annalen der Physik* 20, 19–37.

Glückauf, Eugen (1944): „The ozone content of the surface air and its relation to some meteorological conditions". *Q. J. Roy. Meteor. Soc.* 70, 13–21.

Gmelin, Johann Friedrich (1798): „Beitrag zur Geschichte der chemischen Kenntnisse der sogenannten Gasarten aus früheren Zeiten". *Göttingisches Journal der Naturwissenschaften* **1**, Heft 4, 1–22.

Gmelin, Johann Friedrich (1801): „On the chemical knowledge which the philosophers of the 16th and 17th century had of different gases". *Philosophical Magazine Series 1* **11**, 193–292. Übersetzung aus dem Deutschen von Gmelin (1798).

Gmelin, Leopold (1852): *Handbuch der Chemie.* 1. Band. *Handbuch der anorganischen Chemie*, 1. Band (Cohäsion, Adhäsion, Affinität, unwägbare Stoffe und unorganische Verbindungen der nichtmetallischen wägbaren Stoffe). 5. Auflage, Heidelberg: Univ.-Buchhandl. K. Winter, Heidelberg.

Goldstein, Gotthilf-Eugen (1903): „Über Ozonbildung". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 36, 304–309.

Götz, Friedrich Wilhelm Paul (1951): „Ozone in the atmosphere". In: *Compendium of Meteorology,* ed. by T. F. Malone. Boston, MA: American Meteorological Society. 275–291.

Gräfenberg, Leopold (1902): „Das Potential des Ozons". *Z. Elektrochem.* 8, 2 97–301.

Grapi, Pere (2019): *Inspiring air. A history of air-related science.* Wilmington:Vernon Press.

Grimaux, Édouard (1890): „Une lettre inedite de Scheele a Lavoisier". *Revue Générale des Sciences Pures at Appliquées* **1**, 1–2.

Hales, Johann Baptist van (1727): *Vegetable staticks: or an account of some statical experiments on the sap in vegetables: being an essay towards a natural history of vegetation. Also, a specimen of air, by a great varity of chamio-statical experiments, which were read at several meetings before to the Royal Society.* London: W. and J. Innys. Siehe auch: *The Scientific Book Guild.* Reprinted with forward by M. A. Hoskin, London 1961.

Helmont, Johann Baptist van (1662): *Oriatrike or, Physick Refined. The common Errors therein refuted, and the whole art reformed and rectified: being a new Rise and Progress of Phylosophy and Medicine, for the Destruction of Diseases and Prolongation of Life. Written by that most Learned, Famous, Profound, and Acute Phylosopher, and chemical Physitian, John Baptista Van Helmont, and now faithfully rebndered into English, in tendency to a common good, and the increase of true Science; by JC, sometimes of MH Oxon.* London: Lodowick Loyd.

Hempel, Walter (1885): „Die Sauerstoffbestimmung in der atmosphärischen Luft". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 18, 267–282.

Henriet, Henry and W. Bonyssy (1908): „Sur l´origine de l´ozone atmosphérique er ies causes de variations de l´acide carbonique de l´air". *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 146, 977–978.

Houzeau, Jean Auguste (1855): „Ueber den Sauerstoff im activen Zustande (*état naissant*)". *Annalen der Physik und Chemie* 95, 484–489.

Houzeau, Jean Auguste (1872a): „Sur la proportion d'ozone contenue dans l'air de la campagne et sur son origine". *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 74, 712–715.

Houzeau, Jean Auguste (1872b): „Sur l´ozone atmosphérique". *Annales de chimie et de physique* 4. ser, 27, 5–68.

Humboldt, Alexander von und Joseph Louis Gay-Lussac (1805): „Versuche über die eudiometrischen Mittel, und über das Verhältniss der Bestandtheile der Atmosphäre". *Annalen der Physik* 20, 38–92.

Hunt, Thomas Sterry (1848): „On the anomalies presented in the atomic volumes of sulfur and nitrogen, with remarks on chemical classification, and a notice of M. Laurent's theory of binary molecules". *American Journal of Science and Arts* 56, 170–178.

Kopp, Hermann Franz Moritz (1869): „Die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers". In: Ders.: *Beiträge zur Geschichte der Chemie*. Braunschweig: Fr. Vieweg und Sohn, 235–310.

Laskowsky, *Nikolai Erastowitsch* (1850): „Ueber die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu Moskau während der Cholerazeit". *Annalen der Physik und Chemie* 75, 176–190.

