

Zur Diskussion über die Homogenität des Erdinnern

Von WERNER KUHN, Basel¹

Betrachtungen über den Zustand des Erdinnern und dessen Entstehung aus einem homogenen Urzustande, welche vor einiger Zeit von W. KUHN und A. RITTMANN² angestellt wurden, haben gezeigt, daß die innern Teile des Erdkörpers hinsichtlich der stofflichen Zusammensetzung im wesentlichen homogen sein dürfen (Nichtvorhandensein eines Eisenkerns). Die bekannte sprunghafte Abnahme der Ausbreitungsgeschwindigkeit der longitudinalen Bebenwellen, welche in 2900 km Tiefe erfolgt, sowie das an derselben Stelle auftretende Verschwinden der transversalen Wellen ist nach den genannten Betrachtungen dadurch zu deuten, daß die Viskosität und mit ihr die Relaxationszeit τ von außen nach innen stetig abnimmt, und zwar in solcher Weise, daß die Relaxationszeit τ für mechanische Schubspannungen in einer Tiefe von etwa 3000 km (Grenze des früher angenommenen Erdkerns) beispielsweise 10 s beträgt, während sie in 1000 km Tiefe etwa gleich 10^9 s ist.

Das Hauptargument für die Ablehnung des Vorhandenseins eines Eisenkerns war die Feststellung, daß die Bildung desselben asymptotisch erfolgt sein müßte, also zumindest in den letzten Phasen unter wesentlich denselben Zustandsbedingungen, wie sie heute im Erdinnern verwirklicht sind, d. h. in einem Medium von der Viskosität 10^{20} – 10^{22} Poisen, entsprechend der Viskosität von Schmiedeeisen von Zimmertemperatur. Hinsichtlich weiterer Einzelheiten, wie die stofflichen Differenzierungsvorgänge in der Nähe der Erdoberfläche, Bildung der Sauerstoffatmosphäre usw., sei auf die genannten Arbeiten verwiesen.

Die Betrachtungen sind, wie wir aus Diskussionen und Zuschriften entnehmen konnten, im allgemeinen in zustimmendem Sinne aufgenommen worden. Bedenken gegen einzelne Punkte sind indessen vor einiger Zeit von C. VON WEIZSÄCKER³ sowie von F. VON WOLFF⁴ und Bedenken gegen die Auffassung im gesamten von A. EUCKEN⁵ vorgebracht worden.

Da die Einwendungen zu einem Teil die Grundlagen der Diskussion in wertvoller Weise vervollständigen und bereichern, möchte ich im nachstehenden dazu Stellung nehmen und die früheren Ausführungen, wo es nützlich erscheint, ergänzen.

¹ Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

² W. KUHN und A. RITTMANN, Geol. Rdsch. 32, 215 (1941), im folgenden als I. c. I bezeichnet; W. KUHN, Naturwiss. 30, 689 (1942), im folgenden als I. c. II bezeichnet.

³ C. F. v. WEIZSÄCKER, Z. Astrophysik 22, 319 (1944).

⁴ F. VON WOLFF, Nova acta Leopoldina, N. F. 12, 381 (1943).

⁵ A. EUCKEN, Naturwiss. 32, 112 (1944); vgl. auch A. EUCKEN Nachr. Göttinger Akad. Wiss., Math. Phys. Kl. 1944, Heft 1.

1. Bedeutung der Differenzierungsvorgänge im allgemeinen, Präzisierung der Rolle der Konvektionsvorgänge

Trotzdem wir zu dem Ergebnis gelangten, daß die tieferen Bereiche des Erdinnern eine im wesentlichen homogene stoffliche Zusammensetzung besitzen, hatten wir in den eingangs genannten Arbeiten Anlaß, mehrmals und nachdrücklich auf die große Bedeutung stofflicher Differenzierungsvorgänge, namentlich auf die Vorgänge in den äußeren Zonen des Erdkörpers hinzuweisen. Es war insbesondere die Abwanderung von Wasserstoff und Helium aus dem Schwerefeld der Erde hervorzuheben. Damit verbunden war der für das Folgende interessierende Hinweis, daß diese Abwanderung durch Konvektionsströmungen im großen begünstigt wird, indem Substanzteile aus tiefer liegenden Bereichen der Kugel an die Oberfläche gebracht werden, von wo aus die leichtesten Bestandteile nach dem Weltall abgehen.

Es wurde auch gesagt, daß die Konvektionsströme, welche das Entweichen der Gase von der Oberfläche begünstigen, gleichzeitig die im Innern etwa vorhandenen lokalen Konzentrationsunterschiede ausgleichen. Beispiel: Aufrechterhaltung einer völligen Durchmischung der Materie im Innern von Fixsternen.

Allgemein und als Einleitung zu weiter unten folgenden Bemerkungen sei hiezu festgestellt, daß Konvektionsströme die stofflichen Differenzierungsvorgänge sowohl unterstützen als auch behindern können; die Strömungen im großen begünstigen diejenigen Differenzierungsvorgänge, welche an der Oberfläche des von den Konvektionsströmen bestrichenen Gebietes stattfinden, indem sie die an der Oberfläche des Gebietes stattfindenden Konzentrationsänderungen ausgleichen, d. h. auf den Gesamtraum übertragen; dagegen vermindern oder unterdrücken die Strömungen diejenigen Differenzierungsvorgänge, welche innerhalb des von den Strömungen erfaßten Gebietes im ruhenden (von Konvektionsströmungen freien) System stattfinden würden. Beispiel: Durch Umrühren in einem Becherglas begünstigen wir den Austritt eines in der Flüssigkeit gelösten Gases (Oberflächeneffekt), behindern aber die Sedimentation eines in der Flüssigkeit befindlichen Niederschlags.

