

Die Verteilung des Argons in der Erdatmosphäre.

Von

A. Klemenc und G. Heinrich.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule
in Wien.

(Eingelangt am 7. Okt. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

1. Den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung bildete die Frage nach der Verteilung der Edelgase in der Atmosphäre. Insbesondere sollte entschieden werden, ob durch die Wirkung der Thermodiffusion eine Anreicherung der schweren Edelgase in den höheren Schichten der Atmosphäre möglich wäre.

Diese Fragestellung lenkte die Aufmerksamkeit auf das grundsätzliche Problem der Behandlung von Diffusionsvorgängen in der Atmosphäre. Da sich hierüber in der uns zugänglichen Literatur so gut wie nichts vorfindet, erwies es sich als wünschenswert, dieser Frage näherzutreten.

In jedem Gasgemisch spielen sich Diffusionsvorgänge ab, die von der Konzentrationsverteilung der einzelnen Bestandteile abhängen. Im Bereich der Troposphäre tritt die Diffusion gegenüber den hier vorherrschenden starken konvektiven Strömungen ganz zurück, doch in der Stratosphäre und in den noch höher gelegenen atmosphärischen Schichten, wo die Konvektion nur eine geringe Rolle spielt, gewinnen die Diffusionsvorgänge eine erhöhte Bedeutung.

Wir können drei verschiedene Arten von Diffusion unterscheiden. Die gewöhnliche oder *mischende* Diffusion, die bestrebt ist, das Konzentrationsgefälle der einzelnen Bestandteile möglichst auszugleichen und so eine gleichmäßige Durchmischung herbeizuführen. Dazu tritt, als Gegenteil, die Wirkung der Erdschwere, die eine Entmischung der Bestandteile nach den spezifischen Gewichten hervorzurufen bestrebt ist. Dieser Vorgang läßt sich, wie gezeigt werden soll, als eine *entmischende* Diffusionsströmung auffassen. Schließlich tritt noch die Thermodiffusion hinzu, die durch das vorhandene Temperaturgefälle bewirkt wird und ebenfalls entmischenden Charakter besitzt.

Es soll im folgenden, zur Schaffung möglichst allgemeiner Grundlagen für die Untersuchung von Diffusionsvorgängen in der Atmosphäre, das Problem behandelt werden, wie sich eine Gasmischung verhält, die sich aus zwei verschiedenen, chemisch einheitlichen Bestandteilen zusammensetzt und die bei einer vorgegebenen Temperaturverteilung dem Schwerfeld der Erde unterworfen ist. Die einzelnen Bestandteile mögen sich dabei wie ideale Gase verhalten. In horizontaler Richtung sollen sich die Temperaturen und die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile nicht ändern und es soll von der Kugelgestalt der Erde und der Abnahme der Schwerkraft mit der Höhe abgesehen werden, da ihre Berücksichtigung nur eine ganz unwesentliche Korrektur brächte. Schließlich sollen alle konvektiven Strömungen ausgeschlossen bleiben, so daß wir im Bereich der reinen Diffusionsvorgänge bleiben.

2. Die wichtigsten Bezeichnungen.

z = Ortshöhe über einem passend gewählten Grundniveau [cm].

t = Zeit [sec].

g = Fallbeschleunigung [cm/sec²].

R = Gaskonstante [gcm²/g mol sec² grd].

D = Diffusionskonstante [cm²/sec].

T = absolute Temperatur [grd].

p = absoluter Druck [g/cm sec²].

p_j = Partialdruck des j -ten Bestandteiles [g/cm sec²].

c_j = Konzentration des j -ten Bestandteiles [g mol/cm³].

M_j = Molekulargewicht des j -ten Bestandteiles.

$\gamma_j = \frac{c_j}{\sum_{v=1}^n c_v} =$ Molenbruch des j -ten Bestandteiles.

$J_{Dj} =$ „vermischender“ Diffusionsstrom des j -ten Bestandteiles [g mol/cm² sec].

$J_{gj} =$ „entmischender“, durch die Schwerkraft erzeugter Diffusionsstrom des j -ten Bestandteiles [g mol/cm² sec].

$J_{Tj} =$ Thermodiffusionsstrom des j -ten Bestandteiles [g mol/cm² sec].

$J_{rj}' = J_{Dj} + J_{gj}$.

$J_{rj} = J_{Dj} + J_{gj} + J_{Tj}$.

3. Es befindet sich im Gleichgewicht eine Mischung zweier Gase im Schwerfeld bei bestimmter Temperatur.

Wenn man zunächst von der Thermodiffusion ganz absieht, kann angenommen werden, daß die sich einstellende Gleichgewichtsverteilung so erfolgt, als ob jedes der beiden Bestandteile für sich allein vorhanden wäre.¹

¹ A. und K. Wegener, Vorlesungen über Physik der Atmosphäre. Verlag J. A. Barth, Leipzig 1935.

