

its spontaneous-fission decay to Xe^{136} , is available for the Earth^{9, 10}. This point lies at 290 m.y., definitely below the 100 m.y. isochrone, but since there is no a priori reason why the Earth and the meteorites should be of the same age, it does not follow that a discrepancy exists. Also, it has been suggested¹¹ that the errors in this case may be larger than indicated on the graph.

The situation is altogether different for Pd^{107} . The best estimate for its half-life is 4.5 m.y.¹² rather than 7.5 m.y. as assumed by MURTHY. Hence an abundance of $\sim 10^{-10}$ would be expected after 100 m.y. Actually, an amount on the order of 10^{-3} has been observed!

Though the absolute amounts of Ag and Pd in the meteorite are somewhat in doubt, these uncertainties cannot account for more than a very small part of the discrepancy. Likewise, no plausible change in the model itself will remove the discrepancy: for a longer T , or a declining rate of nucleosynthesis, the $\Delta t=0$ isochron will lie parallel to the present one; for the sudden synthesis case, parallel to the abscissa; and for a "mixed" case¹³, between these extremes.

One conclusion is certain: the high abundance of Pd^{107} is wholly inconsistent with a Δt of 10^8 years, as inferred from the longer-lived nuclides. If the presence of excess Ag^{107} in meteorites is confirmed by further work, then, in order to explain this discrepancy, one must look for factors that will either lengthen Δt for the long-lived nuclides, or increase the amount of Pd^{107} above the levels predicted by the model.

As pointed out above, the Δt 's for I^{129} and Pu^{244} really refer to a later event than the Δt 's for Pb^{205} and Pd^{107} : the cooling of the meteorite parent bodies and planetesimals. The cooling times for these bodies can easily exceed 10^8 years¹⁴, and hence the Δt 's need not agree with those obtained from Pd^{107} and Pb^{205} . The Δt for the latter is uncertain due to difficulties in estimating the production ratio of Pb^{205} and Pb^{204} , as well as the proportion of M -capture in the decay of Pb^{205} . Hence the Δt 's for Pd^{107} and Pb^{205} are not necessarily in conflict with each other.

If these factors alone should prove insufficient to account for the discrepancy, it may be necessary to look for processes that will produce Pd^{107} in preference to the longer-lived extinct nuclides. MURTHY suggested that a near-by supernova might have raised the $\text{Pd}^{107}/\text{Pd}^{105}$ ratio in the early solar system to 0.1, some 100 times above its steady state value. But in that case all extinct radionuclides should initially have been made in about one-tenth of their sudden synthesis abundances, and in any subsequent decay, the balance would be shifted even more in form of the longer-lived nuclides, contrary to observation. Moreover, the assumption of a ratio of 0.1 is completely arbitrary, and it is doubtful whether the decay intervals thus calculated have any meaning.

Perhaps a more promising possibility is offered by nuclear reactions directly in the solar nebula: either spallation, induced by charged particles^{11, 15}, or a small amount of neutron capture at low fluxes. Under these conditions, no Pu^{244} and only very little Pb^{205} would be produced, while the yield of I^{129} , though appreciable, would be smaller than that of Pd^{107} in both neutron-capture and spallation reactions.

If such reactions actually took place in the early solar system, at a level sufficient to produce $\sim 10^{-3}$ of the sudden synthesis abundance of Pd^{107} , then several other isotopic anomalies should also be observable. These include not only decay products of other extinct radioactivities (Hf^{182} , Be^{10} , Cs^{135} , Al^{26}), but also the rarer stable isotopes¹¹, and one may wonder if the "secondary anomalies" of meteoritic xenon^{5, 6} are not due to this cause¹⁰.

Fortunately, this problem lends itself to experimental attack, since each nuclear process gives rise to its own distinct abundance pattern. Further data should not only help decide whether short-lived extinct radioactivities were indeed responsible for melting the meteorite parent bodies¹⁶, but should also contribute materially to our understanding of the events that preceded the formation of the solar system.

⁹ P. K. KURODA, *Nature*, Lond. **187**, 36 [1960].

¹⁰ G. G. GOLES and E. ANDERS, *J. Geophys. Res.* **66**, 889 [1961].

