Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 22 (1949)

Heft: II

Artikel: Die Absorption des Lichtes durch Sauerstoff bei der Wellenlänge = 2144 ÅE. als Funktion des Druckes im Intervall von 0,2 bis 130 kg/cm²

Autor: Heilpern, Walter

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111993

Die Absorption des Lichtes durch Sauerstoff bei der Wellenlänge $\lambda = 2144$ ÅE. als Funktion des Druckes im Intervall von 0,2 bis 130 kg/cm²

von **Walter Heilpern.**

(28. I. 1949.)

A. Zusammenfassung.

Bei der in einem Absorptionskontinuum des Sauerstoffs liegenden Wellenlänge $\lambda = 2144$ ÅE wird versucht, die Absorption, die aus früheren Messungen bekannt ist, als Funktion des Druckes über ein grosses Intervall (von 0,2 bis 130 kg/cm²) einheitlich darzustellen.

Es wurde gefunden, dass die Formel:

$$E_p = (6{,}586 \pm 0{,}414)\, 10^{-5}\, p + (8{,}755 \pm 0{,}495)\, 10^{-5}\, p^2 \\ \pm (4{,}955 \pm 4{,}334)\, 10^{-8}\, p^3$$

(wobei E_p der Extinktionskoeffizienten für den Druck p in kg/cm² und die Schichtdicke $d = 1$ cm ist) die Experimente mit befriedigender Genauigkeit wiedergibt.

Der obigen Formel, die drei Konstanten enthält, wurde eine solche, mit nur zwei Konstanten, die also kein kubisches Glied in p aufweist, gegenübergestellt. Es ergab sich, dass die Messungen mit der letzteren Formel nur unwesentlich ungenauer als mit der ersteren dargestellt werden.

B. Einleitung.

In zwei früheren Arbeiten des Verfassers[1][2]) wurde die Absorption des Lichtes durch Sauerstoff in Abhängigkeit vom Druck gemessen; in der Arbeit I bei der Wellenlänge 2144 ÅE, in der Arbeit II im Bereich zwischen 2100 und 2400 ÅE. In der Arbeit I wurde das Druckgebiet zwischen 0,2012 und 0,8998 kg/cm² (148 bis 662 mm Hg), in der Arbeit II das Intervall zwischen 50 und 130 kg/cm² untersucht. Beide Male wurden Interpolationsformeln von der Form $E = E_0\, p^{\varkappa}$ aufgestellt (E ist die Extinktion beim Druck p, E_0 die Extinktion beim Druck 1), wobei sich für die Wellenlänge

[1]) W. Heilpern, H. P. A., **14**, 329, 1941; im Folgenden mit I bezeichnet.

[2]) W. Heilpern, H. P. A., **19**, 245, 1946; im Folgenden mit II bezeichnet.

2144 ÅE bei den niedrigen Drucken (Arbeit I) für $\varkappa$ der Wert 1,55, bei den hohen Drucken (Arbeit II) der Wert 2,11 ergab. Der grosse Unterschied zwischen den beiden Werten wurde damit erklärt (siehe II), dass der Absorption bei grossen und bei kleinen Drucken verschiedene Übergänge zu Grunde liegen. Diese Annahme erhielt ihre Begründung dadurch, dass in dem Bandensystem zwischen 2400 und 2800 ÅE, zu dem das Kontinuum in der Umgebung der Wellenlänge 2144 ÅE gehört, weitgehende Unterschiede gefunden wurden, je nach den zur Anwendung kommenden Drucken.

Finkelnburg und Steiner[1]) fanden für Drucke zwischen 60 und 600 Atm. ein System von Triplettbanden, deren Intensität ungefähr quadratisch mit dem Druck zunimmt. Sie ordneten es dem Übergang $^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Delta_u$ zu, der wegen Verletzung der Auswahlregel $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ für das ungestörte Einzelmolekül streng verboten ist. Mit der Annahme, dass durch die Stösse zwischen den Molekülen das Übergangsverbot aufgehoben wird, erklären die Autoren die quadratische Druckabhängigkeit der Absorption.