Sind c_1 und c_2 die Konzentrationen der beiden Bestandteile (Anzahl der Mole in der Volumeneinheit), so muß durch das Vorhandensein eines Konzentrationsgefälles $\frac{\partial c_1}{\partial z}$ nach dem ersten *Fickschen* Gesetz ein Diffusionsstrom J_{D1} auftreten, der die Anzahl der Mole des Bestandteiles 1 mißt, die pro Zeiteinheit durch die horizontale Flächeneinheit von unten nach oben hindurchtritt und die Größe:

$$J_{D1} = -D \frac{\partial c_1}{\partial z} \quad (1)$$

besitzt. Wäre dieser Diffusionsstrom allein vorhanden, so könnte sich nie die durch die Abnahme der Konzentration mit der Höhe gekennzeichnete Verteilung unter dem Einfluß der Schwerkraft ausbilden.

Um diese Gleichgewichtsverteilung zu berechnen, gehen wir vom Partialdruck p_1 des Bestandteiles 1 aus, für den im Gleichgewichtsfall gelten muß:

$$\frac{\partial p_1}{\partial z} = -g M_1 c_1. \quad (2)$$

Ferner gilt die Zustandsgleichung für den Bestandteil 1:

$$p_1 = c_1 R T. \quad (3)$$

Aus (2) und (3) folgt:

$$\frac{\partial c_1}{\partial z} = - \left(\frac{g M_1}{R T} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) c_1 \quad (4)$$

Nach dem ersten *Fickschen* Gesetz würde sich nun ein Diffusionsstrom von der Größe:

$$-D \frac{\partial c_1}{\partial z} = D \left(\frac{g M_1}{R T} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) c_1$$

ausbilden, der, wenn er allein vorhanden wäre, die Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes unmöglich machen würde. Es muß sich also, zufolge der Wirkung der Schwerkraft und des Temperaturgefälles, ein ebenso großer, aber entgegengesetzt gerichteter „entmischender“ Diffusionsstrom J_{g1} ausbilden. Wir setzen demnach:

$$J_{g1} = -D \left(\frac{g M_1}{R T} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) c_1. \quad (5)$$

Bisher wurde die Thermodiffusion noch nicht berücksichtigt. Das temperaturabhängige Glied in (5) kommt lediglich durch die Temperaturabhängigkeit der Konzentration zustande und hängt mit Thermodiffusion nicht zusammen.

Um sie zu berücksichtigen, gehen wir von der von *D. Enskog* und *S. Chapman*² abgeleiteten Beziehung für die Größe des Thermodiffusionsstromes J_{T1} aus. Darnach ist:

² Vgl. *R. Fleischmann* und *H. Jensen*, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaft 20, 121 (1942) ff. (Dort weitere Schrifttumshinweise.)

$$J_{T1} = -D \cdot \alpha \frac{c_1 \cdot c_2}{c_1 + c_2} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (6)$$

Der Thermodiffusionsfaktor α hängt von den Molekulargewichten der beiden Bestandteile und im allgemeinen auch noch von den Konzentrationen c_1 und c_2 ab. Man kann setzen:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot R_T \quad (6a)$$

mit:

$$\alpha_0 = K \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \quad (6b)$$

wobei $K = 0,89$ gesetzt werden kann. R_T hängt noch von den Molekulargewichten und Konzentrationen ab, kann aber für überschlägige Berechnungen gleich 1 angenommen werden.

Man erhält also:

$$J_{T1} = -D \cdot K \cdot R_T \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \frac{c_1 \cdot c_2}{c_1 + c_2} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (6c)$$

Aus (1), (5) und (6c) erhält man schließlich den resultierenden Diffusionsstrom J_{r1} für den Bestandteil 1:

$$J_{r1} = -D \left\{ \frac{\partial c_1}{\partial z} + \left[\frac{g M_1}{R T} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \cdot \left(1 + K R_T \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \frac{c_2}{c_1 + c_2} \right) \right] c_1 \right\} \quad (7)$$

Analog erhält man für den Bestandteil 2:

$$J_{r2} = -D \left\{ \frac{\partial c_2}{\partial z} + \left[\frac{g M_2}{R T} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \left(1 - K R_T \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \frac{c_1}{c_1 + c_2} \right) \right] c_2 \right\} \quad (8)$$

Im Falle des Gleichgewichtes, den wir hier zunächst betrachten, müssen die Bedingungen gelten:

$$J_{r1} = J_{r2} = 0 \quad (9)$$

Die Gleichungen (7) und (8) werden einfacher, wenn man die Molbrüche einführt.

