

Über die Absorption des ultravioletten Lichtes in Ozon

Autor(en): **Läuchli, Alfred**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **1 (1928)**

Heft III

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-109168>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Über die Absorption des ultravioletten Lichtes in Ozon

von Alfred Läuchli.

(20. III. 28.)

Inhalt der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten für die Strahlung von 238–334 $\mu\mu$ beim Durchgang durch Ozon. Die Ozon-gehalte wurden mittels eines Differentialozonometers bestimmt. Die empfindliche photoelektrische Messeinrichtung mit Verstärkeranordnung gestattete, das im Monochromator zerstreute Licht für die Resultate zu berücksichtigen, ferner Absorptionsmessungen mit zwei hintereinander aufgestellten Monochromatoren und mit der Hg-Resonanzlinie 253,7 $\mu\mu$ auszuführen.

I. Einleitung.

§ 1. Das ultraviolette Licht in dem Gebiet von $\lambda = 200$ bis 300 $\mu\mu$ erfährt beim Durchgang durch Ozon eine sehr starke Absorption. Die genaue Kenntnis der betreffenden Absorptionskoeffizienten ist von Bedeutung, weil man das plötzliche Ende des Sonnenspektrums bei $\lambda = \text{ca. } 290 \mu\mu$ der Absorption im atmosphärischen Ozon zuschreibt. Diese Erklärung des kurzwelligen Endes des Sonnenspektrums steht wohl ausser Zweifel. Denn einmal ist die Anwesenheit von Ozon in der Atmosphäre sicher nachgewiesen, indem ÅNGSTRÖM¹⁾ die ultraroten Ozon-Absorptionsbanden bei $\lambda = 4,8 \mu$ und bei $\lambda = 9,1\text{—}10,0 \mu$ im Sonnenspektrum, ebenso FOWLER und STRUTT²⁾ die Absorptionsbanden in der Gegend von $\lambda = 330 \mu\mu$ im Spektrum der Sonne und demjenigen einiger Fixsterne aufgefunden haben. Sodann konnten FABRY und BUISSON³⁾ zeigen, dass die Absorption des ultravioletten Lichtes in der Atmosphäre sich verstehen lässt, wenn eine solche Ozonkonzentration angenommen wird, dass das auf 0° C und 760 mm Druck reduzierte reine Ozon einer Schicht von etwa 3 mm Dicke entspricht. Zu diesem Zwecke bestimmten sie die atmosphärischen Absorptionskoeffizienten durch Messung der relativen Strahlungsintensitäten bei verschiedener Sonnenhöhe und verglichen diese mit ihren früher gemessenen Ozon-Absorptionskoeffizienten⁴⁾. Eben-

¹⁾ K. ÅNGSTRÖM, Ark. för Mat., Astr. och Fysik, **1**, 395, 1904.

²⁾ A. FOWLER und R. J. STRUTT, Proc. Roy. Soc. **A**, **93**, 577, 1917.

³⁾ CH. FABRY und H. BUISSON, Astrophys. Journ. **54**, 297, 1921.

⁴⁾ CH. FABRY und H. BUISSON, Journ. de Phys. (5) **3**, 196, 1913.

so konnte E. MEYER¹⁾ die DORNO'schen²⁾ Beobachtungen über die kürzesten im Sonnenspektrum auftretenden Wellenlängen bei verschiedener Sonnenhöhe unter Zugrundelegung der Absorptionskoeffizienten von FABRY und BUISSON und der Annahme einer Ozonschichtdicke in der Atmosphäre von 3 mm quantitativ erklären.

§ 2. Die erwähnten Arbeiten, ebenso diejenigen von DOBSON und HARRISON³⁾ oder GOETZ⁴⁾ über die Änderung des Ozongehaltes der Atmosphäre, basieren, soweit sie absolute Zahlenwerte geben, auf den von FABRY und BUISSON gemessenen Ozon-Absorptionskoeffizienten für die Wellenlängen $\lambda = 290-330 \mu\mu$. Wenn auch die benutzten Absorptionskoeffizienten für diesen Spektralbereich zuverlässig sein mögen, so schien es doch erwünscht, die Absorption des ultravioletten Lichtes im Ozon für das ganze Gebiet von ca. 240—330 $\mu\mu$ nochmals zu überprüfen, da die bisherigen Arbeiten über diesen Gegenstand in ihren Resultaten bedeutende Abweichungen zeigen. Diese Kontrolle bildet die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Bis jetzt liegen Messungen vor von E. MEYER⁵⁾, KRUEGER und MOELLER⁶⁾ und FABRY u. BUISSON⁷⁾. Die Absorptionskoeffizienten α werden bestimmt, indem für monochromatisches Licht die Intensität J_0 beim Durchgang durch reinen Sauerstoff, hierauf die Intensität J beim Durchgang durch ozonisierten Sauerstoff gemessen wird, wobei α nach der Formel

$$J = J_0 10^{-\alpha d}$$

definiert ist. (d = Schichtdicke reinen Ozons in cm bei 0° C und 760 mm Druck.)

Fig. 1, welche die Resultate dieser drei Arbeiten darstellt, zeigt, wie weitgehend die Verschiedenheiten sind:

Übereinstimmend wird ein ausgeprägtes Maximum der Absorption zwischen 255 und 260 $\mu\mu$ gefunden, jedoch liegt dasjenige von KRUEGER und MOELLER um gut 50% höher als die Maxima von MEYER und von FABRY u. BUISSON. Auf der kurzwelligen

¹⁾ Edgar MEYER, Verhandl. d. klimatolog. Tagung in Davos 1925, Basel, Schwabe & Co.

²⁾ C. DORNO, Studie über Licht und Luft des Hochgebirges, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1911.

³⁾ G. M. B. DOBSON and D. N. HARRISON, Proc. Roy. Soc. **A 110**, 660, 1926. G. M. B. DOBSON, D. N. HARRISON and J. LAWRENCE, Proc. Roy. Soc. **A 114**, 521, 1927.

⁴⁾ P. GOETZ, Beiträge zur Physik der freien Atmosphäre, **13**, 15, 192

⁵⁾ EDGAR MEYER, Ann. d. Phys. **12**, 849, 1903.

⁶⁾ F. KRUEGER und M. MOELLER, Phys. Zeitschr. **13**, 729, 1912.

⁷⁾ CH. FABRY und H. BUISSON, Journ. de Phys. l. c.

Seite des Maximums stimmen die Kurven von MEYER und FABRY u. BUISSON gut überein; auf der langwelligen Seite des Maximums hingegen diejenigen von KRUEGER u. MOELLER und FABRY u. BUISSON. Bei einer Wiederholung der Messungen war infolgedessen,

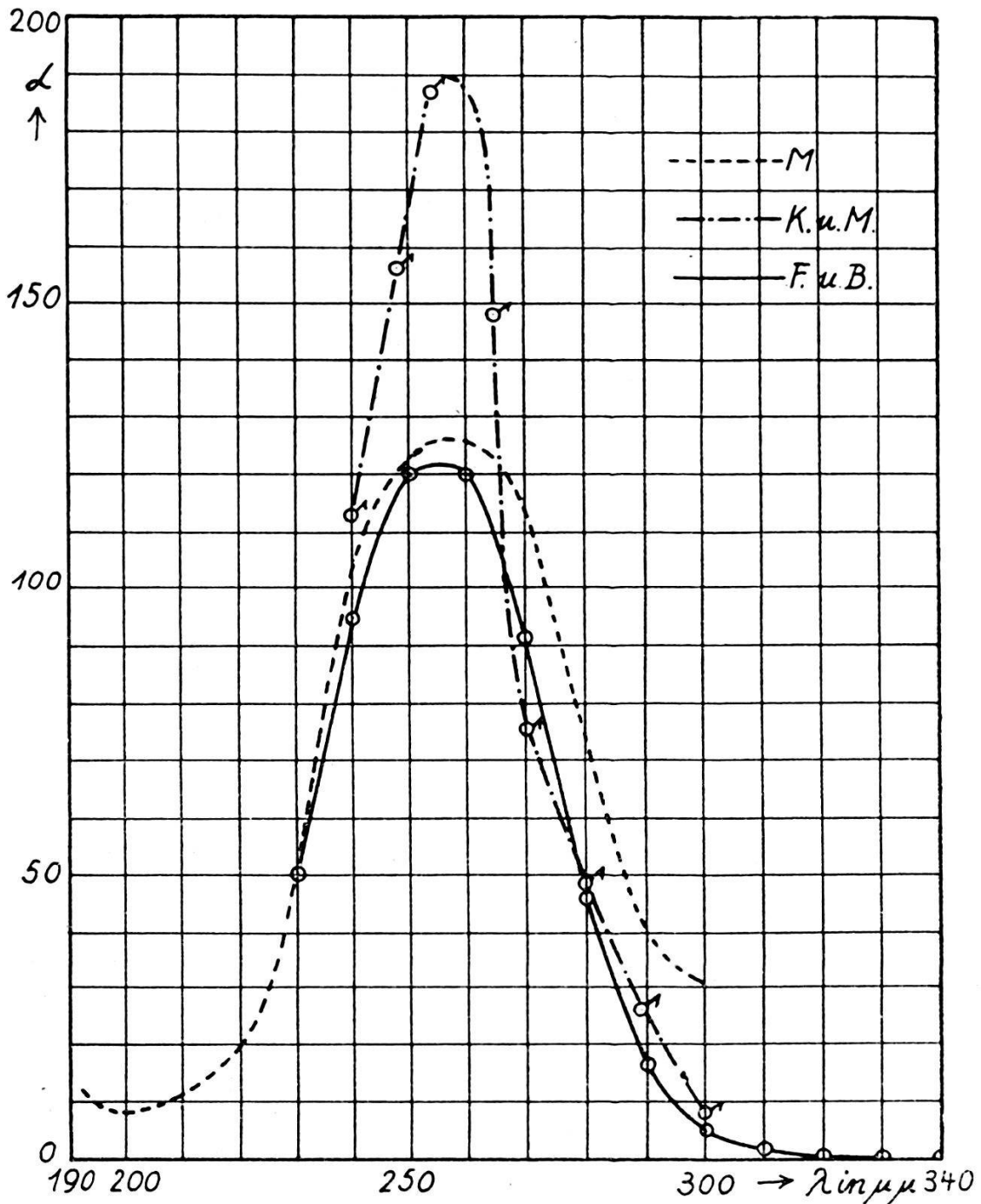


Fig. 1.

um diese Diskrepanzen aufzuklären, auf alle möglichen Fehlerquellen aufs genaueste zu achten.

§ 3. Die Hauptschwierigkeiten der Messung liegen in der genauen Bestimmung des Ozongehaltes (wegen der starken Ab-

sorption in der Gegend von $253,7 \mu\mu$ können dort nur äusserst geringe Ozonkonzentrationen verwendet werden) und in der Erhaltung eines möglichst reinen Spektrums bei genügender Strahlungsintensität.

Während MEYER, KRUEGER u. MOELLER und FABRY u. BUISSON den Ozongehalt durch Titration bestimmten, wurde in der vorliegenden Arbeit die Methode des Differentialozonometers nach WARBURG¹⁾ angewandt, deren Zweckmässigkeit und Genauigkeit in sorgfältigen Vorversuchen geprüft wurde.

Um die Abhängigkeit der Absorptionskoeffizienten von der Reinheit des Spektrums genau kennen zu lernen, wurde das verwendete monochromatische Licht zuerst durch einen, dann durch zwei hintereinander aufgestellte Quarzmonochromatoren ausgeblendet. Zuletzt wurde die Absorption bei $253,7 \mu\mu$ auch mittels des von WOOD²⁾ entdeckten Quecksilberresonanzlichtes gemessen.

II. Das Differential-Ozonometer.

§ 4. Der Methode des Differentialozonometers liegt das folgende einfache Prinzip zugrunde: zwei Glasgefässe G und G' sind durch eine U-förmige Kapillare, welche konzentrierte Schwefelsäure als Absperrflüssigkeit enthält, miteinander in Verbindung. Die beiden Glasgefässe enthalten reinen Sauerstoff. Wird nun in G durch stille elektrische Entladung ein Teil des Sauerstoffs in Ozon verwandelt, so verringert sich dort gemäss der Gleichung $3 O_2 = 2 O_3$ die Anzahl der Moleküle, somit auch der Druck gegenüber G' , und die an der Messkapillare abgelesene Verschiebung der Manometerflüssigkeit gestattet, den Ozonprozentgehalt zu berechnen.