Ebenso wurde l. c. darauf hingewiesen, daß im Laufe der Entgasung und Abkühlung der äußeren Schichten zu gewissen Zeiten und in gewissen Zonen eine Ausscheidung von flüssigem Eisen und ein Absinken der Tropfen, also ein Eisenregen stattfinden müßte, wobei das Eisen in den tieferen Zonen wieder verdampft

und nach Maßgabe der vorhandenen Konvektionsströme mit noch tiefer liegenden Schichten vermischt würde.

Gleichzeitig damit, daß wir die große Bedeutung dieser Differenzierungsvorgänge feststellten, haben wir I.c. I und II darauf hingewiesen, daß es ebenso unrichtig wäre, das zeitliche und räumliche Ausmaß, in welchem sie sich abgespielt haben, zu überschätzen. Insbesondere I.c. II habe ich die Begrenzung in der Weise ausgesprochen, daß die Differenzierungsvorgänge nur einen Teil des Erdballs oder wenigstens nicht während längerer Zeit den ganzen Erdball erfaßt haben können.

Ich glaube, daß durch diese Formulierung dem Einwande von C. VON WEIZSÄCKER (I.c.) bereits begegnet ist, nämlich dem Hinweis auf die Möglichkeit, daß der Wasserstoffgehalt in der Nähe des Erdmittelpunktes kleiner als der der Sonnenmaterie sein könnte, und zwar insbesondere dann, wenn bei der Abtrennung der Erdmasse ein Teil des Wasserstoffs und Heliums verloren wurde. Ich glaube auch, daß die Materie in der Nähe des Erdmittelpunktes derzeit wesentlich weniger als 99,6 Atom% Wasserstoff enthält. Die Frage nach dem genauen Wert dieser Größe ist zwar wichtig, wird aber auf Grund der Unsicherheit wesentlicher Bestimmungsstücke schwer zu bestimmen sein, so daß positive Beiträge zu diesem Problem willkommen sein müssen. Die I.c. I und I.c. II gemachte Hauptfeststellung, daß ein wesentlicher Teil der Vorgänge, welche zum heutigen Zustand des Erdinnern geführt haben, ungefähr bei den heute vorhandenen Bedingungen von Temperatur, Druck und namentlich Zähigkeit vor sich gegangen sein müssen, wird aber durch die Variante über den Modus der Abtrennung der Erde von einem andern Himmelskörper nicht berührt. Es war uns nicht daran gelegen, uns in bezug auf eine dieser Hypothesen oder eine *genaue* Angabe des Wasserstoffgehalts am Erdmittelpunkt festzulegen, und ich glaube, daß die vorhin wiederholte Formulierung unter diesen Umständen richtig bleibt, nämlich die Aussage, daß die an die Entstehung der Erde anschließenden Differenzierungsvorgänge nur einen Teil des Erdballs oder wenigstens nicht während längerer Zeit den ganzen Erdball erfaßt haben können.

Das Hauptargument der Arbeit von F. VON WOLFF (I.c.) gründet sich auf Betrachtungen über die Temperatur im Erdinnern. Aus Mündungsdruck und Temperatur der bei Vulkanausbrüchen austretenden Gase berechnet er selbst die Temperatur im Erdmittelpunkt auf wenige Grade genau und kommt dabei zu einem gegenüber unsrern Schätzungen verschiedenen Ergebnis. Da die vulkanischen Gase aus höchstens 100 bis 200 km Tiefe kommen, der Erdmittelpunkt aber 7000 km von der Erdoberfläche entfernt liegt, ist mir die Zulässigkeit einer solchen Betrachtung nicht ganz verständlich.

2. Die Frage nach der Absorption der longitudinalen Bebenwellen in den tieferen Zonen des Erdinnern

Von besonderer Bestimmtheit sind die gegen unsere Auffassung durch A. EUCKEN vorgebrachten Bedenken. Von großem Interesse ist dabei das Hauptargument, wonach in denjenigen räumlichen Bezirken, in welchen die Relaxationszeit τ gleich der Periode Π der Erdbebenwellen wird, nicht nur ein Aufhören der transversalen Wellen, sondern auch eine merkliche Absorption der longitudinalen Wellen eintreten muß. Für $\tau = \Pi$ berechnet er einen maximalen Absorptionskoeffizienten, welcher so groß ist, daß die Amplitude auf der Strecke einer Wellenlänge etwa auf den e -ten Teil absinkt. Es ist nun interessant, sich die tatsächlich zu erwartende Absorption auf Grund einer solchen Abschätzung zu überlegen.

Bis zu mindestens 1000 km Tiefe ist die Zähigkeit η mindestens etwa gleich 10^{21} bis 10^{22} Poisen. Wegen

