

# Über den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre

Von PAUL HARTECK und J. HANS D. JENSEN

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg und dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule in Hannover

Herrn Geheimrat Arnold Sommerfeld zum 80. Geburtstage gewidmet

(Z. Naturforschg. 3a, 591–595 [1948]; eingegangen am 3. August 1948)

Durch das Ultraviolett der Sonnenstrahlung wird der atmosphärische Wasserdampf in seine Atome zerlegt. Diese re kombinieren nicht wieder zu  $H_2O$ , sondern der Wasserstoff entweicht in den Weltraum, während der Sauerstoff an die Erdoberfläche zurückdiffundiert und in geologischen Oxydationsprozessen gebunden wird. Die Menge des so umgesetzten Wassers läßt sich in ziemlich enge Grenzen einschließen. Es werden pro  $cm^2$  Erdoberfläche jährlich etwa  $2 \cdot 10^{-7}$  Mole  $H_2O$  photochemisch gespalten, das entspricht einer Wasserschicht von etwa 100 m Mächtigkeit in  $3 \cdot 10^9$  Jahren<sup>1</sup>. Der atmosphärische Sauerstoff hat sich demnach im Laufe der Erdgeschichte etwa 50-mal regenerieren können. Die Fehlergrenzen schätzen wir so ab, daß die angegebenen Zahlen kaum um einen Faktor 2 größer bzw. um einen Faktor 5 kleiner sein dürften.

## Einleitung und Zusammenfassung

Da an der Erdoberfläche die spontanen Reaktionen (Verwitterung usw.) so verlaufen, daß atmosphärischer Sauerstoff in der Erdrinde gebunden wird — und zwar schon lange vor dem Auftreten des pflanzlichen Lebens, das durch die Kohlensäureassimilation wieder Sauerstoff frei machen konnte —, so ist wiederholt die Hypothese geäußert worden<sup>2</sup>, daß der jetzt in der Atmosphäre vorhandene Sauerstoff nicht primär aus der Zeit der Erdentstehung stammt, sondern erst im Laufe der Zeit durch photochemische Spaltung des atmosphärischen Wasserdampfes geliefert wurde, in der Weise, daß von den Spaltprodukten der Wasserstoff durch Diffusion aus der obersten Atmosphäre in den Weltraum entweicht, während der Sauerstoff zu Molekülen rekombiniert, in der Atmosphäre verbleibt und zu Oxydationsprozessen an der Erdoberfläche verfügbar ist.

Die Menge des so produzierten Sauerstoffs könnte man unmittelbar bestimmen durch die Berechnung der Wasserstoffmenge, die die oberste Atmosphäre pro Zeiteinheit verläßt<sup>3</sup>. Allerdings

<sup>1</sup> Erdalter nach A. Holmes, Nature [London] 157, 680 [1946] und 159, 127 [1947] sowie nach F. G. Houtermans, Z. Naturforschg. 2a, 322 [1947].

<sup>2</sup> Vgl. z. B. J. H. J. Poole, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 22, 345 [1941]. Diese Arbeit ist uns bislang leider nicht im Original, sondern nur durch ein Referat im Chem. Zbl. bekannt geworden. S. auch H. E. Suess u. W. Groth, Naturwiss. 26, 77 [1938].

<sup>3</sup> Vgl. z. B. R. H. Fowler, Statistical Mechanics, Cambridge 1929, Chap. XV.

war in der älteren Literatur unausgesprochen noch die Ansicht vertreten, daß der Wasserstoff auch in den obersten Schichten der Atmosphäre in Molekülform vorhanden ist. Die Rechnung ergibt, daß bei Temperaturen in der Gegend der Zimmer temperatur molekularer Wasserstoff nur sehr langsam die Atmosphäre verlassen kann, Wasserstoffatome hingegen relativ leicht das Gravitationsfeld der Erde überwinden. Um einigermaßen quantitative Angaben über das Ausmaß des Wasserstoffverlustes machen zu können, braucht man bei dieser Rechnung sowohl die Konzentration des Wasserstoffs in 200 bis 300 km Höhe, als auch sehr genau die Temperatur in diesen Schichten und darüber. Diese Betrachtungsweise führt deshalb zu Ergebnissen, die um mehrere Zehnerpotenzen unsicher sind.