Herzberg[2]) fand dagegen bei Atmosphärendruck ein Bandensystem, dessen Maxima einfach sind und in ihrer Lage nicht exakt mit denen der Finkelnburg-Steiner-Banden übereinstimmen. Er ordnete daher diesen Banden einen anderen Übergang $^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$ zu, der auch verboten ist, aber nicht exakt, so dass auch dem einzelnen Molekül eine schwache Absorption zukommt. Es ist daher anzunehmen, dass die Intensität dieser Banden linear mit dem Druck zunimmt. Dies wird besonders durch die Untersuchungen von Salow[3]) bestätigt, der im gleichen Wellenlängenbereich zeigen konnte, dass bei kontinuierlicher Variation des Druckes die Triplettbanden nicht kontinuierlich in die einfachen Banden übergehen, sondern dass bei 14 Atm. nur die ersteren, bei 12 Atm. beide Bandensysteme gleichzeitig, und bei 5 Atm. nur die letzteren nachweisbar sind.

Es ist daher anzunehmen, dass auch das Absorptions*kontinuum*, welches sich an diese Banden bei deren gemeinsamer Konvergenzstelle (2410 ÅE) nach kürzeren Wellen hin anschliesst, aus *zwei* Teilen zusammengesetzt ist. Ob dies wirklich der Fall ist, kann nur dadurch nachgewiesen werden, dass die Absorption, je nach dem angewendeten Druckbereich, als Funktion des Druckes verschieden rasch ansteigt. Das ist aber gerade das, was bei der Wellenlänge 2144 ÅE experimentell nachgewiesen wurde, wie aus den oben auf-

[1]) W. Finkelnburg und W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932.

[2]) G. Herzberg, Naturwiss. **20**, 577, 1932.

[3]) H. Salow, Diss. Berlin 1935.

geführten verschiedenen Werten für den Druckexponenten hervorgeht.

In der Arbeit II wurde bereits auf graphischem Wege der Nachweis erbracht, dass die Messungen bei der Wellenlänge 2144 ÅE, die einerseits bei kleinen, andererseits bei grossen Drucken erfolgten, miteinander verträglich sind, das heisst, dass die Extinktion im ganzen Druckbereich zwischen 0,2 und 130 kg/cm² als Funktion des Druckes durch eine stetige, monoton anwachsende Kurve dargestellt werden kann.

Ziel der vorliegenden Mitteilung ist es nun, bei der Wellenlänge 2144 ÅE den Extinktionskoeffizienten E_p für das ganze Druckgebiet zwischen 0,2 und 130 kg/cm² auch rechnerisch durch eine einzige Formel von der Form:

$$E_p = E_1 p + E_2 p^2 + E_3 p^3 + \dots E_n p^n + \dots$$

darzustellen.

Es muss aber betont werden, dass es sich auch in diesem Fall nur um eine Interpolationsformel handeln kann. Denn bei einer eventuellen Interpretation des Zusammenhanges zwischen den Koeffizienten E_2 und E_3 und der Zahl der Zweier-, bzw. Dreierstösse ist grosse Vorsicht geboten, da über den Mechanismus der Anregung durch Stösse nur sehr wenig bekannt ist, und ausserdem der Begriff der gaskinetischen Stosszahl bei den hohen zur Anwendung kommenden Drucken (bis 130 kg/cm²) wohl seine einfache mechanische Bedeutung verliert.

Der Hauptvorteil der obigen Formel liegt indessen darin, dass sie wahrscheinlich eine Extrapolation nach kleineren Drucken gestattet. Das ist deshalb erwünscht, weil bei kleineren Drucken (unter 0,2 kg/cm²) Messungen auf grosse Schwierigkeiten stossen würden. Wie aus der Arbeit I hervorgeht, musste bereits bei Drucken unter 1 kg/cm² ein 25 m langes Absorptionsrohr verwendet werden, um eine genügend grosse Genauigkeit zu erhalten. Die Möglichkeit der Extrapolation nach kleinen Drucken ist aber von Bedeutung für die Kenntnis der Absorption der höheren Luftschichten der Atmosphäre. Diese ist in der Umgebung der Wellenlänge 2144 ÅE deshalb interessant, weil in diesem Spektralbereich die kombinierte Sauerstoff-Ozon-Absorption ein Minimum besitzt, wobei beide Gase etwa gleichviel zur Gesamtabsorption beitragen. Dadurch ist es möglich, dass Sonnenlicht dieses Wellengebietes den Erdboden erreicht; eine Frage, die zuerst von Edgar Meyer aufgeworfen und die experimentell mehrmals, mit wechselndem Erfolg zu beantworten gesucht wurde[1]). Eine genauere Abschätzung der Gesamt-