Es erhebt sich die Frage, ob nicht die scheinbar so primitive Einrichtung des U-Messrohres durch eine bessere Messvorrichtung ersetzt werden sollte? Methoden, um kleine Druckdifferenzen zu messen, sind ausgebildet worden von TOEPLER³⁾, DIETERICI⁴⁾, LORD RAYLEIGH⁵⁾, SCHEEL u. HEUSE⁶⁾ usw. Sie erweisen sich jedoch entweder als für diesen Fall nicht durchführbar oder als nicht notwendig. Vorrichtungen, bei denen Metallteile notwendig wären, wie z. B. bei DIETERICI, sind von vornherein ausgeschlossen, da das aggressive Ozon mit jedem Metall reagiert. Die Vorrichtung

¹⁾ E. WARBURG, Ann. der Phys. **9**, 781, 1902.

²⁾ R. W. WOOD, Phys. Zeitschr. **13**, 353, 1912.

³⁾ A. TOEPLER, Wied. Ann. der Phys. **56**, 609, 1895.

⁴⁾ C. DIETERICI, Wied. Ann. **50**, 47, 1893; **62**, 624, 1897.

⁵⁾ LORD RAYLEIGH, Phil. Trans. (A) **196**, 208, 1901.

⁶⁾ K. SCHEEL und W. HEUSE, Ann. der Phys. **29**, 723, 1909.

VON TOEPLER, bei welcher an Stelle eines U-Rohres ein sehr flaches V-Rohr benutzt wird, und der Stand der Menisken mittels eines Mikroskops abgelesen wird, eignet sich wohl dort, wo wirklich nur kleine Druckdifferenzen gemessen werden sollen, nicht aber hier, wo auch etwa grössere Druckdifferenzen vorkommen (nämlich wenn weitgehend ozonisiert wird), und wo deshalb die Schenkel eines flach V-förmigen Rohres zu lang gewählt werden müssten.

Da nun ein einfaches U-Rohr bei passend gewählten Dimensionen der Apparatur und bei genauester Ablesung mittels eines Kathetometers es ermöglicht, bis zur gewünschten Genauigkeit zu gelangen, und da es ferner für den Zweck der Ozonprozentgehaltbestimmung die einfachste Messvorrichtung darstellt, so wurde es im folgenden angewendet.

§ 5. Bezeichnen wir

mit V_0 bzw. V_0' die Volumina der Gefässe G (Ozonisierungsgefäss) und G' (Hilfsgefäss) bis zum anfänglichen Stand der Menisken in der Messkapillare gerechnet,

mit p_0 den mit der Temperatur veränderlichen Druck der Gasfüllung (in mm Hg),

mit γ das Volumen der Messkapillare pro cm in ebem an der Stelle des Meniskus auf der Seite des Ozonisierungsgefässes,

mit γ' das entsprechende Volumen auf der Seite des Hilfsgefässes,

mit σ und σ_1 die spez. Gewichte von Quecksilber, resp. konz. Schwefelsäure,

mit D_0 (in mm) die Differenz, welche anfänglich zwischen den Menisken bestehen mag, und

mit ΔD (in cm) den Zuwachs dieser Differenz bei einer Ozonisierung, positiv gegen G hin gerechnet, so erhalten wir unter Anwendung der Gasgleichung für den Volumprozentgehalt ω an Ozon:

$$\omega = 200 \left[1 - \left(1 - \Delta D \frac{\gamma'}{\gamma + \gamma'} \frac{\gamma}{V_0} \right) \left(\frac{1 - \frac{D_0 \sigma_1}{p_0 \sigma} \cdot \frac{\gamma'}{V_0'} \cdot \frac{\gamma}{\gamma + \gamma'} \cdot \Delta D}{1 + \frac{\gamma'}{V_0'} \frac{\gamma}{\gamma + \gamma'} \Delta D} - \frac{10 \sigma_1 \Delta D}{p_0 \sigma} \right) \right] \quad (1)$$

Ist $\gamma = \gamma'$, aber $D_0 \neq 0$, so wird

$$\omega = 200 \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta D}{2} \cdot \frac{\gamma}{V_0} \right) \left(\frac{1 - \frac{D_0 \sigma_1}{p_0 \sigma} \frac{\gamma}{V_0'} \frac{\Delta D}{2}}{1 + \frac{\gamma}{V_0'} \cdot \frac{\Delta D}{2}} - \frac{20 \sigma_1}{p_0 \sigma} \cdot \frac{\Delta D}{2} \right) \right] \quad (2)$$

Herrscht anfänglich keine Niveaudifferenz der Menisken, also $D_0 = 0$, aber $\gamma \neq \gamma'$, so erhalten wir unter Vernachlässigung

quadratischer Glieder (da $\frac{\gamma}{V_0}$, $\frac{\gamma'}{V_0'}$ und $\frac{10 \sigma_1}{p_0 \sigma}$ klein sind gegenüber ΔD)

$$\omega = 200 \Delta D \left(\frac{\gamma}{V_0} \frac{\gamma'}{\gamma + \gamma'} + \frac{\gamma'}{V_0'} \frac{\gamma}{\gamma + \gamma'} + \frac{10 \sigma_1}{p_0 \sigma} \right). \quad (3)$$

Ist endlich $\gamma = \gamma'$, $D_0 = 0$, so erhält man mit denselben Vernachlässigungen

$$\omega = 200 \frac{\Delta D}{2} \left(\frac{\gamma}{V_0} + \frac{\gamma}{V_0'} + \frac{20 \sigma_1}{p_0 \sigma} \right). \quad (4)$$

Die Verschiedenheit des Kapillardrucks an den beiden Menisken für $\gamma \neq \gamma'$ braucht nicht berücksichtigt zu werden. Denn, da bei den für die Absorptionsmessungen benutzten Ozongehalten die Verschiebungen der Menisken nur von der Grössenordnung 0,2 cm waren, so ist die Voraussetzung erlaubt, dass γ und γ' in diesem Bereich konstant sind. Mithin kann der Kapillardruck nur D_0 , nicht aber ΔD beeinflussen.

Um die Ozonisierung wieder rückgängig zu machen, wird das Ozonsauerstoffgemisch erwärmt. Denn bekanntlich verschiebt sich das Gleichgewicht Ozon-Sauerstoff mit zunehmender Temperatur sehr rasch zugunsten des Sauerstoffs, und zwar genügt, wie die Untersuchungen von WARBURG²⁾ und CLEMENT³⁾ zeigen, eine Temperatur von etwa 200°, um die relativ kleinen Ozongehalte in kurzer Zeit zum Verschwinden zu bringen.

§ 6. Fig. 2 zeigt das aus Pyrexglas hergestellte Differentialozonometer. Die obere Partie AB der Gefässe G und G' bestand aus zwei konaxialen Röhren, deren innerer Abstand 1 mm betrug. Die innere Röhre war mit sehr verdünnter Schwefelsäure S gefüllt, die äussere tauchte in das Wasserbad W ; zwischen diesen beiden so gebildeten Flüssigkeitselektroden konnte, wie bei den Siemens'schen Ozonröhren, durch stille elektrische Entladung ozonisiert werden. Der Strom zum Ozonisieren wurde von einem kleinen, mit 6 Volt betriebenen Induktorium geliefert. Den mittleren Teil der Gefässe macht das Volumen C aus (an dieser Stelle wurden später die Ansätze für die Absorptionsrohre angeblasen), darunter folgt ein Ansatz D mit einer aussen herum gelegten Heizspirale

¹⁾ E. WARBURG l. c.

N.B. In Formel (1) und (2) bedeutet p_0 den anfänglichen Druck der Gasfüllung im Ozonisierungsgefäss, der sich um ein Geringes vom Anfangsdruck im Hilfsgefäss unterscheidet, da $D_0 \neq 0$. Hingegen ist in (3) und (4) p_0 der für beide Gefässe gleiche Anfangsdruck.

²⁾ E. WARBURG, Ann. der Phys. **9**, 1286, 1902 (Berichtigung dazu: ib. **13**, 1080, 1904).

³⁾ J. K. CLEMENT, Ann. der Phys. **14**, 341, 1904.

zum Desozonisieren. Die Heizspiralen sind gegen das Wasserbad durch aufge kittete Glasmäntel *E* mit Ansatzrohren für das Zuleitungskabel geschützt. Wird der Chromnickeldraht der Heizspirale mit einem Strom von 2 Amp. bei 100 Volt beschickt, so erlangt im Wasserbad, welches mit durchströmendem frischen Wasser

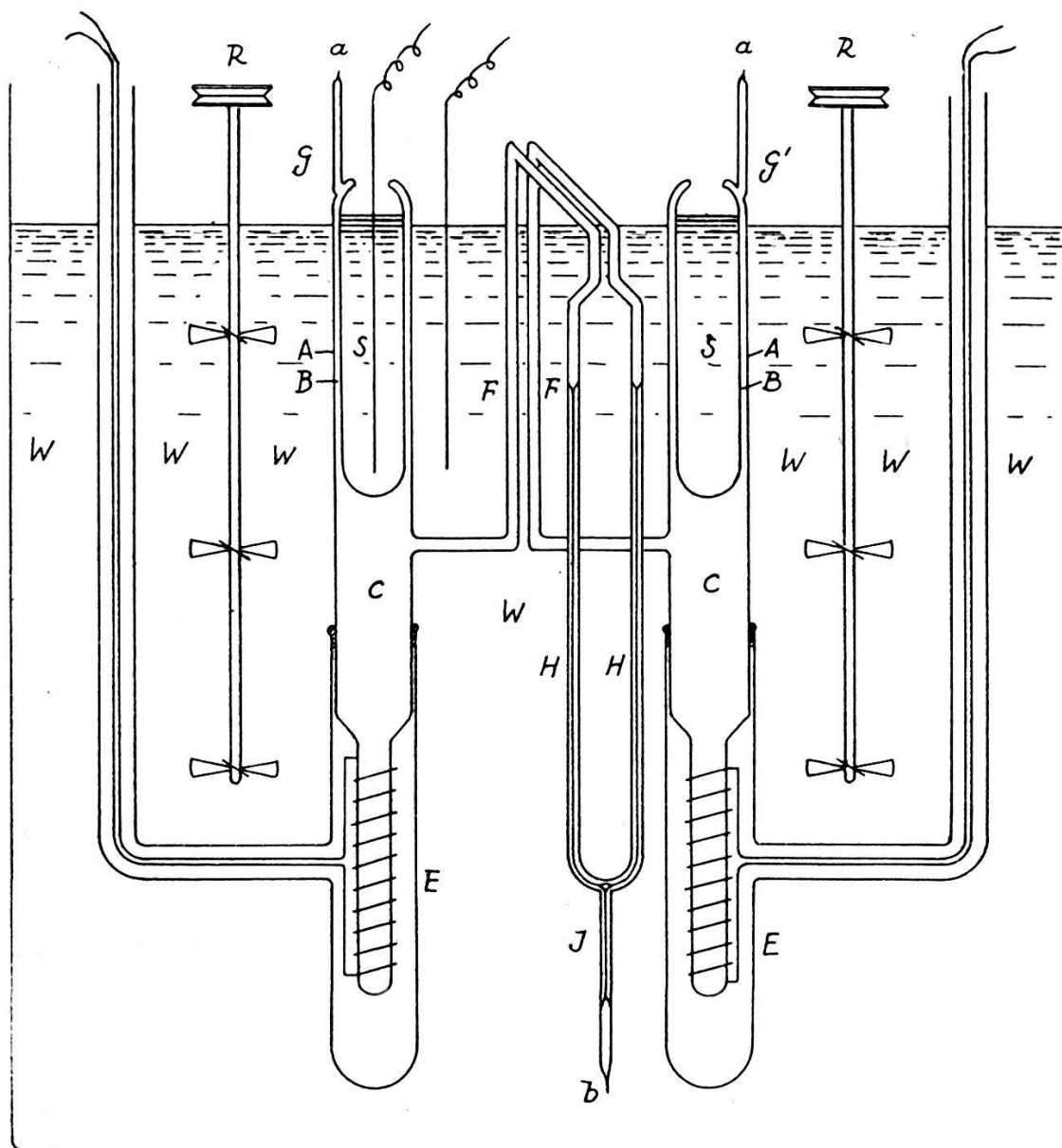


Fig. 2.