Jedoch scheint uns das zeitbestimmende Moment gar nicht der Abtransport des Wasserstoffs in den Weltraum durch die Diffusionsprozesse in den höchsten atmosphärischen Schichten zu sein, sondern die Nachlieferung des Wasserstoffs in diese Schichten hinauf. Die nähere Diskussion zeigt, daß der Wasserstoff als Wasserdampf in die E-Schicht (etwa 80 bis 100 km) hinaufbefördert wird, wo er photochemisch durch das ultraviolette Licht gespalten wird. Über dieses letztergenannte Transportphänomen kann man nach dem derzeitigen Stande unseres Wissens genauere Angaben machen, so daß das Ergebnis höchstens noch in den gleichen Potenzen von 2 unsicher ist, wie es früher um Zehnerpotenzen unsicher war.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Einer der größten Unsicherheitsfaktoren ergibt sich aus der Frage, in welchem Maße im Stratosphärenbereich unterhalb der E-Schicht der Wasserdampftransport durch turbulente Konvektion und in welchem Maße er durch reine Diffusion bewirkt wird. Die in Abschn. 1 durchgeführte Rechnung und nähere Diskussion ergibt jedoch glücklicherweise, daß durch diese Unbestimmtheit der  $H_2O$ -Transport allenfalls um einen Faktor 2 unsicher wird (und nicht, wie man zunächst vielleicht annehmen möchte, um Zehnerpotenzen verschieden ausfallen kann).

Des weiteren ist der Strom des Wasserdampfes in die E-Schicht proportional zum Partialdruck des Wasserdampfes in den tiefen Stratosphärenschichten, in die er von der Erdoberfläche her konvektiv durch die Troposphäre hindurch gebracht wird. Nun herrscht bekanntlich in 12 bis 20 km Höhe ein Temperaturminimum von  $-55^\circ$  bis  $-60^\circ C$ . Dieses wirkt als „Kältefalle“ für den Wasserdampf und legt dadurch seinen Partialdruck in dieser Höhe eindeutig fest. Da der Partialdruck des Wasserdampfes exponentiell mit der Temperatur zunimmt, und zwar so, daß geringe Änderungen in der Temperatur eine starke Änderung im Sättigungsdruck bewirken, so fallen für den Wasserdampfstrom die Gebiete mit dem höchsten Temperaturminimum am stärksten ins Gewicht.

Ferner ist noch zu berücksichtigen, daß in diesen staubfreien Atmosphärenschichten der Wasserdampf sich nicht im Gleichgewicht mit Eis-kristallen, sondern, nach Untersuchungen Rechners, mit unterkühlten Wassertröpfchen befinden wird. Schließlich ist auch nicht außer acht zu lassen, daß man eventuell mit einer großen Übersättigung des Wasserdampfes zu rechnen hat<sup>4</sup>. Das Ausmaß der Übersättigung ist nicht scharf festzulegen, da man weder den Reinheitsgrad der Luft, noch die Wirkung der Ionen genau angeben kann. Diese Effekte könnten jedoch unser Ergebnis, das wir auf Grund der Annahme 50-proz. Übersättigung berechnet haben, keinesfalls um mehr als den Faktor 2 erhöhen.

<sup>4</sup> M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Berlin 1941, Kap. 4, A und B, insbes. S. 130 u. 150.

<sup>5</sup> Nach freundl. Mitt. von Hrn. Wurm, dem diese Tatsache aus der amerikanischen Literatur bekannt geworden war.

<sup>6</sup> H. E. Suess u. W. Groth<sup>2</sup> sowie N. R. Dhar u. A. Ram, Nature [London] **132**, 819 [1933]; J. physic. Chem. **37**, 525 [1933].

