

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 14 (1941)
Heft: V-VI

Artikel: Die Absorption des Lichtes durch Sauerstoff bei der Wellenlänge $\lambda = 2144 \text{ \AA}$.E. in Abhängigkeit vom Druck
Autor: Heilpern, Walter
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-111184>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 21.12.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Die Absorption des Lichtes durch Sauerstoff bei der Wellenlänge $\lambda = 2144 \text{ \AA.E.}$ in Abhängigkeit vom Druck

von Walter Heilpern.

(1. VIII. 1941.)

A. Zusammenfassung.

Es wurde die Absorption von Licht durch Sauerstoff im Gebiete seiner kontinuierlichen Absorption bei der Wellenlänge $\lambda = 2144 \text{ \AA.E.}$ für Atmosphärendruck sowie für verminderten Druck untersucht. Es wurde gefunden, dass bei der Absorption das Beer'sche Gesetz *nicht* erfüllt ist; der Druck geht ein mit $p^{1,55}$. Ausserdem wurde die Absorption von Luft und Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen bei derselben Wellenlänge bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die Absorption von Sauerstoff durch Zusatz von Stickstoff erhöht wird, obwohl dieser allein in dem untersuchten Wellengebiet nicht absorbiert.

B. Einleitung.

Über die Druckabhängigkeit der *Sauerstoffabsorption* im Wellenlängengebiet zwischen 2000 und 3000 \AA.E. liegen bereits Messungen vor. In allen Fällen wurde gefunden, dass das Beer'sche Gesetz nicht gilt. Zuerst wurde dies quantitativ von WARBURG¹⁾ nachgewiesen und zwar bei den beiden Wellenlängen $\lambda = 0,209 \mu$ und $0,253 \mu$ im Druckbereich von $p = 27,5$ bis $392,5 \text{ kg/cm}^2$. FINKELNBURG und STEINER²⁾, sowie HERMAN³⁾ untersuchten die Druckabhängigkeit über einen grösseren Wellenlängenbereich im Gebiete der Banden oberhalb $\lambda = 2420 \text{ \AA.E.}$ bei Drucken von über 60 Atm. und fanden den Absorptionskoeffizienten proportional p^2 . Bei Atmosphärendruck liegen Messungen von GRANATH⁴⁾ vor bei $\lambda = 2100 \text{ \AA.E.}$ und darunter, aber nur bei diesem einen Druck. Ausserdem wurde die Absorption von *Luft* in der freien Atmosphäre

1) E. WARBURG, Berl. Sitz. Ber. **14**, 230, 1915.

2) W. FINKELNBURG und W. STEINER, Zeitsch. f. Physik **79**, 69, 1932.

3) L. HERMAN, Ann. de Physique **11**, 548, 1939.

4) L. P. GRANATH, Phys. Rev. **34**, 1045, 1929.

in diesem Wellenlängengebiet mehrmals bestimmt¹⁾. Die hieraus durch Abzug der Ozonabsorption erhaltene Restabsorption kann aber nur dann gleich der Absorption des Sauerstoffs (von also etwa $\frac{1}{5}$ Atmosphärendruck) gesetzt werden, wenn man annimmt, dass der Stickstoff, der allein bei diesen Wellenlängen nicht absorbiert, keinen „Fremdgaseinfluss“ auf die Sauerstoffabsorption ausübt, und dass auch sonst keine stark absorbierende Bestandteile in den bodennahen Luftschichten vorhanden sind.

In den vorliegenden Versuchen ist nun die Druckabhängigkeit der Sauerstoffabsorption für *Atmosphärendruck und kleinere Drucke* bestimmt worden und zwar im Absorptionskontinuum, das sich an die u. a. von FINKELNBURG und STEINER untersuchten Banden bei $\lambda = 2420$ Å.E. nach kleineren Wellenlängen hin anschliesst. $\lambda = 2420$ Å.E. entspricht genau der Dissoziationsenergie des O₂-Moleküls in zwei nicht angeregte Sauerstoffatome. Die von uns verwandte Wellenlänge von $\lambda = 2144$ Å.E. wurde gewählt, weil dieses gerade die Stelle ist, an der die kombinierte Sauerstoff-Ozon-Absorption der Atmosphäre ihr Minimum besitzt. Unsere Untersuchung steht also im Zusammenhang mit der alten Frage²⁾, ob am kurzwelligen Ende der Hartley'schen Absorptionsbande des Ozons noch ultraviolettes Sonnenlicht die Erdoberfläche erreichen kann.

Neben der Absorption des reinen Sauerstoffs wurde auch die von gereinigter atmosphärischer Luft und von Stickstoff-Sauerstoff-Gemischen verschiedener Konzentrationsverhältnisse untersucht.

C. Versuchsanordnung.

Da die Absorption bei den gewählten Versuchsbedingungen verhältnismässig klein ist, musste ein 25 m langes Absorptionsrohr verwendet werden. Seine lichte Weite betrug 4 cm. Das hatte zur Folge, dass wegen der endlichen Ausdehnung der Lichtquelle,

¹⁾ H. BUISSON, C. JAUSERAN u. P. ROUARD, *Rev. d'Optique* **12**, 70, 1933; L. H. DAWSON, L. P. GRANATH u. E. O. HULBURT, *Phys. Rev.* **34**, 136, 1929; F. W. P. GÖTZ u. R. LADENBURG, *Naturw.* **19**, 373, 1931; F. W. P. GÖTZ u. H. MAIER-LEIBNITZ, *Zeitsch. f. Geophys.* **9**, 253, 1933; L. HERMAN, l. c.; D. CHALONGE u. E. VASSY, *Jour. de Physique et le Radium* **5**, 309, 1934.

²⁾ EDGAR MEYER, *Ann. d. Phys.* **12**, 849, 1903; P. LAMBERT, G. DÉJARDIN u. D. CHALONGE, *Journ. de Phys. et le Rad.* **4**, 536, 1923; EDGAR MEYER, *Verh. der klimatologischen Tagung in Davos 1925* (bei B. Schwabe & Co., Basel), Seite 91; EDGAR MEYER, M. SCHEIN und B. STOLL, *Nature* **134**, 535, 1934 und *Helv. Phys. Acta* **7**, 670, 1934; K. O. KIEPENHEUER, *Naturwiss.* **25**, 669, 1937; *Zeitschr. f. Astrophys.* **14**, 348, 1937; *Naturwiss.* **26**, 678, 1938; *Göttinger Nachrichten* **3**, 111, 1938; *Zeitschr. f. Geophys.* **14**, 327, 1938; EDGAR MEYER, F. MÜLLER u. K. ZUBER, *Helv. Phys. Acta* **12**, 415, 1939.

also der Unmöglichkeit, paralleles Licht herzustellen, die Lichtintensität am Ausgang des Absorptionsrohres so klein war, dass, falls keine photographische Methode angewandt werden sollte, besonders empfindliche Messapparate zur Verwendung kommen mussten; es wurden hierfür Lichtzählrohre benutzt.

Die Versuchsanordnung ist schematisch in Figur 1 dargestellt. Die Lichtquelle wurde mit einer Quarzlinse L_1 (Brennweite $f = 5,3 \text{ cm}^1$), Durchmesser $d = 1,85 \text{ cm}$) auf den Eintrittsspalt eines Monochromators abgebildet und das aus dem Austrittsspalt

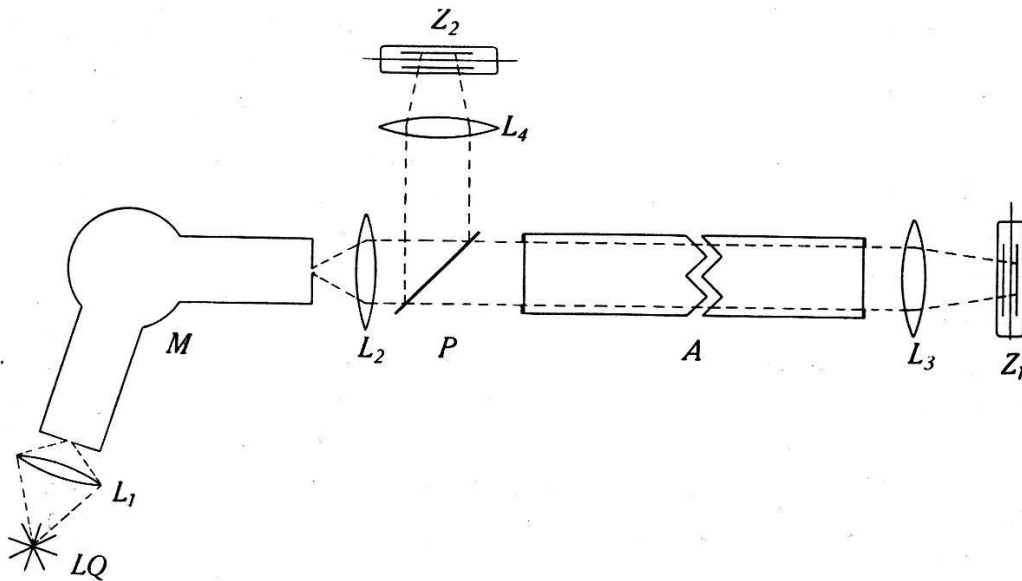


Fig. 1.

LQ = Lichtquelle M = Monochromator A = Absorptionsrohr
 Z_1, Z_2 = Zählrohre L_1, L_2, L_3, L_4 = Quarzlinse P = Quarzplatte.

zutretende Licht durch eine zweite Linse L_2 ($f = 8,5 \text{ cm}$, $d = 3,7 \text{ cm}$) möglichst parallel gemacht. Das Licht trat dann durch das Absorptionsrohr hindurch und wurde durch eine weitere Linse L_3 ($f = 12,5 \text{ cm}$, $d = 3,3 \text{ cm}$) auf das am anderen Ende befindliche Lichtzählrohr Z_1 abgebildet. Zwischen der Linse L_2 und dem Absorptionsrohr war in den Strahlengang unter 45° eine planparallele Quarzplatte P ($d = 4,4 \text{ cm}$) eingeschaltet. Das von ihr reflektierte Licht wurde mittels einer vierten Quarzlinse L_4 ($f = 19,3 \text{ cm}$, $d = 3,7 \text{ cm}$) auf den Spalt eines zweiten Lichtzählrohres Z_2 , das zur Kontrolle der Primärintensität diente, abgebildet.