¹¹ A. G. W. CAMERON, private communication, May 1960 and December 1960.

¹² L. E. GLENDENIN, private communication, December 1960.

¹³ T. P. KOHMAN, *J. Chem. Education* **38**, 73 [1961].

¹⁴ G. G. GOLES, R. A. FISH and E. ANDERS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **19**, 177 [1960].

¹⁵ W. A. FOWLER, private communication, May 1960.

¹⁶ R. A. FISH, G. G. GOLES and E. ANDERS, *Astrophys. J.* **132**, 243 [1960].

Über die Zusammensetzung der terrestrischen Exosphäre

Von H. K. PAETZOLD

Technische Hochschule München

(Z. Naturforsch. **16 a**, 521–523 [1961]; eingegangen am 12. April 1961)

Bekanntlich läßt sich aus der beobachteten Abnahme der Bahnenergie erdnahe Satelliten die Luftdichte $\varrho(h)$ ableiten gemäß der Gleichung

$$\varrho(h) = - (1 + 2\varepsilon) \frac{3P(\bar{F}/M)}{\oint \varrho(h) ds}, \quad (1)$$

dP/dn : Abnahme der Umlaufzeit P pro Umlauf, ε : Bahnexzentrizität, \bar{F} : mittlerer Satellitenquerschnitt senkrecht zur Bahntangente, M : Satellitenmasse.

Die Luftdichte der höchsten Atmosphäre zeigt mit der Höhe stark zunehmende Variationen, deren hauptsächlichen Ursachen sind¹:

1. Die solare variable Ultraviolettstrahlung unterhalb von 1000 Å mit der solaren Radiowellenstrahlung im dm-Gebiet als Indikator.

¹ H. K. PAETZOLD u. H. ZSCHÖRNER, *Proc. I. Cospar Symposium Nice 1960*, 24.



2. Der Tag-Nacht-Effekt mit dem Maximum bei 14.00^h und dem Minimum bei 5.00^h Ortszeit.

3. Ein jährlicher Effekt mit dem Maximum im November und dem Minimum im Juni, der vermutlich durch die Wechselwirkung mit dem interplanetaren Plasma bewirkt wird².

In Abb. 1 ist der abgeleitete Luftdichteverlauf $\varrho_{\text{stand}}(h)$ dargestellt, normiert auf eine Intensität der solaren Dezimeterwellenstrahlung von $220 \cdot 10^{-22} \text{ W/m}^2$ Hz (Fleckenmaximum), und auf das Maximum des Tages- und Jahreseffektes. Durch das Absinken des Perigäums bei dem amerikanischen Ballonsatelliten Echo I (1960 ι_1) infolge des Strahlungsdruckes von August bis Dezember 1960 konnte die Luftdichte $\varrho(h)$ zwischen 900 und 1600 km Höhe abgeleitet werden. Bei der Auswertung der Echo I-Daten wurde der Effekt des Strahlungsdruckes auf die Bahnenergie berücksichtigt, der aus der partiellen Abschattung der Bahn durch die Erde resultiert.

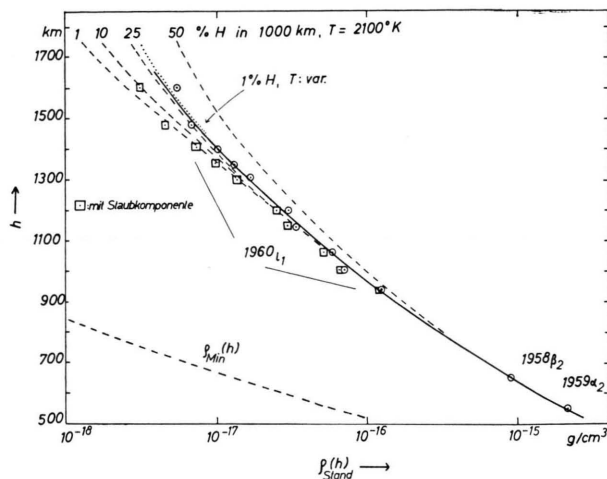


Abb. 1. Luftdichteverlauf in der Exosphäre.