Die unten mitgeteilte Rechnung ergibt, daß in  $10^7$  Jahren etwa 2 Mole Wasserdampf (entsprechend einer Wassersäule von 36 cm Höhe) pro  $cm^2$  in die E-Schicht befördert und dort photochemisch gespalten werden (also in  $3 \cdot 10^9$  Jahren eine Wasserschicht von etwa 100 m Mächtigkeit). Dadurch bestimmt sich zugleich die Menge des Wasserstoffs, die nach der Ausbildung der Erdatmosphäre in stetigem Strom in den Weltraum entwischen sein kann. Wegen der sehr geringen stationären Wasserstoffkonzentration in der Ionosphäre (kürzlich konnte zum erstenmal eine ganz schwache  $H_a$ -Linie im Nachthimmellichten nachgewiesen werden<sup>5</sup>) muß auch tatsächlich eine Wasserstoffmenge dieser Größenordnung entwischen sein, wenn nicht etwa der durch die photochemische  $H_2O$ -Spaltung erzeugte Wasserstoff zum überwiegenden Teil in die untere Atmosphäre zurückwandert und dort zu  $H_2O$  zurückverwandelt wird, was aber nach den reaktionskinetischen Überlegungen des Abschn. 2 ausgeschlossen erscheint.

In  $10^7$  Jahren wird also  $1/6$  des atmosphärischen Sauerstoffs nachgeliefert, so daß dieser sich in  $3 \cdot 10^9$  Jahren etwa 50-mal regeneriert. Neben diesem Betrag erscheint der Sauerstoffüberschuß, der im organischen Kreislauf und in der photochemischen Formaldehydsynthese in der Atmosphäre<sup>6</sup> frei werden kann, gering.

### 1. Lösung der Diffusionsgleichung für den Wasserdampf in der Troposphäre

Zunächst wollen wir den Wasserdampftransport berechnen unter der Annahme, daß reine Diffusion vorläge. Im Gravitationsfeld (Schwerebeschleunigung  $g$ ) lautet die Differentialgleichung für den vertikal gerichteten Diffusionsstrom des Wasserdampfes (Vertikale =  $x$ -Richtung) im stationären Fall<sup>7</sup>:

$$J = \varrho D \left( \frac{c}{l} - \frac{dc}{dx} \right), \quad (1)$$

<sup>7</sup> Die Gl. (1) kommt folgendermaßen zustande. Neben dem Diffusionsstrom im homogenen Gas  $J_D = -\varrho D dc/dx$ , der die Konzentrationen auszugleichen bestrebt ist, tritt im Schwerkraftfeld ein zweiter Teilchenstrom  $J_S$  auf, der die Separation der Teilchen verschiedener Massen bewerkstellt. Beide setzen sich zum resultierenden Gesamtstrom  $J = J_S + J_D$  zusammen, worin  $J_S$  sich so bestimmt, daß sich im Gleichgewicht für  $J = 0$  die barometrische Verteilung  $c = \text{const} \cdot ex/l$  ergibt, also  $dc/dx = c/l$  ist. Daraus folgt  $J_S = \varrho D c/l$  und für  $J$  die Gl. (1).

$$\text{mit } l = \frac{k T}{(m_{\text{Luft}} - m_{\text{H}_2\text{O}}) g} \approx 20 \text{ km, \quad worin } J$$

die pro sec und pro  $\text{cm}^2$  passierende Zahl von Molen  $\text{H}_2\text{O}$  angibt;  $c(x)$  ist der Molenbruch des  $\text{H}_2\text{O}$  in der Atmosphäre;  $\varrho$  ist die atmosphärische Dichte ( $\text{Mole}/\text{cm}^3$ ),  $D$  der Diffusionskoeffizient des Wasserdampfes in der Luft der Dichte  $\varrho$  und der Temperatur  $T$ . In der Formel für  $l$  ist  $k$  die Boltzmannsche Konstante,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  die Masse eines Wassermoleküls,  $m_{\text{Luft}}$  die Masse eines „mittleren“ Luftmoleküls. Die Strecke  $l$  gibt den Höhenunterschied an, in dem bei der Gleichgewichtseinstellung in der Atmosphäre die Konzentration des  $\text{H}_2\text{O}$  gegenüber der Luft auf das  $e$ -fache anwachsen würde.