[1]) Z. B. Edgar Meyer, H. P. A. **14**, 625, 1941 mit weiteren Literaturangaben.

absorption der Atmosphäre in diesem Spektralgebiet ist allerdings nur dann möglich, wenn auch der Einfluss des Stickstoffs auf die Absorption durch Sauerstoff berücksichtigt wird. Aus diesem Grunde wurden auch Messungen an Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen bei hohen Drucken angestellt, über die später berichtet werden soll.

Da bei hohen Drucken, wie schon erwähnt, ein Druckexponent der Absorption gefunden wurde, der grösser als 2 ist ($\varkappa = 2{,}11$), erscheint es zweckmässig, die Absorption des Sauerstoffs durch eine Formel vom obigen Typus mit drei Konstanten darzustellen, die Potenzreihe in p also erst nach dem kubischen Glied abzubrechen. Weil aber für die spätere Berücksichtigung des Stickstoffeinflusses auf die Sauerstoffabsorption eine einfachere Formel von grossem Vorteil ist, soll auch versucht werden, die experimentellen Werte durch eine Formel mit nur zwei Konstanten darzustellen.

C. Aufstellung der Formeln.

In der Tabelle I sind die für die Aufstellung der Formeln als Grundlage dienenden Messungen mit ihren Fehlern nochmals aufgeführt. Es werden dabei alle Drucke in kg/cm² und die dazu gehörigen Extinktionskoeffizienten E_p für die Schichtdicke $d = 1$ cm angegeben. E_p ist definiert durch die Gleichung: $I = I_0 \cdot 10^{-E_p \cdot d}$.

Tabelle I.

Messungen bei der Wellenlänge $\lambda = 2144$ ÅE.

p in kg/cm²	E_p ($d = 1$ cm)	Messfehler in E_p	Mittlerer Fehler der Einzelmessung
0,2012	$1{,}22 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0{,}12 \cdot 10^{-5}$	
0,3412	$3{,}05 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0{,}28 \cdot 10^{-5}$	
0,4417	$4{,}51 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0{,}33 \cdot 10^{-5}$	$0{,}30 \cdot 10^{-5}$
0,6687	$8{,}40 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0{,}32 \cdot 10^{-5}$	
0,8998	$13{,}2 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0{,}24 \cdot 10^{-5}$	
50	0,214	$\pm$ 0,010	
60	0,312	$\pm$ 0,010	
70	0,437	$\pm$ 0,010	
80	0,558	$\pm$ 0,010	
90	0,750	$\pm$ 0,010	0,022
100	0,933	$\pm$ 0,029	
110	1,131	$\pm$ 0,029	
120	1,402	$\pm$ 0,029	
130	1,572	$\pm$ 0,029	

Es sollen nun in der Formel: $E = E_1 p + E_2 p^2 + E_3 p^3$ die Konstanten E_1, E_2, E_3 berechnet werden. Dies geschieht mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate.

Wie man aus der Tabelle I sieht, sind die absoluten Fehler der Messungen im Gebiet der grossen Drucke einerseits[1]) und im Gebiet der kleinen Drucke andererseits je ungefähr gleichgross, so dass man berechtigt ist, die beiden in der Tabelle angegebenen Werte für den mittleren Fehler zu bilden.

Diese beiden Werte sind aber nun um einen Faktor von ungefähr 10^4 verschieden. Würde man diesen Umstand nicht beachten und trotzdem formell die Methode der kleinsten Quadrate anwenden, so würden die Messungen bei den kleinen Drucken gar nicht ins Gewicht fallen, weil die Quadrate ihrer Fehler bei der Bildung der Gesamtsumme der Fehlerquadrate vernachlässigbar klein wären. Daher würde ein ganz unsinniges Resultat die Folge sein; die der gewonnenen Formel entsprechende Kurve würde so verlaufen, als ob die Messpunkte bei den tiefen Drucken gar nicht vorhanden wären.

