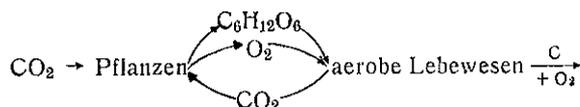


Zur Entstehung des atmosphärischen Sauerstoffs*

Von ERNST SCHUMACHER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Die Bildung der Sauerstoffatmosphäre wird gewöhnlich mit der sauerstoffliefernden Photosynthese der Pflanzen in Beziehung gebracht. Der Kreislauf des Kohlenstoffs zwischen Tieren und Pflanzen ist



nämlich nach zwei Seiten nicht völlig geschlossen: Einerseits wird durch die Inkohlungs- und Bituminierungsprozesse abgestorbener Pflanzen und Tiere dauernd daraus Kohlenstoff entzogen, andererseits muß natürlich dieser Betrag an Kohlenstoff durch eine außerhalb der Biosphäre liegende CO_2 -Quelle (vulkanische Gase, Bicarbonate im Meer und Süßwasser) wieder ersetzt werden. Jedenfalls steht fest, daß die gesamte Menge des Kohlenstoffs organischen Ursprungs, der sich heute in der Lithosphäre vorfindet, einmal als CO_2 ein Bestandteil der Luft war. Daraus folgt, daß eine äquivalente Menge Sauerstoff in der Atmosphäre zurückgeblieben sein muß. Die Gesamtmenge des gasförmigen Sauerstoffs (einschließlich des im Meer gelösten Anteils) beträgt $0,24 \text{ kg/cm}^2$ Erdoberfläche. Daraus ergibt sich $0,24 \cdot 5 \cdot 10^{18} = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ kg O}_2$. Demgegenüber hat V. M. GOLDSCHMIDT die Menge des in der Lithosphäre vorhandenen Kohlenstoffs organischen Ursprungs abzuschätzen versucht. Er hat unter Berücksichtigung der Lager an produktiver Kohle, der Erdölvorkommen und des C-Gehaltes der bituminösen Sedimentgesteine die Zahl $4,5 \div 9 \cdot 10^{17} \text{ kg C}$ gefunden. Das stöchiometrische Äquivalent für den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre entspricht der unteren Grenze dieser Schätzung.

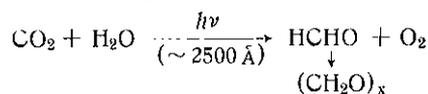
Man bekommt also der Größenordnung nach durchaus die von dieser biochemischen O_2 -Bildungstheorie geforderte Beziehung zwischen C-Gehalt und Sauerstoffmenge. Die gute Übereinstimmung kann aber nur zufälliger Art sein; denn es gibt auf der Erdoberfläche auch irreversible Sauerstoffverbräuche, der bei der vorangehenden Bilanz vernachlässigt worden ist. Die Umwandlung der magmatischen Urgesteine, wie sie seit Bestehen einer festen Erdkruste durch Verwitterung vor sich geht, hat nämlich sehr große Sauerstoffmengen aufgenommen. So war z. B. allein

für die teilweise Aufoxydation des II-wertigen Eisens im verwitterten Urgestein erheblich mehr Sauerstoff nötig, als heute die Atmosphäre enthält¹; dies kann man aus dem Verhältnis von $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ im Magmagestein zu demjenigen im Sedimentgestein recht genau abschätzen. Diese geologischen Oxydationsprozesse gehen auch heute noch ständig weiter, da durch die Sedimentationsvorgänge immer wieder neues Fe^{II} an die Oberfläche gelangt.

Nun ist es außerdem unwahrscheinlich, daß die ursprüngliche Erdatmosphäre überhaupt Sauerstoff enthielt²; denn die Gase, die bei der Auskristallisation des Magmas aus diesem frei wurden, werden im wesentlichen dieselbe Zusammensetzung gehabt haben wie die Gase, die bei Vulkanausbrüchen ausgestoßen werden, da diese ja gleichen Ursprungs sind. Bei Vulkangasanalysen wird aber meistens kein oder nur äußerst wenig Sauerstoff gefunden. Indessen sind stets größere Mengen reduzierend wirkender Gase (vor allem SO_2) vorhanden, die wohl im Laufe der Erdentwicklung auch noch erhebliche Mengen Sauerstoff gebunden haben.

