

Chemie und Photochemie in der Erdatmosphäre

Von Prof. Dr. P. HARTECK

Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg*)

Unsere Kenntnisse von der Zusammensetzung der irdischen Atmosphäre und den darin ablaufenden Vorgängen konnten, bes. durch Benutzung von Raketen als Forschungsmittel, wesentlich erweitert werden. Neben den Bedingungen, unter denen Bestandteile der Atmosphäre abgegeben und aufgenommen werden können, interessierten bes. der Haushalt an Wasserdampf, Wasserstoff und Sauerstoff. In den höchsten Schichten der Atmosphäre wird Wasserdampf praktisch irreversibel in Atome aufgespalten, von denen besonders die Wasserstoff-Ionen leicht das Schwerfeld der Erde verlassen können, während der Sauerstoff zurückbleibt und schwerer Wasserstoff angereichert wird. Aus der Reihe der Edelgase ist das Argon am häufigsten, da es durch radioaktive Prozesse fortlaufend neu gebildet wird. Die Höhenstrahlung liefert radioaktiven Kohlenstoff ^{14}C und Tritium, die wegen ihrer Halbwertszeit für Zeitbestimmungen wesentlich werden dürften.

Einleitung

Die Herkunft und Zusammensetzung der Erdatmosphäre interessiert wohl jeden Menschen, der sich mit Naturwissenschaften beschäftigt.

Man kann an dieses Problem von den verschiedensten Seiten herangehen: als Astronom und Astrophysiker, indem man die Erdatmosphäre mit der anderer Planeten vergleicht, als Geologe, indem man vor allem das Gewicht auf deren Entstehung und Änderung über geologische Epochen legt, als Radiophysiker, indem man sich für die Elektronen und Ionen in der Ionosphäre interessiert, welche die Radiowellen reflektieren. Aber auch als chemischer Kinetiker, indem man die chemischen und photochemischen Vorgänge zu verstehen trachtet, die in dieser Atmosphäre ablaufen, als Biologe, da ja die Atmosphäre die Voraussetzung für alles Leben bildet, ganz zu schweigen von den Meteorologen, für welche die Atmosphäre das ureigenste Arbeitsgebiet ist. Verständlicherweise betrachtet man ein derartiges Problem von seinem speziellen Interessenkreis und Gesichtswinkel aus, und so mögen diese Ausführungen als die eines Physikochemikers angesehen werden.

Bevor jedoch auf die speziellen Fragen eingegangen wird, sollen zunächst noch einleitend einige Punkte besprochen werden, die bei unseren weiteren Betrachtungen gebraucht werden.

Druckabfall, Temperatur und Durchmischung der Atmosphäre

Der Druckabfall der Atmosphäre mit zunehmender Höhe wird bekanntlich durch die barometrische Höhenformel wiedergegeben:

$$p_h = p_0 \cdot e^{-\frac{Mgh}{RT}} \quad (1)$$

Hierbei bedeuten: p_0 den Druck in der Höhe 0
 p_h den Druck in der Höhe h
 M das mittlere Molekulargewicht der Atmosphäre
 g die Erdbeschleunigung

Die Temperatur ist in Formel (1) als konstant angenommen. Der Temperaturverlauf hat bekanntlich – abgesehen von den jahreszeitlich bedingten Schwankungen, insbesondere in der Erdnähe – eine charakteristische Höhenabhängigkeit, deren recht komplizierter Verlauf einigermaßen bekannt ist. Diese Abhängigkeit wird uns jedoch in unseren Betrachtungen weniger zu interessieren haben. Für Überschlagrechnungen genügt daher die Faustregel, welche besagt, daß einer Höhenzunahme von

5 km ein Druckabfall von etwa auf die Hälfte entspricht. Einer Höhenzunahme von 50 km entspricht daher ein Druckabfall auf $\frac{1}{1000}$. Die Korrektur für die Abnahme von g mit zunehmender Höhe h lautet, wie leicht zu übersehen:

$$g_h = g_0 \left(\frac{r}{r+h} \right)^2 \quad (2)$$

wobei r der Erdradius ist. ($r = 6370$ km).

Gemäß der Daltonschen Theorie, wonach die Partialdrucke idealer Gase von der Anwesenheit anderer Gase unabhängig sind, müßte sich eigentlich der Partialdruck eines jeden einzelnen Bestandteils der Atmosphäre gemäß seiner ihm zukommenden barometrischen Höhenformel einstellen. Es würde dann der Xenon-Partialdruck schon in einer Höhe von ~ 1 km, und der des Wasserstoffs erst in einer Höhe von ~ 70 km auf die Hälfte abfallen. Dem ist nicht so, denn die Konvektion bewirkt eine um Größenordnungen schnellere Durchmischung der Luftmassen, als deren Entmischung durch die Diffusion erfolgen kann. Andererseits sind die Partialdrucke der einzelnen Komponenten bestrebt, sich gemäß ihren Höhenformeln durch Diffusion einzustellen. Die mittlere Diffusionsentfernung, in der ein beliebig herausgegriffenes Gasteilchen nach einer gegebenen Zeit zu finden ist, läßt sich nach der Beziehung $x = \sqrt{2Dt}$ errechnen, wobei D der Diffusionskoeffizient (bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck), und t die Diffusionszeit ist.

Höhe in km	0	33	66	100	140	180
Druck in Atmosphären . .	1	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}
Zeit in Tagen	10^5	10^3	10	0.1	2 min	1 sek.

Tabelle 1

Tabelle 1 zeigt die verschiedenen Zeiten, welche für die Diffusionseinstellung bis auf $\sim \frac{1}{e}$ mit zunehmender Höhe benötigt wird¹⁾, und zwar für einen Diffusionskoeffizienten von $D = 0,5$ bei Atmosphärendruck und einen Höhenunterschied von 1 km. Ein Diffusionskoeffizient von 0,5 entspricht etwa dem Selbstdiffusionskoeffizienten des Neons unter normalen Bedingungen. Da der Diffusionskoeffizient D dem Drucke umgekehrt proportional ist, so beträgt er in 50 km Höhe das Tausendfache, ist also auf $D = 500$ angestiegen. Eine entsprechende Tabelle ließe sich unschwer für die einzelnen Komponenten der Luft angeben. Man sieht, daß die Einstelldauer der Entmischung auf etwa die Hälfte des Maximalbetrages in der Nähe der Erdoberfläche an die 300 Jahre betragen würde, und selbst eine Entmischung um nur 1% würde eine ungestörte Diffusionszeit von 3 Jahren

*) Nach einem inzwischen ergänzten Vortrag bei der Chemikerkonferenz in München, Oktober 1949.

¹⁾ Die Tabellen 1, 2, 3 erheben keinen Anspruch auf numerische Exaktheit, sie sollen vielmehr dem Leser ermöglichen, das im Text Gesagte überschlagsmäßig nachzurechnen.

benötigen. Offenbar wird die Durchmischung der Luft durch Konvektionen an der Erdoberfläche viel schneller erfolgen als die Diffusionsentmischung. Wenn wir die Verhältnisse in einer Höhe von 66 km betrachten, so benötigt die analoge Diffusionseinstellung nur 10 Tage, und es wäre zu vermuten, daß in diesen Gebieten schon eine Entmischung der Luft eintritt, in dem Sinne, daß in größerer Höhe z. B. das leichte Helium angereichert und das relativ schwere Argon abgereichert sein sollte. Versuche in geringer Höhe, die mit Registrierballons gemacht worden waren, schienen knapp außerhalb der Meßgenauigkeit eine relative Sauerstoff-Abnahme gegenüber Stickstoff zu ergeben²⁾.

Messung mit Hilfe von Raketen

Die Entwicklung der V-2-Raketen hatte unmittelbare Messungen bis in die Ionosphäre hinauf in den Bereich des Möglichen gebracht, und in den USA sind in der Tat rein wissenschaftliche Versuche mit erbeuteten deutschen V-2-Raketen angestellt worden. Die amerikanischen Untersuchungen sind in dem Buche: „The Atmospheres of the Earth and Planets, by G. P. Kuiper“ zusammengestellt. Die einzelnen Autoren haben ihre Beiträge teilweise bis zum Stande des Jahres 1948 ergänzt.

