

| | |
|---------------------|--|
| Zeitschrift: | Helvetica Physica Acta |
| Band: | 25 (1952) |
| Heft: | VII |
| Artikel: | Der Fremdgaseinfluss von Stickstoff auf die Lichtabsorption des Sauerstoffs als Funktion vom Druck |
| Autor: | Heilpern, Walter |
| DOI: | https://doi.org/10.5169/seals-112333 |

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 16.01.2026

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

Der Fremdgaseinfluss von Stickstoff auf die Lichtabsorption des Sauerstoffs als Funktion vom Druck

von Walter Heilpern.

(25. VIII. 1952.)

A. Zusammenfassung.

Im Gebiet des Absorptionskontinuums des Sauerstoffes zwischen $\lambda = 2100$ und 2400 \AA und bei 8 verschiedenen Drucken (zwischen 50 und $126,7 \text{ kg/cm}^2$) wurden die Extinktionskoeffizienten für ein Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch von derselben Zusammensetzung wie Luft bestimmt. Proben atmosphärischer Luft zeigten bei gleichem Gesamtdruck innerhalb der Versuchsgenauigkeit dieselben Resultate. Es ergab sich, dass die Absorption (ebenso wie die des reinen Sauerstoffs) mit dem Druck exponentiell ansteigt. Der gefundene Wert der Druckexponenten ist fast unabhängig von der Wellenlänge und im Mittel um den Betrag 0,23 kleiner als bei Sauerstoff.

Ferner konnte gezeigt werden, dass für den Einfluss des Stickstoffs auf die Absorption des Sauerstoffs die Angströmsche Annahme nicht gilt. Der Einfluss des Stickstoffs wächst bei konstanten Drucken mit zunehmender Wellenlänge.

Für die Wellenlänge $\lambda = 2144 \text{ \AA}$ wird unter Zuhilfenahme älterer Messungen des Verfassers an Sauerstoff bei kleinen Drucken die folgende Interpolationsformel angegeben, die im Druckintervall von 0,2 bis 130 kg/cm^2 gültig ist und den Einfluss des Stickstoffs berücksichtigt:

$$\begin{aligned}\varepsilon_P = & (6,169 \pm 0,224) \cdot 10^{-5} p_1 + (9,300 \pm 0,091) \cdot 10^{-5} p_1^2 \\ & + (4,007 \pm 0,162) \cdot 10^{-5} p_1 p_2\end{aligned}$$

(ε_P ist dabei der Extinktionskoeffizient der Luft beim Gesamtdruck P , der sich aus den Partialdrucken p_1 und p_2 des Sauerstoffs bzw. Stickstoffs zusammensetzt.)

Mit Hilfe der Ergebnisse von BUISSON und Mitarbeitern lassen sich entsprechende Formeln für 7 weitere Wellenlängen im untersuchten Bereich angeben, deren Richtigkeit durch Vergleich mit älteren Messungen an Sauerstoff und solchen an einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch mit anderem Konzentrationsverhältnis bestätigt wird.

B. Einleitung.

Die vorliegende Untersuchung stellt eine Weiterführung von zwei früheren Arbeiten des Verfassers¹⁾ dar, in denen im gleichen Wellenlängengebiet die Absorption von reinem Sauerstoff gemessen wurde.

In der ersten dieser Arbeiten wurden auch einige Absorptionskoeffizienten für Luft- und Sauerstoff-Stickstoff-Gemische angegeben. Diese waren aber zu ungenau und zu wenig zahlreich, um genaue Aussagen über die Druckabhängigkeit der Absorption machen zu können.

Die Absorption der Luft in diesem Spektralgebiet, deren Kenntnis für die Durchlässigkeit der Atmosphäre gegenüber der Sonnenstrahlung von besonderem Interesse ist, muss gesondert bestimmt werden, weil sie aus der des reinen Sauerstoffs allein nicht berechnet werden kann. Denn, da die Absorption des Sauerstoffs das Beersche Gesetz nicht befolgt, ist anzunehmen, dass in dem untersuchten Spektralbereich der Stickstoff der Luft, ohne selbst zu absorbieren, die Absorption des Sauerstoffs erhöht. Ein solcher Fremdgaseeinfluss ist in diesem Spektralbereich schon oft (Literaturangaben hierüber siehe in I), in neuerer Zeit besonders von FINKELNBURG und STEINER²⁾ sowie von SALOW³⁾ festgestellt worden. SALOW hat auch bereits den Fremdgaseeinfluss des Stickstoffs quantitativ zu erfassen gesucht. Dabei ging er von der Voraussetzung aus, dass die Absorption des Sauerstoffs bei Anwesenheit von Stickstoff, ebenso wie die des reinen Sauerstoffs, unabhängig vom Druck, rein *quadratisch* mit dem Druck zunimmt. Dass SALOW zu dieser Auffassung gelangte, dürfte dem Umstand zuzuschreiben sein, dass er seine Versuche nur bei hohen Drucken ausführte. (Der Sauerstoffpartialdruck betrug mindestens 15 kg/cm².) Aus den Messungen des Verfassers (siehe I und II) geht aber hervor, dass bei reinem

¹⁾ W. HEILPERN, Helv. Phys. Acta **14**, 329 (1941), im folgenden mit I bezeichnet und W. HEILPERN, Helv. Phys. Acta **19**, 245 (1946), im folgenden mit II bezeichnet.

²⁾ W. FINKELNBURG und W. STEINER, Z. f. Phys. **79**, 69 (1932).

³⁾ H. SALOW, Diss., Berlin 1935.

Sauerstoff die Absorption *bei hohen Drucken schneller* mit dem Druck anwächst als bei tiefen Drucken. Dies folgt daraus, dass sich in der Formel $E_p = E_0 p^\alpha$ (wobei E_p die Extinktion beim Druck p , E_0 und α -Konstanten sind) bei kleinen Drucken (p zwischen 0,2012 und 0,8998 kg/cm²; $\lambda = 2144 \text{ \AA}$; siehe I) ein wesentlich kleinerer Wert als 2, nämlich 1,55 ergab, während bei hohen Drucken (p zwischen 50 und 130 kg/cm²; $\lambda = 2100$ bis 2400 \AA ; siehe II) α etwas grösser als 2 ist (Mittelwert 2.12). Nach Salow müsste dagegen α genau den Wert 2 haben, unabhängig vom Druckintervall.

Nimmt man nun an, dass die Absorption der Luft in ähnlicher Weise vom Druck abhängt wie die des reinen Sauerstoffs, dass also für die Absorption der Luft der Partialdruck des darin enthaltenen Sauerstoffs allein massgebend ist, so muss man nach dem oben Gesagten erwarten, dass in der Formel $E = E_0 P^\alpha$ (wobei P hier der Gesamtdruck ist) α für Luft kleiner ist als für Sauerstoff, wenn man in beiden Fällen das gleiche Druckintervall betrachtet. Der in Wirklichkeit vorhandene sogenannte Fremdgaseinfluss des Stickstoffs wird aber die Druckabhängigkeit der Absorption der Luft noch weiter komplizieren.

Für die Wellenlänge $\lambda = 2144 \text{ \AA}$ wurde die Druckabhängigkeit im Intervall von 0,2 bis 130 kg/cm² in einer weiteren Untersuchung¹⁾ noch genauer betrachtet und gefunden, dass sich die Absorption bei dieser Wellenlänge durch eine Formel von der Form: $E_p = E_1 p + E_2 p^2 + E_3 p^3$ darstellen lässt (dabei ist E_p der Extinktionskoeffizient des Sauerstoffs beim Druck p ; E_1 , E_2 und E_3 sind Konstanten). Es zeigte sich, dass die Experimente fast ebensogut durch eine Formel mit nur 2 Konstanten $E_p = (6,169 \pm 0,224) \cdot 10^{-5} p + (9,300 \pm 0,091) \cdot 10^{-5} p^2$ beschrieben werden konnten²⁾.