Die biochemische Hypothese der Sauerstoffbildung wird damit unhaltbar; denn sie sichert nicht einmal die Voraussetzungen, die nötig waren für das Gedeihen des ersten pflanzlichen Lebens. Die Annahme einer primär anaeroben Vegetation³ fordert die Anwesenheit genügender Mengen energiereicher Kohlenstoffverbindungen oder verlangt ganz andere Stoffwechselgrundlagen, als sie die heutigen Lebewesen zeigen; sie ist deshalb wohl kaum ernstlich vertretbar.

Die Umschau nach anderen Sauerstoffquellen führt zunächst auf die photochemische Formaldehydsynthese. Es ist bekannt, daß im Liter Regenwasser durchschnittlich etwa $0,1\text{--}1 \gamma \text{ CH}_2\text{O}$ gelöst sind. Für diese haben DHAR und RAM⁴ die photochemische Entstehung eindeutig nachgewiesen; GROTH und SUESS⁵ konnten diese Reaktion auch experimentell verifizieren. Die Bruttogleichung sieht folgendermaßen aus:



¹ J. H. J. POOLE, Proc. Roy. Dublin Soc. **22**, 348 (1941).

² SCHWINNER, Lehrbuch d. physik. Geologie **1**, 199 (1936).

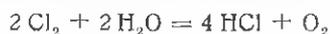
³ Handb. d. Naturwiss. **1**, 435 (1933).

⁴ Nature (London) **132**, 819 (1933).

⁵ Naturwiss. **26**, 77 (1938).

* Nach einem Vortrag, gehalten im Chemischen Kolloquium der Universität Zürich am 15. Februar 1949.

Pro Molekül Formaldehyd wird also ein Molekül O_2 gebildet. Gleichzeitig macht diese Reaktion auch die Anwesenheit gewisser organischer Verbindungen, die zur Entstehung der Lebewesen unbedingt nötig waren, verständlich. Eine Überschlagsrechnung zeigt aber, daß die Evolution der Sauerstoffatmosphäre durch diese Reaktion nicht wesentlich beeinflusst werden konnte. Dasselbe gilt für eine zweite Sauerstoffquelle: Das Chlor der vulkanischen Gase reagierte möglicherweise mit Wasser nach der Gleichung



unter Sauerstoffbildung⁶, wenn höhere Temperatur herrschte, oder im Sonnenlicht, wo $HClO$ instabil ist.

Schon wiederholt wurde deshalb die Ansicht geäußert, daß die Hauptmenge des Sauerstoffs durch Dissoziation des Wassers entstanden sei. Der hierbei entstehende Wasserstoff ist genügend leicht, um das Gravitationsfeld der Erde überwinden zu können und ins Weltall zu entweichen; der Sauerstoff bleibt in der Atmosphäre zurück. Das klingt zunächst sehr hypothetisch. Doch wurde durch eine Arbeit von J. H. J. POOLE⁷ und besonders durch die Rechnungen von HARTECK und JENSEN⁸ gezeigt, daß dieser Hypothese ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit inneohnt.

Die Dissoziation des Wassers kann auf zwei Wegen vor sich gehen: Anfänglich mag bei den hohen Temperaturen der glutflüssigen Magmamasse Wasserdampf thermisch dissoziiert worden sein (auch die vulkanischen Gase enthalten etwas Wasserstoff) (vgl. dazu⁹). Die photochemische Dissoziation des Wassers in den oberen Atmosphärenschichten ist aber jedenfalls viel bedeutungsvoller.