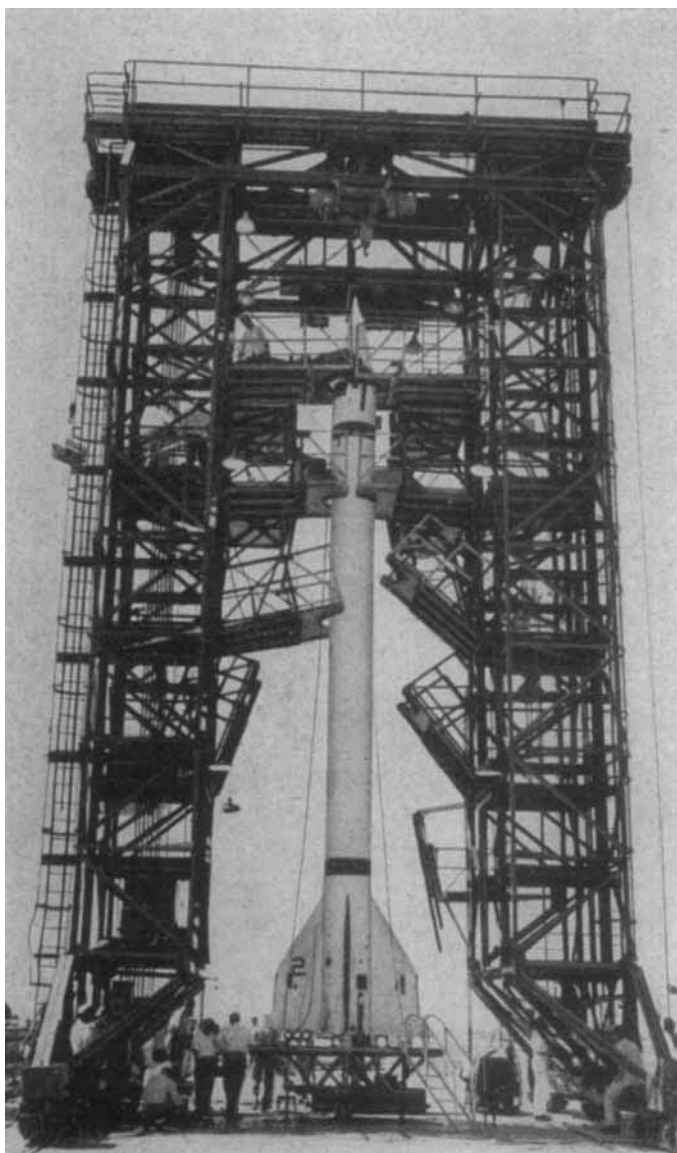


Bild 1
Viking-Rakete der US-Marine in einem Spezialkran in White Sands (New Mexico), wo auch die V-2 abgeschossen wurden. (dpa-Bild).

Die V-2 arbeitet bekanntlich nach dem Raketenprinzip,³⁾ und der Rückstoß wird durch die Verbrennung von Sauerstoff und Alkohol bewirkt. Die V-2 ist beim Abschuss etwa 14 t schwer, wird schließlich mit 6 g's beschleunigt und kann eine Scheitelhöhe von über 160 km erreichen. Auf ihrer Abwärtsbahn wird der Behälter mit den Meßinstrumenten in einer Höhe von etwa 30 km durch Explosion von dem Raketenkörper getrennt, damit die einzelnen Instrumente relativ unbeschädigt, mit Hilfe von Fallschirmen, auf die Erde gelangen können.

³⁾ Vgl. z. B.: E. Regener, Mittellg. der Dtsch. Akad. f. Luftforsch., 2, 310 [1943], „Atmosphärische Turbulenz und Ozonschicht“.

Es wurden nun mit Hilfe von Raketen Messungen durchgeführt, welche in unserem Zusammenhange von großem Interesse sind. So wurde der Druck in Abhängigkeit von der Höhe direkt gemessen, und es ist ein Zeichen hoher Experimentierkunst, daß bei den zwei Versuchen jeweils alle Meßanordnungen

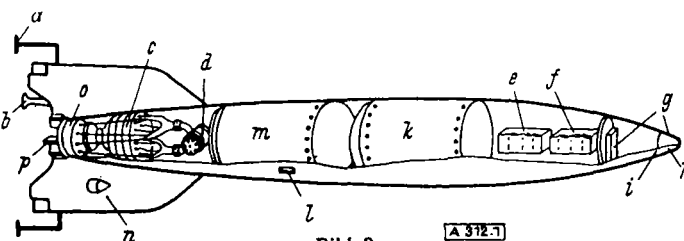


Bild 2

Querschnitt durch eine V-2.
a = Peilantenne, b = Fernmeldeantenne, c = Verbrennungsraum, d = Treibstoffpumpe, e = Steuerungsaggregat, f = Stabilisierungsaggregat, g = Temperaturmeßgeräte, h = Fernmeldegerät, i = Sprengladung, k = Druckmeßgerät, l = Zählerteleskop, m = Alkoholtank, n = Kamera, o = Sauerstofftank, p = UV-Spektrograph, q = Düse, r = Graphitflügel. (Nach Physikalische Blätter 4, 96 [1948]).

funktioniert haben. Da in Höhen von 120 km der Druck auf weniger als den 10^{-7} ten Teil abgefallen ist, so mußten in den entsprechenden Höhen verschiedene Meßanordnungen automatisch in Aktion treten, wie direkte Manometer, Pirani-Manometer und Ionisationsmanometer. Die Messungen bei den niedrigen Drucken werden mit Anordnungen durchgeführt, die erst in den entsprechenden Höhen automatisch geöffnet wurden, da ja bekanntlich in einem mit Luft von Atmosphärendruck gefüllten Behälter ein Druck von 10^{-5} mm und weniger erst durch längeres Abpumpen bzw. Effusion ins Vakuum erreicht werden kann. Aus der Druck-Höhen-Beziehung läßt sich unmittelbar nach der barometrischen Höhenformel bei gegebenem Molekulargewicht die Temperatur errechnen. Es wurde auch noch nach einer zweiten Methode die Temperatur bestimmt, nämlich indem der Druck, welcher sich in der Spitze und an der Seite der V-2 ausbildet, gemessen wurde, und aus aerodynamischen Beziehungen konnte hieraus das mittlere Molekulargewicht ausgerechnet werden, wodurch sich ebenfalls die Temperatur in Abhängigkeit von der Höhe angeben läßt³⁾.

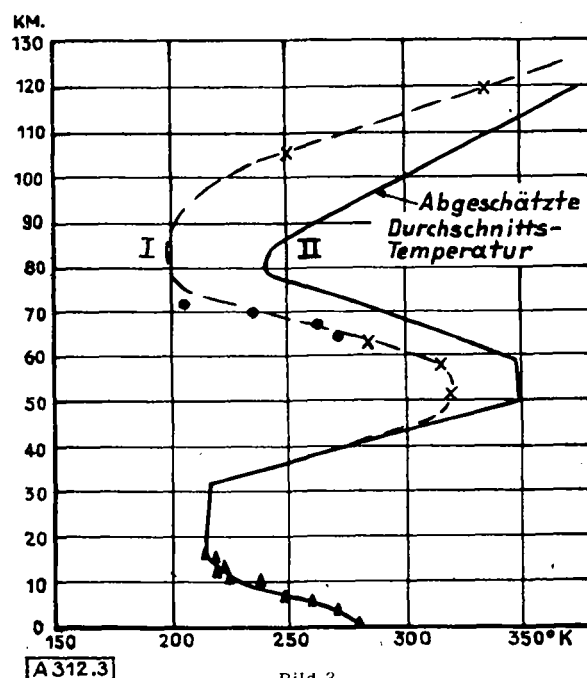


Bild 3

Temperatur-Höhen-Diagramm

x berechnet aus dem Verlauf der Druckkurve, • berechnet aus dem Druck am Kopf der Rakete, ▲ Ballonaufstiegswerte. (Nach G. P. Kuiper: The Atmospheres of the earth and Planets. Chicago 1949).