$$\tau = \eta/\mu$$

(μ = Torsionsmodul) folgt daraus (siehe I.c. I) eine Relaxationszeit von etwa $\tau = 10^9$ s. Ist nun das Verschwinden der transversalen Wellen bei 3000 km Tiefe nach I.c. I und II auf ein Absinken von η auf etwa 10^{14} und entsprechend ein Absinken von τ auf ungefähr 10 s zurückzuführen, so ergibt sich offenbar auf eine Strecke von 2000 km ein Absinken von τ um einen Faktor 10^8 . Nun beträgt die Geschwindigkeit einer Bebenwelle rund 10 km/s, so daß die Wellenlänge bei einer Periode $\Pi = 10$ s etwa gleich 100 km wird. Aus der Angabe, daß sich τ auf 2000 km um einen Faktor 10^8 ändert, folgt für eine Strecke von 100 km, also für eine Wellenlänge, eine durchschnittliche Änderung von τ um einen Faktor $10^{0,4} = 2,5$. (Für die ebenfalls vorkommenden Wellen mit einer Periode $\Pi = 50$ s ist die Wellenlänge λ ungefähr gleich 500 km, so daß sich τ für diese Wellen auf der Strecke einer Wellenlänge um einen Faktor $10^2 = 100$ ändert.) *Der Einwand, es müßten auch longitudinale Wellen praktisch völlig absorbiert werden, dürfte hiernach kaum zutreffen, da das räumliche Gebiet, in welchem der Absorptionskoeffizient erheblich ist, in Wellenlängen gemessen, klein ist.* Nur diejenigen Wellen, welche die Bezirke, in welchen Π ungefähr gleich τ wird, nahezu tangential anlaufen, legen, in Wellenlängen gemessen, größere Strecken zurück, auf welchen eine starke Absorption eintritt. Das Ausbleiben dieser Wellen in den entsprechenden Herddistanzen ist aber bekanntlich festgestellt.

Da die Werte der zu erwartenden effektiven Absorption nach dem vorigen von der Periode Π abhängen und da nach den früheren Betrachtungen auch der Abstand vom Erdmittelpunkt, in welchem $\Pi = \tau$ wird, von Π abhängt, sollte es sogar möglich sein, aus der Abhängigkeit der Intensität der P -Wellen von der Herddistanz und der Periode Π Genaueres über die radiale Abhängigkeit von τ zu erfahren.

3. Bemerkung über die Bedingungen der Ausscheidung von flüssigem Eisen aus einer Wasserstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen und Drucken

A. EUCKEN bemüht sich in weiteren Abschnitten, die Entstehung einer *Eisenkerne* aus einem homogenen Urzustande plausibel zu machen. Er stellt fest, daß bei einer Mittelpunktstemperatur von etwa 5000° abs bei einem Wasserstoffdruck von 16000 Atm. und einem Eisenpartialdruck von 250 Atm. (99,2 Atom% Wasserstoff) die Bildung eines Eisenkerns eingesetzt haben könnte. Ich möchte nicht beurteilen, ob ein solcher Zustand existiert haben kann und während welcher Zeitdauer dies der Fall gewesen wäre.

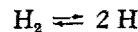
Dagegen möchte ich auf einige Tatsachen aufmerksam machen, welche es fraglich erscheinen lassen, daß unter diesen oder ähnlichen Bedingungen in einer zu 99 Atom% aus Wasserstoff bestehenden Atmosphäre eine Ausscheidung von flüssigem Eisen überhaupt stattfinden kann. Der von EUCKEN durchgeföhrten Schätzung, wonach die kritische Temperatur für reines Eisen etwa bei 9000° abs liegt, sowie der Angabe, daß der Dampfdruck des reinen Eisens bei 5000° abs etwa 250 Atm. betragen dürfte, möchte ich mich anschließen; dagegen halte ich es für unrichtig, Aussagen über den Zustand des Systems Wasserstoff—Eisen ohne Berücksichtigung der großen gegenseitigen Löslichkeit zu machen.

a) Die Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen bei höherer Temperatur

Messungen über die Löslichkeit des Wasserstoffs in festem und flüssigem Eisen bis zu 1923° abs sind bekannt¹. Sie geben, zusammen mit weiteren Daten über die Dissoziation des Wasserstoffs in Atome und weiteren ähnlichen Tatsachen folgendes Bild: ein Gramm flüssiges Eisen nimmt bei 1650° C = 1923° abs bei Berührung mit Wasserstoff von Atmosphärendruck $2,79 \cdot 10^{-5}$ g Wasserstoff auf, oder 17 cm^3 gasförmigen Wasserstoff von 1923° abs und Atmosphärendruck auf 1 cm^3 Eisen. Das ist etwa zehnmal mehr als die Löslichkeit von Kohlensäure in Wasser bei 0° C. Dabei nimmt die Löslichkeit des Wasserstoffs in Eisen mit steigender Temperatur stark zu.

Es ist weiter bekannt, daß die Löslichkeit des Wasserstoffs in Eisen proportional der Quadratwurzel aus dem Druck ansteigt, was man dadurch deuten muß, daß der Wasserstoff im Eisen atomar gelöst ist. Es besteht also bei gegebener Temperatur ein vom gewählten Druck unabhängiger Verteilungskoeffizient des atomaren Wasserstoffs zwischen Gas und Flüssigkeit. Wir können den Lösungskoeffizienten des atomaren Wasserstoffs auch zahlenmäßig angeben. Nach Be-

rechnungen von H. ZEISE¹ ist nämlich die Dissoziationskonstante K_p für die Reaktion



im Temperaturbereich von 273° abs bis 5000° abs recht genau bekannt. Es ist beispielsweise für $T = 1923^\circ$ abs $K_{p,T=1923^\circ} = 1,06 \cdot 10^{-6}$ und für $T = 5000^\circ$ abs: $K_{p,T=5000^\circ} = 44,7$. Daraus ergibt sich, daß Wasserstoff von Atmosphärendruck bei $T = 1923^\circ$ abs zu 0,51% in die Atome dissoziiert ist und somit einen Partialdruck von atomarem Wasserstoff von der Größe $\rho_H = 1,03 \cdot 10^{-3}$ Atm. enthält. Die gemachte Aussage über die Löslichkeit läßt sich also dahin formulieren, daß 1 g Eisen in Berührung mit atomarem Wasserstoff vom Partialdruck $\rho_H = 1,03 \cdot 10^{-3}$ Atm. bei $T = 1923^\circ$ abs $2,79 \cdot 10^{-5}$ g atomaren Wasserstoff aufnimmt; bei einem Partialdruck des atomaren Wasserstoffs von einer Atmosphäre ($\rho_H = 1$) wäre also die Löslichkeit $2,79 \cdot 10^{-2}$ g Wasserstoff pro g oder 0,21 g Wasserstoff pro cm^3 Eisen, oder auf Konzentrationen umgerechnet: es ist der Ostwaldsche Lösungskoeffizient des atomaren Wasserstoffs in Eisen bei 1923° abs gleich $\alpha_H = 3,4 \cdot 10^4$. Das heißt: ein Volumen Eisen absorbiert bei $\rho_H = 1$ Atm. $3 \cdot 10^4$ Volumina atomaren Wasserstoff. Das ist ein Lösungskoeffizient, welcher 30mal größer ist als der Lösungskoeffizient von NH_3 in Wasser bei 0° C.