Die Gl. (1) gilt nur für  $c \ll 1$ , andernfalls wäre  $c$  durch  $c(1-c)$  zu ersetzen. Mit  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24}$  und  $m_{\text{Luft}} = 28,8 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24}$  Gramm und  $T = 260^\circ\text{K}$  ergibt sich  $l = 2 \cdot 10^6 \text{ cm} = 20 \text{ km}$ . Bei verschwindendem Diffusionsstrom ( $J = 0$ ) würde sich die barometrische Schichtung  $c = c_0 \cdot \exp(x/l)$  ergeben, wenn  $c_0$  den Molenbruch an der Stelle  $x = 0$  (Kältefalle) bedeutet. Durch die Randbedingung  $c = 0$  bei  $x = x_0$  (Höhenunterschied zwischen Kältefalle und E-Schicht) wird die Verteilung natürlich wesentlich geändert. Trotzdem ist die Gleichung sehr einfach zu lösen, weil das Produkt  $\varrho D$  unabhängig vom Druck und also auch von der Höhe ist, sobald man den geringfügigen Einfluß des Temperaturganges auf  $D$  außer acht läßt. Wie man durch Differenzieren unmittelbar nachprüft, gilt (für  $c = c_0$  bei  $x = 0$ ):

$$c(x) - \frac{J}{\varrho D/l} = \left\{ c_0 - \frac{J}{\varrho D/l} \right\} e^{x/l}. \quad (2)$$

Die Bedingung  $c = 0$  bei  $x = x_0$  liefert dann, wenn (2) nach  $J$  aufgelöst wird,

$$J = c_0 \frac{\varrho D}{l} \frac{1}{1 - e^{-x_0/l}}. \quad (3)$$

Wie man sieht, ist der Diffusionsstrom ziemlich unabhängig von der Dicke  $x_0$  der Diffusionsschicht, sobald  $x_0$  mit  $l$  vergleichbar oder größer als  $l$  wird, was sich auch anschaulich interpretieren ließe. Tab. 1 gibt eine Übersicht der Abhängigkeit von  $x_0/l$ .

<sup>8</sup> D'Ans und Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1943, S. 868.

<sup>9</sup> Vgl. Best, Havens u. La Gow, Physic. Rev. 71, 915 [1947].

| $x_0/l$          | 0,1  | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1   | 1,5 | 2,5 | $\infty$ |
|------------------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|----------|
| $x_0$ in km      | 2    | 5    | 10  | 15   | 20  | 30  | 50  | $\infty$ |
| 1                | 10,5 | 4,5  | 2,5 | 2    | 1,6 | 1,3 | 1,1 | 1        |
| $1 - e^{-x_0/l}$ | 10,5 | 4,5  | 2,5 | 2    | 1,6 | 1,3 | 1,1 | 1        |

Tab. 1. Die Abhängigkeit von  $x_0/l$ .

In Gl. (3) ist das Produkt  $\varrho D$  exakt angebbar. Mit den Werten unter Normalbedingungen<sup>8</sup>  $\varrho \approx 1 \text{ Mol}/25 l = 4 \cdot 10^{-5} \text{ Mole}/\text{cm}^3$ ;  $D = 0,3 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ;  $l = 2 \cdot 10^6 \text{ cm}$  ergibt sich  $\varrho D/l = 6 \cdot 10^{-2} \text{ Mole}/\text{cm}^3 \text{ sec}$ .

Der letzte Faktor in Gl. (3) hängt davon ab, eine wie dicke Diffusionsschicht wir ansetzen müssen und welchen Anteil am Transport wir der Konvektion zuzuschreiben haben. Hierfür schlagen wir folgende Abschätzung vor. Im Gebiet<sup>9</sup> der Temperaturkonstanz bzw. des Temperaturanstiegs zwischen 20 und 50 km Höhe dürfte die Atmosphäre einigermaßen stabil gegen Konvektionen sein, dagegen ist in dem Gebiet des erneuten Temperaturabfalls zwischen 50 und 80 km Höhe mit erheblicher Turbulenz zu rechnen. Man wird also nicht fehlgehen, wenn man die gemeinsame Wirkung von Konvektion und Diffusion so ansetzt, daß in Schichten von einer Gesamtmächtigkeit von insgesamt etwa 20 km der Transport durch reine Diffusion erfolgt, während in den Zwischengebieten die Turbulenz den Wasserdampfmolenbruch praktisch konstant hält. Wie aus Tab. 1 folgt, hängt das Resultat nicht sehr von der genauen Annahme über die Dicke der Diffusionsschicht ab. Wir setzen deshalb für den letzten Faktor in Gl. (3) den Wert 1,6 ein.