Aus $\gamma_1 = \frac{c_1}{c_1 + c_2}$ folgt die Beziehung:

$$\frac{\partial c_1}{\partial z} = (c_1 + c_2) \frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + \gamma_1 \frac{\partial}{\partial z} (c_1 + c_2) \quad (10)$$

Ferner gilt für den Gesamtdruck p gemäß der Zustandsgleichung:

$$p = (c_1 + c_2) R \cdot T \quad (11)$$

Zufolge der statischen Druckverteilung muß außerdem gelten:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -g (M_1 c_1 + M_2 c_2) \quad (12)$$

Aus (11) und (12) ergibt sich:

$$\frac{\partial}{\partial z} (c_1 + c_2) = -\frac{g}{R T} (M_1 c_1 + M_2 c_2) - (c_1 + c_2) \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (13)$$

Aus (10) und (13) erhält man schließlich:

$$\frac{\partial c_1}{\partial z} = (c_1 + c_2) \left[\frac{\partial \gamma_1}{\partial z} - \frac{g}{R T} \gamma_1 (M_1 \gamma_1 + M_2 \gamma_2) - \gamma_1 \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right] \quad (14)$$

Führt man (14) in (7) ein, so erhält man, bei Beachtung der Beziehung $\gamma_1 = 1 - \gamma_2$:

$$J_{r_1} = -D (c_1 + c_2) \left[\frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + \gamma_1 \gamma_2 (M_1 - M_2) \left(\frac{g}{R T} + \frac{K R_T}{M_1 + M_2} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] \quad (15)$$

In (15) ist nur mehr das von der Thermodiffusion herrührende Glied explizit von der Temperatur abhängig.

Analog gilt für J_{r_2} :

$$J_{r_2} = -D (c_1 + c_2) \left[\frac{\partial \gamma_2}{\partial z} - \gamma_1 \gamma_2 (M_1 - M_2) \left(\frac{g}{R T} + \frac{K R_T}{M_1 + M_2} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] \quad (16)$$

Man ersieht hieraus, daß $J_{r_1} = -J_{r_2}$ sein muß. Da beide Ausdrücke verschwinden müssen, erhält man für die Bedingung des Gleichgewichtes nur die einzige Gleichung:

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + \gamma_1 (1 - \gamma_1) \frac{M_1 - M_2}{T} \left(\frac{g}{R} + \frac{K \cdot R_T}{M_1 + M_2} \frac{\partial T}{\partial z} \right) = 0 \quad (17)$$

wobei γ_2 durch γ_1 mitbestimmt ist.

Als Anwendung für Gleichung (17) soll die Frage untersucht werden, ob die Thermodiffusion einen wesentlichen Einfluß auf die Verteilung der schweren Edelgase in der Atmosphäre besitzt. Wir betrachten die beiden Bestandteile Argon ($M_1 = 40$) und Luft ($M_2 = 29$), die wir näherungsweise als einheitlichen Bestandteil auffassen.

Um zu einer Abschätzung zu gelangen, wollen wir für $-\frac{\partial T}{\partial z}$ den oberen Grenzwert einführen, der in der Atmosphäre bei mit der Höhe abnehmender Temperatur auftreten kann. Es ist bekanntlich nur solange ein stabiles Gleichgewicht der Atmosphäre möglich, als die Temperaturabnahme mit der Höhe nicht jenes Maß übersteigt, das durch eine adiabatische Zustandsänderung bei virtueller Verschiebung eines Luftvolumens nach aufwärts festgelegt ist.³

³ L. Prandtl, Führer durch die Strömungslehre. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1942. S. 15ff.

Da Argon nur in kleinen Mengen in der Luft vorhanden ist, kann seine Anwesenheit bei Ermittlung des oberen Grenzwertes von $-\frac{\partial T}{\partial z}$ außer acht gelassen werden.

Es gilt dann die Adiabatengleichung: $\frac{T}{c_2^{\kappa-1}} = \text{const.}$, wobei κ das Verhältnis der spezifischen Wärme der Luft bei konstantem Druck zu der bei konstantem Volumen bedeutet. Ferner gilt, analog (2):

$$\frac{\partial p_2}{\partial z} = -g M_2 c_2$$

und schließlich die Zustandsgleichung: $p_2 = R \cdot T \cdot c_2$. Aus diesen drei Gleichungen erhält man für das adiabatische Temperaturgefälle:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{ad} = -\frac{g}{R} M_2 \frac{\kappa-1}{\kappa}.$$

Führt man dies in (17) ein, so erhält man:

$$\frac{\partial \gamma_1}{\partial z} + \gamma_1 (1 - \gamma_1) \frac{(M_1 - M_2) g}{R T} \left[1 - \frac{\kappa-1}{\kappa} \cdot \frac{K \cdot R_T \cdot M_2}{M_1 + M_2} \right] = 0.$$

Die beiden Glieder in der eckigen Klammer kann man nun unmittelbar miteinander vergleichen. Setzt man R_T größenordnungsmäßig gleich 1 (ihr Betrag ist in den meisten Fällen kleiner als 1) und $\kappa = 1,4$, so ergibt sich:

$$\frac{\kappa-1}{\kappa} \cdot \frac{K \cdot R_T \cdot M_2}{M_1 + M_2} = 0,12.$$

Wir erhalten also einen Effekt, der maximal nur 12% von dem der Schwerkraft ausmacht. *Eine Anreicherung von Argon in den höheren Schichten der Atmosphäre zufolge Thermodiffusion kann demnach nicht eintreten.* Nach dieser Feststellung gewinnt die Tatsache, daß der Argongehalt der Luft an der Erdoberfläche konstant bleibt, erhöhte Bedeutung: es gibt auf der Erde keine Vorgänge, die zur Bildung von Argon Veranlassung geben.