Die vorliegenden Untersuchungen sollen hier Klarheit schaffen, besonders auch in Hinsicht darauf, dass man gerade für Luft eine möglichst genaue Interpolationsformel für die Druckabhängigkeit der Absorption benötigt, da man nach sehr kleinen Drucken extrapolieren muss, um Kenntnis über die Absorption der höheren Luftsichten der Atmosphäre zu erhalten. Für die Wellenlänge $\lambda = 2144 \text{ \AA}$, für die allein Absorptionsmessungen an Sauerstoff auch bei kleinen Drucken vorliegen (zwischen 0,2012 und 0,8998 kg/cm²; siehe I), soll versucht werden, eine solche Interpolationsformel *für Luft* aufzustellen.

¹⁾ W. HEILPERN, Helv. Phys. Acta **22**, 105 (1949), im folgenden mit III bezeichnet.

²⁾ In III sind hier 2 Druckfehler: Statt 6.159 soll 6.169 und statt 9.315 soll 9.300 stehen, die Zahlen der Tabelle II sind in Ordnung.

C. Versuchsanordnung.

Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten für Luft und andere O₂—N₂-Gemische erfolgte im Gebiet der kontinuierlichen Absorption des Sauerstoffs zwischen 2100 und 2400 Å, bei hohen Drucken (zwischen 50 und 126,7 kg/cm²) nach genau dem gleichen Verfahren der photographischen Lösungsspektrophotometrie¹⁾, wie es in der früheren Arbeit II bei Sauerstoff angewandt wurde. Die Versuchsanordnung, sowie die zur Ausführung der Versuche benützte Lichtquelle, die Manometer, die Sektoren, der Spektrograph, die photographischen Platten und deren Ausmessung waren dabei völlig identisch, so dass sich ihre Beschreibung erübriggt.

Wegen der geringeren Absorption bei gleichem Druck mussten grössere Schichtdicken verwendet werden. Neben der Absorptionskammer wie in II (von 1,797 cm Länge) wurde daher eine zweite Kammer von identischer Bauart, aber einer Länge von 30,794 cm verwendet.

Als Gasfüllung wurden Gemische von Sauerstoff und Stickstoff von luftähnlicher oder anderer Zusammensetzung benutzt, die von der Firma Carba, Zürich, hergestellt wurden. Beide Gaskomponenten waren durch besonders sorgfältige fraktionierte Destillation aus flüssiger Luft gewonnen worden. Auch für die Kompression des Stickstoffs wurden ölfreie Kompressoren verwendet. Ferner kamen Proben atmosphärischer Luft zur Anwendung, die im Werk der Carba in Rümlang, 5 km vom Rand der Stadt Zürich entfernt, und in einer Höhe von 5 m über dem Erdboden angesaugt und dann komprimiert wurden. Dabei wurde darauf geachtet, dass bei der Entnahme der Luft der Wind nicht von der Stadt her wehte und dass auch hier ölfreie Kompressoren benutzt wurden²⁾.

Der Sauerstoffgehalt des den vorliegenden Versuchen zugrunde liegenden Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches von luftähnlicher Zusammensetzung wurde im technisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, unter der Leitung von Herrn Dr. SCHÜTZE³⁾ mit Hilfe einer der üblichen Oxydationsmethoden dreimal bestimmt, wobei sich die Werte: 21,70, 21,75 und 21,70 Volumprozent (Mittelwert 21,72 %) Sauerstoff ergaben. Für ein anderes, später verwendetes Gemisch wurde der Sauerstoffgehalt zu 14,20 % festgestellt.

¹⁾ H. v. HALBAN, G. KORTÜM und B. SZIGETI, Z. f. Elektrochem. **42**, 628 (1936).

²⁾ Der Firma Carba, im besonderen Herrn Direktor HALLAUER, sei an dieser Stelle für ihr Entgegenkommen und die aufgewandte Mühe herzlich gedankt.

³⁾ Herrn P. D. Dr. SCHÜTZE sei hier der herzlichste Dank für seine Hilfe ausgesprochen.

Die Genauigkeit dieser Analysenmethode konnte an diesem zweiten Gemisch noch mit einer anderen genaueren Methode nachgeprüft werden, welche von Herrn Dr. SCHÜTZE zu diesem Zweck neu entwickelt wurde. Bisher wurde diese Methode nur zur Bestimmung kleiner Sauerstoffmengen, z. B. im Leuchtgas, benutzt. Dabei wird Manganosalz in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff zu Manganosalz oxydiert. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird dann die aus dem zugesetzten Kaliumjodid freigemachte, dem Sauerstoff äquivalente Jodmenge mit Natriumthiosulfat titriert. Es gelang, diese Methode nach längeren Versuchen auch für grössere Sauerstoffkonzentrationen brauchbar zu machen. Bei der Anwendung auf das erwähnte zweite Gemisch erhielt man mit der neuen Methode einen Sauerstoffgehalt von $13,75 \pm 0,06$ Volumenprozent anstatt von 14,20% mit der ersten Methode. Da die zweite Methode viel zuverlässiger zu sein scheint¹⁾, wurde der Wert von 13,75% als richtig angenommen, und auch der nach der ersten Methode für das luftähnliche Gemisch erhaltene Wert (21,72%) als zu gross angesehen und entsprechend korrigiert. Es ergibt sich auf diese Weise ein Sauerstoffgehalt von $21,03 \pm 0,04$ Volumenprozent, der innerhalb des Versuchsfehlers mit dem der atmosphärischen Luft (20,99%) übereinstimmt.

D. Ergebnisse und Versuchsgenauigkeit.

Bei 8 verschiedenen Drucken zwischen 50 und 126,7 kg/cm² wurden Messungen an dem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch (mit $21,03 \pm 0,04\%$ O₂), bei zwei Drucken (60 und 70 kg/cm²) auch an atmosphärischer Luft (20,99% O₂), ausgeführt. In Fig. 1 ist das Resultat der Messungen dargestellt, wobei die Extinktion E (definiert durch $I = I_0 \cdot 10^{-E}$) als Funktion der Wellenlänge aufgetragen und der Druck als Parameter angegeben ist. E bedeutet, und zwar für alle angegebenen Messungen, die Extinktion bezogen auf die grosse Schichtdicke $d = 30,794$ cm. Die Kreise stellen die Mittelwerte aus mindestens 2 Einzelmessungen dar, die bei dem gleichen Druck des Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches und unter Verwendung derselben Öffnung des rotierenden Sektors gewonnen wurden. Die ausgeglichenen Kurven beziehen sich auf diese Punkte.

¹⁾ Herr Dr. SCHÜTZE liess eine Messreihe mit atmosphärischer Luft ausführen, bei der die Werte 20,99, 20,95, 20,86, 21,01, 21,09 mit einem Mittelwert von $20,98 \pm 0,04$ Volumenprozent erhalten wurden, also in bester Übereinstimmung mit dem bekannten Sauerstoffgehalt der Luft von 20,99%.

(Die mit der kleineren Schichtdicke (1,797 cm) erhaltenen Werte für $E > 2,5$ sind in Fig. 1 in verkleinertem Maßstab aufgetragen.)

Zum Vergleich wurden ferner die Einzelmessungen an atmosphärischer Luft bei 60 kg/cm^2 (als ausgefüllte Kreise) und bei 70 kg/cm^2 (als ausgefüllte Quadrate) angegeben.