³⁾ Allerdings scheint bei diesen Messungen — soweit aus den vorliegenden Arbeiten zu entnehmen ist — ein Moment für die Auswertung nicht berücksichtigt zu sein, welches das Ergebnis nicht unbedeutend beeinflussen dürfte. Wie wir noch sehen werden, sind etwa ab 100 km Höhe die Sauerstoff-Molekeln in Atome gespalten. Das ist gleichbedeutend mit einem niedrigeren mittleren Molekulargewicht und täuscht bei Nichtberücksichtigung für eine Reihe von Meßmethoden eine höhere Temperatur vor. So würde Luft mit vollständig in Atome gespaltenem Sauerstoff derart aus der barometrischen Höhenformel eine um 20% höhere Temperatur vortäuschen. Diese Fragen können erst durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Mit den V-2-Raketen wurden Luftproben aus einer Höhe von 70 km gewonnen. Es wurde ein Kupferballon in 70 km Höhe automatisch gefüllt und mit einer entsprechenden Vorrichtung zugeschmolzen. Die auf diese Weise gewonnene Gasmenge entsprach einem Fülldrucke, der für die Höhe von 70 km errechnet war. Diese Tatsache spricht dafür, daß die Automatik funktioniert hatte, wiewohl das Resultat so unerwartet war, daß die Versuche wiederholt werden sollen. Die Analyse hat nämlich ergeben, daß überhaupt noch keine Entmischung aufgetreten war, was für eine über Erwarten starke Turbulenz bis in diese Höhen spricht. Die Analyse wurde von F. Paneth ausgeführt und ist in der „Nature“ mitgeteilt⁴⁾.

Entweichen von Gasen aus dem irdischen Schwerefeld

Das Problem des Entweichens von Gasen aus dem Schwerefeld der Erde ist kein einfaches, sowie man in die feineren Einzelheiten eingeht, und es gibt noch keine Darstellungen in der Literatur, die auch nur einigermaßen die realen Verhältnisse der Erdatmosphäre rechnerisch zu erfassen gestatten. Allgemein ist zu sagen, daß offenbar nur die Regionen für das Entweichen der Gasmolekeln in Frage kommen, aus denen heraus die Gasteilchen auf ihrer Flugbahn ohne Zusammenstoß mit anderen Gasteilchen aus dem Schwerefeld der Erde entweichen können, falls sie nur genügend kinetische Energie besitzen. Das wird offenbar in einer Höhe der Fall sein, ab der pro cm^2 nicht mehr als 10^{15} Teilchen in Summa vorhanden sind, da ja etwa 10^{15} Teilchen einen cm^2 bedecken. Fragt man nun, wie dort die Zusammensetzung der Atmosphäre ist, so muß zunächst die Zusammensetzung in Erdnähe bekannt sein. Ferner muß feststehen, bis zu welcher Höhe die Bestandteile der Luft durch Turbulenz durchmischt werden, und von wann die Konzentration dieser Bestandteile gemäß der ihnen zuzuordnenden barometrischen Höhenformel mit zunehmender Höhe abnimmt. Aus den V-2-Versuchen und den Analysen von F. Paneth weiß man, daß bis 70 km Höhe praktisch noch keine Entmischung eingetreten ist. Es steht aber wohl außer Zweifel, daß ab 100 km, wo ein Druck von rund 10^{-6} Atm. herrscht und der Diffusionskoeffizient $D = 500.000$ ist, die Diffusionsgeschwindigkeit die Konvektion überschreitet. Zumindest ab dieser Höhe ist also mit einer „Diffusionssedimentierung“ zu rechnen. Berücksichtigt man die Dissoziation der Molekeln in Atome nicht und nimmt eine Temperatur von etwa 300° abs. an, so können die Teilchen ohne Zusammenstoß das Schwerefeld der Erde ab einer Höhe von 180 bis 200 km verlassen. Setzt man aber in Rechnung, daß ab 100 km der Sauerstoff praktisch quantitativ und der Stickstoff zum Teil in Atome gespalten ist, und unterstellt man, daß die Temperatur merklich über 300° abs. liegt, so mag das fragliche Gebiet erst in 300 km Höhe sich einspielen. Eine nähere Diskussion zeigt, daß die genaue Kenntnis dieser kritischen Höhe für eine erste Abschätzung, wie schnell die einzelnen Gasarten die Atmosphäre verlassen, nicht entscheidend ist. Damit ein Teilchen das Schwerefeld der Erde verlassen kann, muß es das Anziehungspotential der Erde überwinden können. Dieses Anziehungspotential U an der Erdoberfläche ist für ein Teilchen der Masse M

$$U = Mgr \quad (3)$$

wobei g die Erdbeschleunigung und r den Radius der Erde bedeuten. Diesem Potential U entspricht eine kinetische Energie, bei der die Teilchen eine Geschwindigkeit von 11,5 km/sec besitzen. 11,5 km/sec ist also die kritische Geschwindigkeit, ab der Teilchen die Erdoberfläche verlassen können. Mit zunehmender Höhe wird U bzw. die kritische Geschwindigkeit kleiner, gemäß der Änderung von g und r mit zunehmender Höhe, die in Gleichung (3) einzusetzen sind.

Aus Tabelle 2 sieht man für die leichtesten Elemente und eine Reihe von Temperaturen, wie groß der Bruchteil der Atome ist, welche eine genügende Geschwindigkeit besitzen, um das Schwerefeld der Erde verlassen zu können, wenn dauernd die Maxwell-Verteilung eingestellt ist. Um die tatsächliche Anzahl der Teilchen erfassen zu können, die entweichen, muß man wissen, wie schnell sich in den höchsten Höhen die Maxwell-Verteilung regeneriert, d. h. wie schnell die Teilchen mit größerer Geschwin-

digkeit als 11,5 km/sec und dem richtigen Richtungssinne, welche entwichen sind, regeneriert werden. Dies ist ein rechnerisch verwickeltes Problem und führt für die verschiedenen Atomarten

	T = 300 K	T = 600 K	T = 1200 K
H	10^{-10}	10^{-6}	$10^{-2,5}$
D	10^{-20}	10^{-10}	10^{-5}
$^3\text{He} = \text{T}$	10^{-30}	10^{-15}	$10^{-7,5}$
^4He	10^{-40}	10^{-20}	10^{-10}

Tabelle 2

zu verschiedenen Werten. Für unsere überschlagmäßigen Betrachtungen möge der Hinweis genügen, daß in der „kritischen Schicht“ der letzten 10^{15} Atome die Atome im Durchschnitt je einen Zusammenstoß pro Sekunde erfahren. Der Verlust g der Atmosphäre an Atomen einer Atomart je cm^2/sec ist:

$$g = c \cdot F_{\text{max}} \cdot 10^{15} \quad (4)$$

wobei c der Konzentrations-Anteil der betrachteten Atomart ist, F_{max} der Maxwell-Faktor, welcher den Bruchteil an Teilchen angibt, die die kritische Geschwindigkeit überschreiten. Für $c = 1$ und $F_{\text{max}} = 10^{-10}$ ergibt dies pro Sekunde 10^5 Teilchen, und für das Gesamtalter der Erde, welches $3 \cdot 10^9$ Jahre = 10^{17} Sekunden beträgt, 10^{22} Atome. Da pro cm^2 in der Atmosphäre in Summa $2 \cdot 10^{25}$ Teilchen vorhanden sind, darunter 10^{20} ^4He und 10^{14} ^3He Atome, so kann man in Kombination mit Tabelle 2 abschätzen, wie groß bei einer gegebenen Temperatur gemäß Gleichung 4 der Verlust der Atmosphäre an den einzelnen Atomarten ist. Die so errechneten Verluste sind jedoch nur als untere Grenzen aufzufassen, wie aus dem Folgenden noch hervorgehen wird.