Es ist nun einleuchtend, daß man ein falsches Bild bekommen würde, wenn man das System Wasser— CO_2 oder Wasser—Ammoniak ohne Berücksichtigung der Löslichkeiten beschreiben wollte und daß es ebenso anfechtbar ist, wenn man das System Wasserstoff—Eisen ohne Berücksichtigung der Löslichkeiten behandelt.

Um die Lösungskoeffizienten bei 5000° abs abzuschätzen, haben wir aus den bekannten Daten über die Löslichkeit des Wasserstoffs in festem Eisen zwischen 400 und 1528° C (Schmelzpunkt des Eisens) und aus der ebenfalls bekannten Dissoziationskonstante des Wasserstoffs den Ostwaldschen Lösungskoeffizienten α_H des atomaren Wasserstoffs in festem Eisen im besagten Temperaturintervall, so wie es vorhin für $T = 1923^\circ$ abs gezeigt wurde, berechnet. Trägt man $\log \alpha_H$ gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so erhält man die in Fig. 1 gezeigte Gerade. α_H läßt sich mit großer Genauigkeit durch die Beziehung

$$\alpha_H = A e^{-\frac{L_H}{RT}} \quad (1)$$

darstellen, wobei R die Gaskonstante, L_H die atomare Lösungswärme des Wasserstoffs in Eisen ist. Der Zahlenwert von L_H ergibt sich aus der Neigung der Geraden (Fig. 1) zu $L_H = 43\,000 \text{ cal/Mol}$.

Die Verdampfungswärme für ein Grammatom Eisen kann auf etwa 60000 cal/g-Atom geschätzt wer-

¹ A. SIEVERTS, Z. phys. Chem. 77, 591 (1911). — LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., 2. Erg. Bd., S. 496.

¹ H. ZEISE, Z. Elektrochemie 40, 885 (1934).

den. Sie ist jedenfalls von derselben Größenordnung wie L_H . Wir schließen daraus, daß die Wechselwirkung zwischen atomarem Wasserstoff und Eisen bedeutend ist.

Man beachtet ferner, daß die Extrapolation der Geraden in Fig. 1 bei dem Punkt $T = \infty$ (oder $\frac{1}{T} = 0$) einen

Wert von α_H liefert, welcher etwas kleiner als 1 ist ($\log \alpha_H$ wird schwach negativ), was durchaus vernünftig erscheint; unter Umständen könnte man sogar erwarten, daß α_H im Limes $T = \infty$ gleich 1 werden könnte; es ist jedenfalls klar, daß die Extrapolation der Kurven Fig. 1 im Bereich höherer Temperaturen eher zu kleine als zu große α_H -Werte liefert.

Aus der Rechnung oder der Kurve 1 erhält man für $T = 5000^\circ$ abs einen Wert $\alpha_H = 28,8$. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in flüssigem Eisen ist am Schmelzpunkt ziemlich genau doppelt so groß wie die im festen Eisen, während die Neigung der Temperatur-Löslichkeitskurve innerhalb der Fehlergrenzen oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes, d. h. für die Flüssigkeit und für das feste Eisen dieselbe ist. Wir können also den Ostwaldschen Löslichkeitskoeffizienten von atomarem Wasserstoff in flüssigem Eisen bei $T = 5000^\circ$ abs auf etwa $\alpha_H = 60$ schätzen. Er ist etwa 60mal größer als der für Kohlensäure in Wasser bei 0° C.

Nach Feststellung dieser Zahlen fragen wir jetzt nach der praktischen Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen bei einem Wasserstoffdruck $p_H = 16000$ Atm.

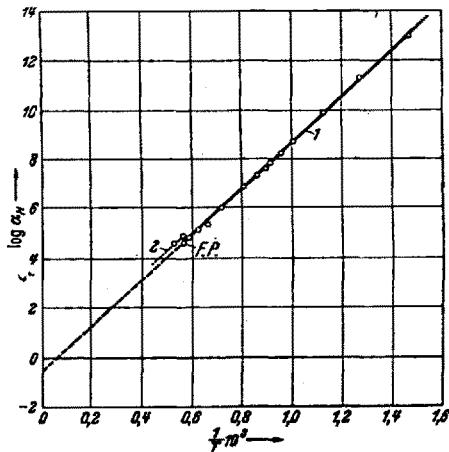


Fig. 1. Abhängigkeit des Ostwaldschen Löslichkeitskoeffizienten α_H von atomarem Wasserstoff in Eisen von der Temperatur. Der Logarithmus von α_H ist gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Kurve 1: Löslichkeit in festem, Kurve 2 (punktiert): Löslichkeit in flüssigem Eisen.