Aus den Kurven der Fig. 1 wurden nun für die 8 verschiedenen Versuchsdrücke bei 7 verschiedenen Wellenlängen von 50 zu 50 Å die Extinktionen entnommen. Aus diesen wurden die Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_P = E/d$ des Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches für die entsprechenden Drucke P berechnet und in der Tabelle 1 zusammengestellt. In die Tabelle wurde auch noch die Wellenlänge 2144 Å aufgenommen, weil für diese Wellenlänge, wie schon erwähnt, auch Messungen an Sauerstoff bei tiefen Drucken (siehe I) vorliegen, was für die Diskussion der Resultate von Wichtigkeit ist.

Tabelle 1.

Werte der Extinktionskoeffizienten ε_P für das O₂—N₂-Gemisch von 21,03% O₂ bei 18° C.

| P in kg/cm^2 | $\lambda =$ 2100 in Å | $\lambda =$ 2144 in Å | $\lambda =$ 2150 in Å | $\lambda =$ 2200 in Å | $\lambda =$ 2250 in Å | $\lambda =$ 2300 in Å | $\lambda =$ 2350 in Å | $\lambda =$ 2400 in Å |
|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 50 | 0,0316 | 0,0281 | 0,0276 | 0,0235 | 0,0195 | 0,0155 | — | — |
| 60 | 0,0458 | 0,0408 | 0,0400 | 0,0343 | 0,0285 | 0,0228 | 0,0168 | |
| 70 | — | 0,0567 | 0,0557 | 0,0472 | 0,0387 | 0,0301 | 0,0221 | 0,0149 |
| 80 | — | — | — | — | 0,0499 | 0,0391 | 0,0292 | 0,0209 |
| 90 | — | — | — | — | — | 0,0513 | 0,0369 | 0,0265 |
| 100 | — | — | — | — | — | — | 0,0449 | 0,0323 |
| 119 | 0,1674 | 0,1479 | 0,1453 | 0,1240 | 0,1051 | — | — | — |
| 126,7 | 0,1822 | 0,1608 | 0,1581 | 0,1355 | 0,1143 | — | — | — |

Dass bei den Versuchsdräcken nicht für alle Wellenlängen Extinktionskoeffizienten angegeben werden konnten, liegt daran, dass trotz der Verwendung von 2 verschiedenen Schichtdicken mit den vorhandenen Sektoren nicht im ganzen Wellenlängengebiet Messpunkte erhalten werden konnten. Das Vorgehen ist auch hier ganz analog wie bei den Messungen an reinem Sauerstoff bei hohen Drücken in der Arbeit II, wo auch die Begründung dafür gegeben wurde, dass der Einfluss der Rayleighstreuung und der Temperaturänderung vernachlässigt werden kann (siehe II, Seite 255).

Zur Berechnung der Genauigkeit der Extinktionsmessungen wurde im vorliegenden Fall der gleiche Weg wie in II beschritten.

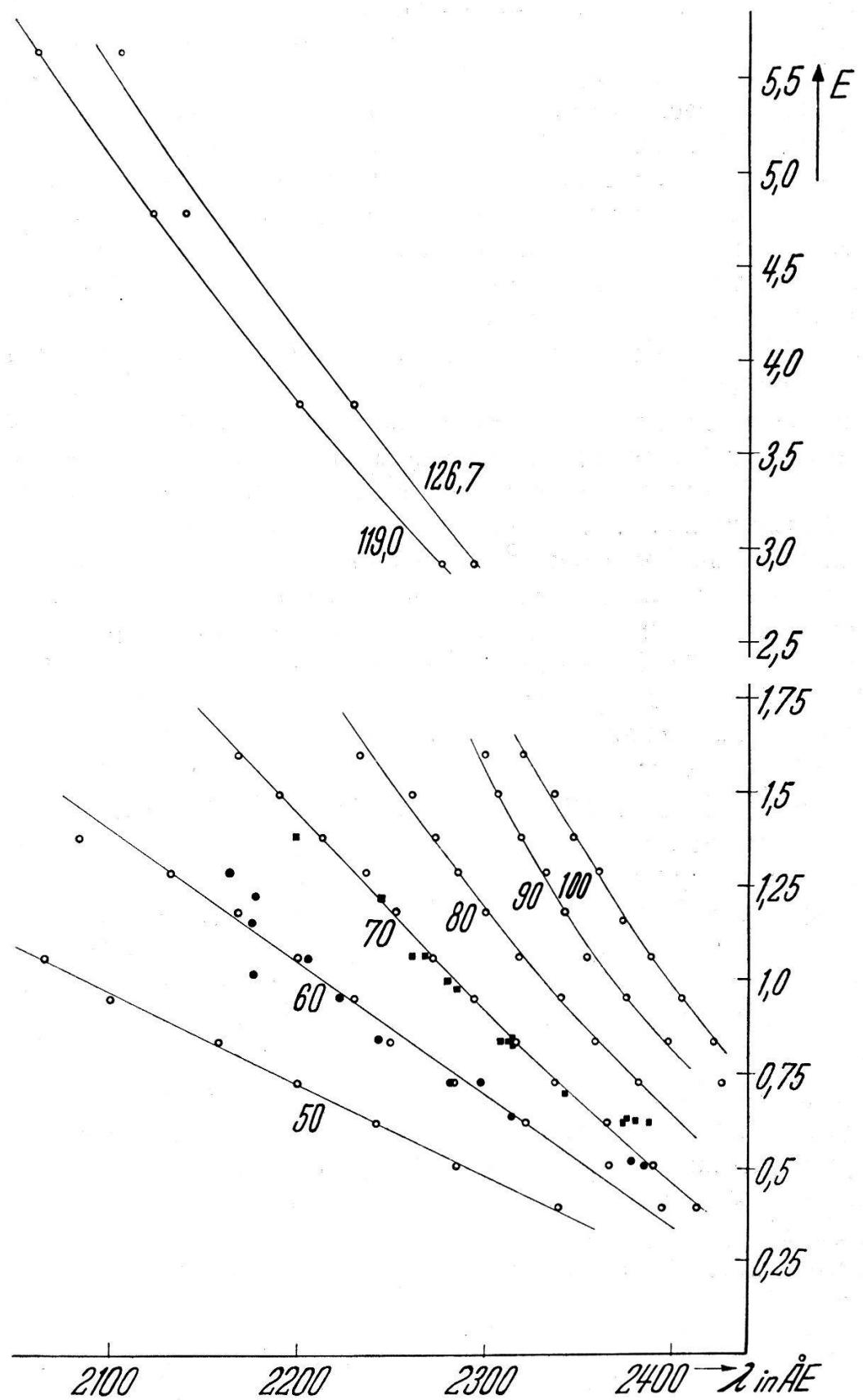


Fig. 1.

Für die Extinktionskoeffizienten ergibt sich als mittlerer absoluter Fehler der Einzelmessung der Wert $\pm 0,0016$ bei insgesamt 141 Messpunkten bei dem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch. Auch hier erscheint es zweckmässig, wie in II, die Fehler für die bei jeder der beiden Schichtdicken erfolgten Messungen gesondert anzugeben. Man erhält für den mittleren Fehler der Einzelmessung für 126 Messpunkte bei der grossen Schichtdicke den Wert $\pm 0,0012$, für 15 Messpunkte bei der kleinen Schichtdicke den Wert $\pm 0,0034$. Dass die Messungen in der kürzeren Absorptionskammer soviel ungenauer sind, hat wohl seinen Grund darin, dass infolge ihrer ungünstigen Länge (sie wurde ja ursprünglich für Messungen an Sauerstoff konstruiert) nur sehr wenige Messpunkte erhalten werden konnten und daher der Betrag der graphischen Ausgleichung durch die Kurvenbildung nur gering ist. Ausserdem konnte der grösste Teil dieser Punkte nur durch Differenzmessungen mit Hilfe von je 2 Sektoren erhalten werden, d. h. es musste auch bei den Aufnahmen *mit Gasfüllung* vom Messdruck in der Kammer noch ein Sektor in den Strahlengang gebracht werden. Die absoluten Fehler in den Extinktionskoeffizienten sind natürlich kleiner als die entsprechenden Werte in II für die Messungen an reinem Sauerstoff ($\pm 0,010$ resp. $\pm 0,029$), weil infolge der im vorliegenden Fall verwendeten grösseren Schichtdicken auch die Extinktionskoeffizienten selbst entsprechend kleiner sind.