1. *Die Lichtquelle:* Als Lichtquelle wurde entweder eine Wasserstofflampe mit kontinuierlichem Spektrum nach CHALONGE und LAMBREY (Modell von L. DUNOYER)²⁾ oder eine Nieder-

¹⁾ Die Brennweite f ist immer für Na-Licht angegeben.

²⁾ M. LAMBREY u. D. CHALONGE, C. R. **184**, 1057, 1927. Die Lampe war bezogen von der Firma Scad, Paris.

frequenz-Cadmium-Lampe von Siemens verwendet. Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Lampen gebraucht, weil ihre Lebensdauern nicht gross genug waren, um genügend lange Messreihen und damit die erforderliche Genauigkeit zu erhalten.

2. *Der Monochromator*: Für die ersten Versuche wurden zur Lichtzerlegung Quarz-Monochromatoren von LEISS und von SCHMIDT und HAENSCH verwendet. Beide Apparate erzeugten aber in ihrem Innern sehr viel gestreutes Licht. Daher wurde für alle Messungen, die in den untenstehenden Tabellen aufgeführt sind, der bekannte Quarz-Doppelmonochromator nach VAN CITTERT, wie er in ausgezeichneter Weise von der Firma Kipp und Zonen in Delft hergestellt wird, gebraucht. Bei seiner Verwendung wurden die gleichen Absorptionskoeffizienten unabhängig davon erhalten, ob man als Lichtquelle das diskontinuierliche Cd-Spektrum oder das H₂-Kontinuum benutzte. Daraus ist zu schliessen, dass der Doppel-Monochromator kein Streulicht von merklicher Intensität erzeugt.

Die Wellenlängeneichung des Monochromators wurde mit einem Lichtzählrohr unter Verwendung der Cd-Linien bei $\lambda = 2312, 2288, 2265, 2144$ Å.E. und der Zn-Linien bei $\lambda = 2138, 2101, 2061/64, 2025$ Å.E. durchgeführt. Die Cd-Linien entstammten der Cd-Lampe, die Zn-Linien wurden mittels einer kondensierten Entladung zwischen Zn-Elektroden erzeugt.

3. *Das Absorptionsrohr*: Das Absorptionsrohr besteht aus Sibor-Glas, es hat eine Länge von 2463 cm, einen Durchmesser von 4 cm. An beiden Enden trägt das Rohr Messingkappen, die eine Öffnung von 2,6 cm Durchmesser besitzen. Auf diesen Öffnungen befinden sich plane Fenster aus amorphem Quarz von 2,0 mm Dicke. Die Kittungen sind luftdicht mit Picein ausgeführt. An jedem Ende des Rohres befindet sich noch ein Einlassrohr mit Hahn.

4. *Die Lichtzählrohre*: Die Zählrohre wurden nach einer Methode, ähnlich der von SCHEIN und STOLL¹⁾, hergestellt. Während aber diese Autoren die photoelektrisch empfindliche Platinschicht in einer Wasserstoffatmosphäre direkt auf die Quarzwandung der Zählrohre langsam aufdampften, erfolgte hier, um stabilere elektrische Verhältnisse zu haben, die Verdampfung auf einen Metallzylinder. Diese Metallzylinder (von ca. 3 cm Länge), die aus Silber bestanden, lagen direkt an der Wandung der Zählrohre an und hatten zum Lichteinlass einen Spalt von

¹⁾ B. STOLL, Helv. Phys. Acta **8**, 3, 1935.

3 mm Breite. Es wurde auch versucht, das Platin durch Kathodenzerstäubung niederzuschlagen. Doch waren die so hergestellten Zählrohre viel unempfindlicher. In einem Fall wurde auch das plötzliche explosionsartige Verdampfen eines dünnen Platindrahtes (0,06 mm Durchmesser) zur Erzielung der Schicht versucht. Dazu wurde plötzlich eine Spannung von 200 Volt an den Draht gelegt. Doch wurde auch dieses Zählrohr weniger empfindlich als die nach der alten Methode hergestellten. Als Zählendraht wurde Wolframdraht von 0,1 mm Durchmesser verwendet. Die Zählrohre wurden zum Gebrauch mit technischem Wasserstoff aus Stahlflaschen von etwa 12 cm Hg gefüllt.

Im folgenden wird die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Zählrohre beschrieben. Bei allen Messungen wurden die Resultate jedesmal wegen des endlichen Auflösungs-Vermögens der Zählapparatur und wegen der Nullstösse korrigiert.

Das Auflösungsvermögen wurde mittels der Methode der maximalen Stosszahlen nach VOLZ¹⁾ bestimmt. Dazu wurde ein Radiumpräparat von 13,3 mg Ra-Äquivalent in 6 verschiedenen Entfernungen vom Zählrohr aufgestellt und die Stosszahlen gemessen. Aus der erhaltenen Kurve (Stosszahl als Funktion der Entfernung zwischen Zählrohr und Präparat) wurde die maximale Stosszahl entnommen. Es ergaben sich Werte von 900—1300 Stößen pro Minute. Die Bestimmung des Auflösungsvermögens wurde im Laufe der Untersuchungen häufig wiederholt. Die Abhängigkeit der Stosszahl der Zählrohre von der Spannung wurde untersucht, während die Rohre der Einwirkung von γ -Strahlen ausgesetzt waren; sie war für die einzelnen Zählrohre unterschiedlich. Es kamen Plateaus in den Zählrohrcharakteristiken von über 100 Volt Länge vor, bei anderen Zählrohren war dagegen überall ein Anstieg der Stosszahl mit der Spannung vorhanden. Es brauchte aber auf das Vorhandensein eines Plateaus kein besonderer Wert gelegt zu werden, da die Zählrohrspannung auf $\pm 0,1\%$ konstant gehalten wurde.

Die Proportionalität der Zahl der Stösse mit der auffallenden Intensität wurde ausser für γ -Strahlen auch für Licht bestimmt. Die Messung mit γ -Strahlen erfolgte mit 2 Radiumpräparaten. Die Intensität ihrer γ -Strahlung wurde zunächst für jedes einzeln, und dann für beide zusammen bestimmt, und es ergab sich, dass die von beiden Präparaten zugleich erzeugte Stosszahl pro Zeiteinheit innerhalb der Versuchsgenauigkeit gleich der Summe der von jedem Präparat einzeln erzeugten Stosszahlen pro Zeiteinheit

¹⁾ H. Volz, Zeitschr. f. Phys. **93**, 539, 1935.

war. Bei der Messung mit Licht wurde als Lichtquelle eine Hefnerkerze verwendet. Das auf das Zählrohr auffallende Licht ging durch eine Blende, deren beide Hälften einzeln durch Klappen verschlossen werden konnten. Es wurde die von den beiden Blendenhälften gleichzeitig durchgelassene Intensität mit der Summe der von den beiden Blendenhälften einzeln durchgelassenen Intensitäten mit dem Zählrohr verglichen. Auch hier ergab sich Übereinstimmung innerhalb der Versuchsgenauigkeit.

Die Zählrohre zeigten gewöhnlich etwa 5—10 Nullstöße pro Minute. In einigen Fällen erhöhte sich diese Anzahl nach einem Gebrauch von mehreren Monaten beträchtlich, oder es trat der sogenannte PAETOW-Effekt¹⁾ auf, d. h. die Anzahl der Nullstöße erhöhte sich jeweils während den Messungen. In diesen Fällen genügte es meistens, die Zählrohre gut auszupumpen und neu zu füllen, um wieder die ursprüngliche, kleine und konstante Anzahl der Nullstöße zu erhalten.

5. *Die Verstärkeranordnung.* Als Zählrohrschaltung wurde die von NEHER und HARPER²⁾ angegebene verwendet, wobei der Gitterableitwiderstand wegen der Kleinheit der Zählrohre $3 \cdot 10^7$ Ohm betragen musste. Auf die Neher-Harper-Stufe folgte ein gewöhnlicher 3 Röhren-Widerstandsverstärker mit Kraftendstufe. Die Wirkungsweise der ganzen Apparatur wurde mit einem Kathodenstrahloszillographen geprüft. Es zeigte sich, dass die Stöße schon im Anodenstromkreis der Neher-Harper-Röhre einer Spannungsdifferenz von mehreren Volt entsprachen, so dass eigentlich eine Spannungsverstärkung nicht notwendig gewesen wäre. Aber die beiden ersten Röhren des Widerstandsverstärkers verbreiterten die Spannungsimpulse derart, dass das Zählwerk immer sicher ansprach. Das Auflösungsvermögen der Apparatur wurde dadurch nicht merklich verschlechtert; es war allein durch die Zählwerke bestimmt. Bei diesen handelte es sich um Telephonzähler der Firma Hasler in Bern mit einer Wicklung von 8000 Ohm.

Die beiden Zählrohre, die nach Fig. 1 je an einem Ende des Absorptionsrohres aufgestellt waren, waren zusammen mit den dazugehörigen Neher-Harper-Stufen in geerdete Metallkästen eingebaut, die Verstärker waren neben diesen montiert. Dagegen standen die beiden Zählwerke in der Mitte zwischen den beiden Zählapparaturen. Sie wurden jeweils gleichzeitig kurzgeschlossen und konnten also zusammen abgelesen werden.

Gleichfalls bei den beiden Zählwerken war die gemeinsame

¹⁾ H. PAETOW, Zeitschr. f. Phys. III, 770, 1938.

²⁾ H. V. NEHER u. W. W. HARPER, Phys. Rev. 49, 940, 1936.

Spannungsquelle für beide Anlagen aufgestellt. Es handelte sich dabei um ein Netzanschlussgerät, das im Institut von Herrn LEEMANN¹⁾ gebaut worden war. Dieses Gerät gibt stabilisierte Spannungen bis zu 1400 Volt, die bis auf $\pm 0,1\%$ konstant sind und gestattet eine Stromentnahme bis zu 60 mA. Ihm wurden die Spannungen für die Zählrohre und alle Verstärkeranodenspannungen entnommen. Wegen der Benutzung einer gemeinsamen Spannungsquelle für beide Apparaturen und wegen der langen Zuleitungen musste darauf geachtet werden, dass keine gegenseitige Einwirkung der beiden Zählanlagen bestand, dass also nicht die Stöße des einen Zählrohres auch im Zählwerk des anderen Kreises mitgezählt wurden. Zu diesem Zwecke wurden die Spannungen der Zählrohre und der ersten beiden Verstärkerröhren auf folgende Weise entkoppelt: In die Leitungen zwischen dem Spannungsgerät und den Eingangsklemmen der beiden Neher-Harper-Stufen bzw. der Verstärker wurden Widerstände von 10^5 Ohm eingeschaltet. Ausserdem wurden diese Eingangsklemmen direkt über Kondensatoren von 1—2 *Mf* mit der Erde verbunden. Die Schirmgitterspannungen für die Neher-Harper-Röhren mussten einem besonderen Netzanschlussgerät entnommen werden.