In der Ionosphäre (vgl. Abb.) müssen nämlich UV-Strahlen von sehr kurzer Wellenlänge ($< 1000 \text{ \AA}$) wirksam sein, da zur Dissoziation der zweiatomigen Gase in Atome und der nachfolgenden Ionisierung Energien von etwa 14 eV nötig sind. Da das Wasser Absorptionsbanden im SCHUMANN-Ultraviolett bei 1770 und 1540 \AA besitzt, wobei am kurzwelligen Ende dieser Banden bereits Dissoziation eingetreten ist, kann der Wasserdampf schon in der E-Schicht in OH und H gespalten werden. Auch das OH -Radikal wird dort durch diese kurzwelligen Strahlen weiter in Atome dissoziiert.

Es ist somit festgestellt, daß in die Ionosphäre hinaufgelangender Wasserdampf photochemisch in Atome dissoziiert wird. Nun weiß man aber auf Grund statistischer Überlegungen, daß Wasserstoffatome relativ leicht aus dem Schwerefeld der Erde entweichen können.

⁶ Handb. d. Naturwiss. **V**, 1118 (1933).

⁷ J. H. J. POOLE, Proc. Roy. Dublin Soc. **22**, 345—65 (1941).

⁸ P. HARTECK und H. JENSEN, Z. Naturforsch. **3a**, 591 (1948).

⁹ W. KUHN, Naturwiss. **30**, 689 (1942).

J. JEANS¹⁰ hat folgende Formel aufgestellt für die Zeit, die nötig ist für das Entweichen irgendeiner Komponente aus einer isothermen äußeren Atmosphärenschicht:

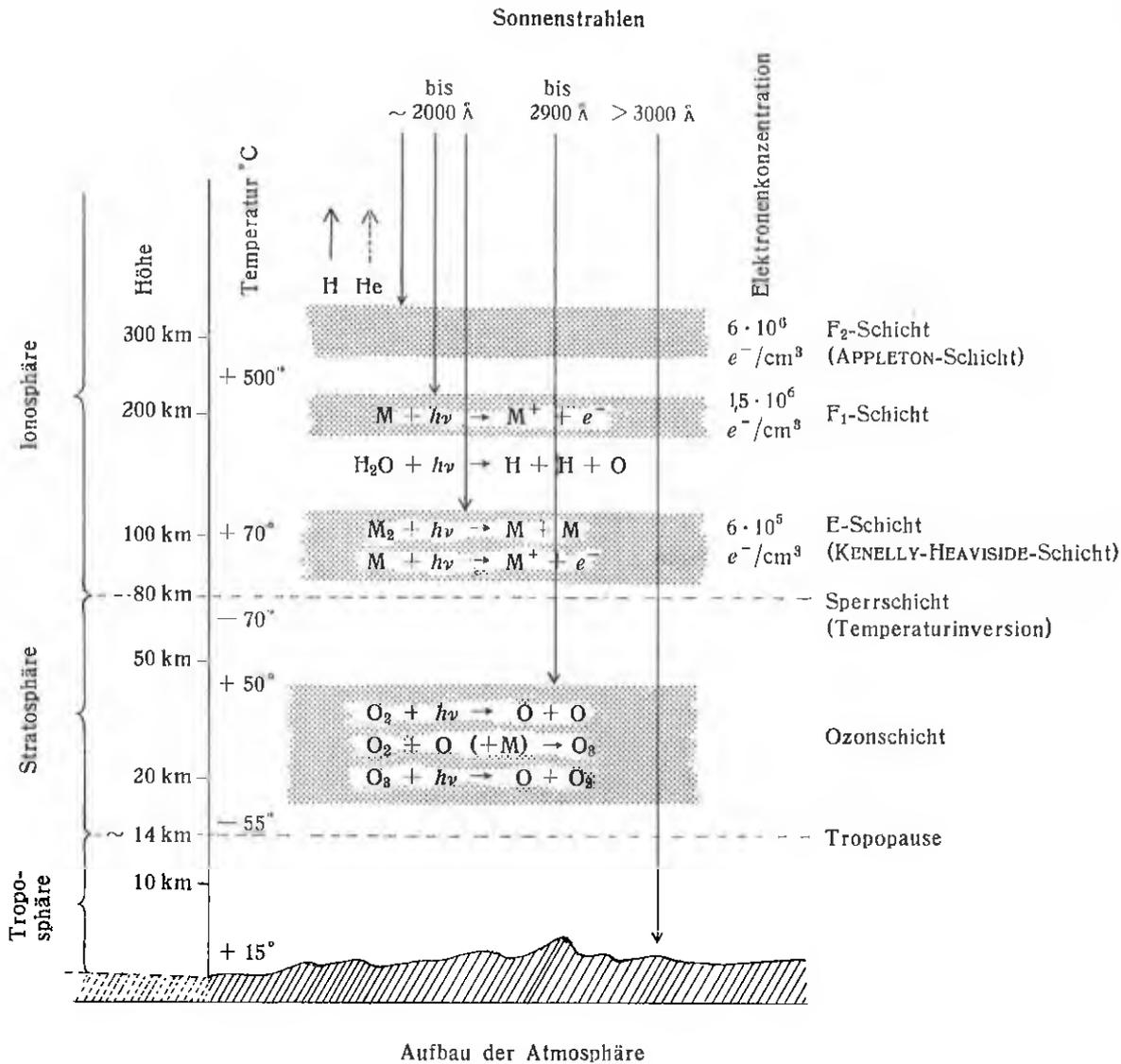
$$t = \frac{1,45 \sqrt{3 \frac{kT}{m}}}{g \left(1 + \frac{mgr_0}{kT}\right)} e^{\frac{mgr_0}{kT}};$$

