

Die qualitative Bestimmung des Ozongehaltes bodennaher Luftschichten mit Hilfe des Lichtzählrohrs

Autor(en): **Stoll, B.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **8 (1935)**

Heft I

PDF erstellt am: **21.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110515>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

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

Die quantitative Bestimmung des Ozongehaltes bodennaher Luftschichten mit Hilfe des Lichtzählrohrs

von B. Stoll, Zürich.

(18. XII. 34.)

Zusammenfassung: Es wird zum ersten Male die Lichtzählrohrmethode auf atmosphärisch-physikalische Probleme angewendet. Insbesondere werden neue Bestimmungen des Ozongehaltes bodennaher Luftschichten nach der Methode von GOETZ und LADENBURG mitgeteilt. Dabei wurde in Zürich der Ozongehalt direkt über einer Gross-Stadt ermittelt und im Minimum der bemerkenswert niedrige Betrag von $2,6 \cdot 10^{-4}$ cm reinen Ozons pro Kilometer Zürcher Luftstrecke gefunden.

Einleitung.

Die Einführung des Lichtzählrohrs zur Registrierung schwacher Lichtintensitäten stellt einen ganz wesentlichen Fortschritt in der Methodik der Lichtintensitätsmessung dar. Dabei wird das Prinzip des von GEIGER und MÜLLER¹⁾ eingeführten Zählrohrs für kosmische und γ -Strahlen auf die Messung von Lichtquanten übertragen²⁾. Dies geschieht dadurch, dass Lichtquanten aus einer photoelektrisch empfindlichen Schicht Elektronen auslösen, welche dann einzeln gezählt werden können. Da die Empfindlichkeit eines derartigen Lichtzählrohrs von keinem anderen lichtregistrierenden Apparat erreicht wird, so kann dasselbe zur erfolgreichen Erforschung von Problemen herangezogen werden, bei denen alle bisherigen Methoden versagt haben.

Zur Messung von Lichtintensitäten bietet in methodischer Hinsicht das Lichtzählrohr in gewissen Grenzen deutliche Vorteile gegenüber der photographischen Platte:

1. Die Zahl der im Zählrohr registrierten Photoelektronen ist ein direktes Mass für die auf das Zählrohr fallende relative

¹⁾ H. GEIGER und W. MÜLLER, Phys. Zeitschr. **29**, 839, 1928; **30**, 489, 1929; **30**, 523, 1929.

²⁾ B. RAJEWSKY, Zeitschr. f. Phys. **63**, 576, 1930; Phys. Zeitschr. **32**, 121, 1931; G. L. LOCHER, Phys. Review. **42**, 525, 1931; K. W. HAUSSER und K. H. KREUCHER, Zeitschr. f. techn. Phys. **15**, 20, 1934; M. SCHEIN und B. STOLL erscheint demnächst in den Helv. Phys. Acta.



Lichtintensität. Bei der photographischen Platte wird hingegen die Intensität des einwirkenden Lichtes erst durch photometrische Ausmessungen der Schwärzung ermittelt.

2. Beim Lichtzählrohr handelt es sich um die Registrierung von Einzelprozessen. Da diese statistischen Schwankungen unterworfen sind, so lässt sich die Genauigkeit der Intensitätsmessung durch Steigerung der Anzahl der registrierten Photoelektronen beliebig erhöhen. Bei der photographischen Platte ist dagegen eine nicht weiter überschreitbare Grenze der Genauigkeit durch die Struktur und die Eigenschaft der photographisch empfindlichen Schicht gegeben. Diese Genauigkeit kann selbst bei den empfindlichsten Kontrastplatten¹⁾ nicht über 1—2% gesteigert werden.

3. Als photoelektrischer Messapparat besitzt das Lichtzählrohr oberhalb einer gewissen Wellenlänge (langwellige Grenze) eine praktisch verschwindend kleine Empfindlichkeit. Vermöge dieser Eigenschaft kann bei Verwendung des Lichtzählrohrs von vornherein die Benutzung besonderer Lichtfilter zur Elimination langwelliges Streulichtes vermieden werden. Auch in dieser Hinsicht ist die photographische Platte, die in weiten Spektralgebieten empfindlich ist, dem Lichtzählrohr unterlegen.