Diese Schwierigkeit kann nur dadurch behoben werden, dass bei der Bildung der Summe der Fehlerquadrate die Messungen bei den kleinen Drucken stärker berücksichtigt werden, und zwar so, dass ihre Fehlerquadrate von der Grössenordnung der Fehlerquadrate der Messungen bei den grossen Drucken werden. Zu diesem Zweck erteilt man allen Messungen im Gebiet der kleinen Drucke das Gewicht G, während den Messungen bei den hohen Drucken das Gewicht 1 zukommt. Zur Bestimmung von G fasst man jeden experimentellen Wert im Bereich der niedrigen Drucke als *Mittelwert* von je l *hypothetischen* Einzelmessungen auf. Hat der Mittelwert den Fehler δ, so kommt dann der Einzelmessung der Fehler $l \cdot \delta$ zu. Wählt man in unserem Fall nun $l = 10^4$, so kommt der hypothetischen Einzelmessung bei kleinem Druck ungefähr der gleiche Fehler zu wie einer wirklichen Messung bei hohem Druck. Es ist also jeder Messung bei tiefem Druck das Gewicht $G = l^2 = 10^8$ zu erteilen, das heisst, statt jeder Messung bei niedrigem Druck sind 10^8 hypothetische Einzelmessungen mit den gleichen Werten für Druck und Extinktion in die Rechnung einzuführen.

Unter diesen Voraussetzungen erhält man mittels der Methode der kleinsten Quadrate für die zu berechnenden Konstanten die folgenden Werte: $E_1 = (6{,}586 \pm 0{,}414) \cdot 10^{-5}$; $E_2 = (8{,}755 \pm 0{,}495) \cdot 10^{-5}$; $E_3 = (4{,}955 \pm 4{,}334) \cdot 10^{-8}$.

[1]) Dass unter den 9 bei hohen Drucken erhaltenen Extinktionswerten (Messungen der Arbeit II) zwei verschiedene Fehlerwerte auftreten, hat seinen Grund darin, dass zwei verschiedene Schichtdicken benutzt wurden. Hierüber, sowie über die genaue Abschätzung des Messfehlers siehe II, S. 255 bis 258.

Wie man sieht, ist der Fehler des Koeffizienten E_3 von derselben Grössenordnung wie E_3 selbst. Es liegt also auch aus diesem Grunde nahe, die Konstanten E_1 und E_2 unter der Voraussetzung zu bestimmen, dass $E_3 = 0$ ist, also eine Formel mit nur zwei Konstanten aufzustellen. In diesem Fall ergeben sich die Werte:

$$E_1 = (6{,}159 \pm 0{,}224) \cdot 10^{-5}; \quad E_2 = (9{,}315 \pm 0{,}091) \cdot 10^{-5}.$$

Die beiden Formeln lauten also:

$$E_p = (6{,}586 \pm 0{,}414) \cdot 10^{-5} \cdot p + (8{,}755 \pm 0{,}495) \cdot 10^{-5} \cdot p^2 + (4{,}955 \pm 4{,}334) \cdot 10^{-8} \cdot p^3. \tag{1}$$

$$E_p = (6{,}159 \pm 0{,}224) \cdot 10^{-5} \cdot p + (9{,}315 \pm 0{,}091) \cdot 10^{-5} \cdot p^2. \tag{2}$$

D. Diskussion.

Damit man sehen kann, wie gut die in der Tabelle I aufgeführten Messungen durch die beiden Formeln dargestellt werden, wurden in der Tabelle II die nach den Formeln (1) und (2) berechneten Extinktionskoeffizienten mit den experimentell erhaltenen zusammengestellt (Spalten 2 bis 4). Ausserdem werden die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Werten mit den experimentellen Fehlern verglichen (Spalten 5 bis 7).

Tabelle II.