t = Entweichungszeit in s; k = BOLTZMANNsche Konstante; T = absolute Temperatur; m = Masse eines Gasteilchens der betreffenden Komponente; g = Gravitationsbeschleunigung; r_0 = Radius des Planeten.

Daraus folgt, daß das Entweichen des gesamten atomaren Wasserstoffs aus der Ionosphäre nur etwa 10 Tage erfordert, wenn man eine Temperatur von 500 °C voraussetzt, wie sie die heutige Ionosphärenforschung annimmt. Für molekularen Wasserstoff sehen die Verhältnisse bedeutend ungünstiger aus: Bei der gleichen Temperatur dauert dort das Entweichen 120 Jahre. Da die Entweichungszeit exponentiell von der Masse der Gasteilchen und der Temperatur abhängt, ist sie sehr empfindlich gegenüber einer Variation dieser beiden Größen. So dauert das Entweichen atomaren Wasserstoffs bei Zimmertemperatur 40 000 Jahre. Das Verschwinden des Wasserstoffs in so großen Mengen, wie sie nötig sind als Äquivalent für den Sauerstoff in der Atmosphäre, scheint also nur plausibel, wenn der Wasserstoff atomar vorliegt in der E-Schicht. Dies muß aber auf Grund der dort stattfindenden photochemischen Reaktionen als sicher angenommen werden. Außerdem zeigt das Spektrum des Nachthimmelleuchtens, daß in der Ionosphäre fast nur Stickstoff und Sauerstoff vorkommen (kürzlich wurde auch die $H\alpha$ -Linie entdeckt). Diese Gase besitzen aber kein Rotations-schwingungsspektrum im Infraroten, so daß die bei den photochemischen Reaktionen umgesetzte Energie sich nur in kinetische Energie der Gaspartikel umsetzen kann und nicht ausgestrahlt wird. Deshalb ist die hohe Temperatur von 500 °C in der oberen Ionosphäre ohne weiteres wahrscheinlich.