Gegenüber der gasgefüllten photoelektrischen Zelle bietet das Lichtzählrohr den Vorzug grösserer Empfindlichkeit: Beim Lichtzählrohr wird jedes einzelne photoelektrisch ausgelöste Elektron registriert, während bei der üblichen Messung mit der Photozelle selbst bei Verwendung empfindlichster Elektrometer oder Verstärkeranordnungen die Erzeugung einer grösseren Anzahl von Photoelektronen notwendig ist.

Die im Vorhergehenden besprochenen Eigenschaften des Lichtzählrohrs beziehen sich stets auf die relative Messung von Lichtintensitäten. Zu einer Absolutmethode lässt sich die Messung mit dem Lichtzählrohr dann ausbauen, wenn es gelingt, die absolute photoelektrische Ausbeute des Zählrohrs zu bestimmen. Da bekanntlich aus einer lichtempfindlichen Schicht nicht jedes auffallende Lichtquant ein Photoelektron auslöst, so muss zur Kenntnis der Ausbeute das Verhältnis der Anzahl der ausgelösten Photoelektronen zu derjenigen der auftreffenden Lichtquanten ermittelt werden. Bis jetzt wurden nur im ultravioletten Spektralgebiet Lichtzählrohre mit Erfolg zu quantitativen Messungen verwendet. Somit entsteht das schwierige Problem, die Anzahl

¹⁾ Agfa-Autolithplatten.

der in einer äusserst schwachen ultravioletten Strahlung¹⁾ vorhandenen Lichtquanten exakt zu bestimmen. HAUSSER und KREUCHER²⁾ verwenden hierzu eine komplizierte Methode der Lichtschwächung durch vielfach aufeinander folgende Reflexionen an Quarzoberflächen, wobei die Reflexionsverluste jeweils rechnerisch und experimentell ermittelt werden. Da diese Methode bei den ausserordentlich hohen Schwächungsfaktoren (10^1 — 10^{10}), welche hierzu erforderlich sind, nicht ganz zuverlässig scheint, so ist es aussichtsreicher, einen einfacheren und direkteren Weg zur Bestimmung der Ausbeute einzuschlagen. Dies ist mit Hilfe der schwarzen Strahlung bei Anwendung des Planck-Wien'schen Strahlungsgesetzes möglich. Die hohe Leistungsfähigkeit der Lichtzählrohre tritt hierbei besonders eindrucksvoll zu Tage, indem es gelingt, schon unterhalb einer Temperatur von 1000°C die Temperaturstrahlung eines Ofens bei einer Wellenlänge von 3000 \AA.E. nachzuweisen. Über die Bestimmung der Ausbeute vermittelt dieser Methode wird auf die Arbeit von M. SCHEIN und B. STOLL³⁾ hingewiesen.

Zum Abschluss dieser einleitenden Bemerkungen seien noch einige Beispiele angeführt, welche die grosse Leistungsfähigkeit der Lichtzählrohre beweisen. Experimentelle Einzelheiten hierüber finden sich in der vorhin erwähnten Arbeit³⁾.

1. Aufnahme der Abklingungskurve äusserst schwacher Phosphoreszenzstrahlungen im Ultraviolett. (Blauer Flusspat.)

2. Ultraviolette Lumineszenzstrahlung bei chemischen Reaktionen.

3. Leuchten des Luft-Stickstoffes und -Sauerstoffes im Ultraviolett, angeregt durch sehr schwache α -Strahlquellen.

4. Nachweis des durch die Zählrohrentladung erzeugten ultravioletten Lichtes, wobei die Spannung am Zählrohr so tief gehalten werden kann, dass mit dem Auge selbst bei völliger Dunkelheit keine Lichtwirkung wahrzunehmen ist.

5. Messung äusserst schwacher Resonanzfluoreszenz verdünnter Gase.

Die oben angeführten Beispiele, bei denen die Lichtzählrohrmethode erfolgreich angewendet werden konnte, führen klar vor

¹⁾ Das Lichtzählrohr eignet sich bekanntlich nur zur Messung von sehr schwachen Strahlungsintensitäten.

²⁾ loc. cit.

³⁾ loc. cit.

Augen, dass sich diese zur Beobachtung äusserst schwacher Lichtintensitäten im Ultraviolett hervorragend eignet.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit liegt darin, die Methode der Messung von schwachen Lichtintensitäten mit Hilfe des Lichtzählrohrs auf bestimmte atmosphärisch-physikalische Probleme anzuwenden.

Ein geeignetes Problem liegt in der Untersuchung der Ultraviolett-Durchlässigkeit der bodennahen Luftschichten vor, und es war in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse, mit einer völlig neuen Methode den Nachweis von Ozon in den unteren Luftschichten zu erbringen.