6. *Reinigungsapparatur für das Füllgas*: Der Sauerstoff, mit dem das Absorptionsrohr gefüllt wurde, war zunächst gewöhnlicher technischer Bombensauerstoff, der von der Carba A.G. Zürich durch Fraktionierung von flüssiger Luft gewonnen wird. Er wurde in das mit einer Gaede'schen Kapselpumpe auf 0,5 mm Hg leer gepumpte Rohr gefüllt. Anstelle eines Quecksilbermanometers, wodurch das Absorptionsrohr mit Quecksilberdampf verunreinigt worden wäre, wurde ein metallisches Bourdon-Manometer verwendet, das auf ± 1 mm Hg genau ist. Die Füllung des Rohres mit Sauerstoff erfolgte meistens nicht direkt, sondern das Absorptionsrohr wurde zuerst noch eine Zeitlang bei vermindertem Druck mit Sauerstoff durchspült. Da sich bei solchen Versuchen schwankende Resultate ergaben, wurde der Sauerstoff, ehe er in das Absorptionsrohr eintrat, noch einer besonderen Reinigung unterworfen, indem er durch konzentrierte Natronlauge und Jodkaliumlösung geleitet wurde, um dadurch die die Wellenlänge $\lambda = 2144$ Å.E. absorbierenden Verunreinigungen, wie etwa Ozon und Stickoxyde, zu entfernen. Zuletzt wurde der Sauerstoff mit Chlorcalcium und darauf mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Immer waren auch Wattefilter (Glaswolle) zum Abhalten von Staub eingeschaltet.

¹⁾ A. LEEMANN, *Helv. Phys. Acta* **12**, 397 (vgl. p. 402), 1939.

Später wurde der Reinheitsgrad noch erhöht. Der nun verwendete Sauerstoff war zu diesem Zweck von der Carba A.G. besonders sorgfältig fraktioniert, er enthielt mehr als 99,5% O_2 , das Übrige war N_2 und vielleicht etwas Ar. Er wurde durch die oben beschriebene Reinigungsapparatur und ausserdem noch durch ein Quarzrohr geleitet, das mittels eines elektrischen Ofens auf etwa $400^{\circ} C$ erhitzt war. Hierdurch sollten auch kleinste Mengen von Ozon beseitigt werden. Zur letzten Reinigung durchströmte der Sauerstoff eine Glasspirale, die mit flüssigem Sauerstoff gekühlt war. Die Durchströmungsgeschwindigkeit betrug etwa 10 ccm/sek. In einigen Versuchen wurde die Spirale mit flüssiger Luft statt mit flüssigem Sauerstoff gekühlt. Dann füllte sie sich allmählich durch Kondensation mit flüssigem Sauerstoff. Dieses Kondensat liess man langsam verdampfen; das erste Destillat wurde abgepumpt und erst, nachdem längere Zeit Verdampfung eingetreten war, wurde das Absorptionsrohr, wie oben beschrieben, durchgespült und gefüllt. Durch dieses Verfahren erhält man natürlich einen Sauerstoff, der noch reiner ist als das Ausgangsgas. Bei der Kühlung der Spirale mit flüssigem Sauerstoff kondensiert sich das Gas nicht, und es tritt daher diese Konzentrationssteigerung an Sauerstoff nicht ein. Es sei bemerkt, dass die Absorptionsmessungen in beiden Fällen (Kühlung mit flüssiger Luft oder mit flüssigem Sauerstoff) dasselbe Resultat ergaben, das heisst, unsere Versuche sind nicht genau genug, um einen Einfluss der geringen Beimischung von Stickstoff konstatieren zu können.

Auch die untersuchten $O_2 = N_2$ -Gemische wurden von der Carba besonders sorgfältig fraktioniert und durch dieselbe Reinigungsapparatur geschickt. Doch durfte in diesem Falle das Quarzrohr nicht erwärmt werden, weil sonst die Gefahr der Bildung von Stickoxyden bestanden hätte. Auch durfte die Spirale nur mit flüssigem Sauerstoff gekühlt werden, da sich sonst das Mischungsverhältnis geändert hätte.

7. *Die Anordnung der Messungen.* Die Absorptionsmessungen wurden folgendermassen angeordnet: Mit dem Zählrohr Z_1 (siehe Fig. 1) wurde die durch das Absorptionsrohr hindurchgehende Lichtintensität bestimmt und zwar erstens, wenn das Rohr Vakuum, zweitens, wenn es Sauerstoff oder ein anderes Gas enthielt. Durch diese beiden Messungen ist die Durchlässigkeit für die entsprechende Rohrfüllung bestimmt. Da aber die Lichtquelle nicht genügend konstant war, wurde die Intensität der in das Rohr einfallenden Strahlung bei beiden Messungen mit dem Zählrohr Z_2 (vgl. Fig. 1) kontrolliert. Dann berechnet sich die auf

konstante einfallende Intensität reduzierte Durchlässigkeit des Füllgases in folgender Weise:

Bezeichnet man mit $J_{1,v}$ die durch das Absorptionsrohr (mit den Quarzplatten) hindurchgehende Lichtintensität, wenn das Rohr *Vakuum* enthält, mit $J_{1,g}$ die hindurchgehende Lichtintensität, wenn das Rohr *Sauerstoff* oder ein anderes Gas enthält (beide Intensitäten gemessen mit Zählrohr Z_1), so gilt: $J_{1,g} = J_{1,v} \cdot 10^{-e}$, wo e die Extinktion des Gases darstellt.

Diese Gleichung gilt natürlich nur dann, wenn während der beiden Messungen (Rohr ohne Gas und mit Gas) die einfallende Lichtintensität konstant geblieben ist. In diesem Fall wäre die Durchlässigkeit D' für das Gas gegeben durch:

$$D' = \frac{J_{1,g}}{J_{1,v}}.$$

Hat sich aber die einfallende Lichtintensität in den beiden Versuchen geändert, was durch die an der Quarzplatte P reflektierte Strahlung, gemessen mit Zählrohr Z_2 , konstatiert wird, und hat sich für beide Fälle (Rohr ohne Gas und mit Gas) ergeben $J_{2,v}$ bzw. $J_{2,g}$, so ist die richtige Durchlässigkeit des Gases bezogen auf konstante einfallende Lichtintensität:

$$D = \frac{J_{1,g}}{J_{1,v}} \cdot \frac{J_{2,v}}{J_{2,g}} = 10^{-e},$$

oder die Extinktion des Gases:

$$e = \log \frac{1}{D} = \log \left(\frac{J_{2,g}}{J_{1,g}} \cdot \frac{J_{1,v}}{J_{2,v}} \right).$$

Öfters wurde beobachtet, dass während der Dauer einer Messung die Verhältnisse

$$\frac{J_{1,v}}{J_{2,v}} \quad \text{und} \quad \frac{J_{1,g}}{J_{2,g}}$$

nicht dieselben blieben. Da die Konstanz der Empfindlichkeit der Zählrohre mit γ -Strahlen stets geprüft und nachgewiesen wurde, ist es wahrscheinlich, dass diese Änderungen durch eine zufällig auftretende Variation des geometrischen Strahlenganges hervorgerufen wurden. (Dejustierung der Linsen oder der reflektierenden Quarzplatte.)

Um nun sicher zu sein, dass die ganze Apparatur während der Messung in ihrer Justierung geblieben war, wurde eine Bestimmung

der Durchlässigkeit nur dann als zuverlässig und gültig angesehen, wenn das zuerst gemessene Intensitätsverhältnis

$$\frac{J_{1,g}}{J_{2,g}} \text{ oder } \frac{J_{1,v}}{J_{2,v}}$$

(je nach der gewählten Reihenfolge der Füllungen im Rohr) *am Ende der Messung wiederholt*, innerhalb der Versuchsgenauigkeit dasselbe Resultat ergab. Für die Berechnung von D wurde dann der Mittelwert aus dem zuerst und dem zuletzt bestimmten Intensitätsverhältnis verwendet. Als Beispiel sei in Tabelle 1 ein ausführliches Protokoll einer Messreihe gegeben. Erwähnt sei noch, dass bei allen Einzelversuchen die gemessene Anzahl der Zählrohrstösse von derselben Grössenordnung war wie bei dem Beispiel der Tabelle 1.

Tabelle 1.

Messung vom 12. April 1940.

$\lambda = 2144 \text{ \AA.E.}$; $l = 2463 \text{ cm}$; $t = 17,3^\circ \text{ C}$.

Maximale Stosszahl: für Z_1 : 876 Stösse pro Min.; für Z_2 : 1162 Stösse pro Min.

| | Z_1 | Z_2 | Dauer der Messung |
|---|--------|--------|-------------------|
| a) Im Absorptionsrohr Vakuum: | | | |
| Gesamtzahl der Stösse | 5731 | 6276 | 21 Min. |
| Stosszahl pro Min. | 272,9 | 298,9 | |
| Korrektur wegen des Auflösungsvermögens . . | + 35,4 | + 29,7 | |
| Anzahl der Nullstösse pro Min. | 8,3 | 6,4 | |
| Korrigierte Stosszahl pro Min. | 300,0 | 322,2 | |
| Verhältnis $Z_{2,v}/Z_{1,v}$ (korrigiert) = 1,074 | | | |
| b) Im Absorptionsrohr gereinigter Sauerstoff von 248 mm Hg: | | | |
| Gesamtzahl der Stösse | 4881 | 5906 | 21 Min. |
| Stosszahl pro Min. | 232,4 | 281,2 | |
| Korrektur wegen des Auflösungsvermögens . . | + 25,4 | + 28,9 | |
| Anzahl der Nullstösse pro Min. | 8,3 | 6,4 | |
| Korrigierte Stosszahl pro Min. | 249,5 | 303,7 | |
| Verhältnis $Z_{1,g}/Z_{2,g}$ (korrigiert) = 0,8215 | | | |
| c) Im Absorptionsrohr wieder Vakuum: | | | |
| Gesamtzahl der Stösse | 5137 | 5426 | 21 Min. |
| Stosszahl pro Min. | 244,6 | 258,4 | |
| Korrektur wegen des Auflösungsvermögens . . | + 27,8 | + 24,2 | |
| Anzahl der Nullstösse pro Min. | 8,3 | 6,4 | |
| Korrigierte Stosszahl pro Min. | 264,1 | 276,1 | |
| Verhältnis $Z_{2,v}/Z_{1,v}$ (korrigiert) = 1,046 | | | |

Mittelwert für $Z_{2,v}/Z_{1,v} = 1,060$

Durchlässigkeit $D = Z_{1,g}/Z_{2,g} \cdot Z_{2,v}/Z_{1,v} = 0,8215 \cdot 1,060 = 0,8708$.