Der in II mit ΔE^* bezeichnete Fehler der photographischen Extinktionsmessung (siehe II, Seite 256) ergibt sich hier zu $\pm 0,040$ bis $0,048$ (für alle 141 Messpunkte; und zwar je nachdem, ob der grösste oder kleinste Wert für P in die Rechnung eingesetzt wird). Er ist mehr als doppelt so gross wie der entsprechende Wert in II ($\pm 0,015$ bis $0,018$), aber immer noch von der Größenordnung des dort aufgeföhrten, von KORTÜM und von v. HALBAN angegebenen Wertes von $\pm 0,04$.

Der Grund für die Erhöhung der Versuchsfehler gegenüber der früheren Arbeit ist wohl darin zu suchen, dass die vorliegenden Messungen zu einer Zeit (1944/45) angestellt wurden, als das städtische Kraftnetz, aus dem die Lichtquelle gespeist wurde, besonders grossen langzeitigen Spannungsschwankungen (bis zu 40%) unterworfen war. Die als Stabilisatoren vorgeschalteten Eisenwasserstoffwiderstände konnten diese Differenzen nicht ausgleichen.

Wie schon bemerkt, wurden in die Fig. 1 auch die Messpunkte für die Extinktion von atmosphärischer Luft bei 60 und 70 kg/cm^2 eingetragen. Um diese mit der Extinktion des Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches zu vergleichen, wird folgendermassen vorgegangen. Es

wird angenommen, dass die verwendete Luft und das luftähnliche Gemisch in bezug auf den Sauerstoffgehalt von 20,99 Volumenprozent völlig identisch seien. Dies scheint auf Grund der vorangehenden Betrachtung über die Resultate der chemischen Analysenmethoden (Abschnitt C) durchaus berechtigt. Dann kann aus den Abweichungen der Messpunkte für Luft gegenüber den Kurven für das Gemisch bei dem gleichen Druck der mittlere Fehler der Einzelmessung an Luft gegenüber den Werten für das Gemisch berechnet werden. Man erhält auf diese Weise einen Fehler von 0,0020 aus insgesamt 28 Messpunkten für Luft, wobei die positiven und negativen Abweichungen ungefähr gleich häufig sind. Dieser Wert ist nun mit dem entsprechenden für das Gemisch zu vergleichen, der aus den Abweichungen der Messpunkte für das Gemisch bei denselben Drucken (von 60 und 70 kg/cm²) gegenüber den ausgeglichenen Kurven berechnet wird. Hierfür erhält man 0,0013 aus insgesamt 74 Messpunkten. Der Fehler der Messungen an Luft ist also zwar etwa 1,5mal grösser, aber es zeigt sich, dass dies gerade der in diesem Fall wesentlich schlechteren Statistik entspricht. (28 Messpunkte für Luft gegenüber 74 für das Gemisch bei denselben Drucken.)

Die Annahme, dass das verwendete luftähnliche Gemisch in bezug auf seinen Sauerstoffgehalt mit atmosphärischer Luft identisch ist, kann also nicht nur auf Grund der Betrachtungen über die Genauigkeit der chemischen Analysenmethoden, sondern auch auf Grund der vorliegenden optischen Absorptionsmessungen innerhalb der Versuchsgenauigkeit als berechtigt betrachtet werden.

Ferner scheint aus diesen Messungen auch hervorzugehen, dass der Reinheitsgrad der verwendeten atmosphärischen Luft der des Gemisches entspricht, und dass auch die Bestandteile der Luft von sehr geringer Konzentration wie Argon¹⁾, CO₂ und NH₃ usw. weder durch Eigenabsorption noch durch Fremdgaseinfluss auf die Sauerstoffabsorption innerhalb der Messgenauigkeit bemerkbar sind.

Auf Grund dieser Betrachtungen soll für die Diskussion der Messungen das luftähnliche Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch kurz als Luft bezeichnet und dessen Sauerstoffgehalt entsprechend als 20,99% angenommen werden.

Die Reinheit des im Gemisch benutzten Stickstoffs wurde auch dadurch geprüft, dass eine Messreihe mit genau in gleicher Weise hergestelltem Stickstoff durchgeführt wurde. Bei 70 kg/cm² und

¹⁾ EDGAR MEYER, Verh. d. D. phys. Ges. **6**, 362 (1904), hat festgestellt, dass Argon im Gebiet von $\lambda = 1860$ bis 3000 Å nicht absorbiert.

Benutzung des günstigsten Schwärzungsbereichs der photographischen Platte konnte nicht der geringste Schwärzungsunterschied festgestellt werden, gleichgültig ob die Kammer mit Stickstoff von Atmosphärendruck oder mit solchem von 70 kg/cm^2 gefüllt war.

E. Diskussion der Ergebnisse.

Zunächst soll wie in II versucht werden, die gefundenen Extinktionskoeffizienten des Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches als Funktion des Gesamtdruckes P durch die Exponentialfunktion $\varepsilon_P = \varepsilon_0 P^\alpha$ darzustellen (ε_0 und α sind hierbei Konstanten). Nach dem in II und III Gesagten kann es sich dabei nur um eine Interpolationsformel für das untersuchte Druckgebiet handeln, da schon bei reinem Sauerstoff der Exponent α in einem grösseren Druckintervall stark variiert. In Tabelle 2 sind die Werte von α und ε_0 für jede

Tabelle 2.

| λ in Å | α_{Luft} | $\varepsilon_0 \cdot 10^5$ | m | x | y | m' |
|----------------|------------------------|----------------------------|--------|-----|-----|--------|
| 2100 | 1,88 | 2,05 ₆ | 0,0029 | 2 | 2 | 0,0029 |
| 2144 | 1,85 | 2,10 ₂ | 0,0025 | 3 | 2 | 0,0026 |
| 2150 | 1,85 | 2,06 ₅ | 0,0024 | 3 | 2 | 0,0026 |
| 2200 | 1,85 | 1,76 ₃ | 0,0019 | 3 | 2 | 0,0026 |
| 2250 | 1,87 | 1,35 ₃ | 0,0015 | 4 | 2 | 0,0024 |
| 2300 | 2,03 | 0,54 ₈ | 0,0007 | 5 | — | 0,0013 |
| 2350 | 1,96 | 0,54 ₂ | 0,0003 | 6 | — | 0,0013 |
| 2400 | (2,10) | 0,20 ₆ | 0,0006 | 5 | — | 0,0013 |

Mittelwert 1,90 \pm 0,03.

der in Tabelle 1 aufgeführten 8 Wellenlängen angegeben. Sie wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate auf 3 Stellen genau berechnet. Um zu zeigen, wie gut die Messungen durch die Formel dargestellt werden, sind in 2 weiteren Kolonnen der Tabelle unter m die mittlere Abweichung der einzelnen Messung sowie die aus den Messfehlern berechnete „mögliche“ mittlere Abweichung m' angegeben¹⁾. Die Definition dieser Fehler ist die gleiche wie in der früheren Arbeit (siehe II, S. 258). Die Werte für m sind wiederum kleiner oder höchstens gleich wie die für m' , wofür bereits in II

¹⁾ x bzw. y geben wieder an, wieviele Messpunkte bei der betreffenden Wellenlänge mit der grossen bzw. kleinen Schichtdicke erhalten wurden.

die Erklärung gegeben wurde. Die Werte der Exponenten α als Funktion der Wellenlänge schwanken stärker als die entsprechenden Werte für reinen Sauerstoff (siehe II, Tabelle 3, S. 257). Trotzdem wurde auch hier wieder versucht, einen Mittelwert für α für das Wellenlängengebiet von 2100 bis 2350 Å zu bilden und der Wert $\alpha = 1,90 \pm 0,03$ erhalten. Der Wert für $\lambda = 2400$ Å, der wiederum der grösste ist, wurde dabei wie in II ausgeschlossen.