Laurent, Auguste (1846): „Recherches sur les combinaisons azotée". *Annales de chimie et de physique* 18, 266–298.

Lauscher, Friedrich (1984): *Ozonbeobachtungen in Wien von 1852 bis 1981. Zusammenhänge zwischen Ozon und Wetterlagen*. Publikation Nr. 284. Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik in Wien.

Lavoisier, Antoine-Laurent de (1774): *Opuscules Physiques et Chymiques. Tome Premier*. Paris: Durand neveu, Libraire, rue Galande.

Lavoisier, Antoine-Laurent de (1780): „Mémoire sur la combustion en général". *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences Année 1777*, pp. 592–600.

Lavoisier, Antoine-Laurent de (1792): „Bemerkungen über das Phlogiston". In: *Physikalisch-chemische Schriften*. Aus dem Französischen übersetzt, Band 4. Greifswald: Anton Ferdinand Röse, 285–333.

Lender, Carl Friedrich Constantin (1872): „Das atmosphärische Ozon, nach Messungen in Marienbad, Kissingen und Mentone". *Deutsche Klinik* 24, 173–174, 181, 221–225, 233–234, 241–243, 249–252, 269–270, 282–284, 298–302, 305–307.

Lichtenstein, Eduard (1876): „Beitrag zur Polarforschung". *Leopoldina* 12, 122–128.

Liebreich, Matthias Eugen Oskar (1880): „Ueber Ozon". *Deutsche Medizinische Wochenschrift* 6, 317–319.

Lockemann, Georg (1929): Priestley. *In*: Bugge, Günther (Hg.): *Das Buch der grossen Chemiker*. Berlin: Verlag Chemie, 263–173.

Loew, Oskar (1870): „On the formation of ozone by rapid combustion. *American Journal of Science"* 2nd series, 49, 369.

Luz, Johann Friedrich (1807): *Anweisung, das Eudiometer des Herrn Abt von Fontana zu verfertigen und zum Gebrauch bequemer zu machen, ingleichen durch eine sehr einfache Einrichtung in kurzer Zeit Mineralwasser zu verfertigen*. Nürnberg und Leipzig: E. Weigel und A. G. Schneider.

Maack, Petrus Heinrich Karl von (1856): „Beiträge zur Ozonometrie. Erster Artikel. Kritik des Schönbeinschen Ozonometers". *Archiv des Vereins für gemeinschaftliche Arbeiten zur Förderung der wissenschaftlichen Heilkunde* (Marburg) 2, 24–30.

Mackereth, Thomas (1868): „On ozone and its probable connection with solar radiation. ozone". *Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester* 7, 213–219.

Marignac, Jean-Charles de (1845): „Sur la Production et la Nature de l'Ozone". *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 20, 808–811; *Annales de chimie et de physique* [3] 14, 252–255. *Journ. de Pharm.* 7, 450–454. *Archiv d l' Electricité* , *Bibl . univ. Génève* 5, 5–11.

Marti, Antonio de y Franquès (1805): „Antonio de Marti's eudiometrische Untersuchungen". *Annalen der Physik* 19, 389–393.

Mayow, John (1674): *Tractateus quinque medico-physici. Quorum primus agit de sal-nitro, et spiriti nitro-aereo. Secundus de respiratione. Tertius de respiratione foetus in utero, et ovo. Quartus de motu musculari, et spiritius animalibus. Ultimus de rhachixite*. Oxonii [Oxford]: E Theatro Sheldoniano.

Mendeleev, Dmitrij Ivanovič [Менделеев, Дми́трий Ива́нович] (1895): *Основые химий.* С.-Петербургъ: Типография В. Демакова; Englische Ausgabe: *The principles of chemistry*. London 1897, 2nd ed., in 2 Vol.

Moffat, Thomas Barbour (1853): „On medical meteorology". *Association Medical Journal* **1**, 129–130.

Möller, Detlev Michael (2003): *Luft*. Berlin: De Gruyter.

Möller, Detlev Michael (2022): *Atmospheric chemistry. A critical voyage through the history*. Berlin: De Gruyter.

Nordenskiöld, Adolf Erik (1892): *Carl Wilhelm Scheele. Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.* Stockholm :P. A. Norstedt,

Osann, Gottfried Wilhelm (1860): „Ueber den Ozon-Wasserstoff und Ozon-Sauerstoff". *J. prakt. Chem.* 81, 20–28.