Ausdrücklich sei auch hervorgehoben, dass nicht etwa die gemessenen Absorptionen durch eine Ozonisierung des Sauerstoffs durch die verwendete Wellenlänge verfälscht sein können. Dafür haben sich bei den Messungen nie die geringsten Anzeichen ergeben (etwa mit der Zeit wachsende Absorption durch zunehmende Ozon-Konzentration). Für eine merkbare Ozonisierung war die verwendete Lichtintensität zu gering.

D. Ergebnisse der Messungen an Sauerstoff.

Die Ergebnisse aller Messungen sind in den Tabellen 2—4 zusammengefasst. Dabei bedeutet: p den Druck des Gases; D die Durchlässigkeit; $e = \log 1/D$ die Extinktion; \bar{e} den Mittelwert der Extinktion für den gemittelten Druck \bar{p} ; \bar{e}_0 denselben Mittelwert der Extinktion, aber nach Abzug des von der Rayleighstreuung herrührenden Betrages; ϵ_p den aus \bar{e}_0 berechneten Absorptionskoeffizienten, bezogen auf die Schichtdicke 1 cm bei dem Druck \bar{p} . Ferner ist noch das Datum der Versuche sowie die Art der verwendeten Lichtquelle (H_2 = Wasserstofflampe, Cd = Cadmiumlampe) angegeben.

Über die Korrektur wegen der Rayleigh-Streuung ist folgendes zu sagen: Nach PLANCK¹⁾ ist die durch Streuung hervorgerufene Lichtschwächung gegeben durch $i = i_0 e^{-h \cdot \beta}$, wobei h die durchstrahlte Schichtdicke des Gases ist und

$$\beta = \frac{8 \pi^3}{3 n \lambda^4} \cdot \frac{(\mu^2 - 1)^2}{\mu}.$$

Hierin ist $n = 2,70 \cdot 10^{19}$ die Loschmidt'sche Zahl, μ der Brechungsexponent von Sauerstoff, bzw. von den Gasgemischen für die Wellenlänge λ . Ist μ nahe gleich 1, so kann man schreiben:

$$\beta = \frac{32\pi^3}{3 n \lambda^4} (\mu - 1)^2 \cdot 0,434,$$

wenn man gleichzeitig zur Basis 10 übergeht.

Für den Wert des Brechungsexponenten wurde eingesetzt:

| | |
|---|-------------------|
| bei Sauerstoff | $\mu = 1,000326$ |
| bei 49,2 Volumprozent Sauerstoff . | |
| + 50,8 % Stickstoff . | $\mu = 1,000330$ |
| bei 18,9 Volumprozent Sauerstoff | |
| + 81,1 % Stickstoff . | $\mu = 1,000332$ |
| bei Luft (21 % O ₂) | $\mu = 1,0003324$ |

¹⁾ M. PLANCK, Berl. Sitz. Ber. 1904, Halbband I, p. 740.

Tabelle 2.
Messungen an ungereinigtem Sauerstoff.
(Bombensauerstoff)

| Datum | p | D | e | \bar{p} | \bar{e} | \bar{e}_0 | $\epsilon_p \cdot 10^5$ | Licht- quelle |
|-----------|-----|--------|-------|-----------|-------------------|-------------|-------------------------|------------------|
| 12. 4. 39 | 661 | 0,4080 | 0,389 | | | | | Cd |
| 14. 4. | 663 | 0,4883 | 0,311 | | | | | Cd |
| 15. 4. | 663 | 0,4723 | 0,326 | 663 | $0,330 \pm 0,004$ | 0,324 | $13,2 \pm 0,16$ | Cd |
| 21. 4. | 667 | 0,4764 | 0,322 | | | | | Cd |
| 27. 7. | 663 | 0,4794 | 0,319 | | | | | H ₂ |
| 30. 7. | 659 | 0,4847 | 0,315 | | | | | H ₂ |
| 21. 4. | 493 | 0,6074 | 0,217 | | | | | Cd |
| 21. 4. | 493 | 0,6381 | 0,195 | | | | | Cd |
| 1. 8. | 497 | 0,6316 | 0,200 | 495 | $0,212 \pm 0,005$ | 0,208 | $8,44 \pm 0,20$ | H ₂ |
| 16. 8. | 495 | 0,5815 | 0,235 | | | | | H ₂ |
| 12. 4. | 337 | 0,7975 | 0,098 | | | | | Cd |
| 14. 4. | 327 | 0,7653 | 0,116 | | | | | Cd |
| 15. 4. | 336 | 0,7547 | 0,122 | 333 | $0,113 \pm 0,004$ | 0,110 | $4,47 \pm 0,16$ | Cd |
| 27. 7. | 337 | 0,7721 | 0,112 | | | | | H ₂ |
| 30. 7. | 329 | 0,7679 | 0,115 | | | | | H ₂ |
| 21. 4. | 253 | 0,8724 | 0,059 | | | | | Cd |
| 21. 4. | 253 | 0,8732 | 0,059 | | | | | Cd |
| 1. 8. | 258 | 0,8636 | 0,064 | 255 | $0,061 \pm 0,005$ | 0,059 | $2,40 \pm 0,20$ | H ₂ |
| 16. 8. | 254 | 0,8719 | 0,060 | | | | | H ₂ |
| 12. 4. | 167 | 0,8662 | 0,062 | | | | | Cd |
| 14. 4. | 157 | 0,9054 | 0,043 | 164 | $0,056 \pm 0,006$ | 0,055 | $2,23 \pm 0,24$ | Cd |
| 15. 4. | 168 | 0,8634 | 0,064 | | | | | Cd |
| 25. 8. | 148 | 0,9026 | 0,045 | | | | | H ₂ |
| 25. 8. | 148 | 0,9726 | 0,012 | | | | | H ₂ |
| 28. 8. | 148 | 0,8261 | 0,083 | | | | | H ₂ |
| 5. 9. | 148 | 0,9483 | 0,023 | | | | | H ₂ |
| 5. 9. | 148 | 0,8342 | 0,079 | | | | | H ₂ |
| 14. 11. | 148 | 0,8947 | 0,048 | | | | | H ₂ |
| 15. 11. | 148 | 0,8731 | 0,059 | 148 | $0,050 \pm 0,003$ | 0,049 | $1,99 \pm 0,12$ | H ₂ |
| 15. 11. | 148 | 0,8763 | 0,057 | | | | | H ₂ |
| 15. 11. | 148 | 0,8847 | 0,053 | | | | | H ₂ |
| 15. 11. | 148 | 0,8400 | 0,076 | | | | | H ₂ |
| 16. 11. | 148 | 0,8529 | 0,069 | | | | | H ₂ |
| 16. 11. | 148 | 0,9274 | 0,033 | | | | | H ₂ |
| 16. 11. | 148 | 0,9260 | 0,033 | | | | | H ₂ |
| 16. 11. | 148 | 0,9205 | 0,036 | | | | | H ₂ |

Tabelle 3.

Messungen an gereinigtem Sauerstoff.
(Reinigungsmethoden siehe im Abschnitt C. 6)

| Datum | p | D | e | \bar{p} | \bar{e} | \bar{e}_0 | $\varepsilon_p \cdot 10^5$ | Licht- quelle |
|----------|-----|--------|-------|-----------|-------------------|-------------|----------------------------|------------------|
| 6. 4. 40 | 666 | 0,4340 | 0,363 | | | | | Cd |
| 11. 4. | 667 | 0,4646 | 0,333 | 662 | $0,330 \pm 0,006$ | 0,324 | $13,2 \pm 0,24$ | Cd |
| 12. 4. | 653 | 0,4887 | 0,311 | | | | | Cd |
| 13. 4. | 661 | 0,4865 | 0,313 | | | | | Cd |
| 6. 4. | 496 | 0,5853 | 0,233 | | | | | Cd |
| 12. 4. | 488 | 0,6492 | 0,188 | 492 | $0,211 \pm 0,008$ | 0,207 | $8,40 \pm 0,32$ | Cd |
| 4. 4. | 326 | 0,7851 | 0,105 | 325 | $0,115 \pm 0,008$ | 0,111 | $4,51 \pm 0,33$ | Cd |
| 7. 4. | 323 | 0,7519 | 0,124 | | | | | Cd |
| 7. 4. | 252 | 0,8173 | 0,088 | | | | | Cd |
| 12. 4. | 248 | 0,8708 | 0,060 | 251 | $0,077 \pm 0,007$ | 0,075 | $3,05 \pm 0,28$ | Cd |
| 14. 4. | 252 | 0,8257 | 0,083 | | | | | Cd |
| 11. 2. | 148 | 0,9350 | 0,029 | | | | | Cd |
| 12. 2. | 148 | 0,9662 | 0,015 | | | | | Cd |
| 13. 2. | 148 | 0,9420 | 0,026 | | | | | Cd |
| 13. 2. | 148 | 0,9490 | 0,023 | | | | | Cd |
| 16. 2. | 148 | 0,9120 | 0,040 | | | | | Cd |
| 16. 2. | 148 | 0,9515 | 0,022 | | | | | Cd |
| 17. 2. | 148 | 0,9950 | 0,002 | 148 | $0,031 \pm 0,003$ | 0,030 | $1,22 \pm 0,12$ | Cd |
| 17. 2. | 148 | 0,9160 | 0,038 | | | | | Cd |
| 4. 4. | 148 | 0,9690 | 0,014 | | | | | Cd |
| 7. 4. | 148 | 0,9180 | 0,037 | | | | | Cd |
| 11. 4. | 148 | 0,8930 | 0,049 | | | | | Cd |
| 11. 4. | 148 | 0,8935 | 0,049 | | | | | Cd |
| 14. 4. | 148 | 0,8704 | 0,060 | | | | | Cd |

Für alle Tabellen (2—4) gilt immer:

Verwendete Wellenlänge des Lichtes $\lambda = 2144$ Å.E.