Tabelle 3.

| λ in Å | α_{O_2} | α_{Luft} | $\alpha_{\text{O}_2} - \alpha_{\text{Luft}}$ |
|----------------|-----------------------|------------------------|--|
| 2100 | 2,14 | 1,88 | 0,26 |
| 2144 | 2,11 | 1,85 | 0,26 |
| 2150 | 2,11 | 1,85 | 0,26 |
| 2200 | 2,10 | 1,85 | 0,25 |
| 2250 | 2,09 | 1,87 | 0,22 |
| 2300 | 2,13 | 2,03 | 0,10 |
| 2350 | 2,16 | 1,96 | 0,20 |
| 2400 | (2,36) | (2,10) | (0,26) |

Mittelwert $2,12 \pm 0,01$ $1,90 \pm 0,03$ $0,22 \pm 0,02$.

Um diese Ergebnisse an dem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch, das sich, wie oben gezeigt, in bezug auf seine Absorption wie Luft verhält, bequemer mit den alten Ergebnissen an Sauerstoff (siehe II) verglichen zu können, sind sie beide in Tabelle 3 zusammengestellt. Es ergibt sich, dass sowohl der Mittelwert, wie auch alle Einzelwerte von α für das Luftgemisch kleiner sind als die entsprechenden Werte für reinen Sauerstoff. Die Differenz der Mittelwerte beträgt (unter Ausschluss des Wertes bei $\lambda = 2400$ Å) 0,22, bei Berücksichtigung aller Werte 0,23. Auffallend ist, dass die Differenzen der Einzelwerte ($\alpha_{\text{O}_2} - \alpha_{\text{Luft}}$) eine so gute Konstanz zeigen.

Der Unterschied in den Werten von α hat seinen Grund wohl darin, dass α mit fallendem Druck abnimmt und daher, bei gleichem Gesamtdruck für das Gemisch mit dem 5mal geringeren Sauerstoffpartialdruck, kleiner sein muss als für reinen Sauerstoff. Auf Grund der Experimente in den Arbeiten I und II konnte in II und III bereits gezeigt werden, dass α für reinen Sauerstoff bei der Wellenlänge 2144 Å eine Funktion des Druckes ist. Bei dieser Wellenlänge nimmt α bei einem Druckverhältnis von etwa 200:1 von 2,11 auf 1,55, also um 0,56 ab. Im vorliegenden Fall beträgt diese Differenz 0,22 bei einem Verhältnis der Sauerstoffpartialdrücke von etwa 5:1, und zwar ziemlich gleichmässig im ganzen Gebiet des Absorptionskontinuums zwischen 2100 und 2400 Å.

Es soll nun im folgenden versucht werden, den „Fremdgaseinfluss“ des Stickstoffs genauer zu erfassen. Dass die Änderung der Sauerstoffabsorption durch Zusatz von Stickstoff in der Tat beträchtlich ist, geht aus Tabelle 4 hervor. Als Beispiel sind in Spalte 2 für die Wellenlänge 2350 Å zwei gemessene Extinktionskoeffizienten für *Luft* (ε_p^L beob.) bei zwei verschiedenen Drucken P

Tabelle 4.

 $\lambda = 2350 \text{ Å}$.

| P (kg/cm ²) | ε_p^L beob. | $\varepsilon_p^{O_2}$ für 0,2099 P (kein Fremdgaseinfluss) | $\varepsilon_p^{O_2} \cdot 0,2099$ (nach ANGSTRÖM) |
|---------------------------|-------------------------|---|---|
| 90 | 0,0369 | 0,00867 | 0,0535 |
| 100 | 0,0449 | 0,0109 | 0,0684 |

aufgeführt. In Spalte 3 sind die Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_p^{O_2}$ des *Sauerstoffs* bei den Drucken $p = 0,2099 P$ angegeben, d. h. bei den jeweiligen Sauerstoffpartialdrucken p , die zu den entsprechenden Gesamtdrucken P der Luft gehören¹⁾. Diese Werte sollten mit den Luftperspektiven der Spalte 2 übereinstimmen, falls überhaupt kein Fremdgaseinfluss vorhanden wäre. Wie man sieht, sind aber die gemessenen Werte etwa 4mal grösser. Nach einer alten Annahme von Angström²⁾ soll die Absorption eines O₂-N₂-Gemisches in der gleichen Weise vom *Gesamtdruck* abhängen, wie die Absorption des reinen Sauerstoffs vom *Sauerstoffdruck*. Die Erklärung hiefür ist folgende: Ein Sauerstoffmolekül kann nicht nur durch einen Zusammenstoss mit einem anderen Sauerstoffmolekül, sondern auch durch einen solchen mit einem Fremdgas- (z. B. Stickstoff-) Molekül in einen Zustand höherer Absorptionsfähigkeit gebracht werden, wobei speziell vorausgesetzt wird, dass im zweiten Fall die Absorptionszunahme gleich gross ist, wie im ersten. Die Zunahme der Absorptionsfähigkeit eines Sauerstoffmoleküls bei einem Zusammenstoss mit einem anderen Molekül soll also unabhängig davon sein, ob es sich dabei um ein zweites Sauerstoffmolekül oder um ein Fremdgasmolekül handelt. Diese Auffassung von Angström lässt sich für unseren Fall in der Gleichung darstellen:³⁾

$$\varepsilon_p^L = \varepsilon_0^{O_2} \cdot P^\alpha \cdot c = \varepsilon_p^{O_2} \cdot c,$$

¹⁾ Die $\varepsilon_p^{O_2}$ wurden aus den Messungen in II nach der dort angegebenen Interpolationsformel für die Partialdrücke von etwa 19 und 21 kg/cm² extrapoliert, obwohl diese Formel eigentlich nur im Bereich zwischen 50 und 130 kg/cm² gültig ist. Die dadurch möglicherweise entstehende Diskrepanz ist aber bei dem grossen Unterschied der Werte in den Spalten 2 und 3 sicher zu vernachlässigen.

²⁾ Hierüber und über andere ältere Literatur siehe I, S. 348ff.

³⁾ Siehe E. WARBURG, Ber. Akad. Ber. **14**, 239 (1915) sowie I, S. 352.

wobei P der Gesamtdruck der Luft und c die Konzentration des Sauerstoffs im Gemisch bedeutet.

Die 4. Spalte der Tabelle 4 enthält nun diese Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_p^{O_2} \cdot c$, wobei die $\varepsilon_p^{O_2}$ aus II entnommen sind. Diese Werte sollten mit den beobachteten ε_p^L -Werten identisch sein, falls die Angströmsche Auffassung hier gültig wäre. Wie man aber aus der Tabelle ersieht, bestätigen unsere Messungen die Angströmsche Annahme *nicht*, da die $\varepsilon_p^{O_2} \cdot c$ um etwa 50% grösser sind als die beobachteten ε_p^L .