Es bleibt schließlich der Molenbruch  $c_0$  des Wasserdampfes im Gebiet der Kältefalle zu berechnen. Als Temperatur der Kältefalle setzen wir  $-55^\circ\text{C}$  voraus und ordnen ihr eine mittlere Höhe von 16 km zu. Über Eis beträgt bei  $-55^\circ\text{C}$  der Sättigungsdruck des Wasserdampfes 0,015 mm Hg, über unterkühltem Wasser liefert dann die Clausius-Clapeyronsche Gleichung bei  $-55^\circ\text{C}$  etwa den doppelten Wert, also 0,03 mm Hg. Wenn wir außerdem nach den oben erörterten Überlegungen eine Übersättigung von 50% ansetzen, so ergibt sich als Partialdruck des Wasserdampfes in der Kältefalle 0,045 mm Hg. Andererseits ist der Luftdruck in 16 km Höhe auf  $1/10$  at abgefallen, so daß sich für den Molenbruch des Wasserdampfes der Wert  $c_0 = 6 \cdot 10^{-4}$  ergibt. Mit die-

sen Werten liefert die Gl. (3) schließlich für den Transport des Wasserdampfes in die E-Schicht:  $J = 2 \cdot 10^{-7}$  Mole pro  $\text{cm}^2$  und Jahr.

Der oben in der E-Schicht photochemisch in seine Atome zerlegte Wasserdampf hat, wie im folgenden gezeigt wird, praktisch keine Möglichkeit zur Rekombination zu  $\text{H}_2\text{O}$ , es wird deshalb der überwiegende Teil dieses so gespaltenen Wasserstoffs durch die oberste Atmosphäre entweichen, während der zurückbleibende Sauerstoff durch Diffusion und Konvektion nach unten befördert wird und für die geo- und biochemischen Oxydationsprozesse zur Verfügung steht.

## 2. Reaktionskinetische Betrachtungen zur Möglichkeit der $\text{H}_2\text{O}$ -Rekombination

Offenbar ist es angezeigt, bei dieser Gelegenheit eine kinetische Diskussion anzustellen, ob nicht doch der gebildete Wasserstoff (Wasserstoff-Atome und -Moleküle) auf irgendeine Weise die Möglichkeit hat, zu Wasser zurückzuverbrennen. Die hier in Frage stehenden Atome und Radikale können nur im Dreierstoß rekombinieren. Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, daß in 80 km Höhe und bei einem atmosphärischen Druck von 0,025 mm unter 50 Millionen Zweierstoßen 1 Dreierstoß vorkommt. Eine direkte Rekombination von H-Atomen zu molekularem Wasserstoff ist außerordentlich selten und erfolgt für ein herausgegriffenes H-Atom etwa pro Jahr einmal. Immerhin muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß so entstehende Wasserstoffmoleküle von Sauerstoff angegriffen werden unter der Bildung von  $\text{OH} + \text{H}$ , daß sie dagegen nicht durch Anlagerung direkt Wasser bilden können. Außerdem werden OH-Radikale im Dreierstoß zwischen H- und O-Atomen direkt entstehen. Diese OH-Radikale können an und für sich Wasserstoffmoleküle angreifen unter Bildung von  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}$ . Diese Reaktion verläuft jedoch, wie man weiß, auch bei Zimmertemperatur mit einer mäßigen Stoß-Ausbeute. In der Zwischenzeit haben sie jedoch eine größere Anzahl von Zusammenstoßen mit O-Atomen erfahren, wobei sie nach der Gleichung  $\text{OH} + \text{O} = \text{O}_2 + \text{H}$  abreagieren. Aber selbst wenn bei dieser Reaktion in gewissem Umfange Wasserdampf zurückgebildet wird, so wird dieser Wasserdampf wieder photochemisch in seine Bestandteile gespalten werden. In der Gegend von 1250 Å besitzt nämlich der Sauerstoff eine Ab-

sorptionslücke, in welcher das ultraviolette Licht der Sonne nicht absorbiert wird. In diesem Wellenlängenbereich absorbiert auch noch nicht Stickstoff. Ozon ist in diesen Höhen noch nicht vorhanden, so daß die vorhandene kurzwellige Strahlung den Wasserdampf wieder spalten kann. Diese Strahlung bewirkt also, daß 10 bis 20 km unterhalb der E-Schicht evtl. sich rekombinierender Wasserdampf photochemisch wieder zerschlagen wird.