Schichtdicke des absorbierenden Gases $l = 2463$ cm.

Mittlere Temperatur des absorbierenden Gases $\bar{t} = 18,0^\circ$ C.

Die höchste Temperatur, bei welcher Messungen ausgeführt wurden, betrug $19,8^\circ$ C, die tiefste $16,9^\circ$ C. Wegen ihres geringen Einflusses wurde von einer Temperaturkorrektur abgesehen.

In den Tabellen sind auch die Fehlergrenzen angegeben. Diese wurden für \bar{e} nach dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet, indem für die Partialfehler die statistischen Fehler der Zählwerkablesungen eingesetzt wurden. Beträgt eine

Tabelle 4.

Messungen an Luft und an Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen.

| Datum | p | D | e | \bar{p} | \bar{e} | \bar{e}_0 | $\varepsilon_p \cdot 10^5$ | Reinigung mit | Licht- quelle |
|--|-----|--------|-------|-----------|-------------------|-------------|----------------------------|---|------------------|
| I. Luft. | | | | | | | | | |
| a) Laboratoriumsluft (nach längerer Durchlüftung des Laboratoriums). | | | | | | | | | |
| 17. 11. 39 | 722 | 0,6932 | 0,159 | 726 | $0,187 \pm 0,008$ | 0,181 | $7,35 \pm 0,32$ | keine | H ₂ |
| 18. 11. 39 | 730 | 0,6110 | 0,214 | | | | | | H ₂ |
| b) Aussenluft (aus dem Freien durch ein Cu-Rohr angesaugt). | | | | | | | | | |
| 25. 11. 39 | 725 | 0,7010 | 0,154 | 725 | $0,154 \pm 0,012$ | 0,147 | $5,97 \pm 0,49$ | keine | H ₂ |
| c) Aussenluft gereinigt. | | | | | | | | | |
| 10. 12. 39 | 717 | 0,7605 | 0,119 | 717 | $0,119 \pm 0,012$ | 0,113 | $4,59 \pm 0,49$ | verd. H ₂ SO ₄ ; KJ; CaCl ₂ ; P ₂ O ₅ | H ₂ |
| d) Aussenluft gereinigt. | | | | | | | | | |
| 7. 12. 39 | 723 | 0,8219 | 0,085 | | | | | verd. NaOH; KJ; | H ₂ |
| 8. 12. 39 | 724 | 0,8505 | 0,070 | 723 | $0,086 \pm 0,006$ | 0,080 | $3,25 \pm 0,24$ | CaCl ₂ ; | |
| 9. 12. 39 | 723 | 0,7896 | 0,103 | | | | | P ₂ O ₅ | |
| e) Aussenluft gereinigt. | | | | | | | | | |
| 12. 12. 39 | 721 | 0,8725 | 0,059 | 721 | $0,072 \pm 0,008$ | 0,066 | $2,68 \pm 0,32$ | konz. NaOH; KJ; | H ₂ |
| 12. 12. 39 | 721 | 0,8246 | 0,084 | | | | | CaCl ₂ ; P ₂ O ₅ | H ₂ |
| II. Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch; 49,2 Volumprozent O ₂ . | | | | | | | | | |
| a) ungereinigt. | | | | | | | | | |
| 30. 4. 40 | 650 | 0,6862 | 0,164 | | | | | | Cd |
| 30. 4. 40 | 650 | 0,6909 | 0,161 | 650 | $0,165 \pm 0,007$ | 0,159 | $6,46 \pm 0,28$ | keine | Cd |
| 2. 5. 40 | 650 | 0,6770 | 0,169 | | | | | | Cd |
| b) gereinigt. | | | | | | | | | |
| 23. 5. 40 | 650 | 0,7509 | 0,124 | | | | | | Cd |
| 24. 5. 40 | 650 | 0,7308 | 0,136 | | | | | konz. NaOH; | Cd |
| 24. 5. 40 | 650 | 0,7400 | 0,131 | 650 | $0,138 \pm 0,006$ | 0,132 | $5,36 \pm 0,24$ | CaCl ₂ ; P ₂ O ₅ ; | Cd |
| 26. 5. 40 | 650 | 0,6940 | 0,159 | | | | | flüss. O ₂ | Cd |
| III. Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch; 18,9 Volumprozent O ₂ . | | | | | | | | | |
| a) ungereinigt. | | | | | | | | | |
| 28. 5. 40 | 650 | 0,7773 | 0,109 | 650 | $0,099 \pm 0,008$ | 0,093 | $3,78 \pm 0,33$ | keine | Cd |
| 28. 5. 40 | 650 | 0,8142 | 0,089 | | | | | | |
| b) gereinigt. | | | | | | | | | |
| 29. 5. 40 | 650 | 0,8499 | 0,071 | 650 | $0,074 \pm 0,008$ | 0,068 | $2,76 \pm 0,32$ | konz. NaOH; | Cd |
| 29. 5. 40 | 650 | 0,8382 | 0,077 | | | | | CaCl ₂ ; P ₂ O ₅ ; flüss. O ₂ | Cd |

Zählwerkablesung Z , so ist ihr statistischer Fehler gegeben durch \sqrt{Z} . Für die Messungen bei $\bar{p} = 148$ mm Hg liegen sowohl bei ungereinigtem Sauerstoff (Tabelle 2) als auch bei gereinigtem (Tabelle 3) eine genügende Anzahl von Einzelresultaten vor, um daraus auch den wahrscheinlichen Fehler des Mittelwertes zu berechnen. Diese beiden verschiedenen Fehlerberechnungen ergeben fast identische Resultate.

E. Diskussion der Resultate von Sauerstoff.

Wenn man die Extinktionskoeffizienten ε_p in den Tabellen 2 und 3 für ungereinigten und gereinigten Sauerstoff miteinander vergleicht, so bemerkt man, dass diese in dem Druckintervall von 663—325 mm Hg sehr gut übereinstimmen. Bei kleineren Drucken treten aber Abweichungen auf, die die Fehlergrenzen überschreiten. Vor allem ist darauf hinzuweisen, dass bei $p = 148$ mm Hg die Absorption des gereinigten Sauerstoffs bei weitem kleiner ist als die des ungereinigten. Es ist daraus zu schliessen, dass in dem Bombensauerstoff irgendwelche Verunreinigungen vorhanden sind, über deren Natur aber auf Grund der verwendeten Reinigungsmethoden nichts Sicheres ausgesagt werden kann. Es sollen daher hier nur die Ergebnisse von *gereinigtem* Sauerstoff behandelt werden.

In Tabelle 5 sind noch einmal die Werte von ε_p als Funktion des Druckes eingetragen. Falls das Beersche Gesetz gültig wäre, sollte ε_p/p konstant sein. Wie die dritte Kolonne der Tabelle 5 aber zeigt, ist das ganz und gar nicht der Fall. Ändert sich der Druck von 662 auf 148 mm Hg, so geht $\varepsilon_p/p \cdot 10^8$ von 19,9 auf 8,24, nimmt also auf weit über die Hälfte ab.

Auch das Gesetz von LIVEING und DEWAR¹⁾, nach dem für Sauerstoff ε_p proportional p^2 sein sollte, ist für unsere Wellenlänge nicht gültig, wie die vierte Kolonne von Tabelle 5 zeigt. Es wächst ε_p/p^2 in dem untersuchten Druckbereich auf etwa das Doppelte.

Der Ansatz ε_p proportional $p^{1,55}$ ergibt aber innerhalb der Fehlergrenzen eine gute Konstanz von $\varepsilon_p/p^{1,55}$, wie die fünfte Kolonne zeigt. Der Exponent 1,55 ist nach der Methode der kleinsten Quadrate auf 3 Ziffern genau abgeleitet, die angegebenen Fehler sind aus den Versuchsfehlern berechnet. Das Mittel ε der $\varepsilon_p/p^{1,55}$ -Werte, nämlich

$$\varepsilon = (5,62 \pm 0,36) \cdot 10^{-9}$$

ist in dem untersuchten Druckgebiet der Absorptions-Koeffizient

¹⁾ G. D. LIVEING u. J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. 46, 222, 1889.

Tabelle 5.
Gereinigter Sauerstoff.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. |
|-----|-------------------------|-----------------------------------|--|--|--|---|
| p | $\epsilon_p \cdot 10^5$ | $\frac{\epsilon_p}{p} \cdot 10^8$ | $\frac{\epsilon_p}{p^2} \cdot 10^{10}$ | $\frac{\epsilon_p}{p^{1,55}} \cdot 10^9$ | $\epsilon_p \cdot 10^5$ (ber.) = $\epsilon_p^{1,55}$ | $(\epsilon_p \text{ beob.} - \epsilon_p \text{ ber.}) \cdot 10^5$ |
| 662 | 13,2 ± 0,24 | 19,9 | 3,01 | 5,60 ± 0,10 | 13,2 | ± 0,0 |
| 492 | 8,40 ± 0,32 | 17,1 | 3,47 | 5,65 ± 0,22 | 8,36 | + 0,04 |
| 325 | 4,51 ± 0,33 | 13,9 | 4,27 | 5,76 ± 0,42 | 4,40 | + 0,11 |
| 251 | 3,05 ± 0,28 | 12,2 | 4,84 | 5,82 ± 0,53 | 2,95 | + 0,10 |
| 148 | 1,22 ± 0,12 | 8,24 | 5,57 | 5,28 ± 0,52 | 1,30 | - 0,08 |