Aus den Versuchen der Tabelle 4 geht aber auch noch hervor, dass im betrachteten Wellenlängenbereich die Absorptionsfähigkeit eines Sauerstoffmoleküls bei einem Zusammenstoss mit einem Stickstoffmolekül wesentlich weniger erhöht wird, als bei einem solchen mit einem zweiten Sauerstoffmolekül, da die Werte nach Angström grösser sind als die ε_p^L beobachtet. Um diesen Tatbestand formelmässig darzustellen, muss man den Extinktionskoeffizienten der Luft als Summe verschiedener Teilabsorptionen zusammensetzen, wovon eine durch Stösse zwischen Sauerstoffmolekülen, eine zweite durch Stösse zwischen Sauerstoff- und Stickstoffmolekülen hervorgerufen wird. Ein dritter Anteil entspricht der Absorption, die einem Sauerstoffmolekül selbst auch ohne Zusammenstoss mit einem anderen Molekül zukommt, deren Vorhandensein in der Arbeit I nachgewiesen wurde.

Auf diese Weise gelangt man zu der folgenden Interpolationsformel, deren Verträglichkeit mit den Experimenten im folgenden geprüft werden soll:

$$\varepsilon_P = \varepsilon_1 p_1 + \varepsilon_2 p_2^2 + \varepsilon'_2 p_1 p_2.$$

Dabei ist ε_P der Extinktionskoeffizient der Luft bei einer bestimmten Wellenlänge und der Schichtdicke 1 cm sowie dem Druck P , ε_1 entspricht der Teilabsorption, die durch die Eigenabsorption der Sauerstoffmoleküle hervorgerufen wird. ε_2 und ε'_2 sind die entsprechenden Anteile für die Absorptionserhöhung der Sauerstoffmoleküle beim Zusammenstoss mit anderen Sauerstoff- bzw. Stickstoffmolekülen. p_1 und p_2 sind die Partialdrücke des Sauerstoffs bzw. Stickstoffs beim Gesamtdruck P .

Lässt man in der obigen Formel das dritte Glied fort, so erhält man die „zweikonstantige“ Formel für die Absorption des reinen Sauerstoffs beim Druck P , wie sie in der Arbeit III bei der Wellenlänge $\lambda = 2144 \text{ \AA}$ angewendet wurde. Vernachlässigt man dagegen das erste Glied, so resultiert eine Formel, die im untersuchten Kontinuum und den nach grösseren Wellenlängen daran anschliessenden

zugehörigen Banden bereits von SALOW¹⁾ benutzt wurde. Da bei dessen Messungen nur hohe Drucke zur Anwendung kamen, war innerhalb seiner Versuchsgenauigkeit die Eigenabsorption der Sauerstoffmoleküle relativ gering und wurde daher nicht beachtet.

Zur experimentellen Prüfung der obigen Interpolationsformel erscheint es nun zweckmäßig, sich zunächst auf die Wellenlänge 2144 Å zu beschränken, weil hier aus den früheren Arbeiten für reinen Sauerstoff (bei kleinen Drucken aus I, bei grossen Drucken aus II) und für Luft bei hohen Drucken aus den vorliegenden Messungen das reichhaltigste experimentelle Material vorliegt. Zudem sind für diese Wellenlänge ε_1 und ε_2 schon aus der Arbeit III bekannt; es muss also nur noch ε_2' bestimmt werden. Dies geschieht in der folgenden Weise: Für jeden der gemessenen Extinktionskoeffizienten ε_P für Luft beim Druck P aus der vorliegenden Arbeit wird unter Benützung der bekannten Konstanten ε_1 und ε_2 die Differenz $\varepsilon_P - (\varepsilon_1 p_1 + \varepsilon_2 p_1^2)$ bestimmt und aus diesen Werten, die gleich $\varepsilon_2' p_1 p_2$ sein müssen, ε_2' als Mittelwert erhalten. Auf diese Weise wird die Interpolationsformel:

$$\begin{aligned}\varepsilon_P = & (6,169 \pm 0,224) \cdot 10^{-5} p_1 + (9,300 \pm 0,091) \cdot 10^{-5} p_1^2 + \\ & + (4,007 \pm 0,162) \cdot 10^{-5} p_1 p_2\end{aligned}$$

gewonnen.

Um die Richtigkeit der abgeleiteten Interpolationsformel zu prüfen, wird mit ihrer Hilfe die Absorption für den Druck $P = 730$ mm Hg ($= 0,9922$ kg/cm 2) berechnet. Bei diesem Druck liegt bei der gleichen Wellenlänge (2144 Å) eine Messung von BUISSON und Mitarbeitern²⁾ an atmosphärischer Luft vor, die einen Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon_P = 2,40 \cdot 10^{-5}$ ergab. Aus der Formel erhält man dafür den Wert: $\varepsilon_P = 2,34 \cdot 10^{-5}$.

Diese sehr gute Übereinstimmung legt den Gedanken nahe, die sich über das ganze hier untersuchte Absorptionskontinuum erstreckenden Messungen von BUISSON dazu zu benutzen, um auch bei anderen Wellenlängen die Konstanten der obigen Interpolationsformel zu bestimmen. Dies wäre allein aus den früheren und den vorliegenden Messungen des Verfassers nicht möglich, weil im Gegensatz zu der Wellenlänge 2144 Å bei den anderen Wellenlängen keine Messungen bei niedrigen Drucken vorhanden sind. Es könnte

¹⁾ H. SALOW, l. c.

²⁾ H. BUISSON, C. JAUSERAN und P. ROUARD, Rev. d'Optique **12**, 70 (1933). Es sei bemerkt, dass $p = 730$ mm Hg unsicher ist; siehe I, Seite 349. Wäre p nur um 5 mm Hg grösser, so ergäbe sich schon $\varepsilon_P = 2,37 \cdot 10^{-5}$.

daher die Konstante ε_1 nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt werden.

Unter Verwendung der Messungen von BUISSON, grösstenteils durch graphische Interpolation aus seinen Extinktionswerten gewonnen, wird nun das folgende Verfahren zur Berechnung der Konstanten eingeschlagen: Die Formel

$$\varepsilon_P = \varepsilon_1 p_1 + \varepsilon_2 p_1^2 + \varepsilon_2' p_1 p_2$$

wird durch Einführung der Konzentration c des Sauerstoffs beim Gesamtdruck P auf folgende Form gebracht:

$$\varepsilon_P = \varepsilon_1 c P + (\varepsilon_2 c^2 + \varepsilon_2' c (1 - c)) P^2.$$

Aus den Messungen von BUISSON an Luft bei dem Druck von 730 mm Hg = 0,9922 kg/cm² und den Messungen bei hohen Drucken aus der vorliegenden Arbeit werden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ε_1 sowie der Koeffizient von P^2 bestimmt¹⁾. In diesem Koeffizienten kann nun ε_2 auf Grund der Messungen an reinem Sauerstoff bei grossen Drucken (siehe II) ermittelt werden. Dazu werden die gemessenen Extinktionskoeffizienten ε_p des Sauerstoffs in der Form $\varepsilon_p = \varepsilon_1 p + \varepsilon_2 p^2$ dargestellt. Da ε_1 aus der Absorption der Luft bekannt ist, lässt sich ε_2 für jeden Messdruck p und die dazugehörige Extinktion berechnen; aus allen bei der gleichen Wellenlänge erhaltenen Werten wird dann der Mittelwert genommen. Durch Einsetzen von ε_2 in den Koeffizienten von P^2 wird nun auch ε_2' bestimmt.

Die auf diese Weise für alle in der Tabelle 1 aufgeführten Wellenlängen bestimmten Konstanten ε_1 , ε_2 und ε_2' sind in der Tabelle 5 zusammengestellt²⁾, wo auch unter m^{O_2} bzw. m^L noch die mittleren Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentellen Werten für die Sauerstoff- bzw. Luftperspektiven angegeben sind. Die m sind definiert durch

$$m = \sqrt{\frac{\sum (\varepsilon_P \text{ ber.} - \varepsilon_P \text{ beob.})^2}{n-2}} \quad ^3)$$

¹⁾ Bei diesen Rechnungen ist wieder so vorzugehen, wie in Arbeit III, S. 109, angegeben wurde.