und $T = 5000^\circ$ abs. Auf Grund der Dissoziationskonstanten des Wasserstoffs ($K_{p,T=5000^\circ} = 44,7$) berechnet sich ein Partialdruck an Wasserstoffatomen $p_H = 840$ Atm. Hieraus und aus α_H ergibt sich, daß in einem cm^3 etwa vorhandenen flüssigen Eisens 0,12₃ g Wasserstoff oder auf ein Grammatom Eisen 0,9 g-Atom Wasserstoff aufgelöst werden¹. Es ist nun

¹ Bei $2 \cdot 10^6$ Atm. und $T = 5000^\circ$ abs müßten sich 9 g-Atom Wasserstoff in 1 g-Atom Eisen auflösen.

etwas fraglich, ob ein solches Eisen, welches 90 Atom-% Wasserstoff aufgenommen hat, bei dem verhältnismäßig kleinen Druck von 16000 Atm. nicht stark gequollen und gewissermaßen verdünnt ist, so daß seine Eigenschaften von denen des reinen flüssigen Eisens abweichen. Die Erfahrung zeigt, daß bei Gemischen

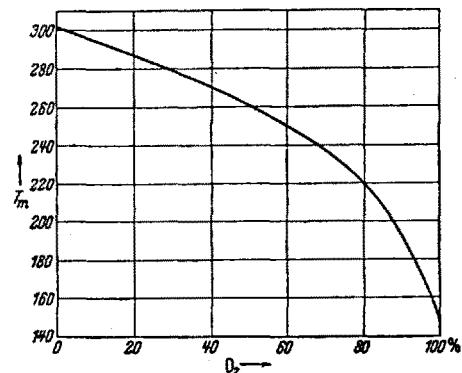


Fig. 2. Abhängigkeit der kritischen Temperatur für Mischungen von Kohlensäure und Sauerstoff in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis (Nach BOOTH und CARTER, 1. c.). T_m ist die Temperatur, oberhalb deren bei beliebig gewähltem Druck keine auch nur teilweise Kondensation der Mischung mehr möglich ist. Die kritische Temperatur der Mischung liegt als stetige Funktion zwischen den kritischen Temperaturen der reinen Kohlensäure einerseits und des reinen Sauerstoffs andererseits.

gegenseitig löslicher Substanzen dann, wenn solche Konzentrationen erreicht werden, in der Regel die sogenannten kritischen Lösungerscheinungen auftreten, und wir werden sehen, daß dies auch dann der Fall ist, wenn die eine der Komponenten ein im überkritischen, hochkomprimierten Zustand befindliches Gas ist.

Um dies zu erläutern betrachten wir zuerst Fig. 2, welche die kritische Temperatur T_m eines Gemisches von Kohlensäure und Sauerstoff in Abhängigkeit von der Zusammensetzung darstellt¹. Die kritische Temperatur von reinem CO_2 liegt bei 304° abs (oder $31,2^\circ$ C), die von reinem Sauerstoff bei 154° abs (oder -119° C), die der Mischung als stetige Funktion zwischen den Komponenten. Nehmen wir als Beispiel etwa ein Gemisch von 81% Sauerstoff und 19% Kohlensäure mit einem Gesamtdruck von 100 Atm. bei einer Temperatur von -50° C. Diese Temperatur ist für die Mischung überkritisch, d. h. es kann bei keinem Druck eine auch nur teilweise Kondensation eintreten. Die Sättigungskonzentration der reinen Kohlensäure bei dieser Temperatur ist 6,66 Atm., der Partialdruck der Kohlensäure in der betrachteten Mischung ist aber 19 Atm., also etwa 3mal größer als der Sättigungsdruck der reinen Kohlensäure. Der hochkomprimierte Sauerstoff wirkt also, obwohl wir uns weit oberhalb von dessen kritischer Temperatur befinden, gewissermaßen als Lösungsmittel, welches die Ausscheidung der Kohlen-

¹ H. S. BOOTH und J. M. CARTER, J. physic. Chem. 34, 2801 (1930). — LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., 3. Erg.Bd., S. 247.

säure, trotzdem deren Sättigungsdruck weit überschritten ist, verhindert.

Ähnlich liegen die Verhältnisse etwa im System Ammoniak-Wasser¹. Die kritische Temperatur des NH_3 liegt bei 132°C , die von Wasser bei 358°C . Die kritische Temperatur einer Mischung von 12,5 Mol% Wasser und 87,5% NH_3 liegt bei 180°C , also in der Nähe der kritischen Temperatur von NH_3 . Der Ostwaldsche Löslichkeitskoeffizient α_{NH_3} des NH_3 in Wasser beträgt bei dieser Temperatur (auf Grund von Messungen mit kleineren NH_3 -Drucken) $\alpha_{\text{NH}_3} = 24$. Der Sättigungsdruck des reinen Wassers bei 180°C ist 10,25 Atm. Betrachten wir jetzt die genannte Mischung bei einem Gesamtdruck von 100 Atm.: der Wasserdampfpartialdruck ist dann ungefähr gleich 12,5, der NH_3 -Partialdruck gleich 87,5 Atm. Auf Grund des mitgeteilten Löslichkeitskoeffizienten α_{NH_3} würde man berechnen, daß sich in der flüssigen Phase auf 1 Mol H_2O etwa 1 Mol NH_3 befinden sollten. Anderseits würde man deswegen eine tatsächliche Kondensation erwarten, weil der Partialdruck des Wassers (12,5 Atm.) größer als der Sättigungsdruck (10,25 Atm.) geworden ist (und weil zudem der Sättigungsdruck des Kondensats hinsichtlich Wasser durch den Fremdstoff (Ammoniak) erniedrigt wird. In Wirklichkeit ist aber die Mischung überkritisch; die Kondensation tritt also nicht ein. Das als kondensierbar betrachtete Wasser wird durch das bei dieser Temperatur permanente Ammoniakgas in Lösung gehalten. Verdoppeln wir bei konstant gehaltenem Mischungsverhältnis den Druck, so wird der Partialdruck des Wassers weiter über den Sättigungsdruck hinaus gesteigert; gleichzeitig aber wird auch die Konzentration und damit das Lösungsvermögen des komprimierten NH_3 -Gases erhöht, so daß die Ausscheidung einer flüssigen Phase auch bei beliebiger Drucksteigerung ausbleibt.