Das Entweichen von Wasserstoff in den Weltraum ist also evident und wird durch Berücksichtigung folgender Tatsache noch wahrscheinlicher: Aus der Menge an Endprodukten radioaktiver Zerfallsreihen kann man abschätzen, wie viel Helium durch Sedimentation in die Atmosphäre gelangt sein muß. Dagegen wird in der Luft zu wenig Helium gefunden. Da dieses aber nicht irgendwie chemisch gebunden werden konnte, bleibt nur der Schluß, daß ein Teil desselben im Laufe der Erdgeschichte ins Weltall entweichen ist. Nun ist die Entweichungszeit für Helium bei 1000 ° abs. 10⁹mal größer als für Wasserstoffatome (bei tieferen Temperaturen noch mehr). Wenn

¹⁰ J. JEANS, Dynamical Theory of Gases, 4th ed., p. 342; vgl. auch FOWLER, Statistical Mechanics, p. 396 (1929).



also trotzdem ein beträchtlicher Teil des He verschwunden ist, so ist das Entweichen von atomarem Wasserstoff als sicher anzusehen.

Der atomare Sauerstoff, der als Äquivalent für den wegdiffundierten Wasserstoff in der Ionosphäre zurückbleibt, kann natürlich nicht entweichen. Er gelangt durch Konvektion und Diffusion in tiefere Atmosphärenschichten, wo er zu molekularem Sauerstoff rekombiniert, und stellt schließlich für die Oxydationsvorgänge an der Erdoberfläche zur Verfügung.

Es ist nun gelungen, die Menge des Sauerstoffs, die auf diese Weise seit Bestehen der Erde gebildet worden ist, recht genau abzuschätzen. Im Prinzip lassen sich dazu zwei Wege gehen. Der erste besteht darin, zu berechnen, wie viel Wasserstoff in der Zeiteinheit aus der äußeren Atmosphäre entweicht. Da man aber die chemische Zusammensetzung der Ionosphäre nur sehr roh kennt und auch die dort herrschende Temperatur nicht genau angeben kann, wird das Resultat

um mehrere Zehnerpotenzen unsicher⁷. Der zweite Weg ist derjenige, den HARTECK und JENSEN⁸ wählen. Sie stellen zunächst fest, daß der zeitbestimmende Faktor für die Sauerstoffproduktion nicht das Entweichen des Wasserstoffs aus der Ionosphäre, sondern die Nachlieferung des Wasserdampfes dort hinauf darstellt. Deshalb berechnen sie den Diffusionsstrom des Wasserdampfes in die E-Schicht. Durch die Anwendung zweier glücklicher Kunstgriffe kann das mit den heutigen Kenntnissen schon sehr genau geschehen. Einmal ist nämlich der Molenbruch des Wasserdampfes in der Tropopause festgelegt. Durch die Konvektionsvorgänge in der Troposphäre wird ständig Wasserdampf an die Tropopause nachgeliefert. Dort herrscht aber ein Temperaturminimum von -55 °C, wodurch die Anwesenheit zweier Phasen des Wassers sichergestellt wird. Nach Untersuchungen REGENERS besteht bei der Tropopause ein Gleichgewicht zwischen unterkühlten Wassertröpfchen und Wasserdampf. Da kein Staub vorhanden

ist, stehen keine Kondensations- und Kristallisationskeime zur Verfügung, weshalb unterkühltes Wasser weitgehend beständig ist. Daneben ist mit einer beträchtlichen Übersättigung des Wasserdampfes zu rechnen. Der Grad der Übersättigung ist nicht genau bekannt, was aber das Ergebnis höchstens um den Faktor 2 unsicher macht. HARTECK und JENSEN setzen 50 % Übersättigung voraus. Mit Hilfe der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung läßt sich dann der Wasserdampfpartialdruck bei -55°C über unterkühltem Wasser berechnen. Man erhält 0,03 mm Hg und, wenn die Übersättigung berücksichtigt wird, 0,045 mm Hg. Damit ist der Molenbruch des Wasserdampfes bei der Tropopause bekannt. Beim Weitertransport desselben durch die Stratosphäre können zwei Erscheinungen mitwirken: Im Gebiet des Temperaturanstiegs (von Tropopause bis Ende Ozonschicht, also von 15–50 km Höhe) ist vor allem Diffusion wirksam; oberhalb der Ozonschicht, wo die Temperatur wieder abfällt, wird turbulente Konvektion den Molenbruch des Wasserdampfes bis zur Sperrschicht hinauf weitgehend konstanthalten. Da man die Dicke der Diffusionsschicht nicht genau angeben kann, kommt dadurch eine weitere Unsicherheit in das Ergebnis. Aber auch diese ist sehr gering, wie die Rechnung zeigen wird.