$\epsilon = (5,62 \pm 0,36) \cdot 10^{-9}$

Tabelle 6.
 O_2 - N_2 -Gemische; $\lambda = 2144$ Å.E.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. |
|-------------------------------|-----------|---------------------------------------|-----------|---------------------------------------|---|---|--|
| | \bar{p} | $\epsilon_p \text{ beob.} \cdot 10^5$ | p_{O_2} | $\epsilon_{p_{O_2}}^{O_2} \cdot 10^5$ | nach Angström aus O_2 $\epsilon_p \cdot 10^5$ berechnet | $\epsilon^{O_2} = \frac{\epsilon_p}{c \cdot \bar{p}^{1,55}} \cdot 10^9$ | Luft von 760 mm Hg berechnet aus (ϵ_p beobachtet) $\cdot 10^5$ |
| Luft (21% O_2) | 722 | 3,00 ± 0,20 | 152 | 1,35 | 3,18 ± 0,20 | 5,30 ± 0,35 | 3,25 ± 0,22 |
| $O_2 + N_2$ (18,9% O_2) | 650 | 2,76 ± 0,32 | 123 | 0,98 | 2,43 ± 0,16 | 6,37 ± 0,74 | 3,91 ± 0,45 |
| $O_2 + N_2$ (49,2% O_2) | 650 | 5,36 ± 0,24 | 320 | 4,29 | 6,34 ± 0,41 | 4,76 ± 0,21 | 2,92 ± 0,13 |
| Luft nach BUISSON | 730 | 2,40 ± ? | 153 | 1,37 | 3,24 ± 0,21 | 4,17 ± ? | 2,55 ± ? |
| Luft nach DAWSON | 760 | 4,74 ± ? | 160 | 1,47 | 3,45 ± 0,22 | 7,73 ± ? | 4,74 ± ? |
| Mittel: HEILPERN | | | | | | | |
| BUISSON u. DAWSON | | | | | | | |
| Gesamtmittel | | | | | | | |
| Aus O_2 berechnet | | | | | | | |
| | | | | | | 5,48 ± 0,43 | 3,36 ± 0,27 |
| | | | | | | 5,95 | 3,65 |
| | | | | | | 5,67 | 3,47 |
| | | | | | | 5,62 ± 0,36 | 3,45 ± 0,22 |

des gereinigten Sauerstoffs für eine Schichtlänge von 1 cm und dem Druck von 1 mm Hg bei der Wellenlänge $\lambda = 2144 \text{ \AA.E.}$ und der mittleren Temperatur $t = 18,0^\circ \text{ C.}$

Wie gut durch das Druckgesetz

$$\varepsilon_p = (5,62 \pm 0,36) \cdot 10^{-9} \cdot p^{1.55}$$

die Versuchsergebnisse dargestellt werden, zeigt die Kolonne 6 und 7 der Tabelle 5, wo einerseits die aus ε berechneten Werte angeführt sind, andererseits die Abweichungen zwischen (ε_p beobachtet) und (ε_p berechnet). Diese Abweichungen liegen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, innerhalb der Versuchsfehler.

Um unser Resultat mit schon vorliegenden Versuchsergebnissen zu vergleichen, sind vor allem die in der Einleitung zitierten Untersuchungen von WARBURG heranzuziehen. Auch WARBURG stellt fest, dass das Beer'sche Gesetz nicht gültig ist. Die von ihm verwendete Wellenlänge „ $\lambda = 0,209 \mu$ “ liegt ebenso wie die von uns verwendete Wellenlänge $\lambda = 2144 \text{ \AA.E.}$ im Absorptionskontinuum des Sauerstoffs. Als Lichtquelle gebraucht WARBURG den Zinkfunken, so dass augenscheinlich mit „ $\lambda = 0,209 \mu$ “ die Zinklinie $\lambda = 2099,97 \approx 2100 \text{ \AA.E.}$ gemeint ist; dieses soll im Folgenden angenommen werden. WARBURG findet, dass der Absorptionskoeffizient näher proportional p^2 als proportional p ist, wobei zu bemerken ist, dass sich die Versuche von WARBURG auf 95-prozentigen Sauerstoff (+ 5% Stickstoff) beziehen. Versucht man seine Ergebnisse (l. c. Tabelle II, p. 234) durch ein Druckgesetz von der Form $\varepsilon_p = \varepsilon \cdot p^x$ darzustellen, so ergibt sich $x = 1,70^1$). Es ist allerdings darauf hinzuweisen, dass dann bei 2 Drucken ($p = 27,5$ und $293,5 \text{ kg/cm}^2$) Abweichungen von etwa 10% zwischen den berechneten und den beobachteten Werten auftreten, die sicher grösser sind als die Versuchsfehler. Es dürfte aber wohl der Schluss zu ziehen sein, dass das allgemeine Verhalten der Sauerstoffabsorption bei WARBURG identisch ist mit dem von uns gefundenen, besonders wenn man noch bedenkt, dass bei beiden Untersuchungen verschiedene Wellenlängen benutzt wurden.

Um nun zu sehen, ob unsere Ergebnisse mit den bisher im Kontinuum des Sauerstoffs angestellten Absorptionsmessungen im Einklang stehen (ein Absorptionskoeffizient für $\lambda = 2144 \text{ \AA.E.}$ liegt nicht vor), gehen wir folgendermassen vor. Es berechnet

¹⁾ Ebenfalls nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

sich aus unseren Versuchen der Absorptionskoeffizient α_H von reinem Sauerstoff bei einem Druck von einer Atmosphäre zu:

$$\alpha_H = (5,62 \pm 0,36) \cdot 10^{-9} \cdot 760^{1,55} \text{ oder}$$

$$\alpha_H = 0,000164 \pm 0,000011$$

Nun hat GRANATH¹⁾ die Absorption des Sauerstoffs von 1 Atmosphäre ebenfalls bei einigen Wellenlängen im kontinuierlichen Absorptionsgebiet gemessen. Er findet (ohne Rayleighkorrektion, die aber je nach der Wellenlänge nur $-0,24$, $-0,27$ resp. $-0,30 \cdot 10^{-5}$ ausmacht, also wohl innerhalb seiner Versuchsfehler fällt):

| λ | α_G |
|-----------|------------|
| 2000 Å.E. | 0,00050 |
| 2050 Å.E. | 0,00032 |
| 2100 Å.E. | 0,00025 |

Trägt man nun die Werte α_G von GRANATH und unseren Wert α_H als Funktion von λ auf (siehe Fig. 2), so schmiegen

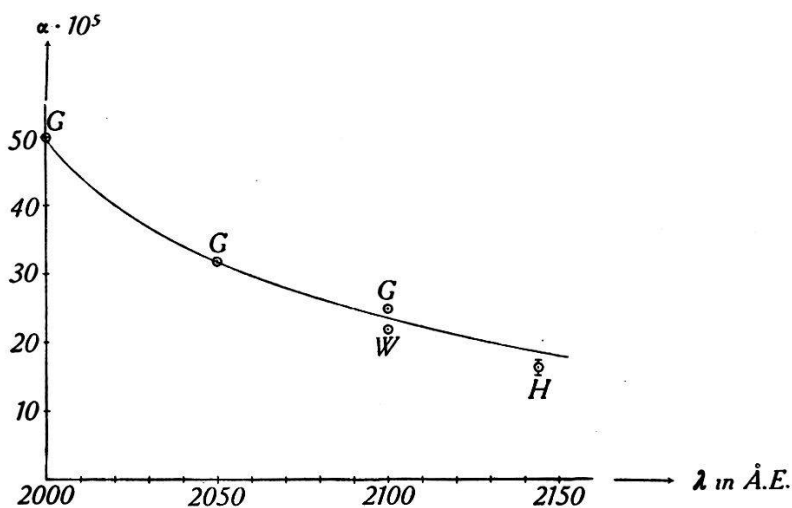


Fig. 2.

sich diese Punkte recht gut einer glatten gemeinsamen Kurve wohl innerhalb der Fehlergrenzen an. Der Fehler unseres Wertes, der in der Figur miteingezeichnet ist, scheint dafür zwar vielleicht etwas zu klein, aber die Fehler der Werte von GRANATH, besonders bei $\lambda = 2000$ und 2050 Å.E., sind viel grösser, wie man aus der Darstellung seiner Ergebnisse (l. c. Fig. 1) ersehen kann. Hinzu kommt noch folgendes: GRANATH hat seinen Sauerstoff sicherlich nicht so vorsichtig gereinigt wie wir. Er verwendet „commercial oxygen, purified with heated platinum black and phosphorus pentoxide“. Er hat auch seinen Wert nicht wegen der Rayleigh-Streuung korrigiert, doch spielt das keine grosse Rolle. Aber

¹⁾ L. P. GRANATH, Phys. Rev. **34**, 1045, 1929.

GRANATH misst gerade in einem Wellenlängenbiet, in welchem der Sauerstoff Absorptionsbanden hat. Es sind das diejenigen Banden, die zuerst von FÜCHTBAUER und HOLM¹⁾ bei hoher Temperatur gefunden wurden, die aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur beobachtbar sind und so z. B. von BUISSON, JAUSSEAN und ROUARD²⁾ in der Atmosphäre bei $\lambda = 2100 \text{ \AA.E.}$ gefunden wurden. Es ist klar, dass beim Hereinspielen dieser Absorptionsbanden die durch die 3 Punkte von GRANATH gelegte Kurve unsicher wird. Für eine genauere Diskussion fehlen alle quantitativen Angaben, da GRANATH seine Resultate nur in graphischer Darstellung gibt.

In der Figur 2 ist bei $\lambda = 2100 \text{ \AA.E.}$ noch ein Wert α_W eingetragen. Es ist dieses der Absorptionskoeffizient von reinem Sauerstoff, ebenfalls für eine Atmosphäre und 1 cm Schichtdicke, den WARBURG (l. c.) aus seinen Versuchen an 95-prozentigem Sauerstoff bei Drucken zwischen 27,5 und 392,5 kg/cm² abgeleitet hat. WARBURG findet $\alpha = 0,000507^3)$ für die Basis e . Umgerechnet auf die Basis 10 ergibt sich

$$\alpha_W = 0,000220$$

Es ist überraschend, wie gut der Wert von WARBURG mit dem von GRANATH bei $\lambda = 2100 \text{ \AA.E.}$ übereinstimmt. Denn WARBURG weist selbst darauf hin, dass seine Gleichungen, die er zu dieser Berechnung gebraucht, nur für kleine Drucke gültig sein können, bei den grossen Drucken aber höchstens als Interpolationsformeln zu gelten haben. Da nun WARBURG die Konstanten seiner Gleichungen aus den Versuchen bei *hohen* Drucken ableitet, so ist es sehr überraschend, dass bei der Extrapolation auf 1 Atmosphäre eine so gute Übereinstimmung besteht mit Versuchen, die direkt bei einer Atmosphäre ausgeführt worden sind.

Jedenfalls darf man nach Figur 2 sagen, dass die von uns bestimmte Absorption von Sauerstoff bei $\lambda = 2144 \text{ \AA.E.}$ mit den bisher bekannten Werten bei etwas kleineren Wellenlängen in guter Übereinstimmung zu stehen scheint.