auf Zimmertemperatur gehalten wird, das Innere des Heizansatzes eine Temperatur von $300\text{--}350^{\circ}$, wie mit einem gleich gebauten Gefäß in Vorversuchen gefunden wurde. Weiter oben in den Gefäßen ist natürlich die Temperatur bedeutend geringer, jedoch treten bei diesen Temperaturdifferenzen im Innern der Gefäße *G* solche Strömungen auf, dass das ozonhaltige Gemisch in kurzer Zeit in den Bereich der zum Desozonisieren notwendigen Tem-

peratur gelangt. Während des Desozonisierens wurden immer beide Heizspiralen gleichzeitig mit Strom beschickt, um den Druck in den beiden Gefäßen G und G' möglichst gleich zu halten, und so ein einseitiges, zu starkes Ansteigen der Schwefelsäure in der Messkapillare zu verhindern. Durch die engen Röhren F sind die Gefäße G und G' mit der U-förmigen Kapillare H in Verbindung gesetzt, welche die Messflüssigkeit (konzentrierte H_2SO_4) enthält. Der Ansatz J dient zum Aufsaugen der Schwefelsäure in die Kapillare, nachdem die Apparatur mit reinem Sauerstoff gefüllt worden ist. Um die Temperatur konstant zu halten, d. h. vor allem, um Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Gefäßen G und G' zu vermeiden, wurde die ganze Apparatur in ein Wasserbad gesetzt, aus welchem nur das U-Rohr und seine Zuleitungsröhren so weit als nötig herausragten. Diese herausragenden Teile waren bis zum Ansatz der Kapillare gut in Watte eingepackt. Ferner war das Gefäß für das Wasserbad mit einem Filzmantel von 2 cm Dicke geschützt und oben zugedeckt. Überdies waren neben den beiden Gefäßen G und G' zwei Rührer R in das Bad eingeführt, welche mit einem kleinen Elektromotor betrieben wurden. Es mussten zwei, symmetrisch zur Mittellinie der Gefäße angebrachte Rührer verwendet werden, da sich beim Betrieb nur eines einzigen stets ein kleines Temperaturgefälle im Wasserbad einstellte, was sich an der Einstellung der Menisken im U-Rohr zeigte. Die Gefäße G und G' mussten genau gleich in bezug auf Volumen und Form sein, da sonst die Nullstellung des Differentialmanometers abhängig von den Schwankungen des Luftdruckes war.

§ 7. Der Sauerstoff wurde aus Kaliumpermanganat hergestellt. Von der üblichen Methode der Sauerstoffgewinnung aus Kaliumchlorat, wie sie z. B. WARBURG¹⁾, REGENER²⁾ oder MEYER³⁾ für Absorptionsmessungen oder Versuche mit Differentialozonometern angewendet haben, wurde abgesehen, weil dabei stets etwas Chlor entsteht, welches im Gebiet von etwa $\lambda = 265\text{—}400 \mu\mu$ die Strahlung stark absorbiert⁴⁾.

Wird das Kaliumpermanganat erhitzt, so entwickelt es schon bei $240^\circ C$ lebhaft Sauerstoff. Um das noch entstehende Manganperoxyd, welches vom Sauerstoffstrom ein Stück weit mitgenommen wird, sicher wegzubringen, wurden zwei mit Glaswolle gefüllte U-Röhren eingeschaltet, wovon das zweite noch in flüssige Luft zum Ausfrieren der Feuchtigkeit eintauchte. Zur Trocknung wurde

¹⁾ E. WARBURG, l. c.

²⁾ E. REGENER, Ann. der Phys. **20**, 1033, 1906.

³⁾ EDGAR MEYER, l. c.

⁴⁾ E. R. LAIRD, Astrophys. Journ. **14**, 85, 1901.

eine grosse Phosphorpenoxydröhre von ca. 1 Liter Inhalt benutzt. Die ganze Anordnung ist aus Fig. 3 ersichtlich.

Beim Einfüllen des Sauerstoffs wurde zunächst die ganze Apparatur (samt dem aus Pyrexglas bestehenden Entwicklungskolben) einige Male ausgepumpt und durch den Hahn 1 (vergl. Fig. 3) mit Bombensauerstoff gefüllt. Es sammelte sich dabei im zweiten, in flüssige Luft getauchten U-Rohr U_2 noch viel Feuchtigkeit an, welche mehrmals unter vorsichtigem Erwärmen weg-

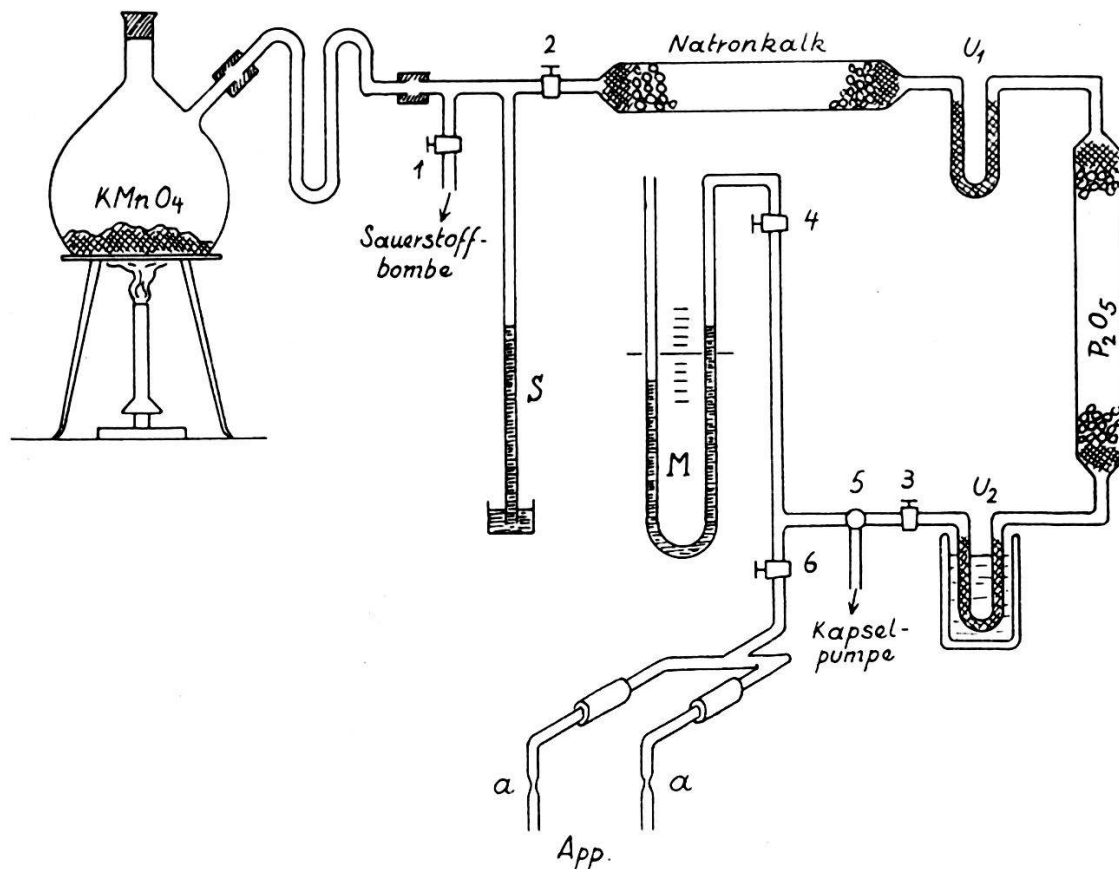


Fig. 3.

gepumpt wurde, bis die Apparatur möglichst trocken war. Nachdem so mit Bombensauerstoff genügend ausgespült war, wurde nur noch bis zu Hahn 2 ausgepumpt, 1 geschlossen und mit der Entwicklung des Sauerstoffs im Stehkolben begonnen. Nachdem eine Zeitlang Sauerstoff durch das Sicherheitsventil S auströmt war, wurde vorsichtig der Hahn 2 ein wenig geöffnet und wieder geschlossen, sobald das Quecksilber im Ventilrohr einige cm gestiegen war. Wenn der Sauerstoffdruck im Entwicklungskolben wieder gleich dem Atmosphärendruck geworden war, wurde 2 von neuem ein wenig geöffnet usw., bis in der Apparatur Atmosphärendruck erreicht war. (Wurde etwa der Hahn 2 plötzlich geöffnet, so dass der Stehkolben unmittelbar mit dem Vakuum

in Verbindung war, so sublimierte bei dem geringen Druck eine Menge Kaliumpermanganat in die Apparatur hinüber, verstopfte die Leitungen und verunreinigte die Füllung.) Hierauf wurde die Apparatur ausgepumpt, dann wieder in der beschriebenen Weise mit Sauerstoff gefüllt und dieses Verfahren öfters wiederholt. Das letzte Mal wird nur auf einen Unterdruck von ca. 5 cm Hg gegenüber Atmosphäre eingefüllt, dann die Spitze der ausgezogenen Kapillare unter konzentrierter Schwefelsäure abgebrochen, wobei die H_2SO_4 durch den kleinen äusseren Überdruck in das U-Rohr hinaufgepresst wird. Ist die Schwefelsäure im Messrohr bis zu gehöriger Höhe angestiegen, so wird der Dreiweghahn 5 gegen 6 hin geschlossen und die ausgezogene, Schwefelsäure enthaltende Kapillare in der Sauerstoff-Flamme bei b (Fig. 2) rasch abgeschmolzen. Nachdem dies geschehen, wird der Hahn 4 nochmals geöffnet, damit am Manometer M der Druck abgelesen werden kann, welcher, vom Barometerstand subtrahiert, den Druck der Füllung bei der gerade herrschenden Temperatur angibt. Unmittelbar nach dieser Ablesung wird noch bei den Abschmelzstellen a abgeschmolzen, worauf die Apparatur für die Messungen bereit ist.

§ 8. Für die beschriebene Apparatur galten die Werte:

$$V_0 = 124,30 \text{ cbcm}$$

$$V_0' = 125,08 \text{ cbcm}$$

$$p_0 = 674,7 \text{ mm Hg bei } 18,5^0$$

$$\sigma_1 = 1,840 \text{ bei } 18,5^{01)}$$

$$\sigma = 13,551 \text{ bei } 18,5^0$$

$$\gamma = 0,002846 \text{ cbcm}$$

$$\gamma' = 0,002679 \text{ „}$$

$$\left. \begin{array}{l} \gamma = 0,002846 \text{ cbcm} \\ \gamma' = 0,002679 \text{ „} \end{array} \right\} \gamma_{\text{Mittel}} = 0,002763 \text{ cbcm}$$

$$D_0 = -18,1 \text{ mm.}$$

Durch Einsetzen dieser Werte in die vier verschiedenen Ausdrücke für ω (Formeln (1)—(4)) überzeugt man sich, dass Abweichungen erst in der dritten Dezimale nach dem Komma auftreten. Da die Genauigkeit der Messmethode aber nicht weiter geht, ist es erlaubt, mit der einfachen Gleichung (4) zu rechnen, so dass sich für den Volumprozentgehalt an Ozon ergibt:

$$\omega = \frac{\Delta D}{2} 0,814 \text{ Vol. } \% \text{ Ozon.}$$

(ΔD = Zuwachs der Meniskendifferenz in cm.)

Es könnten nun Verschiebungen der Menisken auch hervorgerufen werden einerseits durch Temperaturschwankungen in der

¹⁾ σ_1 wurde direkt vor dem Einfüllen der Schwefelsäure in die Kapillare mit dem Pyknometer bestimmt.

Apparatur, andererseits bei der stillen Entladung durch andere chemische Reaktionen als Ozonisierung. Um zu zeigen, dass das erste nicht der Fall ist, wurde die Meniskeneinstellung während längerer Zeit beobachtet, während an der Apparatur nichts geschah, als dass zeitweise die Rührer in Betrieb gesetzt wurden. Tabelle I gibt eine solche Messreihe wieder. Es bedeuten:

h' Ablesung am Kathetometer für Meniskus auf der Seite des Hilfsgefäßes,

h Ablesung am Kathetometer für Meniskus auf der Seite des Ozonisierungsgefäßes,

D_0 Differenz von h und h' ,

U Temperatur des Schwefelsäure-Manometers,

B Temperatur des Wasserbades.