Vergleich der experimentellen und der berechneten Extinktionskoeffizienten.

p in kg/cm²	E_p (exp.)	E_p (ber.) (1)	E_p (ber.) (2)	ΔE_p (exp.)	E_p exp. − E_p ber. (1)	E_p exp. − E_p ber. (2)
0,2012	$1{,}22 \cdot 10^{-5}$	$1{,}680 \cdot 10^{-5}$	$1{,}618 \cdot 10^{-5}$	$0{,}12 \cdot 10^{-5}$	$0{,}46 \cdot 10^{-5}$	$0{,}40 \cdot 10^{-5}$
0,3412	$3{,}05 \cdot 10^{-5}$	$3{,}267 \cdot 10^{-5}$	$3{,}188 \cdot 10^{-5}$	$0{,}28 \cdot 10^{-5}$	$0{,}22 \cdot 10^{-5}$	$0{,}14 \cdot 10^{-5}$
0,4417	$4{,}51 \cdot 10^{-5}$	$4{,}618 \cdot 10^{-5}$	$4{,}539 \cdot 10^{-5}$	$0{,}33 \cdot 10^{-5}$	$0{,}11 \cdot 10^{-5}$	$0{,}03 \cdot 10^{-5}$
0,6687	$8{,}40 \cdot 10^{-5}$	$8{,}321 \cdot 10^{-5}$	$8{,}284 \cdot 10^{-5}$	$0{,}32 \cdot 10^{-5}$	$0.08 \cdot 10^{-5}$	$0{,}12 \cdot 10^{-5}$
0,8998	$13{,}2 \cdot 10^{-5}$	$13{,}018 \cdot 10^{-5}$	$13{,}081 \cdot 10^{-5}$	$0{,}24 \cdot 10^{-5}$	$0{,}18 \cdot 10^{-5}$	$0{,}12 \cdot 10^{-5}$
50	0,214	0,2284	0,2356	0,010	0,014	0,022
60	0,312	0,3298	0,3385	0,010	0,018	0,027
70	0,437	0,4506	0,4600	0,010	0,014	0,023
80	0,558	0,5910	0,6001	0,010	0,033	0,042
90	0,750	0,7512	0,7589	0,010	0,001	0,009
100	0,933	0,9316	0,9362	0,029	0,001	0,003
110	1,131	1,1326	1,1321	0,029	0,002	0,001
120	1,402	1,3542	1,3466	0,029	0,048	0,055
130	1,572	1,5970	1,5797	0,029	0,025	0,007
		$\sqrt{\frac{\Sigma (E_p \text{ exp.} - E_p \text{ ber.})^2}{n-m}}$		=	0,0266	0,0270

Schliesslich werden noch aus diesen Abweichungen der Einzelwerte die «mittleren Fehler» für alle Messungen, und zwar nach beiden Darstellungsarten berechnet. Dieses geschieht gemäss der Formel: $\sqrt{\frac{\Sigma (E_{\text{ber.}} - E_{\text{exp.}})^2}{n-m}}$ wobei bedeutet: n die Anzahl der Messungen, m die Anzahl der Konstanten; für Formel (1) ist $n = 14$, $m = 3$; für Formel (2) ist $n = 14$, $m = 2$. Bei der Berechnung muss darauf geachtet werden, dass für die Messungen bei den kleinen Drucken die oben definierten und zur Rechnung benutzten 10^4 mal grösseren Fehler der «hypothetischen Einzelmessungen» einzusetzen sind. Diese so berechneten Werte enthalten sowohl die experimentellen als auch die durch die Darstellung der Messungen vermittelst der Interpolationsformeln hervorgerufenen Fehler. Der letztere Anteil muss aber recht klein sein, da die Gesamtfehler die Grössenordnung der experimentellen Fehler nicht überschreiten und zwar für beide Formeln, also unabhängig vom Vorhandensein des kubischen Gliedes in p.

Es zeigt sich also, dass die Darstellung der Extinktionskoeffizienten E_p als Funktion von Potenzen von p recht gut ist. Es ist dies umso bemerkenswerter, als der Berechnung Experimente zu Grunde liegen, die in Gebieten von um zwei Zehnerpotenzen verschiedenen Drucken gemacht wurden, und bei denen auch ganz verschiedene Messmethoden zur Anwendung kamen.

Herrn Prof. EDGAR MEYER danke ich herzlich für sein grosses Interesse, seine fördernden Ratschläge und für die ausführlichen Diskussionen.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.