Ganz abgesehen von der Frage, ob es überhaupt noch sinnvoll ist, von einer wohldefinierten Temperatur für die höchsten Höhen der Atmosphäre zu sprechen, sind noch prinzipiell wichtige Momente zu berücksichtigen, welche das Entweichen von Gasen aus der Atmosphäre sehr erleichtern können. So sind die Atome, insbes. die Wasserstoff-Atome, in den höchsten Höhen zum Teil ionisiert, und da die Elektronenmasse nur $1/1880$ der Wasserstoffmasse beträgt und die Elektronen daher eine mittlere Geschwindigkeit von ~ 100 km/sec besitzen, so würden sie sofort die Erde verlassen, wenn sie nicht ladungsmäßig an die positiven Ionen gekoppelt wären. Dies wirkt sich so aus, als ob die einfach ionisierten Atome mit dem halben Molekulargewicht in die barometrische Höhenformel eingehen. Das ist etwa gleichbedeutend mit der Aussage, daß Atomion und Elektron zusammen 6 kinetische Freiheitsgrade besitzen. Da zu jedem Ion ein Elektron gehört und die leichten Elektronen leicht aus dem Schwerefeld der Erde entweichen können, so kann man sich das anschauliche Bild machen, daß die Elektronen die Atomionen, in der Hauptsache Wasserstoffatomionen, hinter sich herziehen. Die Angelegenheit wird aber noch etwas verwickelter: durch das den Ionen gegenüber bevorzugte Wegdiffundieren der Elektronen bildet sich eine Doppelschicht. Da sie sich um die Erde, eine Kugel, erstreckt, hebt sie sich in ihrer Wirkung für das Nachziehen der Atomionen an sich auf. Aber infolge der einseitigen Bestrahlung der Erde durch die Sonne dürfte der Effekt des Nachziehens doch wirksam werden. Zwar ist in den höchsten Schichten der Atmosphäre nur ein kleiner Teil der Atome ionisiert, etwa $1/1000$ oder weniger, aber der Wirkungsquerschnitt von Ionen gegenüber Ionen bzw. Elektronen beträgt infolge der elektrostatischen Wechselwirkung je nach deren Relativgeschwindigkeit bis mehr als das Hundertfache des gaskinetischen Querschnittes von Atomen und da ferner die Elektronen um etwa 2 Zehnerpotenzen schneller als Ionen und Atome sind, so ist der Energieaustausch zwischen den Ionen und Elektronen wahrscheinlich von der gleichen Größenordnung wie der zwischen den neutralen Teilchen. Die Ionen werden also sowohl wegen ihres scheinbar halben Molekulargewichtes als auch wegen ihres viel größeren Wirkungsquerschnittes bedeutend leichter und schneller das Schwerefeld der Erde verlassen können. Die Tabelle 3 – analog wie Tabelle 2 für Ionen berechnet – zeigt, daß die Wasserstoff-Ionen schon bei 300° abs. sehr leicht das Schwerefeld der Erde verlassen können,

⁴⁾ K. F. Chakett, F. A. Pareth u. E. J. Wilson, Nature 164, 128 [1949].

und die Nachlieferungsgeschwindigkeit aus tieferen Schichten ist das hemmende Moment für die Gesamtmenge, die in das Weltall hinausdiffundiert.

	T = 300 K	T = 600 K	T = 1200 K
H ⁺	10 ⁻⁵	10 ^{-2,5}	10 ⁻¹
D ⁺	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁵	10 ^{-2,5}
³ He ⁺ =T ⁺	10 ⁻¹⁵	10 ^{-7,5}	10 ⁻⁴
⁴ He ⁺	10 ⁻²⁰	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁵

Tabelle 3

Das Problem des Einfangs von Gasen in der Erdatmosphäre

Wir haben bisher nur den Fragenkomplex betrachtet, ob und wie ein Gasatom die Erde verlassen kann, und wir haben nicht danach gefragt, ob und in welchem Ausmaß die Erde in der Lage ist, Atome einzufangen, bzw. was sich ereignet, wenn ein Teilchen mit einer Geschwindigkeit, welche ein Vielfaches der kritischen von 11,5 km/sec beträgt, in die Atmosphäre einfällt. Dies ist darum besonders wichtig, da wir Gasausbrüche der Sonne kennen und ziemlich genau abschätzen können, mit welcher Geschwindigkeit die Atome von der Sonne auf die Erde gelangen. Die von Protuberanzen ausgeschleuderten Atome besitzen eine Geschwindigkeit von 1000 bis 1500 km/sec und Teilchendichten von 10⁴ bis 10⁵ Teilchen/cm³. Die Geschwindigkeit ist also rund 100mal so groß, als zum Verlassen des Schwerfeldes der Erde notwendig ist. Aus der bekannten Zusammensetzung der Luft in der Nähe der Erdoberfläche und der Abschätzung, ab welcher Höhe die „Diffusionssedimentierung“ einsetzt, ergibt sich, daß in den höchsten Höhen der Atmosphäre etwa gleich häufig ein einfallendes Teilchen auf ein Wasserstoff-, Helium- oder Stickstoffatom trifft. Man wird zunächst fragen, welche Wirkung ein einzelnes Atom, welches in die Erdatmosphäre dringt, auslöst. Man kommt zu dem Ergebnis, daß diese schnellen Atome – in der Hauptsache Wasserstoffatome – pro einfallendes Teilchen einigen Dutzend von leichten, insbes. H-Atomen, wie sie in den höchsten Schichten der Atmosphäre vorhanden sind, das Entweichen aus der Atmosphäre ermöglichen, da ja, gemäß den Stoßgesetzen, sich die Richtungen der primär getroffenen Atome bald nach allen Seiten verteilen⁵⁾. Da die Wasserstoffatome die 10000-fache Energie besitzen, die nötig ist, um das Schwerfeld der Erde zu verlassen, so erhalten in den obersten Schichten der Atmosphäre zahlreiche Atome genügende Energie bei entsprechender Richtung, um – falls keine weiteren Zusammenstöße erfolgen – die Erde verlassen zu können⁶⁾. Fällt hingegen ein schweres Teilchen in die Erdatmosphäre ein, so wird es dennoch doch fast nie wieder die Erde verlassen können, da es infolge seiner großen Masse und entsprechenden Persistenz immer in tiefere Schichten der Atmosphäre hineingelangt und sich dort totlaufen wird. Beim Einfallen eines leichten Teilchens (H-Atom) in eine schwere Atmosphäre, z. B. Xenon, also ein Fall, der praktisch nicht realisiert und nur von theoretischem Interesse ist, wird sehr selten der Fall eintreten, daß ein schweres Atom aus dem Schwerfeld der Erde entweichen kann, die Albedo für das einfallende Teilchen ist jedoch dann fast 1.

Wir wollen nun den Fall betrachten, daß ein Teilchenstrom (in der Hauptsache H-Atome) mit einer Geschwindigkeit von 1000 km/sec und einer Dichte von etwa 10⁴ bis 10⁵ Teilchen/cm³ in die höchsten Schichten der Atmosphäre einfällt. Offenbar wird dieser Teilchenstrom infolge seines ihm innewohnenden Impulses die höchsten Schichten der Atmosphäre zusammendrücken bis in die Gegend, wo der Druck der Atmosphäre dem Druck, der durch die Impulsänderung der einfallenden Teilchen hervorgerufen wird, die Waage hält. Der Zusammenstoß der einfallenden Teilchen mit der obersten Schicht der Atmosphäre wird gleichzeitig eine starke Temperaturerhöhung hervorrufen (in-

sofern man überhaupt von einer Temperatur reden darf). Sie ist bedingt durch die Energielieferung der einfallenden Teilchen und den Energieverbrauch bei der Wärmeableitung in tiefer gelegene Schichten, durch das Entweichen von energiereichen Atomen aus dem Schwerfeld der Erde und durch Strahlungsverluste. Wie wir sahen, ist mit Sicherheit damit zu rechnen, daß die Atmosphäre ab 100 km Höhe nicht mehr durchmischt ist. Da bei Sonnenausbrüchen Gasströme mit einer Dichte von etwa 10⁴ bis 10⁵ Teilchen/cm³ und einer Geschwindigkeit von 1000 km/sec die Atmosphäre bis auf 150 km und tiefer herab zusammendrücken, gelangen sie in eine Gegend, die zwar nicht mehr der normalen Luftzusammensetzung entspricht, in der aber – abgesehen vielleicht von den schwersten Edelgasen – noch alle Bestandteile der Luft vorhanden sind. Wenn nun die Atome der Atmosphäre auf diese Weise zum Entweichen gebracht werden können, so besagt dies, daß prinzipiell auf diesem Wege alle Gase, ja, die ganze Atmosphäre, im Laufe geologischer Epochen abgepumpt werden kann, und daher spielt auch, aus diesem Gesichtswinkel betrachtet, die Frage der Nachlieferungsmöglichkeit für die einzelnen Atomarten eine wichtige Rolle. Es ist ja überhaupt schwierig zu beantworten, wieso die Erde so arm an Edelgasen ist. Vergleicht man die Elementhäufigkeit der übrigen Elemente mit der der Edelgase, so ist nämlich ihre Menge um viele Zehnerpotenzen zu gering, wobei die leichten Edelgase relativ noch viel seltener sind⁷⁾. Über die Frage, wie die Erde ihre Edelgase verloren haben mag, sind schon von verschiedener Seite interessante Untersuchungen gemacht worden. Wenn man diese Arbeiten durchdiskutiert, so führt ein Teil zu Widersprüchen mit der Erfahrung, andere müssen spezielle Mechanismen für die Entstehung der Erde und der Atmosphäre machen. Anscheinend jedoch versteht man ohne Härten und spezielle Annahmen den Verlust der Edelgase aus der Erdatmosphäre, wenn man annimmt, daß durch Einfall von schnellen Teilchen in die Atmosphäre kontinuierlich die Atmosphäre abgezapft wird, wobei es auch möglich ist, daß in früheren geologischen Epochen dieser Prozeß zeitweise verstärkt gelaufen sein mag. Damit schneiden wir aber auch unmittelbar die Frage an, welche Gase können durch irgendwelche beliebigen Prozesse nachgeliefert werden und welche nicht.