Für die Deutung dieser Dichtekurve wird vorteilhaft von den Gleichungen ausgegangen:

$$H(h) = \frac{RT(h)}{M(h)g(h)} p(h) = g(h) \varrho(h) H(h), \quad (2a)$$

$$p(h) = p(h_0) + \int_{h_0}^h \varrho(h) g(h) dh, \quad (2b)$$

$p(h)$: Luftdichte, $T(h)$: kinetische Temperatur, M : mittleres Molekular- bzw. Atomgewicht, $H(h)$: sogen. Skalenhöhe, d. h. die Höhenstufe, bei der der Luftdruck um den Faktor e abnimmt.

Unter der Voraussetzung, daß die Exosphäre nur aus Gasen besteht, läßt sich aus $\varrho(h)$ die Skalenhöhe H , d. h. das Verhältnis $T(h)/M(h)$ ableiten. Weiter ist anzunehmen, daß in der Exosphäre die Temperatur $T(h)$ konstant ist. Dann ist der Verlauf $M(h)$ bestimmt durch

die Zusammensetzung der Atmosphäre und die Temperatur $T(h)$ in der kritischen Höhe der Untergrenze der Exosphäre (600 km), da die Partialdrucke und -dichten sich für die einzelnen Gase getrennt einstellen nach Gl. (2). Von Raketenanstiegen ist bekannt, daß in 600 km Höhe atomarer Sauerstoff O_{16} und ionisierte Sauerstoffatome O_{16}^+ die hauptsächlichen Gase sind³. Daneben existiert noch atomarer Wasserstoff nach der beobachteten Selbstumkehr der solaren L_{α} -Linie⁴ bei 1215 Å. Man erhält für 1000 km Höhe eine Zusammensetzung von 94% O_{16} , 5% O_{16}^+ und 1% H bei einer Temperatur von 2120°K. Wie in Abb. 1 die mit 1% bezeichnete Kurve zeigt, weicht die damit berechnete Luftdichte von der aus der Satellitenabbremmung oberhalb von 1200 km Höhe merklich ab. Mit 25% Wasserstoff in 1000 km Höhe würde sich eine befriedigende Übereinstimmung ergeben. Doch ist diese Wasserstoffmenge um ein bis zwei Größenordnungen zu groß gegenüber den spektroskopischen Messungen. Eine andere Möglichkeit ist, bei dem niedrigen Wasserstoffgehalt einen Temperaturanstieg von 2100°K in 1000 km auf 4500°K in 1800 km Höhe anzunehmen. (Kurve: T var.) Doch erscheint dieser Ausweg wenig wahrscheinlich, da keine derartige erforderliche Absorption von Strahlungs- oder Korpuskelenergie in der Exosphäre bekannt ist. Auch die Dichte von He^4 ist zu gering, um die Diskrepanz zu erklären. Sie beträgt bei der $\varrho_{\text{stand}}(h)$ -Dichteverteilung $3 \cdot 10^4$ bzw. $2 \cdot 10^3$ He-Atom/cm³ in 200 km bzw. 1800 km Höhe und liegt damit beträchtlich unter der eines der erwähnten Gase.

Damit ist vielleicht als dritte Möglichkeit die obige Voraussetzung fallenzulassen, daß die Exosphäre nur aus der barometrischen Höhenformel gehorchenden Gasen besteht und die Existenz einer zusätzlichen Staubkomponente anzunehmen. Nimmt man eine Staubbichte $\varrho_{\text{staub}}(h)$ von $4 \cdot 10^{-19} \text{ g/cm}^3$ in 1600 km Höhe an, dann ergibt sich nach den Beobachtungen von Echo I ein Dichteverlauf der Gaskomponente (Quadrate in Abb. 1) in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve mit dem geringen H-Gehalt. Eine solche Staubaureole im Bereich von 100 bis 100 000 km Entfernung ist kürzlich durch die amerikanischen Explorer-Satelliten und Pionier-Raumsonden direkt nachgewiesen. Ihre Dichte kann danach im innersten Teil bis zum 100 000-fachen

	$\varrho(h)$	$[n_H] > [n_O, n_{O^+}]$	$\varrho_{\text{staub}} > \varrho_{\text{Luft}}$
Maximale Aufheizung (Fleckenmaximum, Tag, Nov.)	$\varrho_{\text{stand}}(h)$	$h > 1900 \text{ km}$	$> 2100 \text{ km}$
Minimale Aufheizung (Fleckenminimum, Nacht, Juni)	$\varrho_{\text{Min}}(h)$	$h > 900 \text{ km}$	$> 900 \text{ km}$

Tab. 1.