Tabelle I.

| Zeit | h' | h | D_0 | U | B |
|------------------|--------|--------|--------|------|-------|
| 8 ⁴⁰ | 69,912 | 68,137 | -1,775 | 17,8 | 18,20 |
| 9 ⁰⁰ | 69,924 | 68,150 | -1,774 | 18,0 | 18,19 |
| 9 ²⁵ | 69,922 | 68,148 | -1,774 | 17,9 | 18,19 |
| 9 ⁴⁵ | 69,924 | 68,147 | -1,777 | 18,0 | 18,17 |
| 10 ¹⁰ | 69,924 | 68,153 | -1,774 | 18,0 | 18,18 |

Wie die Tabelle zeigt, ist die Konstanz der Einstellung gut, und der Wärmeschutz (Filzmantel, Rührer) erweist sich als genügend.

Die Gewissheit, dass die von der elektrischen Entladung erzeugte chemische Reaktion nur Ozonisierung ist, erhält man durch die Beobachtung, dass bei der nachfolgenden Heizung der Gasfüllung die Einstellung der Menisken wieder auf den ursprünglichen Wert zurückgeht. Die Versuche zeigten nun, dass nach der *ersten* Ozonisation und Desozonisation bei frischer Sauerstofffüllung zunächst eine dauernde Meniskendifferenz-Änderung von 1—2 mm zurückblieb, was von geringen Mengen oxydabler Substanz im Innern der Gefäße herrühren mochte. Dass man aber diese geänderte Einstellung bei weitem Versuchen, vorausgesetzt, dass lange genug desozonisiert wurde, mit genügender Genauigkeit immer wieder erreichte, zeigen die Zahlen der Tabelle II.

Tabelle II.

| | D_0 cm | Änderung von D_0 in cm | Desozoni- sationszeit in Min. |
|-------------------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Vor Ozonis. Nach Desoz. | - 1,807 - 1,649 | + 0,158 | 30 |
| 2. V. O. N. D. | - 1,649 - 1,753 | | |
| 3. V. O. N. D. | - 1,753 - 1,778 | - 0,104 | 45 |
| 4. V. O. N. D. | - 1,778 - 1,775 | - 0,025 | 50 |
| 5. V. O. N. D. | - 1,775 - 1,774 | + 0,003 | |
| | | + 0,001 | 120 |

Die Differenzzuwächse während der Ozonisationen waren bei den 5 angegebenen Versuchen durchschnittlich 4 cm. Aus Tabelle II ist auch zu ersehen, dass mindestens während einer Zeitdauer von 50—120 Minuten desozonisiert werden musste.

Nach dem eben Ausgeführten dürfen wir also schliessen, dass die abgelesenen Verschiebungen der Menisken wirklich eindeutig zu Ozongehaltsänderungen gehören, wenn nur mit der frisch eingefüllten Apparatur einige Ozonisierungen und Desozonierungen vorher ausgeführt worden sind. Die Genauigkeit der Methode hängt jetzt noch von der Sicherheit der Grössen ΔD (Kathetometerablesung), γ , V_0 , V_0' (Kalibrierung) und σ_1 (Pyknometerbestimmung) ab. Führt man für diese Grössen die experimentell bestimmten Fehler ein, so ergibt die Rechnung für $\omega = 1$ Vol.-Proz. Ozon den mittleren Fehler:

$$d\omega_m = \pm 0,002 \text{ Vol.-Proz.}$$

Über die Haltbarkeit eines einmal erzeugten Ozongehaltes gibt § 10 Auskunft.

III. Versuchsanordnung.

§ 9. Die Anordnung für die Absorptionsmessungen zeigt Fig. 4. Als Lichtquelle diente eine Heräus-Quarzlampe Q mit senkrecht brennendem Bogen, sogenannte Tauchlampe (Betriebsspannung 200 V., 2—3 Amp.), die in einem Kasten aus dickem, schwarzem Karton brannte. Durch eine kleine Öffnung des Kastens gelangte das Licht auf eine auswechselbare Blende B , durch diese auf den ersten Spalt S_1 des Quarzmonochromators (Leiss). Hinter dem zweiten Spalt S_2 folgte eine Quarzlinse L_1 , welche das aus

dem Monochromator austretende Licht parallel machte¹⁾. Die Klappe *K* konnte vom Beobachtungsort aus geöffnet und geschlossen werden. Das parallele Lichtbündel gelangte dann durch eines der beiden Absorptionsrohre *A* auf eine Quarzlinse *L*₂ von kurzer Brennweite, welche die Strahlung auf die im hiesigen Institut hergestellte photoelektrische Quarz-Kalium-Hydrürzelle *Z* fokussierte. Der ganze Strahlengang zwischen Lampe *Q* und Zelle *Z* war durch schwarze Papprohre sorgfältig gegen fremdes Licht geschützt. Zu bemerken ist noch, dass die Verwendung einer Linse zwischen Lichtquelle und Monochromator das Arbeiten mit aus-

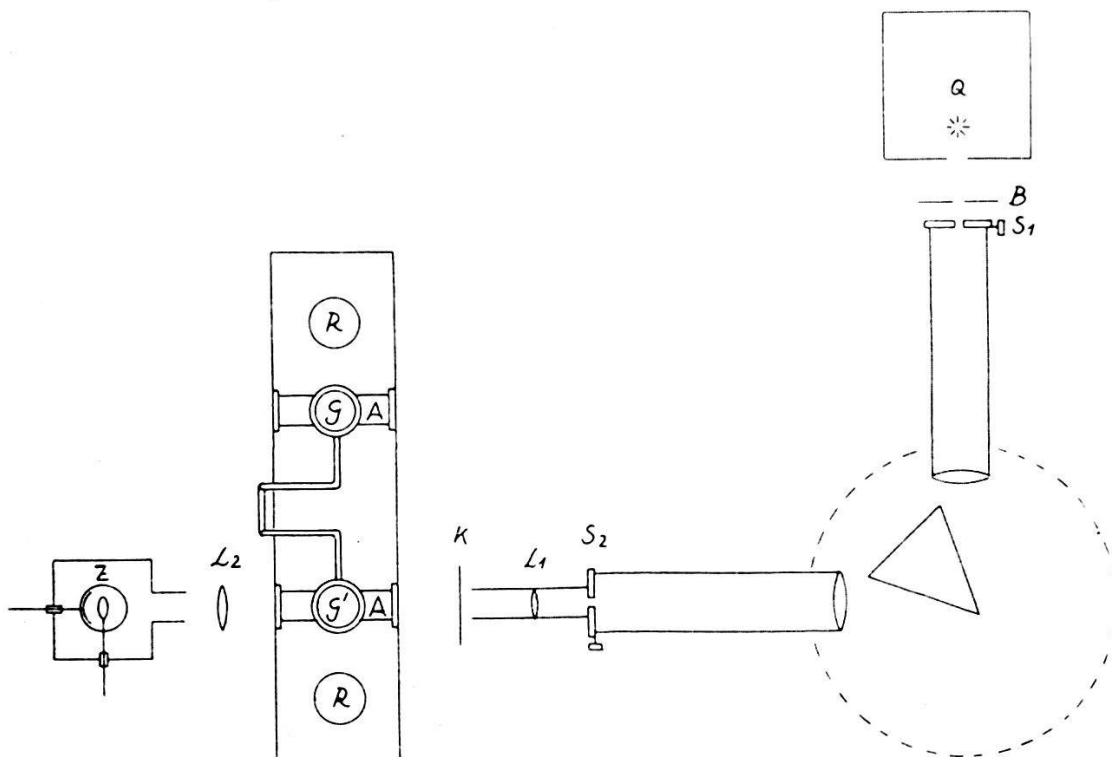


Fig. 4.

wechselbaren Blenden nicht erlaubt hätte, weil die für eine bestimmte Spektrallinie gemessenen Verhältnisse der durch die verschiedenen Blenden hindurch gelangenden Lichtintensitäten für eine andere Linie nicht mehr erfüllt gewesen wären (durch Versuch geprüft). Hingegen erwiesen sich die Blendenverhältnisse (optisch gemessen) beim Weglassen einer Linse für alle Spektrallinien als die gleichen. Dabei war es sehr wichtig, dass die Blenden immer wieder exakt an dieselbe Stelle des Strahlenganges gebracht wurden.

§ 10. Wie schon gesagt, waren an beiden Gefässen des Differentialozonometers (Stelle C der Fig. 2) die als Absorptionsrohre dienenden Ansätze angeblasen, sodass zwei Absorptionsrohre von derselben Form und Grösse vorhanden waren. Sie besaßen an beiden Enden breite Planschliffe, auf welche Platten aus amor-

¹⁾ Die Linse *L*₁ wurde für jede Wellenlänge besonders eingestellt.

phem Quarz von 3 mm Dicke mit weissem Siegelack aufge kittet waren. Wasserglas, welches von Ozon nur sehr wenig angegriffen wird, oder konzentrierte Schwefelsäure konnten hier als Abdichtungsmittel zwischen Glas und Quarz nicht verwendet werden, weil sich ja das ganze Ozonmeter in einem Wasserbade befand, Um aber die Reaktion zwischen Ozon und dem weissen Siegelack, also den raschen Ozonzerfall, nach Möglichkeit zu verhüten, wurden die Quarzplatten auf die breiten Glasschliffe aufgepresst und erst nachträglich aussen herum gekittet (Fig. 6, Stelle a). Diese Massnahme bewährte sich sehr gut, wie ein Vergleich der Versuche über die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons in ungekitteten und gekitteten Gefässen zeigt. Tabelle III enthält hierzu die Messergebnisse, Figur 5 die graphische Darstellung.

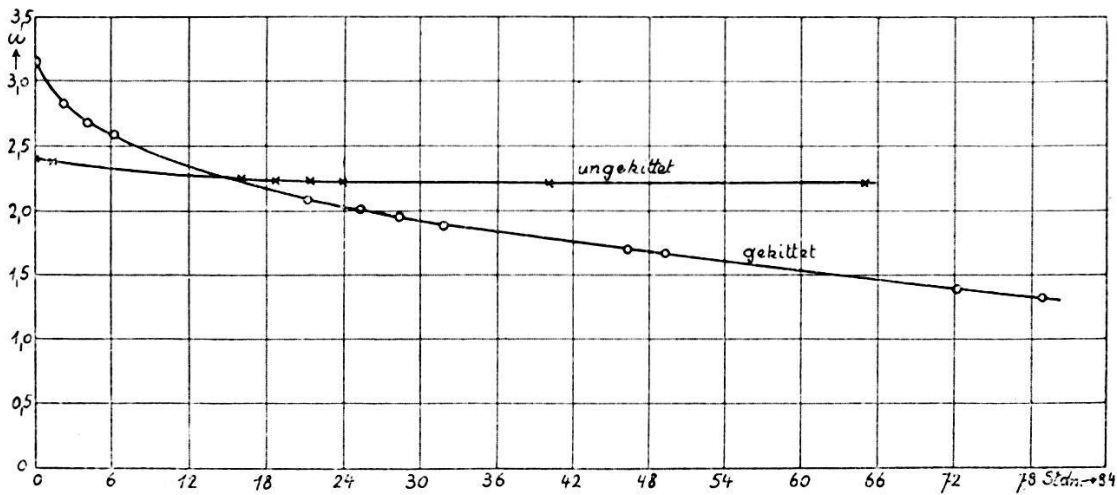


Fig. 5.