Allerdings gibt es eine photochemische Reaktion, welche den molekularen Wasserstoff in den tieferen, ozonhaltigen Schichten wieder aufoxidiert. Es handelt sich hier um die „ozonsensibilisierte Oxydation des Wasserstoffes“. Das Ozon wird bekanntlich durch ultraviolettes Licht in Wellenlängenbereichen um 2600 Å und um 6000 Å dauernd photochemisch durch das Sonnenlicht gespalten, nach der Reaktion  $\text{O}_3 + h\nu = \text{O}_2 + \text{O}$ . Die Sauerstoffatome rekombinieren im Dreierstoß mit Sauerstoffmolekülen zu Ozon. Dieses entstehende Ozon besitzt in statu nascendi ein Oxydationsvermögen gegenüber Wasserstoff, offenbar nach der Gleichung  $\text{O}_3^* + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{HO}_2$  oder  $\text{OH} + \text{H} + \text{O}_2$ . Die Abreaktion dieser Radikale führt bei Anwesenheit von  $\text{O}_2$ -Molekülen zur Bildung von Wasserdampf. Die Wahrscheinlichkeit dieser Oxydationsreaktion ist freilich sehr gering, denn schon bei den ersten Zusammenstößen mit anderen Molekülen als  $\text{H}_2$  verliert das angeregte  $\text{O}_3^*$  so viel Energie, daß es den Wasserstoff nicht mehr oxydieren kann. Nach Messungen von Kistiakowsky und Smith<sup>10</sup> einerseits und Groth und Harteck<sup>11</sup> andererseits ist der Ausbeutefaktor ungefähr gleich dem halben Molenbruch des Wasserstoffs; der Molenbruch hat aber in der unteren Atmosphäre nur den niederen Wert<sup>12</sup> von etwa  $1/2 \cdot 10^{-6}$ . Es wird also pro  $4 \cdot 10^6$  durch das Ozon aus den angegebenen Wellenlängenbereichen absorbierten Lichtquanten jeweils nur ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül gebildet.

Um die Gesamtmenge des auf diesem Wege gebildeten Wasserdampfes abzuschätzen, haben wir aus der Intensität des Sonnenlichtes (unter Berücksichtigung des Albedos der Erde), dem bekannten gesamten Ozongehalt von rund 3 mm und

<sup>10</sup> G. Kistiakowsky u. H. S. Smith, J. Amer. chem. Soc. **57**, 835 [1935].

<sup>11</sup> W. Groth u. P. Harteck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 621 [1938].

<sup>12</sup> Nach freundl. Mitt. d. Firma Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Höllriegelskreuth b. München.

dem Absorptionsspektrum des Ozons die pro Jahr und  $\text{cm}^2$  zur Ozonspaltung gelieferten Quanten berechnet. Für die Wasserdampfbildung aus dem  $\text{H}_2$  in der Ozonschicht erhalten wir  $so^{1/2} \cdot 10^{-7}$  Mole pro  $\text{cm}^2$  und Jahr, wenn wir den Molenbruch des  $\text{H}_2$  in der Ozonschicht mit dem am Boden gleich annehmen<sup>12</sup>.