Einleitende Bemerkungen über das Ozon.

Schon in der Mitte des vorigen Jahrhunderts wurden Versuche unternommen, um die Existenz des Ozons in der Atmosphäre nachzuweisen. Es wurde dabei zuerst vermitteltst chemischer Methoden¹⁾ versucht, den Ozongehalt zu bestimmen. Diese Messungen führten jedoch zu teilweise widersprechenden Ergebnissen, deren Behebung auch heute noch mit Schwierigkeiten verbunden ist. Demgegenüber hatten die optischen Methoden²⁾ vollen Erfolg und führten zu einer quantitativen Bestimmung des totalen Ozongehaltes in der gesamten Atmosphäre³⁾ in vertikaler Erstreckung. Dabei war aber die vertikale Verteilung des Ozons bis in die jüngste Zeit hinein unbekannt. Erst die Arbeiten von GOETZ, MEETHAM und DOBSON⁴⁾, sowie von E. und V. H. REGENER⁵⁾ bringen hier die gewünschten Aufschlüsse.

In neuerer Zeit wurde auch in bodennahen Luftschichten Ozon gefunden. Dieser Nachweis gelang einerseits GOETZ und

¹⁾ A. LÉVY, *Annuaire de l'Observatoire de Montsouris* (Paris) 1878; DE THIERRY, *C. R.* **124**, 604, 1897; LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **35**, 616, 1906; E. FONROBERT, *Das Ozon. Chemie in Einzeldarstellungen*, **9**, Stuttgart, 1916; REYNOLDS, *J. Soc. Chem. Ind. Trans.* **49**, 168, 1930.

²⁾ K. ANGSTRÖM, *Ark. för Mat., Astr. och Fysik*, **1**, 395, 1904; A. FOWLER und R. J. STRUTT, *Proc. Roy. Soc. (A)* **93**, 577, 1917.

³⁾ CH. FABRY et H. BUISSON, *Astrophys. Journ.* **54**, 297, 1921, *Journ. de Phys.* (5) **3**, 196, 1913 und *Journ. de Phys.* (6) **2**, 197, 1921.

⁴⁾ F. W. P. GOETZ, A. R. MEETHAM and G. M. B. DOBSON, *Proc. Roy. Soc. (A)* **145**, 416, 1934.

⁵⁾ E. und V. H. REGENER, *Phys. Zeitschr.* **35**, 788, 1934.

LADENBURG¹⁾ in Arosa und andererseits FABRY und BUISSON²⁾ in der Provence. Die Menge des bodennahen Ozons macht pro Kilometer Luftstrecke allerdings nur etwa ein Hundertstel des gesamten Ozongehaltes der ganzen Atmosphäre aus. Ferner ist für das bodennahe Ozon charakteristisch, dass es verhältnismässig sehr grossen täglichen Schwankungen unterworfen ist.

Die optische Methode zur Bestimmung des Ozongehaltes bodennaher Luftschichten benutzt als Lichtquelle eine entfernte Quarzquecksilberlampe. Die Intensitäten der ultravioletten Quecksilberlinien werden dabei zumeist spektralphotometrisch ausgemessen. Eine direkte lichtelektrische Intensitätsmessung mit Hilfe der Lichtzählrohrmethode ist zum erstenmal GOETZ, SCHEIN und STOLL³⁾ im März 1934 in Arosa gelungen. Da, wie in der Einleitung gezeigt wurde, dieselbe heute die empfindlichste photoelektrische Messmethode darstellt, so eignet sie sich für solche Bestimmungen, insbesondere bei sehr geringen Ozonkonzentrationen⁴⁾ ganz hervorragend.

Ein derartiges Problem liegt nun bei der Bestimmung des Ozongehaltes in der unmittelbar über einer Gross-Stadt gelegenen Luftschicht vor. Die Untersuchungen, worüber in der vorliegenden Arbeit berichtet wird, wurden in Zürich im Juli und Oktober 1934 durchgeführt.

Die Versuchsmethode.