Tabelle III.

| Nicht gekittete Gefässe | | | | Gekittete Gefässe | | | |
|-------------------------|------------------|----------------------|------------------|-------------------|------------------|----------------------|---------------|
| Zeit | | $\frac{\Delta D}{2}$ | ω in % | Zeit | | $\frac{\Delta D}{2}$ | ω in % |
| 1. Tag | 16 ²⁰ | 3,02 | 2,41 | 1. Tag | 10 ⁴⁵ | 3,97 | 3,16 |
| | 16 ⁴⁵ | 3,01 | 2,41 | | 11 ⁴⁵ | 3,76 | 2,99 |
| | 17 ²⁰ | 3,00 | 2,39 | | 13 ⁰⁰ | 3,56 | 2,83 |
| | 17 ⁵⁰ | 2,99 | 2,38 | | 15 ⁰⁰ | 3,38 | 2,69 |
| 2. Tag | 8 ³⁵ | 2,82 | 2,24 | 2. Tag | 17 ⁰⁰ | 3,23 | 2,58 |
| | 9 ⁴⁵ | 2,82 | 2,24 | | 8 ⁰⁰ | 2,61 | 2,09 |
| | 11 ⁰⁰ | 2,80 | 2,23 | | 10 ⁰⁰ | 2,58 | 2,06 |
| | 11 ⁵⁵ | 2,80 | 2,23 | | 12 ⁰⁰ | 2,54 | 2,02 |
| | 14 ⁰⁰ | 2,79 | 2,225 | | 15 ⁰⁰ | 2,44 | 1,94 |
| | 17 ²⁵ | 2,79 | 2,225 | | 18 ³⁰ | 2,37 | 1,88 |
| 3. Tag | 8 ⁵⁰ | 2,74 | 2,18 | 3. Tag | 9 ⁰⁰ | 2,13 | 1,70 |
| | 11 ⁴⁰ | 2,73 | 2,18 | | 12 ⁰⁰ | 2,08 | 1,66 |
| | 16 ²⁰ | 2,73 | 2,18 | | 4. Tag | 11 ⁰⁰ | 1,75 |
| 9 ⁰⁰ | 2,71 | 2,16 | 17 ³⁰ | 1,64 | | 1,31 | |

Wenn auch für die gekittete Apparatur der Ozonzerfall bedeutend rascher vor sich geht, so lehrt doch ein Blick auf die Fig. 5, dass bei kleinem Ozongehalt der Zerfall stark zurückgeht. Für die kleinen Volumprozentgehalte von etwa $\omega = 0,2$, wie sie später für alle Wellenlängen — die beiden langwelligsten ausgenommen —

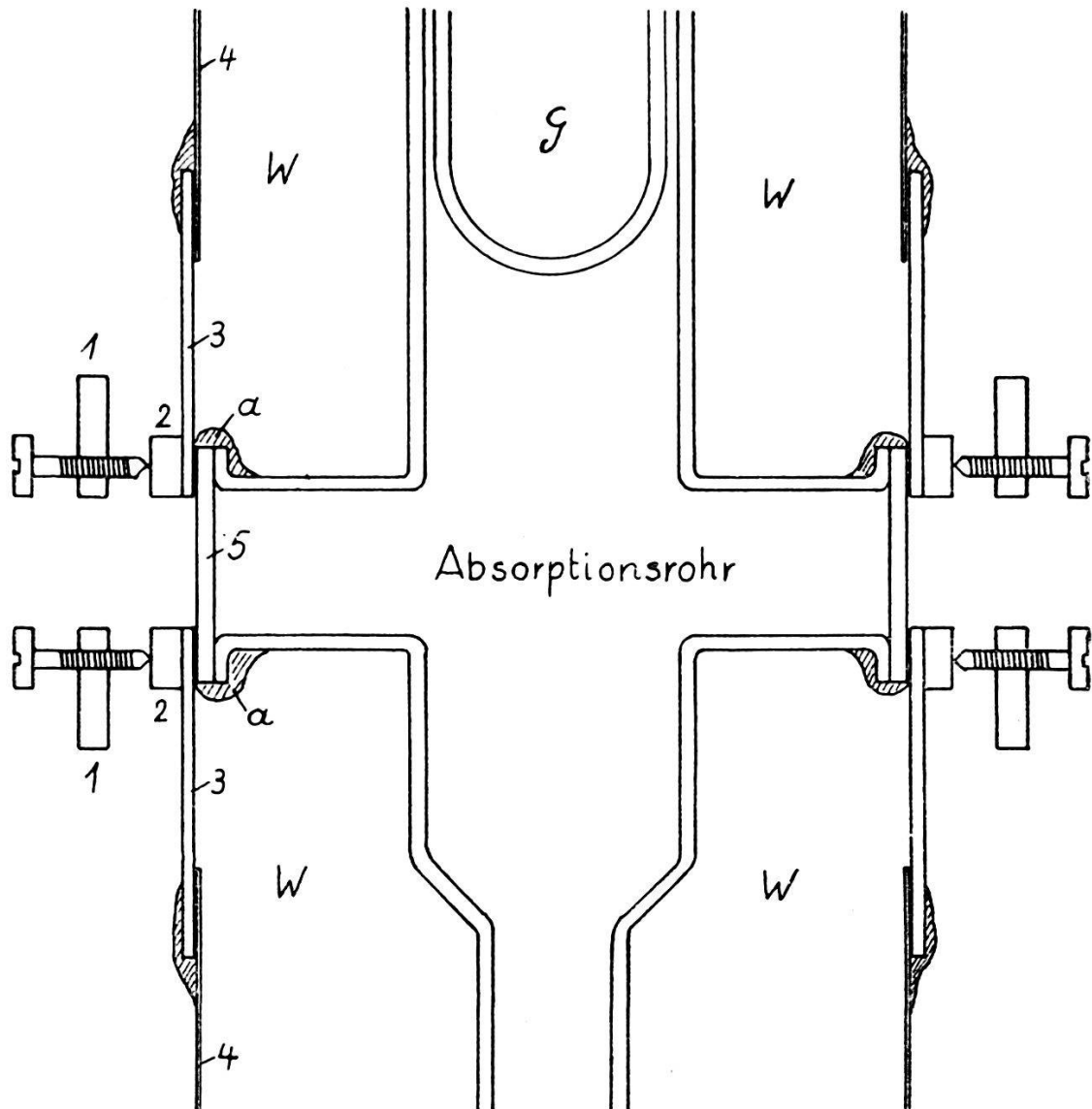


Fig. 6.

höchstens benutzt wurden, bleibt der Ozongehalt während der Dauer von 1—2 Stunden praktisch vollkommen konstant.

An dem Blechgefäß 4 (vergl. Fig. 6), welches das Wasserbad für das Differentialozonmeter enthielt, waren diejenigen Partien der Wandungen, an welche die Absorptionsrohre anstossen sollten, ausgeschnitten und durch aufge kittete Gummiplatten 3 ersetzt. Diese wurden von aussen vermittelst Schrauben 1 und Metall-

ringen 2 kräftig auf die Quarzplatten 5 aufgedrückt. Die Gummipplatten enthielten je zwei kreisrunde Löcher von 15 mm Durchmesser, durch welche die Strahlung hindurchtreten konnte. Das ganze Blechgefäß mit Ozonmeter und Absorptionsrohren war auf einem massiven Wagen montiert, der sich auf Kugeln zwischen zwei Anschlägen leicht so verschieben liess, dass abwechselungsweise das eine oder das andere Absorptionsrohr in den Strahlengang eingeschoben werden konnte.

§ 11. Da der erste Spalt des Monochromators bei allen Messungen sehr fein (0,02—0,10 mm) genommen wurde, waren die erhaltenen Photoströme zur direkten Messung zu schwach, weshalb eine Verstärkeranordnung angewendet wurde. Die Schaltung ist

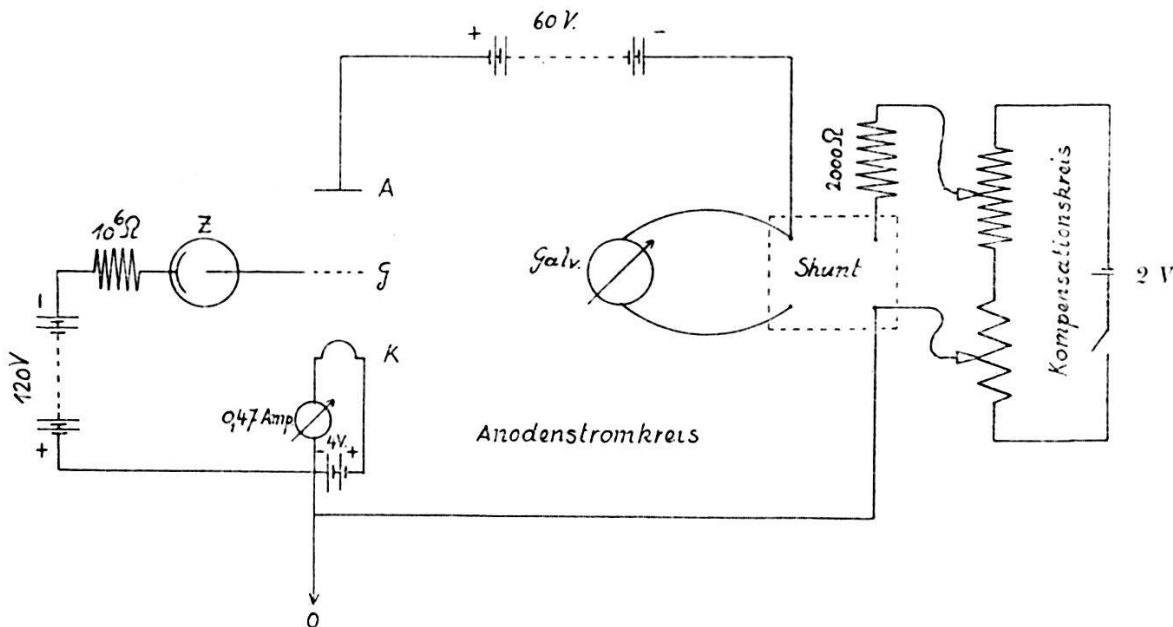


Fig. 7.

aus Fig. 7 ersichtlich; sie entspricht genau derjenigen, welche JEŻEWSKI¹⁾ und SCHEIN²⁾ benutzt haben.

Die Proportionalität zwischen auffallender Strahlungsintensität und Verstärkungsstrom wurde mittels einer zweiflügeligen Klappe geprüft. Dabei musste der Galvanometerausschlag bei ganz geöffneter Klappe gleich der Summe der Ausschläge sein, die man erhielt, wenn abwechselnd nur der eine, dann der andere Flügel geöffnet wurde. Die folgenden Beispiele geben Rechenschaft über die Proportionalität:

¹⁾ M. JEŻEWSKI, erscheint demnächst in den Helvetica physica acta.

²⁾ M. SCHEIN, Ann. der Phys. **85**, 257, 1928.

| | | Ausschlag |
|-----------|--------------------------------|-----------|
| Shunt 1/1 | 1. Linke Klappe geöffnet . . . | 52 mm |
| | Rechte Klappe geöffnet . . . | 106 „ |
| | Summe . . . | 158 mm |
| | Beide Klappen geöffnet . . . | 161 „ |
| | 2. Linke Klappe geöffnet . . . | 44 mm |
| | Rechte Klappe geöffnet . . . | 106 „ |
| | Summe . . . | 150 mm |
| | Beide Klappen geöffnet . . . | 146 „ |

Man sieht, dass bei Ausschlägen von 160 mm (1/1 geshuntet) die Proportionalität noch gewährleistet ist. Da sich die Schwankungen der Verstärkeranordnung durch sorgfältigste Isolationen und Erdung durch ein breites Kupferband an günstigen Tagen auf ein Minimum herabmindern liessen, konnten alle Messungen mit den empfindlichsten Einstellungen des Shunt (1/5 resp. 1/1), also mit Ausschlägen von maximal 30 resp. 150 mm gemacht werden.

IV. Ausführung der Versuche.

§ 12. In jedem Monochromator tritt ausser den scharfen Linien auch über das ganze Spektrum zerstreutes Licht auf. Für Messungen, bei welchen die Reinheit des Spektrums eine grosse Rolle spielt, ist es daher wichtig, die Intensität dieses gestreuten Lichtes im Vergleich zur Intensität der Spektrallinien zu kennen, um eventuell Korrekturen anbringen zu können. Die Empfindlichkeit der Verstärkeranordnung gestattete nun eine sichere Messung dieses Streulichts. Zuerst wurde jeweilen auf die Mitte einer Linie eingestellt, dann die Trommel des Monochromators zunächst nach der einen, hierauf nach der andern Seite schrittweise gedreht, bis die Galvanometerausschläge auf ein Minimum zurückgegangen waren, und somit die Intensität des gestreuten Lichtes in der Nachbarschaft der Linie anzeigten. Dieses Minimum wurde durchschnittlich bei Verschiebungen nach der einen oder andern Seite um 10—15 Å-Einheiten erreicht. Bei Linien wie 253,7, oder 265,2 $\mu\mu$ usw., deren Intensität gegenüber dem Streulicht gross ist, wurden durch Auswechseln der Blenden (B, Fig. 4) die Ausschläge gut messbar gemacht. Das Mittel der Intensitäten des Streulichts auf der kurz- und auf der langwelligen Seite der Linie wurde dann als Intensität des Streulichts an der Stelle der betr. Linie betrachtet. Kolonne 2 der Tabelle IV gibt die Intensitäten einiger Linien für die auf 1 reduzierten Intensitäten des Streulichts an den betreffenden Stellen (Kolonne 3).