Man sieht also, daß diese photochemische Wasserdampfbildung in der Ozonschicht immerhin merklich mit der Wasserdampfspaltung in der E-Schicht konkurrieren und die Grenze für das Entweichen des Wasserstoffs aus der Atmosphäre herabsetzen könnte, freilich ohne die Größenordnung zu beeinflussen. Allerdings ist es eher unwahrscheinlich, daß der in der Ozonschicht verbrannte Wasserstoff laufend aus der E-Schicht heruntergeliefert wird, denn am Boden wird, neben den geringen Mengen Wasserstoff vulkanischen Ursprungs, in erheblichem Ausmaße Wasserstoff beim Abbau verwesender Pflanzen durch anaerobe Bakterien freigesetzt, dessen Menge derzeit freilich, auch nur der Größenordnung nach, kaum abzuschätzen ist, aber durchaus bei  $10^{-7}$  Molen/ $\text{cm}^2$  und Jahr liegen kann. Wenn wir diese Quelle für den heutigen Wasserstoffgehalt der bodennahen Atmosphäre verantwortlich machen, so ist für den ständigen Transport von Wasserstoff in die Ozonschicht ein negativer Gradient des Molenbruches anzusetzen, so daß wir den  $\text{H}_2$ -Molenbruch in der Ozonschicht und ebenso die zu  $1/2 \cdot 10^{-7}$  Molen pro  $\text{cm}^2$  und Jahr berechnete, in der Ozonschicht gebildete Wasserdampfmenge entsprechend niedriger anzusetzen haben. Auf jeden Fall ist der am Boden erzeugte und in der Ozonschicht aufoxidierte Wasserstoff für unsere Berechnung des die Atmosphäre verlassenden Wasserstoffs irrelevant.

### 3. Ergänzende Bemerkungen

Wir haben also gesehen, daß von den in  $10^7$  Jahren pro  $\text{cm}^2$  photochemisch gebildeten 4 Molen atomaren Wasserstoffs der größere Teil die Erdatmosphäre verlassen muß, weil sich sonst eine wesentlich größere Wasserstoffkonzentration in der unteren Ionosphäre

eingespielt haben müßte, als sie nach den Beobachtungen vorliegt, und man könnte jetzt die eingangs erwähnten Berechnungen benützen, um die Temperatur und den Wasserstoffgehalt der oberen Ionosphäre zu bestimmen, die eine solche Entweichungsgeschwindigkeit gewährleisten. Freilich ist, solange uns über die chemische Zusammensetzung der Ionosphäre so wenig bekannt ist wie heute, auf diesem Wege eine genaue Temperaturbestimmung nicht möglich. Jedenfalls reichen die Temperaturwerte von über  $+100^\circ\text{C}$ , die die Ionosphärenforschung heute annimmt, bei weitem aus, um die angegebene Rate des H-Verlustes der Atmosphäre zu gewährleisten.

Es scheint angezeigt, in diesem Zusammenhang an eine andere, wohl zuerst von V. M. Goldschmidt hervorgehobene Tatsache zu erinnern, auf die uns Hr. Houtermans aufmerksam machte: Die aus den radioaktiven Prozessen in der Erdrinde entstandene und durch Sedimentationsvorgänge frei gemachte Heliummenge scheint erheblich größer zu sein, als dem He-Gehalt der Atmosphäre entspricht<sup>13</sup>; demgemäß muß alles primär in der Erdatmosphäre vorhandene Helium und auch ein großer Teil des radioaktiv nachgelieferten Heliums in den Welt Raum entwichen sein. Wenn aber bereits das 4-mal schwerere Helium in merklicher Menge entwichen ist, so ist ein Entweichen von 4 Molen H pro  $\text{cm}^2$  in  $10^7$  Jahren evident<sup>8</sup>, so daß auch hiernach die oben angegebene Nachlieferung von einem Mol  $\text{O}_2$  pro  $\text{cm}^2$  in  $10^7$  Jahren wohl begründet erscheint.

Wohl mancher Naturwissenschaftler wird es bislang als gewisse Härte angesehen haben, daß der Sauerstoff der Atmosphäre über geologische Epochen statisch erhalten geblieben sein sollte. Eine Betrachtung, welche die gegenwärtige Sauerstoffkonzentration als einen stationären Zustand verstehen läßt, der sich zwischen der photochemischen Sauerstoffbildung und den Oxydationsprozessen an der Erdoberfläche kinetisch eingespielt hat, erscheint uns daher wesentlich befriedigender zu sein.

Zum Schluß möchten wir allen Kollegen, insbesondere denen aus den Nachbardisziplinen, mit denen wir viele der hier behandelten Fragen besprechen konnten, unseren herzlichen Dank aussprechen, unter anderen den Hrn. Raethjen, Rose, Suess und Wurm aus Hamburg, und Bagge, Correns und Houtermans aus Göttingen.

<sup>13</sup> Vgl. auch H. E. Suess, J. Geology, im Druck.