²⁾ Leider können deren Fehler nur bei der Wellenlänge 2144 Å angegeben werden, da bei den anderen Wellenlängen die Fehler der zur Berechnung der Konstanten benutzten Messungen von BUISSON nicht bekannt sind. Es dürften aber auch hier wohl kaum wesentlich grössere Fehler auftreten als bei 2144 Å.

³⁾ Auch bei der Berechnung dieser Abweichungen ist auf das Gewicht der Messungen bei kleinen Drucken zu achten (vgl. III, S. 111).

Es geschieht dies, weil die Wiedergabe des gesamten Zahlenmaterials für alle Wellenlängen zu umfangreich wäre, was aber kein Mangel ist, denn einmal wurde in III schon ein Beispiel für Sauerstoff bei $\lambda = 2144 \text{ \AA}$ in extenso gegeben, und andererseits können bei Bedarf die Werte nach unserer Formel ohne viel Mühe berechnet werden.

Tabelle 5.

| λ in \AA | $\varepsilon_1 \cdot 10^5$ | $\varepsilon_2 \cdot 10^5$ | $\varepsilon_2' \cdot 10^5$ | $\pm m_{O_2}$ | $\pm m^L$ | $\varepsilon_2/\varepsilon_1$ | $\varepsilon_2'/\varepsilon_2$ |
|---------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------|-----------|-------------------------------|--------------------------------|
| 2100 | 12,821 | 10,503 | 4,067 | 0,057 | 0,0036 | 0,819 | 0,387 |
| 2144 | $6,169 \pm 0,224$ | $9,300 \pm 0,091$ | $4,007 \pm 0,162$ | 0,027 | 0,0074 | 1,51 | 0,431 |
| 2150 | 6,702 | 8,807 | 3,697 | 0,042 | 0,0041 | 1,31 | 0,420 |
| 2200 | 5,494 | 7,212 | 3,247 | 0,030 | 0,0033 | 1,31 | 0,450 |
| 2250 | 4,104 | 5,726 | 2,861 | 0,022 | 0,0025 | 1,40 | 0,500 |
| 2300 | 2,628 | 4,310 | 2,574 | 0,022 | 0,0007 | 1,63 | 0,597 |
| 2350 | 2,689 | 3,103 | 1,869 | 0,018 | 0,0003 | 1,15 | 0,602 |
| 2400 | 1,466 | 2,096 | 1,369 | 0,023 | 0,0006 | 1,43 | 0,653 |
| $M = 1,39 \pm 0,06$ | | | | | | | |

Die Gültigkeit der erhaltenen Formeln lässt sich ausser bei $\lambda = 2144 \text{ \AA}$ für den Bereich kleiner Drucke nur noch bei der Wellenlänge 2100 \AA prüfen, da es nur hier experimentelle Werte gibt, die zur Berechnung nicht benutzt werden mussten. Es liegt eine Messung von GRANATH¹⁾ an Sauerstoff bei Atmosphärendruck vor, die den Wert 0,000247 ergab. Bei der Berechnung aus den Konstanten der Tabelle 5 erhält man 0,000245. Diese gute Übereinstimmung scheint deshalb besonders für die Genauigkeit der Interpolationsformel zu sprechen, weil ihre Konstanten bei dieser Wellenlänge, in Ermangelung von Messungen an reinem Sauerstoff bei kleinen Drucken, nur aus solchen bei *hohen* Drucken und aus Messungen an Luft (Beobachtungen von BUISSON und Arbeit II) bestimmt werden konnten. Dieser berechnete Extinktionswert für Sauerstoff bei einer Atmosphäre entspricht also einer sehr weitgehenden Extrapolation unserer Formel.

Die Messungen an 95%igem Sauerstoff bei $\lambda = 2100 \text{ \AA}$ von WARBURG²⁾ wurden schon in II mit unseren Experimenten verglichen. Da sowohl bei WARBURG als auch in II die Messungen bei

¹⁾ L. P. GRANATH, Phys. Rev. **34**, 1045 (1929); siehe Arbeit I, S. 346, wo auch der infolge der Rayleighstreuung abzuziehende Betrag angegeben ist.

²⁾ E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. **14**, S. 230 (1915).

höheren Drucken (27,5 bzw. 50 kg/cm² und darüber) ausgeführt wurden, würde ein Vergleich mit Hilfe der vorliegenden zu tieferen Drucken reichenden Interpolationsformel nichts Neues im Verhältnis zu der früheren Gegenüberstellung bringen. Damals ergaben sich relativ grosse Unterschiede, die darauf zurückgeführt wurden, dass WARBURG kein sehr gut monochromatisches Licht verwendete. Derselbe Grund ist auch für den Vergleich mit Warburgs Messungen an Luft (l. c., Tabelle 4) massgebend. Warburgs Wert bei $P = 97 \text{ kg/cm}^2$ fällt in unseren Druckbereich, so dass ein direkter Vergleich möglich ist. Er findet einen Extinktionswert von 0,212 für die Schichtdicke 1,72 cm, was einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon_P = 0,123$ entspricht, während unsere Formel 0,110 ergibt. Die Übereinstimmung ist also auch hier nicht gut, die Abweichung beträgt etwa 12%.

Bei den übrigen Wellenlängen (mit Ausnahme von 2400 Å) wurden zur Beurteilung der Genauigkeit der erhaltenen Interpolationsformeln Messungen mit einem zweiten Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch mit kleinerem Sauerstoffgehalt als Luft (13,75 Volumenprozent O₂) bei zwei verschiedenen Drucken (70 und 100 kg/cm²) ausgeführt. Die gemessenen Extinktionskoeffizienten ε_P sind in der Tabelle 6 für die einzelnen Wellenlängen den aus den Interpolationsformeln berechneten Werten gegenübergestellt; ausserdem ist der aus den einzelnen Abweichungen berechnete mittlere Fehler m angegeben. Wie man sieht, ist auch hier die Übereinstimmung gut.

Tabelle 6.

 ε_P des Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches von 13,75 Volumenprozent O₂.

| λ in Å | $P = 70 \text{ kg/cm}^2$ exp. | $P = 70 \text{ kg/cm}^2$ ber. | $P = 100 \text{ kg/cm}^2$ exp. | $P = 100 \text{ kg/cm}^2$ ber. | $\Delta \cdot 10^4$ | $\Delta^2 \cdot 10^8$ |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 2144 | 0,0338 | 0,0325 | — | — | -13 | 169 |
| 2200 | 0,0268 | 0,0261 | — | — | -7 | 49 |
| 2250 | 0,0223 | 0,0223 | — | — | 0 | 0 |
| 2250 | — | — | 0,0437 | 0,0453 | +16 | 256 |
| 2300 | 0,0187 | 0,0192 | — | — | +5 | 25 |
| 2300 | — | — | 0,0346 | 0,0390 | +44 | 1936 |
| 2350 | — | — | 0,0255 | 0,0284 | +29 | 841 |
| $m = \pm 0,0023$ | | | | | | |

Im folgenden sollen auch noch die älteren Messungen bei $\lambda = 2144 \text{ Å}$ an Luft und Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen aus I zum Vergleich herangezogen werden, obwohl sie weniger zuverlässig scheinen, da ihr Ergebnis sehr stark von der Methode der chemischen

Reinigung abhängig war. Die Messungen bei hohem Druck sind in dieser Hinsicht wesentlich sicherer, weil kleine Beimengungen von Gasen, deren Absorption sehr intensiv ist und daher linear mit dem Druck zunimmt (z. B. O_3 , NH_3 usw.), wegen der starken Druck-abhängigkeit der Absorption von Sauerstoff und Luft bei hohen Drucken kaum mehr ins Gewicht fallen.