Es ist wohl damit gezeigt, daß in einem hochkomprimierten Gas mit der Erreichung des für eine isolierte Komponente geltenden Sättigungsdruckes noch keine Kondensation einzutreten braucht, insbesondere dann nicht, wenn die für eine Kondensation in Frage kommende Komponente mit dem gasförmigen Lösungsmittel starke Wechselwirkung hat. Man überzeugt sich im übrigen, daß die maßgebende Konzentration $(\frac{p}{RT})$ sowie die Löslichkeitskoeffizienten α und, als Maß der Wechselwirkungsenergie, die durch die absolute Temperatur geteilte Lösungswärme $(\frac{L}{T})$ für die Beispiele Ammoniak-Wasser bei 450°abs und Wasserstoff-Eisen bei 5000°abs weitgehend übereinstimmen; dies läßt die Möglichkeit zu, daß die kritische Temperatur eines Gemisches von 99 Atom% Wasserstoff und 1 Atom% Eisen unterhalb von 5000°abs liegt, so daß dann eine Kondensation bei dieser Temperatur über-

haupt nicht mehr eintreten kann. Wenn die kritische Temperatur eines Gemisches von 99% Wasserstoff und 1% Kohlensäure praktisch genommen mit der von reinem Wasserstoff übereinstimmt und rund die Hälfte der kritischen Temperatur von reiner Kohlensäure beträgt, so ist eine entsprechende Herabsetzung der kritischen Temperatur des Eisens durch großen Wasserstoffüberschuß nicht auszuschließen.

b) Einfluß extrem hoher Drucke auf die gegenseitige Löslichkeit

Im übrigen sei nochmals bemerkt, daß der heutige Druck im Erdmittelpunkt nicht nur 16000 Atm. beträgt; er ist rund 200mal größer, nämlich etwa gleich $3 \cdot 10^6$ Atm. Durch den höheren Druck wird die Auflösung von Gasen begünstigt und die Bedeutung der vorigen Betrachtung gesteigert.

Wenn, um einen konkreten Fall zu nennen, die Auflösung von einem Grammatom Eisen in der es umgebenden Masse eine Volumenverminderung um 1 cm^3 zur Folge haben sollte, so entspricht dies bei $3 \cdot 10^6$ Atm. einer Änderung der freien Energie um 72000 cal, äquivalent der Erzeugung eines zugunsten der Auflösung wirkenden Aktivitätskoeffizienten von der Größe 1300.

Der Einfluß des Druckes auf den Zustand der im Erdinnern befindlichen Materie wird auch beleuchtet durch die Bemerkung, daß die Dichte auf Grund des hohen Druckes bis zu Temperaturen von etwa 20000°abs dieselbe sein dürfte wie die Dichte am absoluten Nullpunkt¹. Nun wird aber bei 20000°abs die kritische Temperatur aller Elemente mit Bestimmtheit überschritten, so daß völlige Löslichkeit aller Stoffe in einander vorliegt. Es würde etwas sonderbar sein, wenn unter diesen Umständen beim Abkühlen auf 5000°abs eine Ausscheidung von gasförmigem Wasserstoff unter Volumenvermehrung stattfinden würde. Es dürfte jedenfalls bei Temperaturen von 4000°abs und darüber und bei Drucken von einigen Millionen Atmosphären so sein, daß derjenige Mischungs- oder Entmischungszustand, welchen das kleinste Gesamtvolume anspricht, der thermodynamisch stabile Zustand ist, und da die Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten mit Volumenverminderung verbunden ist, müßte allgemein eine Trennung in flüssige und gasförmige Phase wenig wahrscheinlich sein.

Wir haben l.c. I die allgemeine Tatsache, daß das Volumen einer Lösung im allgemeinen kleiner ist, als die Summe der Volumina der Komponenten, daß also mit der Auflösung im allgemeinen eine Volumenkontraktion verbunden ist, damit in Zusammenhang gebracht, daß das Schüttvolumen einer Mischung von großen und kleinen Kugeln kleiner ist als die Summe der Schüttvolumina der großen Kugeln für sich und der kleinen Kugeln für sich (weil in der Mischung die klei-

¹ S. POSTMA, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 39, 534 (1920).

¹ H. JENSEN, Z. Physik 111, 373 (1938).

nen Kugeln in den zwischen den großen Kugeln liegenden leeren Räumen Platz finden). Ich möchte an dieser Deutung der allgemeinen Regel, welche namentlich im Gebiete hoher Drucke ausnahmslos zu gelten scheint, festhalten. Auf jeden Fall muß ich darauf hinweisen, daß eine von EUCKEN hier angeknüpfte kritische Bemerkung nicht richtig ist. Er behauptet, daß eine Erhöhung der Dichte durch Auflösung von Wasserstoff nur erfolgen kann, wenn das Lösungsvolumen des Wasserstoffs *negativ* sei. Unter Lösungsvolumen verstehen wir dabei die Volumenzunahme der Lösung, welche bei Auflösung eines Grammoleküls der fremden Substanz (hier des Wasserstoffs) erfolgt. Man erkennt aber sofort: auch wenn das Lösungsvolumen gleich 0 sein sollte, *erfolgt eine Zunahme der Dichte*, indem dann die in der Lösung insgesamt enthaltene Masse, nicht aber das Volumen durch die Fremdstoffvergrößert wird. Allgemein erfolgt eine Erhöhung der Dichte dann, wenn das Lösungsvolumen geteilt durch das Molekulargewicht des sich auflösenden Stoffes kleiner ist als die Dichte des Lösungsmittels. *Davon, daß eine Erhöhung der Dichte beim Auflösen einer Fremdstoffvergrößerung ein negatives Lösungsvolumen voraussetzt oder daß die Betrachtung über das Schüttvolumen einer Mischung von großen und kleinen Kugeln ein negatives Lösungsvolumen mit sich bringt, kann (im Gegensatz zur Behauptung von A. EUCKEN) keine Rede sein.*