Oseen, Carl Wilhelm (1942): *Carl Wilhelm Scheele. Manuskript 1756–1777*. Stockholm: Utgiven Av K. Svenska Vetenskapsakademien.

Paneth, Friedrich Adolf (1936) [ein Diskussionsbeitrag in] Résumé of the discussion on methods of observations, pp. 13–14. Conference on atmospheric ozone held at Oxford, September 9th to 11th, 1936. *Q. J. R. Meteor. Soc.* 62 (S1).

Paneth, Friedrich Adolf (1937): „The chemical composition of the atmosphere". *Q. J. R. Meteor. Soc.* 63, 433–438.

Pless, J. and Victor Pierre (1856): „Beiträge zur Kenntnis des Ozons and des Ozongehaltes der atmosphärischen Luft". *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien – mathematisch-naturwissenschaftliche Classe* 22, 211–235.

Prestel, Michael August Friedrich (1872): *Der Boden, das Klima und die Witterung von Ostfriesland.* Emden: Th. Hahn.

Prestel, Michael August Friedrich (1874): „Die periodische Veränderung des Ozongehalts der Luft im Laufe des Jahres". *Z. Öster. Ges. Met.* 9, 166–167.

Priestley J. (1772): „Observations on different kinds of air". *Philosophical Transactions of the Royal Society, London* 62, 147–264. Separate print by W. Bowyer and H. Nichols, London, 120 pp.

Priestley, Joseph (1775): *Experiments and observations of different kinds of air*. Vol. II. J. London: Johnson. Siehe auch: *The discovery of oxygen*. Part I. Experiments by Joseph Priestley. Experiments. Alembic Club Reprints No. 7, re-issue edition (pp. 29–103 of Vol. II). Livingstone, Edinburgh (1947).

Ramsay, Sir William (1896): *The gases of the atmosphere. The history of their discovery*. London: Macmillan. Extended 4th ed. in 1915.

Regener, Erich (1906): „Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige örper. *Annalen der Physik* 325 (Vierte Folge 20) 1033–1046.

Regener, Erich (1946): „Über das „photochemische Klima" der Erde". *Naturwissenschaften* 33, 163–166. Siehe auch: *Mitt. d. Dt. Akademie der Luftfahrtsforschung* Bd. 2, Heft 3 (1943) 302; *Meteorologische Zeitschrift* 60 (1943) 253.

Scheele, Carl Wilhelm (1777): *Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer. Nebst einem Vorbericht von Torbern Bergman*. Upsala und Leipzig: Verlegt von Magn. Swederus, Buchhändler; zu finden bey S. L. Crusius.

Scheele, Carl Wilhelm (1894): *Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer. Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften*. Nr. 58. Leipzig: Engelmann.

Schelenz, Herrmann Emil (1886): „Nordseebad St. Peter, Gehalt der Luft an Kochsalz, Ozon und Mikroorganismen, Kochsalzgehalt des Wassers, Sandes und des Dünengrases". *Archiv der Pharmacie* 224, 1015–1021.

Scherer, Johann Baptist Andreas Ritter von (1785): *Geschichte der Luftgüteprüfungslehre für Aerzte und Naturfreunde. In zwei Bänden*, Wien: Wappler.

Schiefferdecker, Wilhelm Friedrich (1855): „Bericht über die vom Verein für wissenschaftliche Heilkunde in Königsberg in Preussen angestellten Beobachtungen über den Ozongehalt der atmosphärischen Luft und sein Verhältnis zu den herrschenden Krankheiten". *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien – mathematisch-naturwissenschaftliche Classe* 22, 191–237.

Schönbein, Christian Friedrich (1840): **„**Beobachtungen über den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch". *Annalen der Physik und Chemie* 50, 616–635.

Schönbein, Christian Friedrich (1840–43): „Beobachtungen über den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Elektricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch". *Abhandlungen der Kgl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften*, III. Bd., Abt. 1. München: Akad. d. Wiss. (1840), Erste Ausgabe, 255–278.

Schönbein, Christian Friedrich (1843): „Ueber die Natur des eigenthümlichen Geruches, welcher sich sowohl am positiven Pole einer Säule während der Wasserelectrolyse, wie auch beim Ausströmen der gewöhnlichen Electricität aus Spitzen entwickelt". *Abhandlungen der Kgl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften*, III. Bd., Abt. 3. München: Akad. d. Wiss. (1843), 587–605.