In der Tabelle 7 sind die aus der Tabelle 4 der Arbeit I entnommenen Messungen den nach der Interpolationsformel berechneten Werten gegenübergestellt. Wie man sieht, besteht bei den Messungen an atmosphärischer Luft¹⁾ sowie bei dem 49,2% Sauerstoff enthaltenen Gemisch Übereinstimmung innerhalb der Versuchsfehler. Bei dem Gemisch mit 18,9% Sauerstoff ist aber der berechnete Wert um etwa 35% zu klein. Eine so grosse Differenz findet sich sonst nie in unserem umfangreichen Material. Der Verdacht eines hier vorliegenden Versuchsfehlers liegt nahe, besonders da die oben angeführte Übereinstimmung des berechneten Wertes mit den Messungen von BUISSON bei derselben Wellenlänge sowie bei ähnlichem Druck und ähnlicher Konzentration so gut ist.

Tabelle 7.
Vergleich mit Messungen aus I ($\lambda = 2144 \text{ \AA}$).

| Art des Gases | $P \text{ kg/cm}^2$ | $\epsilon_P \text{ exp.}$ | $\epsilon_P \text{ ber.}$ |
|--|-----------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Luft (Aussenluft gereinigt, 1. Messung vom 12. Dezember 1939) | 0,9800 (721 mm Hg) | $(2,15 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$ | $2,30 \cdot 10^{-5}$ |
| Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch (49,2 Volum-prozent O_2), gereinigt | 0,8836 (650 mm Hg) | $(5,36 \pm 0,24) \cdot 10^{-5}$ | $5,57 \cdot 10^{-5}$ |
| Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch (18,9 Volum-prozent O_2), gereinigt | 0,8836 (650 mm Hg) | $(2,76 \pm 0,32) \cdot 10^{-5}$ | $1,77 \cdot 10^{-5}$ |

In Tabelle 5 fällt auf, dass am kurzweligen Ende des untersuchten Gebietes ϵ_1 wesentlich stärker zunimmt als die beiden anderen Konstanten. Dies hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dass sich dem untersuchten Absorptionskontinuum in diesem Gebiet Banden überlagern, die zu einem anderen Übergang gehören. Es handelt

¹⁾ Hier wurde nur eine Messung aus I herangezogen, die bei weitem die geringste Extinktion ergab (1. Messung unter e), Tabelle 4), also wahrscheinlich am besten gereinigt war.

sich dabei um das Schumann-Runge-Füchtbauer-Bandensystem¹⁾, das sehr intensiv ist und dessen Intensität daher linear mit dem Druck zunimmt. Daher kann natürlich nur ε_1 als Koeffizient des in P linearen Gliedes eine Zunahme zeigen.

Für die übrigen Wellenlängen scheint das Verhältnis $\varepsilon_2/\varepsilon_1$ konstant zu sein, der Mittelwert ist $M = 1,39 \pm 0,06$ (Tabelle 5). Das würde bedeuten, dass die durch den Stoss von zwei Sauerstoffmolekülen erzeugte Absorptionsfähigkeit im Verhältnis zur Eigenabsorption eines Sauerstoffmoleküls unabhängig von der Wellenlänge ist.

Wesentlich interessanter scheint die Tatsache zu sein, dass der Quotient $\varepsilon_2'/\varepsilon_2$ in Tabelle 5 *nicht konstant ist*, sondern zwischen $\lambda = 2100$ und 2400 Å von $0,387$ bis auf $0,653$ zunimmt. Dies bedeutet erstens, dass bei einer bestimmten Wellenlänge die Absorptionsfähigkeit eines Sauerstoffmoleküls durch den Zusammenstoss mit einem Stickstoffmolekül um einen $\varepsilon_2'/\varepsilon_2$ mal kleineren Faktor erhöht wird, als beim Zusammenstoss mit einem anderen Sauerstoffmolekül, und zweitens dass diese *relative Erhöhung der Absorptionsfähigkeit, d. h. die Aufhebung des Übergangsverbots eine Funktion der Wellenlänge innerhalb des Absorptionskontinuums ist*. Der Fremdgaseinfluss des Stickstoffs auf die Absorption nimmt also bei konstantem Druck mit zunehmender Wellenlänge zu.

Bei den Versuchen der Tabelle 5 steigt der Wert von $\varepsilon_2'/\varepsilon_2$ bis zu $0,653$. Würde $\varepsilon_2'/\varepsilon_2 = 1$ werden, d. h. $\varepsilon_2' = \varepsilon_2$, so ginge unsere Gleichung für die Extinktion des Gemisches wie folgt in die Angströmsche Formel über:

$$\begin{aligned}\varepsilon_P &= \varepsilon_1 P c + \varepsilon_2 P^2 c^2 + \varepsilon_2 P^2 c (1 - c) \quad \text{oder} \\ \varepsilon_P &= (\varepsilon_1 P + \varepsilon_2 P^2) c = \varepsilon_p^{O_2} \cdot c.\end{aligned}$$

Es muss noch darauf hingewiesen werden, dass SALOW (l.c.) annimmt, dass der Quotient $\varepsilon_2'/\varepsilon_2$ (bei seiner Bezeichnung der Konstanten β/α) unabhängig von der Wellenlänge eine Konstante ist. Er glaubt, durch seine Messungen, die sich zum grössten Teil auf das Gebiet der zum gleichen Übergang gehörenden Banden beziehen, den Beweis dafür erbracht zu haben. Eine genaue Betrachtung der Zusammenstellung seiner Experimente (siehe z. B. l. c. Tabelle 3, S. 35) zeigt aber, dass dies keineswegs der Fall ist. So stimmen bei seinen Messungen an Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen die Quotienten β/α innerhalb eines jeden Bandentriplets, also bei sehr benachbarten Wellenlängen, relativ gut überein, während sie bei verschiedenen Triplets grosse Abweichungen voneinander zeigen (bis 34%).

¹⁾ Hdb. d. Exper. Phys., Erg. Bd. I, S. 366 (1931); CHR. FÜCHTBAUER und E. HOLM, Phys. ZS. 26, 34 (1925); siehe auch II, S. 264.

Dass auch die Abweichungen von der quadratischen Druckabhängigkeit, d. h. das Vorhandensein eines Absorptionsanteils, der linear vom Sauerstoffpartialdruck abhängt, sowohl aus den Messungen von SALOW, wie auch aus denen von FINKELNBURG und STEINER (l. c.) hervorgehen, von diesen Autoren aber nicht beachtet wurden, ist bereits in II erwähnt worden.

Die vorliegende Arbeit zeigt also, dass die Absorption der Luft im untersuchten Spektralgebiet in wesentlich komplizierterer Weise vom Gesamtdruck und der Konzentration des Stickstoffs als Funktion der Wellenlänge abhängt, als sowohl FINKELNBURG und STEINER wie auch SALOW annahmen.

Es ergibt sich aber, dass für jede beliebige Wellenlänge des untersuchten Bereiches eine Interpolationsformel aufgestellt werden kann, die mindestens in einem Druckbereich von 1:120 sehr gut gilt, und aus der auch die Absorption für andere Verhältnisse von Sauerstoff- und Stickstoffkonzentration recht genau berechnet werden kann.

Zum Schluss möchte ich noch Herrn Prof. EDGAR MEYER für das grosse Interesse, mit dem er den Gang der Untersuchungen stets verfolgte und ganz besonders für seine aufopfernde Mitarbeit und seine sehr wesentlichen Anregungen bei der Auswertung und Diskussion der Resultate recht herzlich danken. Herrn Prof. von HALBAN † danke ich für die Überlassung der spektralphotometrischen Apparatur und Herrn Dr. K. WIELAND für seine Unterstützung bei deren Bedienung.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.