Die gesamte Betrachtung über die kritische Temperatur von Gemischen und über die gegenseitige Löslichkeit von Wasserstoff und Eisen dürfte zeigen, daß die Möglichkeit einer Abtrennung von flüssigem Eisen aus der hochkomprimierten Solarmaterie in einem großen für die Bildung eines Eisenkerns wesentlichen Gebiet, namentlich in der Endphase, möglicherweise aber schon in der Anfangsphase, fraglich ist. Wenn ich auch weiterhin der Ansicht bin, daß es zu gewissen Zeiten und an gewissen Stellen Eisen geregnet hat und daß es sich hier um einen wichtigen Differenzierungsprozeß handelt, wird man sich doch vor einer Überschätzung des Umfangs dieses Vorganges in acht nehmen müssen.

Aber selbst dann, wenn ich alle Bedenken gegen die Möglichkeit und Dauer eines Eisenregens vorübergehend zurückstelle, scheinen mir die I. c. I und II erwähnten Schwierigkeiten, sich die Bildung eines Eisenkerns vorzustellen, weiterhin zu bestehen. Wir müssen doch bis zum Beweis des Gegenteils annehmen, daß die letzten und für die Ausbildung eventueller Phasengrenzen (Grenze des Eisenkerns) wesentlichen Differenzierungsvorgänge ungefähr bei den heutigen Bedingungen von Temperatur, Druck und Zusammensetzung stattgefunden haben; dies wäre also im Innern eines Mediums von der Viskosität 10^{20} . Wir glauben I. c. I und II gezeigt zu haben, daß unter diesen Bedingungen, d.h. in einem Medium, das 10000mal viskoser ist als festes Blei bei Zimmertemperatur, keine Abseigerung von Tropfen mehr in Frage kommt.

Konvektionsströmungen im großen können, wie auch A. EUCKEN hervorhebt, schon noch stattgefunden haben; sie würden aber, wie eingangs ausgeführt wurde (Umrühren in einem Becherglas), eher zu einer Homogenisierung als zu einer Differenzierung im Innern des Erdkörpers beitragen.

Nach der von EUCKEN vorgeschlagenen Betrachtung müßte man sich offenbar, um dieser Situation zu entgehen, vorstellen, daß es in einer aus fast reinem Wasserstoff bestehenden Atmosphäre Eisen geregnet hat, bis der Eisenkern fix und fertig war. Dabei wäre die Viskosität des Mediums, in welchem der Regen niederging, immer klein geblieben, sagen wir, höchstens 10^7 bis 10^9 Poisen geworden. (Eisentropfen von 1 cm Durchmesser würden in einem Medium mit $\eta = 10^8$, bei $\Delta \rho = 4,5 \text{ g cm}^{-3}$ und $g = 10^3 \text{ cm s}^{-2}$ etwa 10^9 Jahre brauchen, um eine Strecke von 1000 km zurückzulegen.)

Es bleibt dann die Frage, in welcher Weise die Viskosität nach diesem Zeitpunkt von 10^7 auf 10^{20} Poisen gesteigert wurde. Große Temperaturänderungen infolge Wärmeleitung kommen nicht in Frage; der Druck kann nachträglich wegen Entweichen von Wasserstoff von der Erdoberfläche und der dadurch bewirkten Abnahme der Gesamtmasse höchstens abgenommen haben, was aber die Viskosität nicht steigern, sondern vermindern müßte. Käme also nur in Frage eine Änderung der stofflichen Zusammensetzung, insbesondere eine Entfernung des Wasserstoffs. Da die Diffusion nicht ausreicht, müßten Konvektionsvorgänge, welche den Transport an die Oberfläche besorgen, die Hauptrolle spielen. Diese Konvektionen müßten nun die Eigenschaft haben, die über dem Eisen liegenden hochviskosen Massen in breiten Strömen nach außen zu befördern, das niedrigviskose Eisen aber gleichzeitig unberührt zu lassen. Es ist schwer, sich vorzustellen, wie ich in einer über einer niedrigviskosen Flüssigkeit befindlichen 10^{10} mal zäheren Masse große Vertikalwirbel erzeugen soll, ohne eine mechanische Vermischung der Flüssigkeiten herbeizuführen.

Ich glaube hiernach, daß der Haupteinwand gegen die Annahme einer stofflichen Homogenität oder Kontinuität des Erdinnern (Absorption der Longitudinalwellen) behoben ist, während die Schwierigkeit, sich die Bildung einer Eisenkernerde vorzustellen, unvermindert geblieben ist. Ich möchte daher nach wie vor den Hauptpunkt unserer Arbeiten, das Fehlen einer stofflichen Diskontinuität im Erdinnern, insbesondere bei 2900 km Tiefe, als richtig anschen.