Helium

Ein viel diskutiertes Problem ist das der Häufigkeit des Heliums in der Atmosphäre. In der Sonne und in den Sternen nach dem Wasserstoff das häufigste Element, ist das Helium in der Atmosphäre nur als kleine Beimengung zu 5 · 10⁻⁴% vorhanden. Unterstellt man, daß die Erde ursprünglich das Helium praktisch quantitativ verloren hat, so ist doch eine gewisse Helium-Menge zu erwarten, da ja die Aussendung eines α-Teilchens gleichbedeutend mit dem Entstehen eines Helium-Atoms ist. Die Gesamtmenge des vorhandenen Heliums entspricht jedoch nach Goldschmidt⁸⁾ etwa nur 1% der Helium-Menge, die in den vergangenen 2 · 10⁹ Jahren aus der Summe der α-Zerfälle entstanden ist, wobei allerdings insofern eine gewisse Fehlerquelle auftritt, als ja schwer abzuschätzen ist, wieviel Helium noch in den Gesteinen okkludiert sein mag. Das Helium 3 ist anscheinend in der Hauptsache aus dem Zerschlagen von N- und O-Atomen durch die Höhenstrahlung entstanden, worauf wir noch zurückzukommen haben werden.

Neon

Von dem Edelgas Neon ist nichts Besonderes zu berichten, abgesehen von der Tatsache, daß es auf der Erde um 11 Zehnerpotenzen seltener ist als die Nachbarlemente im periodischen System der Elemente.

Argon

Unter den Edelgasen auf der Erde nimmt das Argon insofern eine Sonderstellung ein, als es mehr als 10⁴mal so häufig ist, als man es nach der Häufigkeit der übrigen Edelgase erwarten würde. Dazu kommt, daß das Isotop ⁴⁰Ar über 99% der Gesamtmenge ausmacht und daß der Gehalt an ³⁶Ar nur 0,3% und an

⁵⁾ Allerdings wäre bei einer genaueren Abschätzung noch zu berücksichtigen, daß die mit einer Voltgeschwindigkeit von einigen tausend Volt einfallenden H-Atome einen bedeutend kleineren gaskinetischen Wirkungsquerschnitt besitzen als H-Atome bei normalen Temperaturen.

⁶⁾ Eine Abschätzung führt zu der rohen Näherungsgleichung für die Zahl N' der wegdiffundierenden Atome. Wenn A das Verhältnis der Energie des einfallenden Teilchens zu der kritischen Energie ist, so ergibt sich: N' = ~ √A.

⁷⁾ Vgl. H. E. Suess „Die Häufigkeit der Edelgase auf der Erde und im Kosmos“, J. Geology 57, 600 [1949].

⁸⁾ Goldschmidt, V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente IX: Norske vidensk.-akad. Oslo [1938].

^{38}Ar sogar nur 0,06% beträgt. Aus Analogien mit den Häufigkeiten der Isotope bei anderen Elementen wäre zu erwarten gewesen, daß ^{38}Ar das häufigste Isotop wäre, gefolgt von ^{39}Ar , und schließlich als kleine Beimengung ^{40}Ar . Wie wir nunmehr wissen, ist der radioaktive Kalium-Zerfall die Ursache für diese Anomalie. Das Kalium besitzt nämlich in geringer Beimengung ein Isotop mit der Masse 40, welches radioaktiv ist und eine Halbwertszeit von $\sim 10^8$ Jahren besitzt. Das Kalium 40 ist dadurch ausgezeichnet, daß es nicht nur ein β -Strahler, sondern zugleich auch ein Positronenstrahler ist. Das Verteilungsverhältnis ist 10:1, so daß etwa zu 90% ^{40}Ca und zu 10% ^{40}Ar entsteht. In alten kalium-haltigen Mineralien muß also Argon zusätzlich enthalten sein. Eine quantitative Diskussion dieses Problems zeigt jedoch, daß in diesen Mineralien nur geringe Mengen von Argon entstanden sein können, da das ^{40}K nur zu 0,1 % in normalem Kalium enthalten ist und das Alter gut kristallisierter Kaliumminerale in großenordnungsmäßig nur 10^8 Jahre beträgt. Da in allen Mineralien Luft gelöst bzw. eingeschlossen ist, so ist auch normales Argon enthalten, und eine gasanalytische Argon-Bestimmung relativ zu Stickstoff ist kein sicheres Kriterium dafür, ob bzw. wieviel Argon nachgebildet ist, da ja die Löslichkeit des Argons verschieden von der des N_2 sein wird. Durch massenspektrographische Untersuchungen an aus Kaliummineralien gewonnenen Argon-Proben konnte eindeutig festgestellt werden, daß das Argon in den Kaliummineralien noch etwas reicher an Isotop 40 ist als das in der Luft, wodurch der unmittelbare Beweis für sein Entstehen aus ^{40}K erbracht ist⁹⁾.

Krypton und Xenon

Die schweren Edelgase Krypton und Xenon sind hiergegen nur um etwa 7 Zehnerpotenzen seltener als die Nachbar-elemente. Interessant ist in diesem Zusammenhange, daß auch für Krypton und Xenon eine Nachlieferungsmöglichkeit auf radioaktivem Wege vorhanden ist. Bei der Uran-Spaltung entstehen bekanntlich auch Xenon- und Krypton-Isotope. Da beim Uran neben seiner α -Aktivität auch eine spontane Spaltung auftritt, allerdings mit Halbwertszeit von rund 10^{16} Jahren, und Uran auf der Erde etwa 10^5 mal so häufig ist wie Xenon, können gewisse Xenon- und Krypton-Isotope in merklichem Maße aus der Uranspaltung stammen. Wäre aber Uran durch irgendwie geartete zufällige Bedingungen in einer der geologischen Epochen zum Teil durch Spaltung zerfallen – etwa in dem Sinne, wie es dem Kernphysiker heute möglich ist –, so würde sich dies in einem größeren Gehalt an Xenon und Krypton widerspiegeln, bzw. in einer anderen isotopischen Verteilung.

Stickstoff

Der Stickstoff, der weitaus häufigste Bestandteil unserer Atmosphäre, ist in unserem Zusammenhange weniger interessant als vielleicht mancher ganz seltene. Da er die Erde gar nicht oder nur schwer verlassen kann, und auch nicht in merklichem Ausmaße durch Kernprozesse verbraucht oder nachgeliefert wird, so hat er sich offenbar im Laufe der geologischen Epochen durch die Zersetzung von stickstoff-haltigen Gesteinen dauernd entwickelt und infolge seiner bekannten Reaktionsträgheit geht er nur außerordentlich langsam und in kleinem Umfange über Bodenbakterien in den organischen Kreislauf der Erde ein. Seine Menge auf Erden befindet sich wohl nicht im stationären Zustand, sondern nimmt dauernd langsam zu.