Tabelle IV.

| λ | Linie | Streulicht |
|-----------|-------|------------|
| 237,8 | 1,4 | 1 |
| 248,2 | 4,5 | 1 |
| 253,7 | 126 | 1 |
| 265,2 | 23 | 1 |
| 280,4 | 10 | 1 |

Wie man sieht, sind besonders die Linien 237,8 und 248,2 nur wenig intensiver als das Streulicht und es ist deshalb zu erwarten, dass bei diesen Linien die Berücksichtigung des gestreuten Lichtes den Wert des Absorptionskoeffizienten stark beeinflussen könnte. Spalt I hatte bei den angegebenen 5 Messungen die Breite 0,11 mm.

§ 13. Zur Erhaltung gut messbarer Ausschläge war es gelegentlich erwünscht, nicht nur die Blenden zu wechseln, sondern auch den ersten Spalt des Monochromators in einem kleinen Bereich zu erweitern oder zu verengen. Es wurde daher der Einfluss einer Änderung der Spaltbreite von 0,02—0,11 mm auf das gestreute Licht untersucht. In Tabelle V gibt Kolonne 2 die Intensität J_s des Streulichts für eine Spaltbreite $b = 0,02$ mm an verschiedenen Stellen des Spektrums, Kolonne 3 dasselbe für $b = 0,11$ mm.

Tabelle V.

| Trommel- einstellung (λ) | J_s für $b = 0,02$ mm Blende 5 | J_s für $b = 0,11$ mm Blende 3 |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 234 | 23,5 | — |
| 242 | 22 | 79,1 |
| 249,5 | 37,2 | 140 |
| 258 | 40,8 | 172,1 |
| 271 | 26,2 | 106,7 |
| 282 | 37 | 145,1 |
| 296,4 | 43 | 174,7 |
| 305 | 45,7 | 187,9 |
| 315 | 47,5 | 202,7 |

In Fig. 8 sind diese Resultate graphisch dargestellt. Die Ringe entsprechen der Spaltbreite $b = 0,02$ mm (Ordinatenmassstab links), die Kreuze der Spaltbreite $b = 0,11$ mm (Ordinatenmassstab rechts). Es zeigt sich, dass die Intensität des gestreuten Lichtes nicht konstant ist über das ganze Spektrum, vielmehr ist sie in der Umgebung von 253,7 und 312,5 (stärkste Linien) etwas

grösser. Es hat danach den Anschein, als ob in der Nachbarschaft einer Linie mehr Streulicht von dieser selbst vorhanden sei, als an andern Stellen, so dass also die Zusammensetzung des Streulichts nicht für das ganze Spektrum die gleiche ist. Hingegen bleiben die

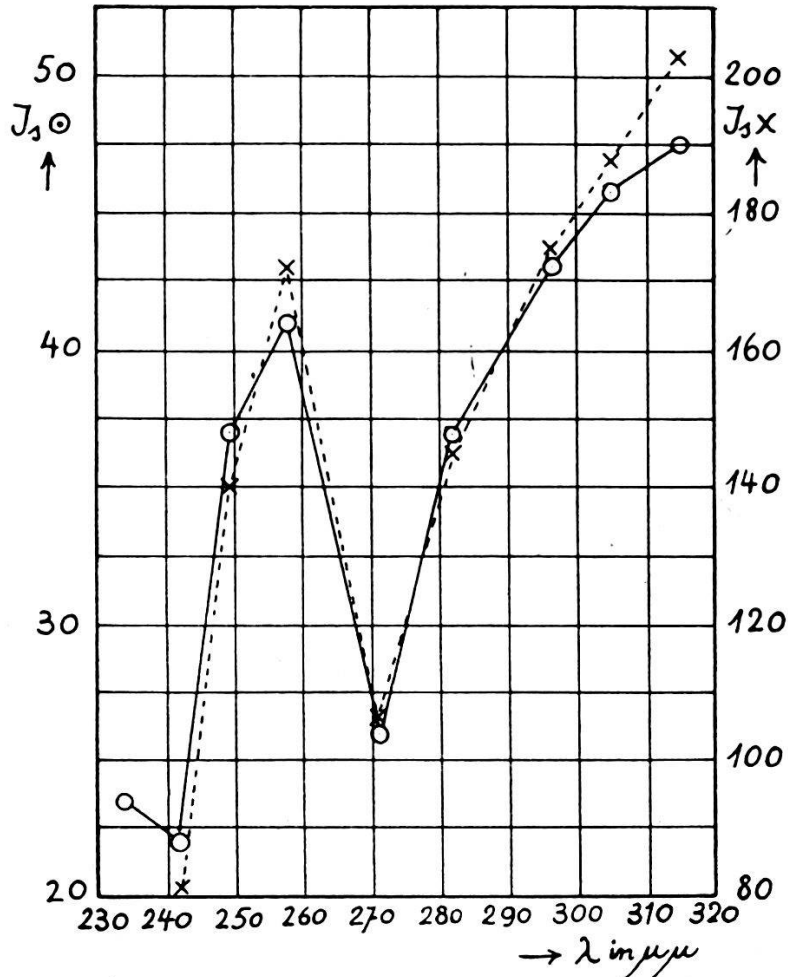


Fig. 8.

Intensitätsverhältnisse des gestreuten Lichtes für verschiedene Stellen des Spektrums dieselben, wenn der Spalt im angegebenen Bereich verändert wird. Man wird daraus schliessen dürfen, dass die Zusammensetzung des Streulichts beim Öffnen des Spaltes, von 0,02 mm auf 0,11 mm, was einer Zunahme der Lichtintensität um etwa das Zehnfache entspricht¹⁾, unverändert bleibt.

§ 14. Die Ausführung der Absorptionsmessungen geschah nun folgendermassen: Zuerst wurde die Einstellung der Menisken im U-Rohr nebst Zimmertemperatur und Temperatur des Wasserbades abgelesen. Hierauf folgte die Ozonisierung, z. B. in dem Gefäss G, während einiger Sekunden. Nach kurzem Abwarten

¹⁾ Nicht etwa, wie man nach der Tabelle annehmen könnte, nur um das Vierfache, denn die Ausschläge wurden auch mit zwei verschiedenen Blenden gemessen.

— nämlich bis die Stromwärme im Ozonisierungsgefäß abgeflossen war — konnte die neue Meniskeneinstellung mit dem Kathetometer abgenommen werden. Dann wurde die Strahlung einer am Monochromator eingestellten Linie zunächst durch das Sauerstoffrohr (G') geschickt und mit dem Fernrohr wurden 3 Galvanometeraus schläge abgelesen. Nach Verschiebung des Ozonometers, die das Absorptionsrohr mit ozonisiertem Sauerstoff in den Strahlengang brachte, wurden wieder 3 Ausschläge abgelesen und schliesslich nochmals 3 Galvanometerablesungen für das erste Rohr gemacht. Dann folgte, nachdem im Wasserbad einige Zeit gerührt worden war, noch eine Ablesung des Ozongehaltes. Damit waren alle Daten zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten einer bestimmten Linie gewonnen. Bei den Linien mit starker Absorption wurden für die Messungen durch Sauerstoff und Ozon verschiedene Blenden eingesetzt.

Für das verwendete Ozonometer mit den angesetzten Absorp tionsrohren galten die Werte:

$$V_0 = 133,31 \text{ cbcm (linkes Gefäß)}^1),$$

$$V_0' = 132,64 \text{ „ (rechtes Gefäß)}$$

$$p_0 = 731,7 \text{ mm Hg bei } 20^\circ \text{ C,}$$

$$\sigma_1 = 1,840 \text{ bei } 18,5^\circ \text{ C,}$$

$$\sigma = 13,551 \text{ bei } 18,5^\circ \text{ C}$$

$$\gamma = 0,002846 \text{ cbcm,}$$

$$\gamma' = 0,002679 \text{ „}$$

$$D_0 = +14,1 \text{ mm}$$

$$l = 6,77 \text{ cm} = \text{Länge des mit } G \text{ verbundenen Absorp-} \\ \text{tionsrohres (links),}$$

$$l' = 6,52 \text{ cm} = \text{Länge des mit } G' \text{ verbundenen Absorp-} \\ \text{tionsrohres (rechts).}$$

Damit ergab sich die in der Formel $J = J_0 \cdot 10^{-\alpha d}$ gebrauchte Grösse d (Schichtdicke reinen Ozons in cm bei 0° und 760 mm) zu

$$d = \frac{\Delta D}{2} 0,0458 \text{ cm}$$

für eine Ablesung bei 20° .

Zur Berechnung von α musste aber noch berücksichtigt werden, dass durch die beiden Absorptionsrohre nicht genau dieselben Intensitäten gelangten, falls beide nur reinen Sauerstoff enthielten. Vielmehr stand die durch das linke Rohr zu der durch das rechte Rohr gelangenden Intensität im Verhältnis $\frac{J_L}{J_R} = 1,05$ (für alle Linien). Es war also, je nachdem im linken oder rechten Rohr

¹⁾ Bedeutung der Bezeichnungen siehe § 5.

ozonisiert worden war, der Bruch $\frac{J_0}{J}$ noch mit 1,05 zu multiplizieren oder durch 1,05 zu dividieren.

Hier seien als Beispiel die Daten einer Messung wiedergegeben:
Datum: 23. I. 1927. Links 5 sec. ozonisiert.

Vor Absorptionsmessung $\Delta D_1 = 0,337$ cm bei $19,5^\circ$. $\lambda = 280,4 \mu\mu$

| | Nullpunkt | Ausschlag | Mittel der 3 Ausschläge |
|----------------|-----------|-----------|----------------------------|
| Sauerstoffrohr | 83,0 | | |
| | | 64,6 | |
| | 82,8 | 64,9 | 18,10 |
| | 83,0 | 64,9 | |
| Ozonrohr | 82,8 | | |
| | 83,2 | 74,5 | |
| | 83,4 | 74,7 | 8,73 |
| | 83,0 | 74,2 | |
| Sauerstoffrohr | 83,2 | | |
| | 83,0 | 65,6 | |
| | 83,4 | 65,5 | 17,77 |
| | 83,2 | 65,2 | |
| | 83,2 | | |

Für die ganze Messung gilt Blende 3a, Shunt 1/10. Nach Absorptionsmessung $\Delta D_2 = 0,339$ cm bei $19,5^\circ$. Daraus folgt

$$\frac{J_0}{J} = \frac{17,95}{8,73} 1,05 = 2,16$$

$$\Delta D = \frac{\Delta D_1 + \Delta D_2}{2} = 0,338 \text{ cm } (\omega = 0,127 \text{ Vol.-Proz.})$$

$$d = 0,00739 \text{ cm}$$

und schliesslich $\alpha = 45,2$.

V. Resultat.

§ 15. Nach der in § 14 angegebenen Weise wurden nun mehrmals die Absorptionskoeffizienten für die Linien von $\lambda = 237,8 \mu\mu$ bis $\lambda = 334,1 \mu\mu$ durchgemessen, und zwar konnte jeweilen für $\lambda = 237,8 \mu\mu$ bis $\lambda = 280,4 \mu\mu$ ein und derselbe kleine Ozongehalt (Grössenordnung 0,1 Vol.-Proz.) verwendet werden, während für

die grösseren Wellenlängen noch weiter ozonisiert werden musste, und zwar für die Messung bei $\lambda = 334,1 \mu\mu$ maximal bis 3 Vol.-Proz. Hier war selbstverständlich (wie aus § 10 hervorgeht) der Ozonzerfall während der Dauer einer Absorptionsmessung zu berücksichtigen, während er bei den andern Messungen gar nicht in Betracht fiel.