Endlich gibt es noch für reinen Sauerstoff und 1 Atmosphäre den Wert α_K von KREUSLER⁴⁾:

$$\alpha_K = 0,00146 \text{ für } \lambda = 1930 \text{ \AA.E.,}$$

1) CHR. FÜCHTBAUER u. E. HOLM, Phys. Zeitschr. **26**, 345, 1925.

2) H. BUISSON, C. JAUSSEAN u. P. ROUARD, Rev. d'Optique **12**, 70, 1933.

3) Da bei den Versuchsbedingungen von WARBURG (hohe Drucke) die Rayleigh-Korrektur klein ist gegenüber der Messgenauigkeit, so sind die Warburg'schen Absorptionskoeffizienten unbeeinflusst durch Streuung. Dasselbe gilt natürlich für den berechneten Wert $\alpha = 0,000507$.

4) H. KREUSLER, Ann. d. Phys. **6**, 419, 1901.

der also nicht allzuweit ausserhalb des in Figur 2 dargestellten Wellenlängenbereiches fallen würde. Aber dieser Wert kommt für unsere Diskussion nicht in Betracht, da er gerade innerhalb einer der Schumann-Runge-Absorptionsbanden fällt (vergleiche GRANATH l. c.).

F. Ergebnisse der Messungen an Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen.

Wenn ein Gas bei der Absorption des Lichtes dem Beer'schen Gesetze nicht folgt, so ist wahrscheinlich anzunehmen, dass ein selbst nicht absorbierendes Fremdgas zugesetzt die Absorption erhöht¹⁾. Dieses Verhalten ist für Sauerstoff schon lange bekannt, wenn man ihm den nicht absorbierenden Stickstoff beimischt. So wiesen schon LIVEING und DEWAR²⁾ darauf hin, dass der Partialdruck des Sauerstoffs in atmosphärischer Luft, welcher die von JANSSEN³⁾ untersuchten diffusen Absorptionsbanden hervorbringt, um ein Viertel kleiner ist als der hierzu erforderliche Druck von reinem Sauerstoff. WARBURG⁴⁾ hat dann diese Erscheinung in atmosphärischer Luft bei hohen Drucken (97 bis 293,5 kg/cm²) und der Wellenlänge 2100 Å.E. quantitativ untersucht.

Dieser Fremdgaseinfluss wird nun, ausgehend von einer Idee ÅNGSTRÖMS (l. c.), immer so gedeutet, dass die Absorptionsfähigkeit des Sauerstoffmoleküls durch die Zusammenstösse mit den nichtabsorbierenden Stickstoffmolekülen geändert wird. Dieselbe Überlegung führt übrigens auch dazu, bei reinem Sauerstoff, also bei dem Zusammenstoss Sauerstoff-Sauerstoffmolekül, die Abhängigkeit der Absorption vom Druck zu verstehen, gleichgültig ob es sich dabei um einen verbotenen Elektronenübergang oder ein „Polarisationsgebilde“ (O₄) handelt⁵⁾.

Unsere Versuche an Luft und Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen (Tabelle 4) wurden ausgeführt, um quantitativ festzustellen, ob auch bei der Absorption von $\lambda = 2144$ Å.E. ein solcher Fremdgaseinfluss von Stickstoff auf Sauerstoff vorhanden ist. Leider liegen nur verhältnismässig wenige Messungen vor, doch glauben wir, dass die gezogenen Schlüsse nicht allzu unsicher sind.

Aus Tabelle 4 ist zu ersehen, dass alle ungereinigten Gase

¹⁾ K. ÅNGSTRÖM, Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik **4**, No. 30, 1908.

²⁾ G. D. LIVEING u. J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. **46**, 222, 1889.

³⁾ J. JANSSEN, C. R. **102**, 1352, 1886.

⁴⁾ E. WARBURG, Berliner Akad. Ber. **14**, 230, 1915.

⁵⁾ G. HERZBERG, Naturwiss. **20**, 577, 1932; W. FINKELNBURG u. W. STEINER, Zeitschr. f. Phys. **79**, 69, 1932; O. WULF, Proc. Nat. Acad. Sci., Washington **14**, 356, 609, 614, 1928; W. FINKELNBURG, Zeitschr. f. Physik **90**, 1, 1934; H. SALOW u. W. STEINER, Zeitschr. f. Physik **99**, 137, 1936.

sehr viel stärker absorbierten als die gereinigten. Im besonderen absorbierte Laboratoriumsluft, obgleich das Laboratorium erst längere Zeit gut durchlüftet worden war, stärker als Aussenluft, die man durch ein Kupferrohr aus dem Freien angesaugt hatte. Noch weiter nahm die Absorption ab, wenn die Aussenluft durch verdünnte H_2SO_4 und wässrige verdünnte KJ-Lösung gegangen war; getrocknet wurde die Luft darauf zuerst durch $CaCl_2$ und dann durch P_2O_5 . Besser schien es noch, wegen eventuell auftretender Schwefeloxyde, die H_2SO_4 fortzulassen; statt dessen wurde noch eine Waschflasche mit verdünnter oder konzentrierter wässriger NaOH-Lösung eingeschaltet. Die Reinigung der O_2-N_2 -Gemische, deren Mischungsverhältnis im Chemischen Institut der Universität Zürich analysiert wurde, geschah auf dieselbe Art, nur kam noch eine mit flüssigem *Sauerstoff* gekühlte Kondensationsvorlage hinzu, die KJ-Lösung wurde fortgelassen.

Durch die verwendeten Reinigungsmittel wurden ziemlich sicher die eventuell in den Gasen vorhandenen Verunreinigungen, wie etwa Ozon, Ammoniak und Stickoxyde fortgenommen. Selbstverständlich interessieren nur die Messergebnisse an gereinigten Gasgemischen. Um diese Resultate zu diskutieren, dient Tabelle 6.

In der ersten bis dritten Kolonne der Tabelle 6 sind die Mittelwerte der Resultate von Tabelle 4 für gereinigte Gasgemische aufgeführt. Hierbei ist zu bemerken, dass bei Luft der Versuch Ic der Tabelle 4 wegen der Verwendung von H_2SO_4 zur Reinigung fortgelassen wurde.

In denselben Kolonnen sind auch noch zwei, sich in der Literatur vorfindende Werte für die Absorption von atmosphärischer Luft bei $\lambda = 2144 \text{ \AA.E.}$ aufgenommen. Über den einen Wert, der der Arbeit von BUISSON und Mitarbeitern¹⁾ entnommen ist, muss folgendes gesagt werden. BUISSON hat seine Versuche im Tal der Ouvèze in der Vaucluse, etwa 100 km von Marseille entfernt, ausgeführt. Er gibt die Meereshöhe dieser Gegend zu etwa 300 m an und sagt, sein Absorptionskoeffizient beziehe sich auf Bedingungen „voisines des conditions normales“. Nun ist aber der mittlere Barometerdruck in einer Höhe von etwa 300 m ungefähr 730 mm Hg. Wir nehmen an, dass sich BUISSONS Wert auf diesen Druck bezieht. Die kleine Korrektion wegen des Staubgehaltes der Luft ($-0,03$) ist nicht berücksichtigt.

Der zweite vorliegende Wert des Absorptionskoeffizienten der atmosphärischen Luft bei $\lambda = 2144 \text{ \AA.E.}$ rührt von DAWSON,

¹⁾ H. BUISSON, C. JAUSERAN u. P. ROUARD, Rev. d'Optique **12**, 70, 1933.

²⁾ L. H. DAWSON, L. P. GRANATH u. E. O. HULBERT, Phys. Rev. **34**, 136, 1929.

GRANATH und HULBURT²⁾ her. Er ist aus der Figur 2 ihrer Arbeit entnommen und wegen der Rayleigh-Streuung korrigiert. Die Versuche wurden in Meereshöhe, etwa 8 km von Washington entfernt, ausgeführt. Als vorhandener Druck bei den Experimenten wird daher 760 mm Hg angenommen. Schon hier sei bemerkt, dass der Wert von DAWSON und Mitarbeitern sehr gross erscheint, worauf schon BUISSON (l. c.) hingewiesen hat. Der Grund dafür könnte entweder der sein, dass die Messungen in so geringer Entfernung von einer Grosstadt angestellt wurden (Verunreinigungen der Atmosphäre), oder aber weil die Autoren eine Schwächung des Lichtes durch Dunst nicht in Betracht ziehen. Zum letzten Punkt ist allerdings zu bemerken, dass DAWSON die Sichtweite bei diesen Versuchen als über 15 km angibt.

Über die Fehlergrenzen ihrer Werte geben weder BUISSON noch DAWSON irgendwelche Angaben.

Kolonne 4 der Tabelle 6 enthält die bei den einzelnen Mischungen vorhandenen Partialdrucke p_{O_2} des Sauerstoffs. Nach den Ausführungen in Abschnitt D berechnet sich die Extinktion $\varepsilon_{p_{O_2}}^{O_2}$ des Sauerstoffs allein bei den verschiedenen Partialdrucken p_{O_2} nach der Gleichung:

$$\varepsilon_{p_{O_2}}^{O_2} = 5,62 \cdot 10^{-9} \cdot p_{O_2}^{1,55}.$$

Diese Werte sind in der 5. Kolonne eingetragen. Man sieht, dass immer

$$\varepsilon_p \text{ (beob.)} > \varepsilon_{p_{O_2}}^{O_2} \text{ (ber.)},$$

wodurch sich der Fremdgaseinfluss des N_2 auf die Absorption des O_2 dokumentiert.

Um nun zu sehen, welches Druckgesetz bei den O_2 — N_2 -Gemischen für die Absorption von Licht für $\lambda = 2144$ Å.E. gültig ist, kann man so vorgehen.

Wenn die Druckabhängigkeit der Extinktion sowohl bei O_2 als auch bei den O_2 — N_2 -Gemischen allein durch den gegenseitigen Zusammenstoss der Moleküle ($O_2 \rightarrow O_2$ -Stoss oder $O_2 \rightarrow N_2$ -Stoss) bedingt wäre, so müsste nach ÅNGSTRÖM die Extinktion proportional p^2 sein. Das ist aber, wie wir für den O_2 gezeigt haben, nicht der Fall. Dass ein Druckexponent bei O_2 kleiner als zwei auftritt, kann auf zwei Arten erklärt werden. Einmal durch die Annahme, dass die Zustandsänderung, die das O_2 -Molekül beim Zusammenstoss erleidet, und die die Absorptionsfähigkeit des Moleküls auslöst, mit der Zeit abklingt. Dieses hat WARBURG (l. c.) getan und kommt dadurch zu einer Formel, nach der die

Extinktion für kleine Drucke mit p^2 , für grosse mit p proportional ist. WARBURGS Ergebnisse lassen sich aber, wie oben angegeben, mit genügender Annäherung durch einen Ansatz von der Form

$$\varepsilon_p \text{ proportional } p^{1,70}$$

darstellen. Es ist also wohl so, dass dieser Ansatz kein Gesetz, sondern mehr eine Interpolationsformel darstellt.