Reaktionskinetik in der Atmosphäre (Wasserdampf)

Die Beantwortung der Frage, wie zwei Atome oder auch Radikale in der Gasphase rekombinieren können, ist eines der interessantesten Probleme moderner Reaktionskinetik. Dieser Fragenkomplex ist jedoch nicht nur für die chemische Kinetik von Interesse, sondern eröffnet uns erst das Verständnis für viele wichtige Vorgänge in der Atmosphäre. Eine Diskussion dieses Problems zeigt nämlich, daß eine Rekombination von Atomen im Zweierstoß nicht möglich ist, da genau die gleichen Kräfte, welche die Teilchen anziehen, und dabei eine Molekel

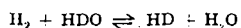
zu formen trachten, diese Molekel wieder auseinandertreiben. Die Quantentheorie, nach der nur Molekeln von ganz diskreter Energie möglich sind, bei denen auch der Drehimpuls gequantelt ist, hat das „Verbot“ des Zusammenbleibens sehr verschärft. Auch konnte gezeigt werden, daß bei einer derartigen Molekelbildung aus freien Atomen eine Stabilisierung durch Lichtemission normalerweise nicht erlaubt ist. Um die Rekombination solcher freien Atome zu ermöglichen, ist entweder ein drittes Atom, also ein dritter Stoßpartner, oder die Wand des Versuchsgefäßes erforderlich, welche einen Teil der Bildungsenergie abführen. In der Atmosphäre fällt natürlich die Wand für eine derartige Rekombination fort. Da wir alle erforderlichen gaskinetischen Daten genau kennen, können wir errechnen, wie groß die Lebensdauer der einzelnen Atome in den verschiedenen Höhenschichten der Atmosphäre ist. So ist die Lebensdauer der Sauerstoff-Atome in der Nähe der Erdoberfläche etwa ein Millionstel Sekunde, bis eine Addition zu Ozon im Dreierstoß erfolgt. In 50 km Höhe, wo nur ein Gesamtdruck von $1/1000$ Atmosphäre herrscht, ist einerseits die Anzahl der Zusammenstöße zwischen einem herausgegriffenen Sauerstoffatom und einer Sauerstoff-Molekel tausendmal so selten, und außerdem ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein dritter Stoßpartner in der Nähe ist, noch einmal tausendmal so selten wie an der Erdoberfläche, so daß die Gesamtlebensdauer des Sauerstoff-Atoms nunmehr etwa eine Sekunde beträgt. Und wir sehen, daß wir nur in die Gegend von 80 km oder noch etwas höher zu gehen brauchen, um in ein Gebiet zu kommen, in welchem die Atome eine Lebensdauer besitzen, die Stunden, Tage und darüber beträgt. Durch das intensive ultraviolette Licht der Sonne werden bekanntlich Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff usw. in ihre Atome gespalten. Bei der außerordentlich geringen Rekombinationsgeschwindigkeit sind wir zu der Annahme gezwungen, daß in den höchsten Schichten der Atmosphäre praktisch nur Atome vorhanden sind, ja, daß zum Teil noch die Atome in Atom-Ionen und Elektronen gespalten sind. Diese Verhältnisse wollen wir an einem Beispiel kennenlernen. Der Wasserdampf wird durch das ultraviolette Sonnenlicht in Höhen von ab etwa 60 bis 80 km in Sauerstoff und Wasserstoff gespalten. Die Rekombination zu einer dreiatomigen Molekel, wie es der Wasserdampf ist, ist gegenüber der Rekombination zu zweiatomigen Molekeln benachteiligt. Außerdem reicht die Lichtabsorption des Wasserdampfes in den Bereich längerer Wellen wie die des Wasserstoffes und besitzt der Sauerstoff im extremen Ultraviolett eine Absorptionslücke bei 1300 \AA . Also ist damit zu rechnen, daß der Wasserdampf, welcher in die höchsten Schichten der Atmosphäre gelangt, praktisch irreversibel photochemisch zerschlagen wird, da er nur zu H_2 und O_2 rekombinieren kann. Die Photodissoziation des H_2O in den obersten Schichten der Atmosphäre bedeutet eine Quelle für elementaren Sauerstoff und elementaren Wasserstoff. Wir haben ferner gesehen, daß Wasserstoff-Atome, insbes. Wasserstoff-Ionen, relativ leicht das Schwerefeld der Erde verlassen können. Der Sauerstoff bleibt zurück, und dies ist für unser Leben auf der Erde von entscheidender Wichtigkeit, da ja für die Oxydation der Gesteine irreversibel dauernd Sauerstoff verbraucht wird. Durch den biologischen Kreislauf kann nur sehr wenig Sauerstoff in Summe neu entstehen; etwa ebensoviel, wie als Äquivalent freier Kohlenstoff auf der Erde vorhanden ist. Dies aber ist offenbar zu wenig, um den Sauerstoff-Verlust über die geologischen Epochen auszugleichen¹⁰⁾. Wenn diese Vorstellung richtig ist, so wäre anzunehmen, daß in dem elementaren Wasserstoff der Luft, welcher zu etwa $0,5 \cdot 10^{-6}$ vorhanden ist, der schwere Wasserstoff etwas angereichert sein könnte, da dieser ja gemäß unseren früheren Betrachtungen doch bedeutend schwerer die Erde verlassen kann. In der Tat zeigte Wasser, welches aus „atmosphärischem Wasserstoff“ durch Oxydation an Kupferoxyd gewonnen worden war, eine größere Dichte als die des normalen Wassers¹¹⁾ ist. Es wurde $\text{D} : \text{H} = 1 : 4500$ gefunden, gegenüber $1 : 6000$ in normalem Wasser¹²⁾. Dieses Ergebnis war um so eindrucksvoller,

¹⁰⁾ Harteck, P. u. Jensen, H. J. D., Z. Naturforsch. 3a, 591 [1948].

¹¹⁾ Harteck, P. u. Suess, H. E., Naturwiss. 36, 218 [1949].

¹²⁾ Diesen atmosphärischen Wasserstoff, welcher bei der Helium-Neon-Fraktion in der Luftverflüssigung anfällt, verdanken wir der Firma Linde A.-G., Werk Hamburg-Harburg.

als ja Wasserstoff, welcher aus Fäulnisprozessen entstanden ist, nur einen geringeren D-Gehalt haben kann, gemäß dem Gleichgewicht:



bei welchem das Deuterium aus dem HD bevorzugt in das HDO beziehungsweise andere chemische Verbindungen eingeht.

Tritium

Im weiteren Verlaufe dieser Untersuchungen hatte sich gezeigt, daß auch in dem atmosphärischen Wasserstoff Tritium in nachweisbaren Mengen vorhanden ist. In den höchsten Höhen der Atmosphäre ist die Höhenstrahlung viel intensiver als in der Nähe der Erdoberfläche. Da der ^3He -Gehalt des Heliums in der freien Atmosphäre höher ist als der von He-Quellen¹³⁾, so wurde allgemein angenommen, daß das ^3He durch Kernprozesse, die durch die Höhenstrahlung bewirkt werden, entsteht. Wenn aber ^3He auf diesem Wege entsteht, so ist es sehr wahrscheinlich, daß primär etwa eben sooft Tritium, d. h. der Wasserstoff von der Masse 3, entsteht. Dieses Tritium ist ein β -Strahler mit einer Halbwertszeit von 12 Jahren. Für das Tritium, das in den höchsten Schichten der Atmosphäre entsteht, bestehen die oben angegebenen Schwierigkeiten, in den Wasserkreislauf gelangen zu können, und es war anzunehmen, daß in dem atmosphärischen Wasserstoff das Tritium von Haus aus stark angereichert ist.