Die gefundenen Werte der Absorptionskoeffizienten sind für
 $\lambda = 237,8 \quad 248,2 \quad 253,7 \quad 265,2 \quad 280,4 \quad 296,7 \quad 312,5 \quad 334,1 \mu\mu$
 $\alpha = 69 \quad 120 \quad 148,6 \quad 106 \quad 45,0 \quad 6,9 \quad 0,96 \quad 0,13.$

Über ihre Reproduzierbarkeit geben die beiden Tabellen VI und VII Aufschluss

Tabelle VI. $\lambda = 253,7 \mu\mu.$

| Tag | Shunt | J | J_0^2 | $\frac{\Delta D}{2}$ mm | (ω V. %)) | α |
|---------------------------|-------|-------|---------|-------------------------|---------------------|----------|
| 22. I. 1927 | 1/10 | 9,97 | 134,0 | 1,76 | 0,132 | 149 |
| 23. I. „ | „ | 9,05 | 118,5 | 1,74 | 0,131 ¹⁾ | 149 |
| 8. II. „ | „ | 16,67 | 87,7 | 1,12 | 0,085 | 150 |
| 10. II. „ | „ | 4,30 | 19,87 | 1,06 | 0,080 | 147 |
| 12. II. „ | 1/1 | 72 | 867 | 1,69 | 0,127 | 148 |
| Unkorrigierter Mittelwert | | | | | | 148,6 |

Tabelle VII. $\lambda = 280,4 \mu\mu.$

| Tag | Shunt | J | J_0 | $\frac{\Delta D}{2}$ mm | (ω V. %)) | α |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------------------------|--------------------|----------|
| 23. I. 1927 | 1/10 | 8,63 | 18,18 | 1,74 | 0,131 | 45,2 |
| 24. I. „ | „ | 6,64 | 17,97 | 2,32 | 0,174 | 45,7 |
| 8. II. „ | „ | 12,97 | 20,70 | 1,12 | 0,085 | 45,0 |
| 10. II. „ | „ | 16,23 | 24,2 | 1,06 | 0,080 | 44,5 |
| 12. II. „ | 1/1 | 82 | 168 | 1,69 | 0,127 | 44,8 |
| Unkorrigierter Mittelwert | | | | | | 45,04 |

§ 16. Die angegebenen Werte für die Absorptionskoeffizienten dürfen aber nur Anspruch auf Genauigkeit machen, sofern die Intensität der Linie sehr gross ist gegenüber der Intensität des Streulichts in ihrer Nachbarschaft, oder sofern Linie und benachbartes Streulicht ungefähr denselben Absorptionskoeffizienten haben. Andernfalls müssen die Werte von α durch Anbringen einer Korrektur, welche das gestreute Licht in Rechnung zieht, noch

¹⁾ Ozon 1 Tag gestanden.

²⁾ Die Ausschläge dieser Kolonne sind auf die grössern, für J benutzten Blenden reduziert.

eine beträchtliche Änderung erfahren, was besonders für die Linien 237,8, 248,2, 265,2 und 334,1 zutrifft.

Zur Berechnung der Korrektur wählen wir die Bezeichnungen:

J = Intensität der Linie beim Durchgang durch O_3 .

J^0 = Intensität der Linie beim Durchgang durch O_2 .

J_{s_1} = Intensität des gestreuten Lichtes auf der kurzwelligen Seite der Linie durch O_3 ,

$J_{s_1}^0$ = Intensität des gestreuten Lichtes auf der kurzwelligen Seite der Linie durch O_2 ,

J_{s_2} = Intensität des gestreuten Lichtes auf der langwelligen Seite der Linie durch O_3 ,

$J_{s_2}^0$ = Intensität des gestreuten Lichtes auf der langwelligen Seite der Linie durch O_2 .

Dann ist:

$J_s = \frac{J_{s_1} + J_{s_2}}{2}$ = Intensität des gestreuten Lichtes an der Stelle der Linie durch O_3 ,

$J_s^0 = \frac{J_{s_1}^0 + J_{s_2}^0}{2}$ = Intensität des gestreuten Lichtes an der Stelle der Linie durch O_2 ,

und

$J_k = J - J_s$ = korrigierte Intensität für Durchgang durch O_3 .

$J_k^0 = J^0 - J_s^0$ = korrigierte Intensität für Durchgang durch O_2 .

Somit ist jetzt der korrigierte Wert von α , nämlich α_k , definiert aus

$$J_k = J_k^0 10^{-\alpha_k d}.$$

Man sieht, dass α unverändert bleibt, falls $J \gg J_s$ und $J^0 \gg J_s^0$, oder falls das Verhältnis $\frac{J_s^0}{J_s}$ gleich dem Verhältnis $\frac{J^0}{J}$ ist. Hin- gegen wird der Wert von α gehoben, wenn $\frac{J_s^0}{J_s} < \frac{J^0}{J}$, also die Ab- sorption des gestreuten Lichtes geringer ist als die der Linie, und α wird heruntergedrückt, falls $\frac{J_s^0}{J_s} > \frac{J^0}{J}$, also die Absorption für das gestreute Licht grösser ist als für die Linie. Wenn auch die Korrektur nicht streng ist, so verändert sie doch sicher α im rich- tigen Sinne.

Die Daten einer Korrektur für $\lambda = 248,2 \mu\mu$ (Trommelein- stellung 247) seien hier gegeben. Alle Ausschläge sind auf Blende 5 reduziert:

| Trommel | Ausschl. | Trommel | Ausschl. | Trommel | Ausschl. |
|---------|--------------------|---------|-------------|---------|--------------------|
| 245 | $J_{s_1}^0 = 82,8$ | 247 | $J^0 = 392$ | 249 | $J_{s_2}^0 = 90,9$ |
| | $J_{s_1} = 45,7$ | | $J = 110$ | | $J_{s_2} = 48,5$ |

Daraus:

$$\begin{aligned}
 J_s^0 &= 86,85 \simeq 87 \\
 J_s &= 47,1 \simeq 47 \\
 J_k^0 &= 305 \\
 J_k &= 63 \\
 \underline{a_k} &= 144,
 \end{aligned}$$

während sich ohne Korrektur $a = 117$ ergeben hätte.

Die Zusammenstellung aller korrigierten Werte ergibt:

$$\begin{array}{cccccccc}
 \lambda = & 237,8 & 248,2 & 253,7 & 265,2 & 280,4 & 296,7 & 312,5 & 334,1 & \mu\mu \\
 a_k = & 100,5 & 145 & 149 & 111 & 46 & 6,9 & 0,96 & 0,07
 \end{array}$$

§ 17. Da die Korrektur in dem Bereiche von $\lambda = 237,8$ bis $280,4 \mu\mu$ besonders eingreifend ist, und da sich auch hier die grössten Verschiedenheiten in den bisher veröffentlichten Absorptionskoeffizienten zeigen, wurden für die Linien 248,2, 253,7, 265,2 und 280,4 die Absorptionskoeffizienten noch mit zwei hintereinander aufgestellten Monochromatoren gemessen. (Linie 237,8 war leider nicht mit genügender Intensität zu erhalten, so dass wir für diese auf den korrigierten Wert des Absorptionskoeffizienten allein abstellen müssen.) Die Intensität des Streulichts wurde damit so herabgemindert, dass gerade noch ein Ausschlag für dieses festgestellt werden konnte, dass es aber ganz unmöglich gewesen wäre, diese Ausschläge etwa nochmals zu einer Korrektur zu verwenden. Trotzdem der erste Spalt des ersten Monochromators nicht breiter als 0,10 mm gemacht wurde, waren bei 1/1 geshuntet noch Ausschläge von nahezu 100 mm zu erhalten. Die Resultate dieser Messungen und ihre Mittelwerte sind in Tab. VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII.

| $\lambda =$ | 248,2 | 253,7 | 265,2 | 280,4 $\mu\mu$ |
|------------------------|-------|-------|-------|----------------|
| Einzelwerte von a | 144 | 148 | 119 | 45,8 |
| | 143 | 149,5 | 126 | 45,3 |
| | 137 | 148 | 122 | 45,6 |
| | 139 | 149,5 | 128 | |
| | 142 | 149 | 123 | |
| | | | 120 | |
| Mittelwerte von a | 141 | 148,8 | 123 | 45,6 |

In Fig. 9 sind die in den §§ 15, 16 und 17 mitgeteilten Resultate aufgetragen. Die unkorrigierten Werte weichen im Gebiet

von $\lambda = 237,8 - 280,4 \mu\mu$ stark von den korrigierten ab (ausgenommen für 253,7); hingegen zeigen die Kurven der korrigierten

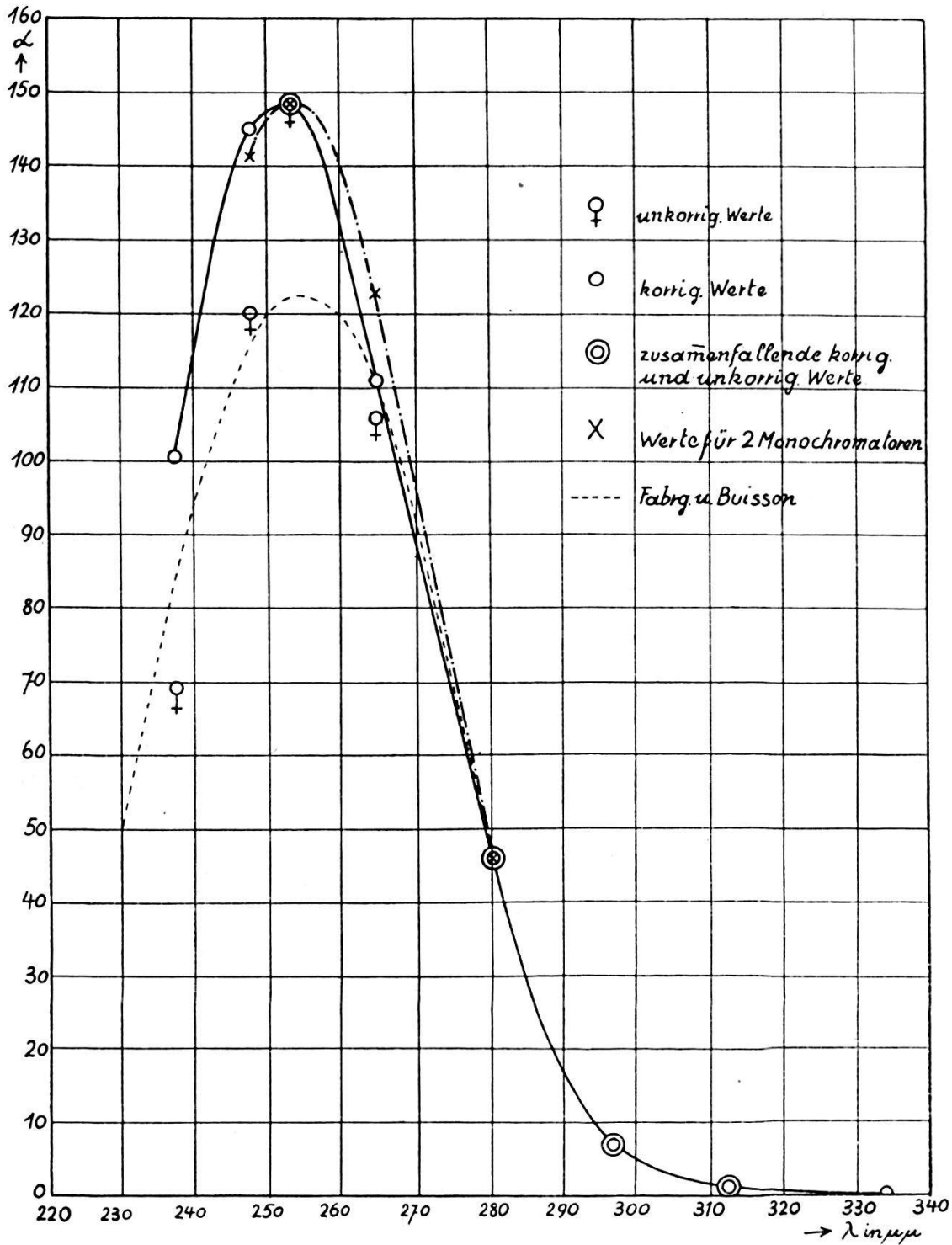


Fig. 9.

und der mit zwei Monochromatoren gemessenen Werte in dieser Gegend befriedigende Übereinstimmung. Selbstverständlich ist den letzteren das grössere Zutrauen zu schenken, und zwar ergibt

sich nach Tab. VIII für die Absorptionskoeffizienten und ihre mittleren Fehler:

| λ | a |
|-----------|------------------|
| 248,2 | 141 \pm 1,30 |
| 253,7 | 148,8 \pm 0,34 |
| 265,2 | 123 \pm 1,41 |
| 280,4 | 45,6 \pm 0,25 |

Trotz der starken Absorption bei 253,7 waren die Werte dort sehr gut reproduzierbar, weil infolge der grossen Intensität der Linie die zum Messen günstigsten Galvanometerausschläge verwendet werden konnten. Von 280,4 $\mu\mu$ an nach grösseren Wellenlängen machte die Messung, der geringen Absorption wegen, weniger Schwierigkeiten. Auch fallen dort die korrigierten und unkorrigierten Werte praktisch zusammen, ausgenommen für $\lambda = 334,1$, an welcher Stelle a durch die Korrektur heruntergedrückt wird, was allerdings in der Figur nicht mehr zum Ausdruck gebracht werden kann.