Die vorgebrachten, vorhin diskutierten Bedenken und Hinweise möchte ich trotzdem als wertvoll betrachten. Insbesondere darf und muß auf die Möglichkeit verschiedener Differenzierungsvorgänge, wie es z.B. durch EUCKEN geschehen ist, immer wieder hingewiesen werden. Nur ist die Beurteilung ihrer räumlichen und zeitlichen Begrenztheit mindestens so wichtig wie deren Aufzählung und Geltendmachung selbst.

Wenn die Ansicht richtig ist, daß der heutige Zustand des Erdinnern das Ergebnis eines asymptotischen Vorgangs ist, so wird das Ergebnis mit dem von uns geschilderten (stoffliche Kontinuität im Erdinnern) im wesentlichen immer übereinstimmen müssen, mit dem Zusatz, daß in den Einzelheiten betreffend den Tiefgang der einzelnen Differenzierungsvorgänge und die genaue Verteilung der einzelnen Elemente noch Präzisierungen möglich sein werden.

Summary

According to considerations put forwards by W. KUHN and A. RITTMANN some years ago, it follows that the chemical composition of the interior of the earth must be rather homogeneous; the well-known discontinuity which occurs at 2900 km with respect to the propagation of longitudinal and transverse waves should not be due to a discontinuity of the material composition (not to an iron core). It is due to a continuous decrease of the viscosity and thereby of the relaxation time; transverse waves of a period of e.g. 30 seconds will no more be propagated in a material whose relaxation time for tangential stress is below 30 seconds, while the longitudinal waves will suffer a decrease of the velocity at the same time.

A criticism put forward by A. EUCKEN consists in the argument that a material in which the time of relaxation for tangential stress becomes equal to the period of the vibration will exhibit a considerable absorption coefficient for longitudinal waves too. It is now shown that the distance on which the period of vibration and the relaxation time are approximately equal is small compared with the wave length of the seismic waves in question, from which it follows that the resulting absorption of the longitudinal waves too will only be small.

A further consideration shows that a mixture of 99 atomic % hydrogen and 1 atomic % of iron is most probably supercritical at a temperature of 5000° abs.

A survey of the solubilities in question shows further that the hydrogen present in a mixture of 90 % hydrogen and 10 % iron should on the strength of the absorption coefficient be completely absorbed by the iron at 5000° abs, and at a total pressure of $2 \cdot 10^6$ atmospheres.

The main argument why the assumption of an iron core inside the earth must be dismissed remains the fact that the present state must be the result of an asymptotic processus which at least in its final phase has occurred under conditions similar to the present conditions of temperature, pressure and viscosity; these latter conditions are far from permitting the processus of sedimentation etc. which would be required.

Die «Sprache» der Bienen und ihre Nutzanwendung in der Landwirtschaft¹

Von KARL V. FRISCH, Graz

Man kann sich durch ein einfaches Experiment davon überzeugen, daß die Bewohner eines Bienenstocks imstande sind, einander Nachrichten zu geben. Ein Honigschälchen, in der Nähe des Stockes aufgestellt, bleibt oft stunden- und tagelang unbeachtet. Wird es aber von einer Biene entdeckt, so stellen sich nach kurzer Zeit auch andere ein, in steigender Zahl, und bald in Massen. Sie kommen aus demselben Heimatstock wie die Entdeckerin. Haben wir mehrere Schälchen rings um den Stock in dessen Nähe aufgestellt, und wurde einer von ihnen gefunden, so kommen Neulinge etwa gleichzeitig und in gleicher Zahl an sämtliche Schälchen. Die verständigten Bienen fliegen also nicht der Entdeckerin nach, sondern sie suchen selbstständig nach allen Richtungen.

Was hier vorgeht, bleibt in einem gewöhnlichen Bienenkasten den Blicken entzogen. In einem Beobachtungsstock aber, dessen Waben nebeneinander angeordnet und durch Glasfenster in ihrer ganzen Ausdehnung überschaubar sind, sieht man folgendes: Die heimkehrende Sammlerin läuft in einen bestimmten Wabenbezirk und gibt zunächst etwas von dem eingetragenen Honig an die nächstzitenden Bienen ab.

Dann beginnt sie einen *Rundtanz*. Sie läuft in engen Kreisen abwechselnd rechts herum und links herum, wobei sie einen Schwanz anderer Bienen hinter sich herzieht, die ihr nachtrippeln und alle Wendungen mitmachen. Nach neuerlicher Futterabgabe wiederholt sich dasselbe Spiel an anderen Wabenstellen oft noch mehrere Male. Der Rundtanz bedeutet, daß in der Nähe des Stockes etwas zu holen ist. Bienen aus der Gefolgschaft der Tänzerin sind es, die hernach ausfliegen und nach allen Seiten suchen. Haben sie das Futter gefunden, so tanzen auch sie, und es steigert sich der Alarm im Bienenvolk.

Die naturgegebenen Trinkbecher der Bienen sind nicht Glasschälchen, sondern Blumen. Wir verändern das Experiment, indem wir in der Nähe des Stockes einige *Phlox*-blüten anbringen und mit Zuckersirup betropfen. Gezeichnete Bienen sammeln das Zuckersirup auf diesen Blüten und tanzen an Stock. Am Futterplatz anfliegende Neulinge werden abgefangen, damit sie den Versuch nicht stören. An einem andern Ort der Umgebung stellen wir eine Schale mit *Phlox* und eine mit Zykamen auf, ohne sie mit Zuckersirup zu betropfen. Bald stellen sich auch hier alarmierte Neulinge ein und befliegen den *Phlox* in steigender Zahl. Sie setzen sich auf die Blüten und unter-

¹ Vortrag an der 126. Jahresversammlung der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft in Zürich am 8. September 1946.