Wie wir nunmehr wissen, ist das Tritium im atmosphärischen Wasserstoff gegenüber dem Tritium-Gehalt des Regenwassers mehr als zehntausendfach und gegenüber normalem Wasser aus dem Meere mehr als millionenfach angereichert¹⁴⁾. Das Tritium konnte auch in schwerem Wasser nachgewiesen werden, welches durch Elektrolyse gewonnen worden war, und wobei das Tritium außerordentlich stark, etwa auf das 10^5 -fache, angereichert worden war. Aus der Gesamtbilanz des gebildeten Tritiums resultierte sofort aber auch die Menge des im Laufe der geologischen Epochen entstandenen ^3He , und man kann diese Menge mit der in der Natur vorhandenen vergleichen. Allerdings unter der etwas rohen Annahme, daß primär gleich viel ^3He und T entstand. Diese Messungen sind gerade bei uns und in den USA im Gange. Schon heute kann gesagt werden, daß das Tritium bzw. das ^3He nur schwer die Erde verlassen können, aber erst eine genaue Diskussion dieses Problems wird zeigen, in welchem Ausmaße dies geschehen ist. Wenn aber ^3He nur schwer die Erde verlassen kann, dann kann das ^4He normalerweise, d. h. gemäß der Maxwell-Verteilung, überhaupt nicht die Erde verlassen und es muß daher (s. o.) durch schnelle einfallende Teilchen aus der Atmosphäre herausgeschlagen sein, da nach Goldschmid nur 1% des zu erwartenden vorhanden ist.

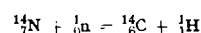
Methan

Sehr aufschlußreich ist die Tatsache, daß nach neueren Angaben auch Methan in der Erdatmosphäre vorhanden ist. Man kennt nicht die Menge von Methan, die bei Fäulnisprozessen entsteht, und auch nicht die hierbei entstehende Menge an Wasserstoff. Man kennt auch nicht das Verhältnis der Produktion von Wasserstoff und Methan bei Fäulnisprozessen, man kann nur sagen, daß die Produktion an Methan sicherlich viel größer als die von Wasserstoff ist. Die Wasserstoff-Bildung beträgt schätzungsweise einen kleinen Prozentsatz der Methanproduktion. Der Wasserstoff hat jedoch als weitere Entstehungsmöglichkeit die photochemische Spaltung von Wasserdampf. Wie gezeigt worden war, ist der D-Gehalt des freien Wasserstoffes in der Atmosphäre etwas größer wie der in normalem Wasser. Da aus der gemessenen Methan-Konzentration sich unmittelbar ergibt, daß bestimmt auch eine merkliche Menge Wasserstoff produziert wird, dessen D-Gehalt etwa nur ein Drittel von dem von normalem Wasser sein dürfte, ist dies ein weiteres Argument dafür, daß leichter Wasserstoff die Atmosphäre in merklicher Menge verläßt und der schwere zurückbleibt. Ferner kommen wir einem anderen Problem etwas näher. Wir hatten gesehen, daß die Durchmischung der Luftmassen durch Konvektion bedeutend größer ist wie die der Entmischung durch Diffusion, bis zu

Höhen von 70 km hinauf. Über die absolute Größe konnte jedoch keine genaue Angabe gemacht werden. Das Methan wird in Höhen ab 60 km durch den direkten Angriff des ultravioletten Lichtes und den der freien Atome und Radikale schnell irreversibel angegriffen werden. Da man den Methan-Gehalt der Luft kennt, so würde eine Kenntnis der mittleren Produktion von Methan auf der Erde unmittelbar die Durchmischungsgeschwindigkeit in diese fraglichen Höhen hinauf ergeben. Diese laufende Gesamtproduktion an Methan auf der Erde anzugeben, wäre auch in diesem Zusammenhange eine wichtige Aufgabe für Biologen und Geologen.

Radioaktiver Kohlenstoff

Zu den interessantesten jüngsten Entdeckungen in diesem Zusammenhange gehört der elegante Nachweis des radioaktiven Kohlenstoffes und seiner Nachlieferung aus der Atmosphäre durch die Höhenstrahlung¹⁵⁾. Die im folgenden kurz mitgeteilten Arbeiten sind beachtlich sowohl wegen der Eleganz der Konzeption als auch wegen der zu erwartenden praktischen Auswirkungen. Abschätzungen über die Wirkung der Höhenstrahlungen in der Atmosphäre ergaben, daß pro cm^2 Atmosphäre vom Erdboden bis in die höchsten Schichten je Sekunde ein Neutron durch Höhenstrahlung gebildet wird. Die so entstandenen Neutronen sind – wie alle Spaltprodukte der Höhenstrahlung – sehr energiereich. Die Kernreaktion



ist aus kernphysikalischen Untersuchungen mit Hochspannungsanlagen dem Physiker wohl bekannt und man weiß, daß bei der Einwirkung schneller Neutronen auf Stickstoff unter Protonenemission in großer Ausbeute ^{14}C gebildet wird. Dieser ist ein β -Strahler mit einer Halbwertszeit von 5300 Jahren. Die so entstandenen Kohlenstoffatome werden offenbar mit O_2 entweder zunächst Kohlenoxyd und dann, etwa durch Autoxydation in der Ozonschicht, Kohlensäure bilden, oder vielleicht auch in einem Schritte gleich CO_2 bilden, und gelangen so über die Kohlensäure in den biologischen Kreislauf. Der in der Biosphäre und in den Ozeanen kreislaufende Kohlenstoff wird auf rund $8 \cdot 10^{13}$ Tonnen geschätzt. Die in der Atmosphäre vorhandene Kohlenstoff-Menge, welche als Kohlensäure vorhanden ist, beträgt dagegen nur $6 \cdot 10^{11}$ Tonnen. Aus der Anzahl der durch Höhenstrahlung primär gebildeten Neutronen kann man unter der Voraussetzung, daß praktisch alle Neutronen mit Stickstoff zu radioaktivem Kohlenstoff abreagieren, errechnen, wieviel ^{14}C stationär auf der Erde vorhanden ist, da ja die Lebensdauer des ^{14}C bekannt ist. Man kommt hierbei zu einer Menge von rund 20 Tonnen auf der Erde. Dies ergibt unmittelbar, daß rund der 10^{-13} te Teil des Kohlenstoffes, welcher sich im biologischen Austausch befindet, radioaktiv ist, eine Zahl, welche durch das Experiment ziemlich genau bestätigt wurde. Die Radioaktivität des Kohlenstoffes ist so schwach, daß sie sich – abgesehen von Koinzidenzzählapparaturen – nur schwer direkt messen läßt. Wenn man aber eine Kohlenstoffprobe in Methan überführt und in einem Clusius'schen Trennrohr die Aktivität auf das 100-fache steigert, und dies ist relativ einfach, da $^{14}\text{CH}_4$ um 12,5% schwerer als $^{12}\text{CH}_4$ ist, so läßt sich die Radioaktivität des ^{14}C leicht und genau messen. Man ist also in der Lage, mit Hilfe des radioaktiven Kohlenstoffes festzustellen, seit wann ein organischer Stoff bzw. der Kohlenstoff sich nicht mehr im biologischen Austausch befindet. Da die Halbwertszeit des radioaktiven Kohlenstoffes 5300 Jahre beträgt, so können nach dieser Methode Altersbestimmungen an Kohlenproben, welche zwischen 1000 bis 40000 Jahre alt sind, durchgeführt werden. Stoffe jüngeren Ursprungs haben praktisch noch ihre volle Aktivität, bei zu alten Proben ist die Radioaktivität schon zu stark abgeklungen. Messungen an Steinkohle hatten, wie zu erwarten, ergeben, daß kaum radioaktiver Kohlenstoff in ihr enthalten ist. Die Arbeitsmethode ist noch neu, und es besteht kein Zweifel, daß mit ihrer Hilfe die Vor- und Frühgeschichte noch wichtige Zeitmarken erhalten wird. Dem Vernehmen nach werden die Autoren in Kürze mit sehr interessanten Unterlagen herauskommen.

¹³⁾ ^3He : ^3He in Atmosphäre $\sim 10^6$

^4He : ^4He im Helium von Gasquellen $\sim 10^7$.

V. Faling u. P. Harteck, Z. Naturforsch. 5a, 438 [1950]; A. V. Grosse u. W. F. Libby, Pressemeldung, New York Times, 15. Sept. 1950.

¹⁵⁾ E. C. Anderson, W. F. Libby u. A. Grosse, Physic. Rev. 72, 931 [1947].