Es besteht also nun die Aufgabe, den Strom des Wasserdampfes von der Tropopause in die E-Schicht zu berechnen. HARTECK und JENSEN haben dies folgendermaßen gelöst: Sobald die Gleichgewichtsverteilung des Wasserdampfes durch die photochemischen Reaktionen, die seine Konzentration heruntersetzen, gestört wird, tritt ein Partialdruckgefälle nach steigender Höhe ein. Daraus folgt sofort ein Diffusionsstrom, der nach dem ersten FICKSchen Gesetz durch folgende Differentialgleichung angegeben wird:

$$J_D = -qD \frac{d\gamma}{dh}$$

J_D = Diffusionsstrom in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$; q = atmosphärische Dichte in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; D = Diffusionskonstante von Wasserdampf in Luft $0,3 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$; γ = Molenbruch des Wasserdampfes (man wählt besser dieses Konzentrationsmaß, da dann die Rechnung stark vereinfacht wird); h = Höhe. Der tatsächliche Transport wird aber noch vergrößert dadurch, daß Wasserdampf leichter ist als Luft. Die zusätzliche Kraft, die auf das einzelne Wassermolekül vom Auftrieb in der Luft herrührt, beträgt

$$k_G = (m_L - m_W) g;$$

m_L = Teilchenmasse eines «mittleren Luftmoleküls» vom Molekulargewicht 28,8; m_W = Masse eines Wassermoleküls; g = Erdbeschleunigung. Diese Kraft vergrößert die vertikale Geschwindigkeit der Wassermoleküle gegenüber der Diffusion um den Betrag:

$$+ D \frac{m_L - m_W}{kT} g;$$

k = BOLTZMANNsche Konstante; T = absolute Temperatur. Daraus entsteht ein zusätzlicher Strom von der Größe

$$J_G = qD \frac{(m_L - m_W)g}{kT} \gamma = qD \frac{\gamma}{q},$$

wenn $q = \frac{kT}{(m_L - m_W)g}$ gesetzt wird.

Die Differentialgleichung für den Gesamtstrom bekommt also folgende Gestalt:

$$J = J_D + J_G = qD \left(\gamma - \frac{d\gamma}{dh} \right).$$

Man sieht sofort, daß der Strom verschwindet, wenn

$\frac{d\gamma}{dh} = \gamma$ ist. Das ergibt aber bei der Integration

$$\gamma = \gamma_0 e^{h/q},$$

also barometrische Verteilung. Da $J = 0$ Gleichgewichtsverteilung in der Atmosphäre bedeutet, ist dies auch zu erwarten. Die Konstante q erhält dadurch eine anschauliche Bedeutung: q ist diejenige Höhe, bei der im Gleichgewicht γ von γ_0 auf das e -fache angewachsen ist. Es ergibt sich $q = 20 \text{ km}$. Die Aufstellung dieser Differentialgleichung für den Wasserdampftransport setzt eine isotherme Atmosphäre voraus, was nicht genau zutrifft. Da aber $q \sim 1/T$, $D \sim T^{3/2}$, bleibt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit des Ausdrucks übrig. Bei der Integration der Differentialgleichung hat man zuerst folgendes zu bedenken: J ist natürlich von h unabhängig, da im stationären Zustand in einem betrachteten Zylinder unten ebensoviel Wasserdampf einströmt, wie oben weggeht. Außerdem ist auch das Produkt $q \cdot D$ vom Druck und damit von h unabhängig, da $q \sim p$ und $D \sim 1/p$. Schließlich muß als untere Grenzbedingung berücksichtigt werden, daß $\gamma = \gamma_0$ bei der Höhe $h = 0$, bei der Tropopause. Die Integration ergibt:

$$\gamma = k(h) \cdot e^{h/q}$$

und Variation der Konstanten: $k(h) = \frac{Jq}{qD} e^{-h/q} + C$,

also $\gamma = \frac{Jq}{qD} + C \cdot e^{h/q}$;