² H. K. PAETZOLD, Z. Naturforsch. 16 a, 50 [1961].

³ C. Y. JOHNSON, E. B. MEADOWS u. J. C. HOLMES, J. Geophys. Res. 63, 443 [1958].

⁴ J. D. PURCELL u. R. TOUSSEY, Proc. I. Cospar Symp. Nice 1960, 581.

des interplanetarischen Staubes betragen in guter Übereinstimmung mit den obigen Werten.

Tab. 1. gibt als wahrscheinlichstes Bild des Aufbaues der Exosphäre die Bereiche, in denen die einzelnen

Komponenten überwiegen. Danach ändert sich die Zusammensetzung für eine bestimmte Höhe der terrestrischen Atmosphäre zeitlich erheblich, indem die Grenzen zwischen den einzelnen Bereichen stark variieren.

Elektronenleitung in geschmolzenem $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}$

Von W. HERZOG und A. KLEMM

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforschg. 16 a, 523–524 [1961]; eingeg. am 20. Dezember 1960)

Die elektrische Leitfähigkeit der geschmolzenen Systeme (Pyrosale) $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}^1$, $\text{CdCl}_2 + \text{Cd}^2$ und $\text{BiCl}_3 + \text{Bi}^3$ sinkt mit wachsender Metallkonzentration; dagegen steigt sie in $\text{NaCl} + \text{Na}$, $\text{NaBr} + \text{Na}$, $\text{KCl} + \text{K}$ und $\text{KBr} + \text{K}^4$ sowie $\text{CeCl}_3 + \text{Ce}^5$ mit der Metallkonzentration an. Dies weist auf die Existenz freier Leitungselektronen in den letztgenannten Systemen hin ^{4, 5}.

Bei dem System $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}$ beträgt der Sättigungsmolenbruch des gelösten Bleis nur $2 \cdot 10^{-6}$ bei 550°C und 10^{-5} bei 670°C^6 . Deshalb ist hier eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Metallkonzentration nicht festzustellen ⁷. Auf Elektronenleitung in geschmolzenem $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}$ glauben wir aber aus der Beobachtung schließen zu dürfen, daß sich die dunkel gefärbte Pb -Lösung, welche sich bei der Elektrolyse des hellgelben PbCl_2 an der Kathode bildet, während des Stromdurchganges zur Anode hin ausbreitet, und daß sie sich wieder zurückzieht, wenn man die Stromrichtung umkehrt. In dieser Hinsicht verhält sich das System $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}$ gerade umgekehrt wie das System $\text{CdCl}_2 + \text{Cd}^8$.

An die Beobachtung beim $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}$ können sich folgende Überlegungen anschließen:

Auf Grund der chemischen Zusammensetzung besteht die Lösung $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}$ aus den drei Komponenten Pb^{++} , Pb und Cl^- . Da die Grenze $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}/\text{PbCl}_2$ bei Stromdurchgang schneller zur Anode wandert als die Komponente Cl^- , muß die Lösung auch freie Elektronen enthalten, denn nur Elektronen können in der Lösung eine größere negative Beweglichkeit besitzen als Cl^- . Die Lösung ist also im einfachsten Bild als eine quaternäre Mischung der Komponenten

$$1 = \text{Pb}^{++}, \quad 2 = \text{Pb}^0, \quad 3 = \text{Cl}^- \quad \text{und} \quad 4 = e^-$$

aufzufassen.