Schönbein, Christian Friedrich (1867): „Ueber die Anwesenheit des Ozones in der atmosphärischen Luft". *Journal für praktische Chemie* 101, 321–333. *Siehe auch*: Sur la présence de l'ozone dans l'air atmosphérique. *Annuaire de la société météorologique de France* 15, 244–251.

Schöne, Herman Emil (1880): „Ueber die Beweise, welche man für die Anwesenheit des Ozons in der atmosphärischen Luft angeführt hat". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 13, 1503–1508.

Severinghaus, John Wendell (2003): „Fire-air and dephlogistication. Revisionisms of oxygen's discovery". *Advances in Experimental Medicine* and *Biology* 543, 7–19.

Shapter, Thomas (1854) "Observations on the development of ozone, and a deoxidizing property in the atmosphere". *Association Medical Journal* 2, 733.

Soret, Jacques-Louis (1864): „Ueber die volumetrischen Beziehungen des Ozons". *Annalen der Chemie und Pharmacie* 130, 95–101; *siehe auch*: „Ueber das volumetrische Verhalten des Ozons". *Annalen der Physik und Chemie* 121, 168–283.

Spengler, Ludwig (1849): „Influenza und Ozon". *Zeitschrift für rationelle Medicin* 7, 70–74.

Sztejnberg, Aleksander (2018): "Immortal fame of the Swedish apothecary and chemist: Carl Wilhelm Scheele (1742–1786) in the literature between the 19th and 21th centuries". *Ciencias Químicas* 49, 1–16.

Tarasick, David, Ian E. Galbally, Owen R. Cooper, Martin G. Schultz, Gerard Ancellet, Thierry Leblanc, Timothy J. Wallington, Jerry Ziemke, Xiong Liu, Martin Steinbacher, Johannes Staehelin, Corinne Vigouroux, James W. Hannigan, Omaira García, Gilles Foret, Prodromos Zanis, Elizabeth Weatherhead, Irina Petropavlovskikh, Helen Worden, Mohammed Osman, Jane Liu, Kai-Lan Chang, Audrey Gaudel, Meiyun Lin, Maria Granados-Muñoz, Anne M. Thompson, Samuel J. Oltmans, Juan Cuesta, Gaelle Dufour, Valerie Thouret, Birgit Hassler, Thomas Trickl, Jessica L. Neu (2019): „Tropospheric Ozone Assessment Report: Tropospheric ozone from 1877 to 2016, observed levels, trends and uncertainties". *Elementa: Science of the Anthropocene* 7, article 39.

van Marum, Martinus (1786): *Beschreibung einer ungemein großen Elektrisir-Maschine und der damit im Teylerschen Museum zu Haarlem angestellten Versuche*. Aus dem Holländisch übersetzt. Vol. 1. Leipzig: Schwickert.

Vogel, August (1854): *Chemische Untersuchung der atmosphärischen Luft während der Cholera-Epidemie zu München*. München: Ch. Kaiser.

Walden, Paul (1952): *Chronologische Übersichtstabellen zur Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart*. Berlin: Springer-Verlag.

Warburg, Emil Gabriel (1902): „Ueber die Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff". *Annalen der Physik* 314 (*Vierte Folge* 9), 781–792. „Ueber spontane Desozonisierung". Ibid., 1286–1303.

Warburg, Emil Gabriel (1904): „Über die Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladung". *Annalen der Physik* 318 (*Vierte Folge* 13), 464–476.

Warburg, Emil Gabriel (1914): „Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. IV. Einfluß der Wellenlänge und des Druckes auf die photochemische Ozonisierung". *Sitzungsber. Berlin,* 872–885. Weitere Mitteilungen von *Warburg*: „Quantenchemische Grundlagen der Photochemie". *Z. Elektrochem.* 26 (1929) 54–59; „Zum Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen". *Z. Elektrochem.* 27 (1921) 133–142.

Warmbt, Wolfgang (1979): „Ergebnisse langjähriger Messungen des bodennahen Ozons in der DDR". *Zeitschrift für Meteorologie* 29, 24–31.

Weltzien, Carl (1860): „Ueber die Polarisation des Sauerstoffs, die Ozonide und Antozonide". *Annalen der Chemie und Pharmacie* 115, 121–129.

Wurster, Casimir (1886b) „Die Activierung des Sauerstoffs der Atmosphäre und deren Zusammenhang mit den elektrischen Erscheinungen der Luft und mit der Entstehung der Gewitter". *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 19, 3208–3217.

E-Mail-Adresse des Verfassers: de-moe@t-online.de