Als sicherste Werte der Absorptionskoeffizienten über das ganze Gebiet von $\lambda = 237,8$ bis 334,1 $\mu\mu$ wären also jetzt die folgenden zu betrachten:

| | | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
| $\lambda = 237,8$ | 248,2 | 253,7 | 265,2 | 280,4 | 296,7 | 312,5 | 334,1 $\mu\mu$ |
| $a = 100,5$ | 141 | 148,8 | 123 | 45,6 | 6,9 | 0,96 | 0,07 |

Dem entspricht in Fig. 9 die strichpunktierte Kurve von $\lambda = 248,2 - 280,4 \mu\mu$, im übrigen Teil der Figur die ausgezogene Kurve.

Zum Vergleich mit den früher veröffentlichten Messungen (siehe § 2) ist in Fig. 9 gestrichelt auch die Kurve von FABRY u. BUISSON eingetragen. Es ist ersichtlich, dass von etwa 270 $\mu\mu$ an aufwärts gute Übereinstimmung mit unseren Werten besteht, hingegen sind wir im Gebiet des Maximums zu bedeutend höheren Absorptionskoeffizienten gelangt. Diese Verschiedenheit wird man wahrscheinlich nicht auf unreineres Spektrum bei FABRY u. BUISSON zurückführen können, da ja die Linie 253,7 so intensiv gegenüber dem Streulicht in ihrer Nachbarschaft ist, dass eine Korrektur oder Reinermachen des Spektrums niemals eine solche Änderung bewirken könnten. Als Ursache der Diskrepanz ist vielmehr wohl die Unsicherheit der Ozongehaltsbestimmung und der Intensitätsmessung zu betrachten.

Dass die hohen Werte des Maximums von KRUEGER u. MOELLER nicht etwa durch besondere spektrale Reinheit erklärt werden

können, ist nach dem Vorangehenden klar. Nach der von ihnen¹⁾ beschriebenen optischen Anordnung (unverschiebbare Linse zwischen Prisma und Photozelle, auswechselbare Blenden zwischen dieser Linse und Photozelle) sind aber Fehler in der Intensitätsmessung sehr wahrscheinlich²⁾.

§ 18. Für Rechnungen über das Ende des Sonnenspektrums

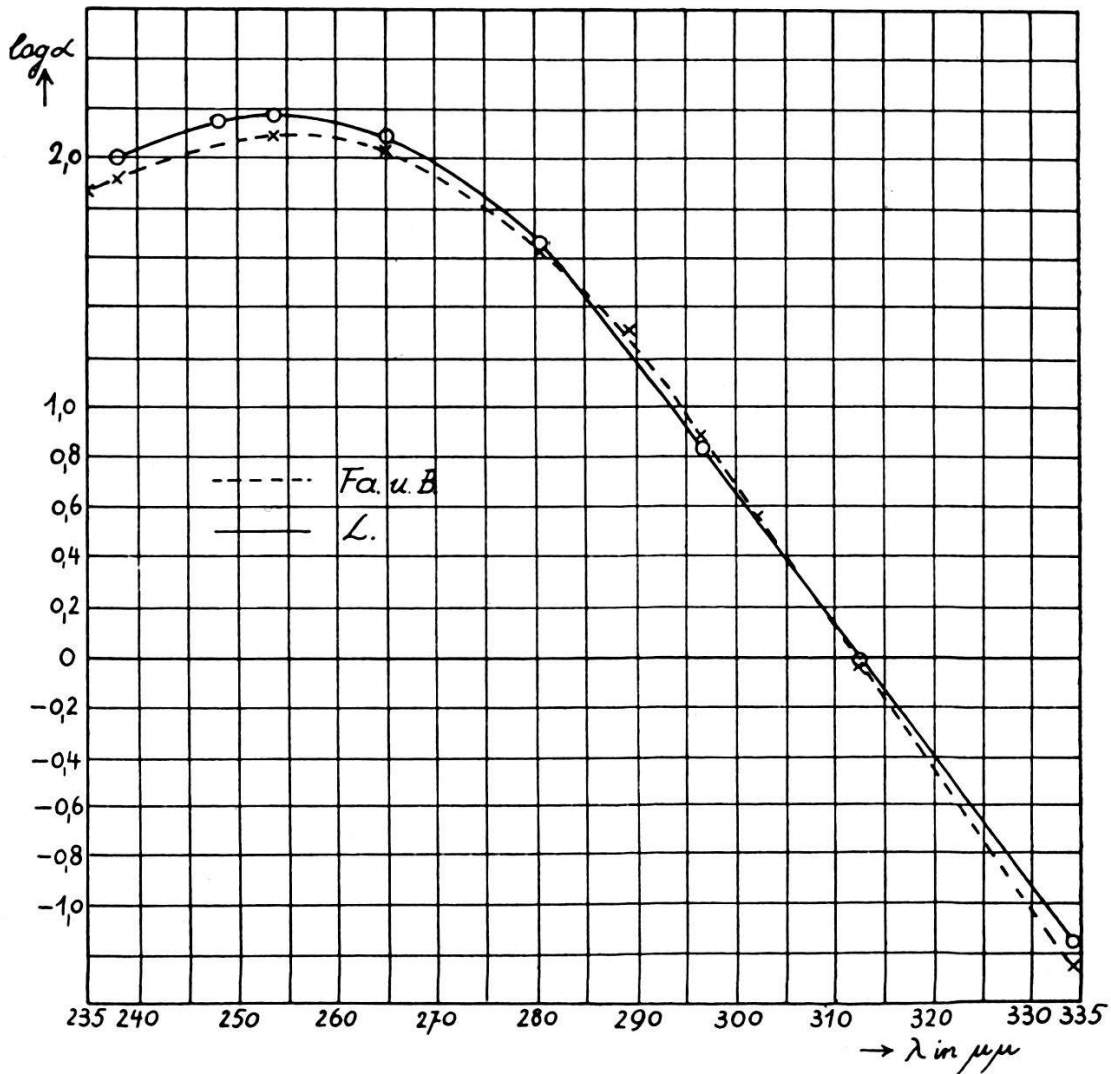


Fig. 10.

sind die Ozon-Absorptionskoeffizienten oder deren Logarithmen besonders im Gebiet von etwa $\lambda = 280 \mu\mu$ bis $335 \mu\mu$ von Bedeutung, und es ist sehr vorteilhaft, sie als Funktion der Wellen-

¹⁾ F. KRUEGER und M. MOELLER l. c.

²⁾ In der Anordnung von KRUEGER und MOELLER ist es nämlich unbedingt notwendig, die Blendenverhältnisse für *jede* Wellenlänge *optisch* zu bestimmen. Die Verfasser geben aber nicht an, dass sie dieses getan haben.

länge ausdrücken zu können. Dieses geht sehr einfach deshalb, weil in dem betreffenden Gebiet die Logarithmen der Absorptionskoeffizienten linear von der Wellenlänge abhängen. In Fig. 10 sind diese Logarithmen nach FABRY u. BUISSON und nach der vorliegenden Arbeit aufgetragen. Während FABRY u. BUISSON für das geradlinige Stück von ca. 280—335 $\mu\mu$ die empirische Formel

$$\log \alpha = 17,58 - 0,0564 \lambda$$

gefunden haben, genügen unsere Werte besser der Gleichung

$$\log \alpha = 16,74 - 0,0536 \lambda \quad (\lambda \text{ in } \mu\mu).$$

§ 19. Zur Kontrolle dafür, ob die Korrektion wegen des Streulichtes richtig, und ob bei zwei Monochromatoren die Reinheit des Spektrums wirklich garantiert ist, wurde noch eine Absorptionsmessung für die Strahlung der Quecksilberresonanzlinie $\lambda = 253,7 \mu\mu$ ausgeführt, also mit so gut monochromatischem Licht, wie man es überhaupt praktisch herstellen kann.

Als primäre Lichtquelle diente wieder eine vertikal brennende Quarzlampe von Heräus. Sie wurde zur Vermeidung der Selbstumkehr der Resonanzlinie mit fließendem Wasser gekühlt, während gleichzeitig die Bogenentladung vermittelt eines Hufeisenmagneten an die vordere Wandung gepresst wurde. Ein zweiter Hufeisenmagnet stabilisierte die Entladung¹⁾. Die Linie 253,7 wurde zunächst durch einen Monochromator (SCHMIDT u. HAENSCH) ausgeblendet und fiel dann auf das Resonanzgefäß nach WOOD unmittelbar neben die durch zwei ebene, rechtwinklig zusammenstossende Quarzwandungen gebildete Kante. Direkt hinter dem Resonanzgefäß folgte eine Quarzlinse, um das Resonanzlicht parallel zu machen, dann wie früher (Fig. 4) das Absorptionsrohr *A*, darauf die Linse *L*₂ und die Photozelle *Z*. Das Resonanzgefäß konnte mittels eines Schliffes aus dem Strahlengang herausgedreht werden und dafür das von einem zweiten, bereitgestellten Monochromator ausgeblendete Licht der Linie 253,7 direkt durch das Absorptionsrohr geschickt werden. In dieser Weise hatte man eine auf dem Fröhern basierende optische Kontrolle für den bei den Resonanzversuchen verwendeten Ozongehalt. Die Messungen wurden teils mit ungekühltem, teils mit gekühltem Resonanzgefäß (mindestens -4° C) gemacht. Die Ergebnisse sind in Tab. IX zusammengestellt:

¹⁾ Wegen Einzelheiten dieser Anordnung vergleiche die ausführliche Beschreibung bei M. SCHEIN, Ann. d. Phys. **85**, 257, 1928.

Tabelle IX.

| Shunt 1/5 | J_0 | J | a | |
|-----------|------------|-----|-----|------------------|
| | 25,0 | 8,7 | 156 | ungek. Res. gef. |
| | 18,6 | 7,6 | 146 | „ „ „ |
| | 20,4 | 7,4 | 152 | „ „ „ |
| | 20,5 | 7,8 | 144 | „ „ „ |
| | 19,7 | 7,3 | 147 | gek. „ „ |
| | 19,7 | 7,7 | 140 | „ „ „ |
| | 20,9 | 7,8 | 146 | ungek. „ „ |
| | 22,1 | 8,3 | 145 | „ „ „ |
| | Mittelwert | | 147 | |

Dazwischen Kontrollmessung mit Leissmonochromator ohne Resonanzlampe:

| | | |
|-------|-----|-----|
| J_0 | J | a |
| 20,8 | 7,6 | 149 |

Für gekühlte oder ungekühlte Resonanzlampe ist keine systematische Abweichung zu erkennen. Der Mittelwert aller mit der Resonanzlinie gemessenen Absorptionskoeffizienten ($a = 147$) liegt etwas tiefer als der sonst für 253,7 gefundene ($a = 148,8$), jedoch darf man diesem Resultat keine Bedeutung zumessen, da einerseits infolge der wassergekühlten Lichtquelle bei den Resonanzversuchen die Messanordnung etwas weniger konstant war, andererseits auch die Intensitäten geringer waren, als bei den vorher beschriebenen Absorptionsmessungen. Wir dürfen also aus diesen letzten Versuchen den Schluss ziehen, dass durch weiteres Monochromatisieren der Strahlung von der Wellenlänge $\lambda \simeq 253,7$ beim Übergang von zwei Monochromatoren zur Resonanzstrahlmethode keine Änderung des Absorptionskoeffizienten mehr stattfindet. (Es ist nicht gesagt, dass man dasselbe Resultat erhalten hätte, falls Ozon von geringem Druck *ohne* Zusatz von überschüssigem Sauerstoff untersucht worden wäre.)

Diese Arbeit wurde teilweise mit Mitteln ausgeführt, welche die „Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich“ dem Institut zur Verfügung gestellt hatte.

Zum Schluss sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Edgar Meyer, auf dessen Anregung hin diese Arbeit ausgeführt worden ist, und der mich jederzeit auf lebenswürdige Weise mit Ratschlägen unterstützte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Desgleichen bin ich Frl. Dr. Stücklen und besonders Herrn Dr. M. Schein, der sich stets hilfsbereit zeigte, zu grossem Dank verpflichtet.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.