C wird bestimmt durch Einsetzen der Grenzbedingung $\gamma(0) = \gamma_0$:

$$\gamma(h) - \frac{Jq}{qD} = (\gamma_0 - \frac{Jq}{qD}) e^{h/q}.$$

Dazu kommt jetzt noch eine zweite Grenzbedingung: bei der E-Schicht wird nämlich aller Wasserdampf zersetzt; dort ist also $\gamma = 0$. Wenn man für die Höhe der Diffusionsschicht h_0 einsetzt, ergibt sich

$$J = \frac{qD}{q} \gamma_0 \frac{e^{h_0/q}}{e^{h_0/q} - 1} = \gamma_0 \frac{qD}{q} \frac{1}{1 - e^{-h_0/q}}.$$

Der Strom J erscheint hier als Ausdruck lauter bestimmbarer Größen; γ_0 , der Molenbruch des Wasserdampfs bei der Tropopause, beträgt 0,045/76 (76:

Luftdruck in 16 km Höhe $1/10$ -Atm.); $\frac{qD}{a} = \frac{4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,3}{20 \cdot 10^5}$

$= 6 \cdot 10^{-12}$ Mole/cm²s; nicht genau bekannt ist, wie schon erwähnt, h_0 , die Dicke der Diffusionsschicht. Es zeigt sich nun aber, daß der letzte Faktor des obigen Ausdrucks sich nur wenig ändert bei verschiedenen Werten von h_0 ; so kann h_0 von 15 bis ∞ km wachsen, wobei $1/(1 - e^{-h_0/a})$ nur von 2 nach 1 geht. Als wahrscheinlichsten Wert für h_0 nehmen HARTECK und JENSEN 20 km an: dafür erhält der Faktor den Wert 1,6. Diese Zahl ist also höchstens um etwa 20 % unsicher. Man bekommt schließlich

$$J = 1,6 \cdot 6 \cdot 10^{-4} \cdot 6 \cdot 10^{-12} \text{ Mole/cm}^2\text{s}$$

und im Jahr $J = 2 \cdot 10^{-7}$ Mole/cm² Erdoberfläche.

Dieses Endergebnis ist nur etwa um zwei Potenzen in 2 unsicher. In 10^7 Jahren werden somit 2 Mole Wasserdampf pro cm² Erdoberfläche photochemisch dissoziiert; dies entspricht einer Wasserschicht von 36 cm Höhe. Seit Bestehen der Erde ($3 \cdot 10^9$ Jahre) ist also auf diese Weise eine 100 m hohe Wasserschicht verschwunden. Gleichzeitig ist eine äquivalente Menge Sauerstoff in die Atmosphäre gelangt. In 10^7 Jahren wird rund ein Sechstel des heutigen Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre gebildet. In $3 \cdot 10^9$ Jahren ist der Sauerstoff der Lufthülle etwa 50mal regeneriert worden. Gegenüber dieser Zahl kann die O₂-Produktion der pflanzlichen Photosynthese und auch diejenige aller andern O₂-Quellen vernachlässigt werden. Die heutige Sauerstoffatmosphäre ist also nach HARTECK und JENSEN als ein stationärer Zustand zu verstehen, der sich zwischen der photochemischen Wasserspaltung in der Ionosphäre und den Oxydationsprozessen an der Erdoberfläche kinetisch eingespielt hat.