Die zweite Methode, um zu einem Druckexponenten bei O_2 kleiner als 2 zu gelangen, wäre folgende. Man nimmt an, dass sich die Absorption des O_2 aus verschiedenen Bestandteilen zusammensetzt. Einmal aus einer wirklichen Absorption des Sauerstoffmoleküls („molekulare Absorption“), die dem Beer'schen Gesetz folgt, und zweitens aus einer Absorption, die nur durch die Zusammenstösse der Moleküle ausgelöst wird. Auch bei dieser Überlegung würde der Darstellung der Extinktion durch einen Druckexponenten nur der Charakter einer Interpolationsformel zukommen.

Es sei bemerkt, dass in der Natur beide Fälle vorzukommen scheinen, bei denen ein Gas eine solche „molekulare Absorption“ besitzt oder aber nicht. Nach Frl. VON BAHR¹⁾ sind für das Ultrarot Methan und Ammoniak Beispiele für den ersten Fall, während z. B. bei Kohlenoxyd und Stickstoffoxydul die Absorption einer konstanten Menge der Gase mit abnehmendem Druck gegen Null hin zu konvergieren scheint, hier also die Gase erst durch den Druckeinfluss ihr Absorptionsvermögen erhalten.

Die vorliegenden Versuche an O_2 sind nicht genau genug, um entscheiden zu können, ob die gefundene Druckabhängigkeit der Extinktion ein wirkliches Gesetz oder aber nur eine Interpolationsformel darstellt.

ANGSTRÖM (l. c.) hat nun auf Grund eigener und von Frl. VON BAHR²⁾ im Ultrarot ausgeführter Versuche folgenden Satz für solche Fremdgaseinflüsse aufgestellt:

„Die Absorption einer Gasmischung ist gleich der Summe der Absorptionen der einzelnen Bestandteile, wenn die Absorption eines jeden Teiles als unter dem Totaldruck der Mischung stattfindend gerechnet wird“. Dieser Satz sagt nichts anderes aus, als dass die Stösse von gleichartigen oder ungleichartigen Molekülen sich in derselben Weise auf die absorbierenden Moleküle auswirken.

¹⁾ E. VON BAHR, Ann. d. Phys. **29**, 780 (siehe p. 790), 1909.

²⁾ E. VON BAHR, Ann. d. Phys. **29**, 780, 1909; **33**, 585, 1910.

WARBURG verwendet l. c. diesen Satz für Luft, indem er sagt, der Wert von ε_p „im Gemisch sollte gleich sein $21/100$ des Wertes für reinen Sauerstoff von einem Druck gleich dem totalen Druck der Mischung“. Bei seinen Versuchen im Ultraviolett für $\lambda = 2100 \text{ \AA.E.}$ findet aber WARBURG dieses *nicht* bestätigt.

Es zeigt sich aber allem Anschein nach, dass in den vorliegenden Versuchen die ÅNGSTRÖM'sche Regel Gültigkeit besitzt. Da sich wie oben gezeigt, die Absorption des reinen Sauerstoffs in dem untersuchten Druckbereich darstellen lässt durch

$$\varepsilon_p^{O_2} = \varepsilon^{O_2} \cdot p^{1,55},$$

so könnte man in Anlehnung an ÅNGSTRÖM versuchen, die Absorption ε_p für die O_2 — N_2 -Gemische von der Schichtdicke 1 cm, da der Stickstoff keine Absorption zeigt, darzustellen als

$$\varepsilon_p = \varepsilon^{O_2} \cdot p^{1,55} \cdot c,$$

wobei ε^{O_2} der Absorptionskoeffizient des reinen Sauerstoffs für 1 cm Schichtdicke und den Druck 1 mm Hg, p den *Gesamtdruck* und c die Konzentration des Sauerstoffs bedeutet.

In Kolonne 6 der Tabelle 6 sind die so, mit unserem Werte für Sauerstoff $\varepsilon^{O_2} = (5,62 \pm 0,36) \cdot 10^{-9}$, berechneten Werte für die verschiedenen Drucke angegeben. Wenn man ε_p beob. mit ε_p ber., also die Zahlen der Kolonnen 3 und 6, miteinander vergleicht, so sieht man, dass die Übereinstimmung recht befriedigend ist. Die Abweichungen betragen, ausser bei dem Wert von DAWSON und Mitarbeitern, kaum mehr als die Fehlergrenzen.

Noch auf etwas andere Weise lässt sich die letzte Gleichung prüfen. Wenn sie zutrifft, sollte man aus den beobachteten Extinktionen der *Gemische* den Koeffizienten ε^{O_2} von Sauerstoff berechnen können, nach:

$$\varepsilon^{O_2} = \frac{\varepsilon_p \text{ (beob.)}}{c \cdot p^{1,55}}.$$

Diese so berechneten Werte von ε^{O_2} sind in Kolonne 7 verzeichnet. Der Mittelwert, der aus unseren eigenen Messungen abgeleitet ist, ergibt: $\overline{\varepsilon^{O_2}} = (5,48 \pm 0,43) \cdot 10^{-9}$ gegen $\varepsilon = (5,62 \pm 0,36) \cdot 10^{-9}$ aus unseren Sauerstoffmessungen. Diese Übereinstimmung ist so gut wie sie überhaupt sein kann.

Auch der Mittelwert, der aus den Messungen von BUISSON und DAWSON abgeleitet ist ($\overline{\varepsilon^{O_2}} = 5,95 \cdot 10^{-9}$) zeigt keine zu grosse Abweichung, wobei es aber natürlich fraglich ist, ob es einen

Sinn hat, zwei so weit voneinander liegende Werte zu mitteln. Schon oben wurde darauf hingewiesen, dass der Wert von DAWSON vielleicht zu gross ist.

Schliesslich ist es noch möglich, nach der scheinbar so verifizierten Beziehung aus allen Beobachtungen die Extinktion α von Luft bei 1 cm Schichtdicke und 760 mm Druck zu berechnen. Denn es sollte gelten:

$$\text{a) für die Messungen an Luft: } \alpha = \frac{\varepsilon_p \text{ (beob.)}}{p^{1,55}} \cdot 760^{1,55}$$

$$\text{b) für die Messungen an Gemischen: } \alpha = \frac{\varepsilon_p \text{ (beob.)}}{p^{1,55}} \cdot 760^{1,55} \cdot \frac{c_0}{c_1},$$

wobei $c_0 = \frac{21}{100}$ die Sauerstoffkonzentration bei Luft und c_1 die Sauerstoffkonzentration des O_2 — N_2 -Gemisches (z. B. $c_1 = \frac{49,2}{100}$) bedeutet.

Die so berechneten Werte enthält Kolonne 8. Nimmt man das Mittel, das 1. aus unseren eigenen Messungen, 2. aus denen von BUISSON und DAWSON und 3. aus allen Beobachtungen abgeleitet ist, so ergibt sich

| | | | |
|---------------|---|--------------------|-----------------|
| Mittel für | { | HEILPERN | $3,36 \pm 0,27$ |
| | | BUISSON und DAWSON | $3,65 \pm ?$ |
| Gesamtmittel: | | | $3,47 \pm ?$ |

Aus dem reinen Sauerstoff dieselbe Extinktion für Luft berechnet, ergibt:

$$(5,62 \pm 0,36) \cdot 10^{-9} \cdot 760^{1,55} \cdot \frac{21}{100} = 3,45 \pm 0,22$$

also eine sehr gute Übereinstimmung.

Es sieht also so aus, als ob sich die Absorption von gereinigter Luft bei der Wellenlänge $\lambda = 2144 \text{ \AA.E.}$, bei einem Druck von $p \leq 760 \text{ mm Hg}$, bei der Schichtdicke 1 cm und der mittleren Temperatur $\bar{t} = 18,0^\circ \text{ C}$ darstellen liesse durch die Formel:

$$J = J_0 \cdot 10^{-5,62 \cdot 10^{-9} \cdot p^{1,55} \cdot \frac{21}{100} \cdot l}$$

oder

$$J = J_0 \cdot 10^{-1,18 \cdot 10^{-9} \cdot p^{1,55} \cdot l}$$

wobei die Fehlergrenze gegeben ist durch $(1,18 \pm 0,08)$. Auf Grund unserer Versuche kann für dieses Gesetz allerdings nur ein Gültigkeitsbereich von 148—760 mm Hg, dem hier untersuchten Druckgebiet, beansprucht werden. Es dürfte aber wahrscheinlich sein, dass das Gesetz auch noch für kleinere Drucke Gültigkeit behält.

Es liegt nun nahe, dieses Resultat über die Absorption der Luft für die Wellenlänge 2144 Å.E. auf die Erdatmosphäre anzuwenden, um die in der Einleitung erwähnte Frage zu diskutieren, ob am kurzwelligen Ende der Hartley'schen Absorptionsbande des Ozons noch ultraviolette Sonnenenergie die Erdoberfläche erreichen kann. Herr Prof. EDGAR MEYER wird selbst hierüber in einer besonderen Arbeit berichten.

Den in der Arbeit verwendeten schönen Quarz-Doppel-Monochromator nach VAN CITTERT hat das physikalische Institut von der „Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich“ erhalten. Auch hier sei für diese kostbare Spende herzlichst gedankt.

Zum Schluss möchte ich noch meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. EDGAR MEYER, herzlich danken für das grosse Interesse, das er dem Fortgang der Arbeit stets entgegenbrachte und die grosse Hilfsbereitschaft, die er bei allen Gelegenheiten bewies. Von ihm wurde das Thema der Arbeit vorgeschlagen und unter seiner Leitung ausgeführt. Ihm verdanke ich auch viele wertvolle Ausführungen zur Klärung der Ergebnisse. Herrn Prof. Dr. K. ZUBER bin ich für viele fördernde Anregungen und Ratschläge, sowie für seine stets lebenswürdige Unterstützung besonders in bezug auf die experimentelle Anordnung zu grösstem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. P. GÖTZ danke ich für aufschlussreiche Diskussionen.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.