Ozon

Über den Ozon-Gehalt der Atmosphäre existiert eine ausgedehnte Literatur. Wie wir heute genau wissen, entsteht das Ozon dadurch, daß der Sauerstoff der Atmosphäre durch das ultraviolette Licht in seine Atome gespalten wird. Diese Atome lagern sich im Dreierstoß an Sauerstoff an, unter Bildung von Ozon. Das Ozon seinerseits wird sowohl durch ultraviolettes Licht in der Gegend von 2500 Å, in welcher das Ozon ein Absorptionsmaximum besitzt, wieder gespalten, aber auch im nahen Ultraviolett. Sogar durch langwelliges Licht wird Ozon in Sauerstoff und Sauerstoffatome gespalten. Die Bindungsfestigkeit in der Ozon-Molekel zwischen dem Sauerstoff-Atom und der Sauerstoff-Molekel beträgt übrigens nur 24 Kcal. In der Atmosphäre spielt sich eine stationäre Ozon-Konzentration ein, da einerseits dauernd Sauerstoff-Atome gebildet werden, die Anlaß zur Ozonbildung geben, andererseits zugleich Sauerstoff-Atome Ozon angreifen können, unter Bildung von 2 Sauerstoff-Molekeln. Es hängt von den Druck-, Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen ab, wie Ozon-Bildung und Ozon-Zersetzung sich zueinander verhalten. Wie Experiment und Theorie zeigen, ist in etwa 40 km Höhe ein Maximum der Ozon-Konzentration vorhanden. Das Äquivalent des gesamten Ozons in der Atmosphäre entspricht einer Schichtlänge von einigen Millimetern unter Normalbedingungen. Die Ozon-Konzentration ist in unmittelbarer Erdbodennähe außerordentlich gering, da dann das Ozon mit Staub usw. ab reagiert, und „die ozonreiche Luft in Tannenwäldern“ ist ein

lange widerlegtes Märchen. Auf das Ozon-Problem näher einzugehen, erübrigt sich, da es zu wiederholten Malen und eingehend in der Literatur dargestellt ist^{1a)}.

Probleme

Es gibt im Zusammenhang mit der Chemie und Photochemie der Atmosphäre noch viele Fragen, die der Beantwortung harren. Fragen z. B., wie groß der CO-Gehalt der Atmosphäre fern von Großstädten ist, und ob nicht vielleicht im CO der Atmosphäre bevorzugt radioaktiver Kohlenstoff vorhanden ist, sind noch nicht beantwortet. Ferner wie und wo das N₂O in der Atmosphäre entstanden sein mag. Man merkt merkwürdigerweise praktisch nichts vom NO, das doch sicherlich in den hohen Schichten der Atmosphäre bei der Rekombination von N + O-Atomen entsteht, und auch eine genaue Diskussion über die Entstehungsmöglichkeiten von Formaldehyd im Regenwasser wäre erwünscht. Ich glaube mit diesen Ausführungen gezeigt zu haben, wie ungeheuer reichhaltig an interessanten Fragen und Problemen unsere Atmosphäre ist, sobald wir nur etwas näher zusehen, woher die einzelnen Bestandteile kommen, und wie ihre Konzentration sich mit dem Alter der Erde ändert. Es handelt sich um Probleme, die gerade in jüngster Zeit hervorgetreten sind und die zur allgemeinen Abrundung unseres Verständnisses, was auf unserer Erde geschieht, nicht unwesentlich beigetragen haben.

Eingeg. am 23. November 1950 [A 312]

^{1a)} Vgl. E. Regener loc. cit.

Peptidsynthesen

Von Prof. Dr. TH. WIELAND, Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Die Möglichkeiten Peptidbindungen zu knüpfen, sind, nachdem man in den letzten Jahren erkannte, daß gewissen Peptiden insbes. in der Biochemie eine bedeutsame Rolle zukommt, von großem Interesse und werden daher von zahlreichen Seiten weiterentwickelt. Es werden die entspr. Fortschritte der präparativen organischen Chemie und der Biochemie der letzten 50 Jahre zusammengefaßt.

Einleitung

Methoden von Emil Fischer (Chloride)

Methoden von Theodor Curtius (Azide, Ester)

Leicht abspaltbare Acyl-Reste

Verwendung von Anhydriden

1. Anhydride mit substituierten Phosphorsäuren

2. Anhydride mit organischen Säuren

Verwendung ringförmiger Anhydride

1. Leuchsche Körper

2. Mercaptothiazolone

3. Oxazolone und Azlactone

Enzymatische Peptidsynthesen

Einleitung

War schon die Nachricht von der Isolierung und Konstitutionsaufklärung des Tripeptids Glutathion durch den großen F. G. Hopkins eine die Biochemiker aller Länder alarmierende Kunde, so hat sich später gezeigt, daß vielen weiteren, aus einigen wenigen Aminosäuren zusammengesetzten Verbindungen die verschiedensten biologischen Funktionen zukommen. Es soll hier nicht von den unglaublich differenzierten Leistungen der Proteine die Rede sein, auch kann es nicht im Rahmen dieses Aufsatzes liegen, alle Wirkstoffe aufzuzählen, die aus Aminosäuren zusammengesetzt sind oder solche enthalten. Es möge genügen, zu erwähnen, daß wir es bei zahlreichen Antibiotica, z. B. den Gramicidinen, Actinomycinen oder Polymyxinen mit Oligopeptiden*) zu tun haben. Zu dieser Körperklasse dürfen wir weiterhin die meisten Mutterkornalkaloide rechnen, außerdem die verschiedenen Giftstoffe des grünen Knollenblätterpilzes. Das adrenocorticotrope Hormon des Hypophysen-Vorderlappens hat sich als ein Eiweißkörper entpuppt, der sich z. B. fermentativ in niedere Peptide aufspalten läßt, denen noch die Hormonwirkung eigen ist. Über die Vitamin- und Wuchsstoffeigenschaften von Polypeptiden, die durch schonenden Abbau aus Proteinen hervorgehen, wie etwa das Strepogenin, ist die Forschung noch nicht abgeschlossen. Die von pflanzenpathologischen Pilzen produzierten Bakterienhemmenden Enniatine und der Welkstoff Lycomarasmin zerfallen ebenfalls bei der Hydrolyse in Aminosäuren.

An Möglichkeiten zur Verknüpfung von Aminosäuren zu Peptiden fehlt es nicht. Trotzdem gehört auch heute noch die

Synthese von Oligopeptiden zu den weniger angenehmen Aufgaben des Organikers. Mag die Knüpfung der Peptidbindung zwischen zwei Aminosäuren heute als gelöstes Problem gelten, so stellen sich bei Versuchen, die Peptidkette um mehrere Individuen in definierter Weise zu verlängern, oft nicht unerhebliche Schwierigkeiten ein, deren Beseitigung heute an zahlreichen Laboratorien das Arbeitsziel darstellt. Die peptidartige Verknüpfung zweier als Zwitterionen vorliegender Aminosäuren stellt eine endergone Reaktion dar, eine Reaktion also, zu deren Vollendung Energie aufgewendet werden muß. Der synthetisch arbeitende Chemiker führt deshalb mindestens eine der Aminosäuren in eine energiereiche Form über (Säurechlorid, -azid od. a.), die sich dann mit der anderen in exothermer Reaktion zum Peptid verbindet. Diese Verknüpfung kann man entweder unter den im präparativen Labor gebräuchlichen Bedingungen oder auch unter Zuhilfenahme biologischer Katalysatoren erfolgen lassen. Die erste, weitaus gebräuchlichere Reaktionsart, soll hier hauptsächlich behandelt werden.

Methoden von Emil Fischer

Die ersten Synthesen freier Peptide stammen aus den Anfängen dieses Jahrhunderts und sind von E. Fischer ausgearbeitet worden¹⁾. Sein Bestreben war hauptsächlich danach gerichtet, ohne Schutz der Amino-Gruppe auszukommen, da die damals gebräuchlichen Gruppen wie Benzoyl-, Acetyl- oder Carboxyäthyl- nachträglich ohne Mitbeteiligung der Peptidbindung nicht mehr abgespalten werden konnten. So entwickelte er mit E. Fourneau 1901 die erste Synthese eines Dipeptides, des

*) Einem Vorschlag von B. Helferich zufolge seien Verbindungen, die sich aus einigen (etwa 2–10) Aminosäuren zusammensetzen, in Analogie zur Nomenklatur der Zuckerchemiker mit „Oligopeptiden“ bezeichnet.

¹⁾ Eine zusammenfassende Darstellung aus der Feder des Meisters findet man in dem gedruckten Vortrag vor der Dtsch. Chem. Ges. vom 6. 2. 1906 in Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 530 [1906].