Es sind nun vor allem zwei Einwände gegen dieses Ergebnis möglich. Den ersten diskutieren die Autoren selber. Er handelt davon, ob der durch Photodissoziation gebildete Wasserstoff vor dem Entweichen aus der Atmosphäre nicht Gelegenheit hat, wieder zu Wasser zurückzuverbrennen. Auf Grund kinetischer Überlegungen kommt man zur Verneinung dieser Möglichkeit. Zunächst ist nämlich die Bildung von H₂-Molekülen notwendig. Diese kann aber nur im Dreierstoß zwischen zwei H-Atomen und einer weiteren Partikel erfolgen und ist deshalb bei den geringen Drucken in der Ionosphäre außerordentlich selten. Für ein H-Atom besteht im Jahr nur einmal die Chance, rekombinieren zu können. Seit Bestehen der Erde könnte dies aber wohl einen bemerkenswerten Effekt ergeben haben. Sobald nämlich H₂ gebildet ist, kann durch Reaktion mit OH-Radikalen Wasser entstehen. Nun sind aber auch in der untern

Ionosphäre noch UV-Strahlen wirksam, die jedes so gebildete Wassermolekül wieder spalten würden. Wenn aber H₂-Moleküle aus der E-Schicht bis in die untere Stratosphäre gelangen, ohne daß sie vorher durch Stoß mit O-Atomen in OH-Radikale übergeführt worden sind, können sie durch die Einwirkung aktivierter, sich im naszierenden Zustand befindenden Ozonmoleküle zu Wasser verbrannt werden. HARTECK und JENSEN haben berechnet, daß im Jahr auf diese Weise höchstens $1/2 \cdot 10^{-7}$ Mole H₂/cm² umgesetzt werden können. Nun braucht aber dieser Wasserstoff nicht aus der E-Schicht zu stammen, sondern kann, was viel wahrscheinlicher ist, von der Erdoberfläche in die Ozonschicht hinaufgelangt sein; denn durch Verwesungs- und Gärungsprozesse wird an der Erdoberfläche ständig H₂ produziert, für den sich ein Diffusionsstrom in die Ozonschicht ausbildet, da er ja dort nach der oben geschilderten Reaktion verbrannt wird. Auf alle Fälle wird durch diese Überlegungen gezeigt, daß in der Ionosphäre gebildete H-Atome keine Möglichkeit haben, zu Wasser zurückzuverbrennen.

Der zweite Einwand betrifft die Frage, ob der Wasserdampftransport und somit die O₂-Produktion über die ganze Erdentwicklung konstant angenommen werden kann. Wenn nämlich die Erdoberfläche in früheren Zeiten wärmer gewesen ist, so ist dadurch γ_0 bedeutend größer gewesen. Daraus scheint zunächst eine größere O₂-Produktion zu folgen. Es ist aber leicht einzusehen (vgl. POOLE I. c.), daß für die O₂-Produktion ein Optimum existieren muß. Dieses ist dann erreicht, wenn gerade aller in die E-Schicht gelangender Wasserdampf dort verarbeitet werden kann; d. h. die Entweichungsgeschwindigkeit der H-Atome ins Weltall gerade noch ausreicht, damit keine Stauung auftritt. Wenn nun der Molenbruch des Wasserdampfes in der Ionosphäre größer wird, sinkt dort die Temperatur immer mehr ab, da Wasserdampf nach dem KIRCHHOFFSchen Gesetz mit Hilfe seines Infrarotspektrums thermische Energie ausstrahlen kann. Bei einem bestimmten Wasserdampfmolenbruch wird also die Temperatur für das genügend rasche Entweichen des Wasserstoffs zu gering sein und dementsprechend nur noch eine kleinere Sauerstoffmenge produziert werden können. Man muß also annehmen, daß in den ersten Zeiten der Erdentwicklung die O₂-Produktion sicher geringer war als heute. Andererseits wurden aber die Stadien mit deutlich erhöhter Oberflächentemperatur in der Erdgeschichte relativ schnell durchlaufen, so daß sie, auf das ganze Erdalter gesehen, das HARTECK-JENSENSche Ergebnis kaum wesentlich beeinflussen können.

Für die Entstehung der Sauerstoffatmosphäre wird damit zum erstenmal eine befriedigende und auch den quantitativen Verhältnissen durchaus gerecht werdende Theorie angegeben.