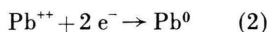
Es ist nun zu untersuchen, wie die beobachtbare Wanderungsgeschwindigkeit der Grenze $\text{PbCl}_2 + \text{Pb}/\text{PbCl}_2$ mit den Beweglichkeiten dieser Komponenten zusammenhängt. Dazu führen wir folgende Bezeichnungen ein:

M = geschmolzenes Metall, L = Lösung, S = reines Salz, W = Wand, II = Grenze L/S, III = Grenze M/L, v_{ij} = Geschwindigkeit von i relativ zu j , b_{ij} = Beweglichkeit von i relativ zu j , c_i = Molkonzentration von i .

Aus der Anordnung Abb. 1 ist ersichtlich, daß (unter der am Resultat der Rechnung nichts ändernden Voraussetzung konstanten Elektrolytquerschnittes) in der Lösung

$$v_3 \text{ III} = 0. \quad (1)$$

Da an der Grenze II die Reaktion



stattfindet, und da die Grenze II für Pb^0 und e^- undurchlässig ist, ist in der Lösung auch

$$2 c_2 v_2 \text{ II} + c_4 v_4 \text{ II} = 0. \quad (3)$$

Die Kombination der Gln. (1) und (3) liefert

$$2 c_2 (v_{23} - v_{\text{II III}}) + c_4 (v_{43} - v_{\text{II III}}) = 0, \quad (4)$$

und aus (4) folgt

$$v_{\text{II III}} = \frac{2 c_2 v_{23} + c_4 v_{43}}{2 c_2 + c_4}. \quad (5)$$

Die Geschwindigkeit $v_{\text{III W}}$ steht mit der Stromdichte i , der spez. Leitfähigkeit κ , der FARADAYschen Konstante F und der Feldstärke E in der Beziehung

$$i = \kappa E = -2 F c_M v_{\text{III W}}, \quad (6)$$

wobei hier der Unterschied zwischen Lösung und Reinsalz wegen seiner Geringfügigkeit vernachlässigt ist. Durch Beobachtung von $v_{\text{II W}}$ kann also nach (5) und (6) die kombinierte Beweglichkeit

$$B = \frac{2 c_2 b_{23} + c_4 b_{43}}{2 c_2 + c_4} = \kappa \left(\frac{v_{\text{II W}}}{i} + \frac{1}{2 F c_M} \right) \quad (7)$$

bestimmt werden. κ und i sind am Ort der Grenze II zu nehmen. B ist offenbar die mittlere Beweglichkeit der an Pb^{++} gebundenen und der freien Elektronen relativ zu Cl^- . Auf Grund des physikalischen Bildes ist b_{23} positiv und b_{43} negativ. B und $v_{\text{II W}}$ sind beobachtungsgemäß negativ.

Wegen des Massenwirkungsgesetzes, angewandt auf (2), ist $c_1 c_4^2 / c_2$ konstant, und man kann, da c_1 praktisch konstant ist,

$$c_4^2 / c_2 = K \quad (8)$$

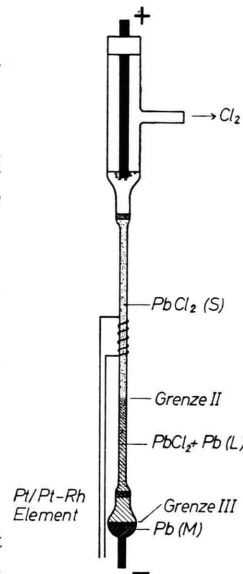


Abb. 1.
Versuchsanordnung.

¹ D. D. CUBICCIOTTI, MDDC-1058 (1946-49).

² A. H. W. ATEN, Z. physik. Chem. 73, 578 [1910].

³ A. H. W. ATEN, Z. physik. Chem. 66, 641 [1909].

⁴ H. R. BRONSTEIN u. M. A. BREDIG, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2077 [1958].

⁵ G. W. MELLORS u. S. SENDEROFF, J. Phys. Chem. 64, 294 [1960].

⁶ R. LORENTZ, G. V. HEVSEY u. E. WOLFF, Z. physik. Chem. 76, 732 [1911].

⁷ F. R. DUKE u. R. W. LAITY, J. Phys. Chem. 59, 549 [1955].

⁸ W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. 15 a, 1100 [1960].