Zur optischen Bestimmung des Ozongehaltes bodennaher Luftschichten wird die aus Laboratoriumsversuchen genau bekannte Ultraviolett-Absorption des Ozons benutzt. Hierzu eignet sich ganz besonders die Absorptionsbande nach HARTLEY⁵⁾, die unterhalb $\lambda = 3200$ Å.E. beginnt. Im Gebiet um 2600 Å.E. erreichen dann die Ozonabsorptionskoeffizienten so ausserordentlich hohe Werte, dass mit deren Hilfe äusserst geringe Ozonmengen quantitativ nachgewiesen werden können. Der Gesamtverlauf der Absorption in der HARTLEY'schen Ozonbande wurde zuerst von EDGAR MEYER⁶⁾ gemessen. Später wurden die Messungen mit

1) P. GOETZ und R. LADENBURG, Naturw. **19**, 373, 1931.

2) CH. FABRY et H. BUISSON, C. R. **192**, 457, 1931.

3) F. W. P. GOETZ, M. SCHEIN und B. STOLL, Helv. Phys. Acta, **7**, 485, 1934.

4) Der hierzu notwendige grosse Abstand der Lichtquelle vom Beobachtungsstandort erfordert sehr lichtstarke Messanordnungen.

5) W. N. HARTLEY, Chem. News **42**, 268, 1880.

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

verbesserten Methoden mehrfach wiederholt¹⁾. Die im folgenden verwendeten Absorptionskoeffizienten werden stets der Arbeit von LÄUCHLI entnommen.

Figur 1 zeigt die von LÄUCHLI gemessene Absorptionskurve des Ozons im Ultraviolett.

Unter den Lichtquellen, die im Gebiet der HARTLEY-Bande des Ozons intensive Linien aufweisen, ist der Quecksilberbogen

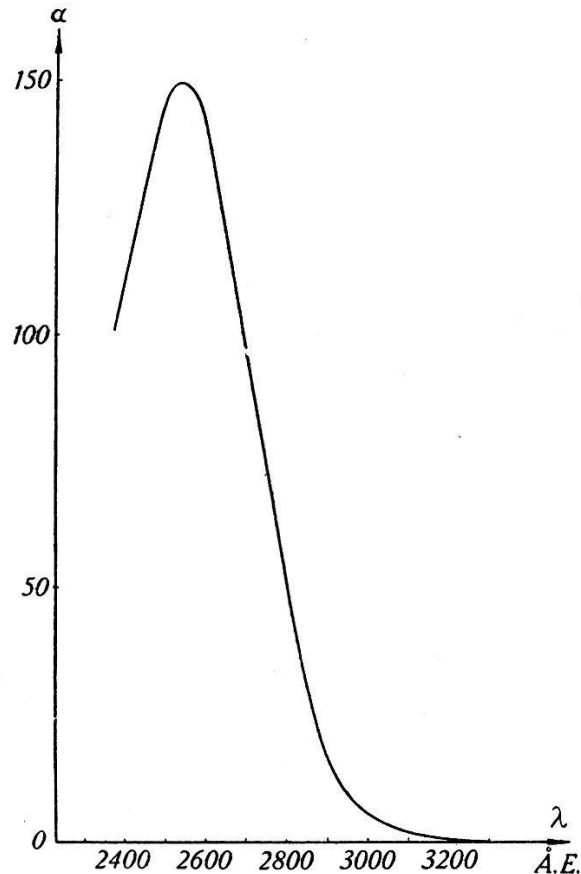


Fig. 1.

HARTLEY'sche Absorptionsbande des Ozons.

besonders geeignet. Die Methode der Ozonbestimmung besteht dann darin, dass man bei verschiedenen grossen Abständen der Lichtquelle vom Beobachtungsstandort die Intensitäten von bestimmten Quecksilberlinien mit niedrigem und hohem Ozonabsorptionskoeffizient quantitativ misst und miteinander vergleicht. Dabei ist zu erwarten, dass bei Vorhandensein von Ozon

¹⁾ F. KRÜGER und M. MOELLER, Phys. Zeitschr. **13**, 729, 1912; CH. FABRY et H. BUISSON, J. Physique (5) **3**, 196, 1913; A. LÄUCHLI, Helv. Phys. Acta, **1**, 208, 1928 und Zeitschr. f. Phys. **53**, 92, 1929; NY TSI-ZÉ et CHOONG SHIN PIAW, C. R. **196**, 916, 1933.

die Quecksilberlinien mit hohem Absorptionskoeffizient bei Vergrößerung der durchstrahlten Luftstrecke eine relativ stärkere Schwächung erfahren als diejenigen mit niedrigem Absorptionskoeffizient. Da jedoch im fraglichen Wellenlängengebiet für die verschiedenen Quecksilberlinien infolge anderer atmosphärischer

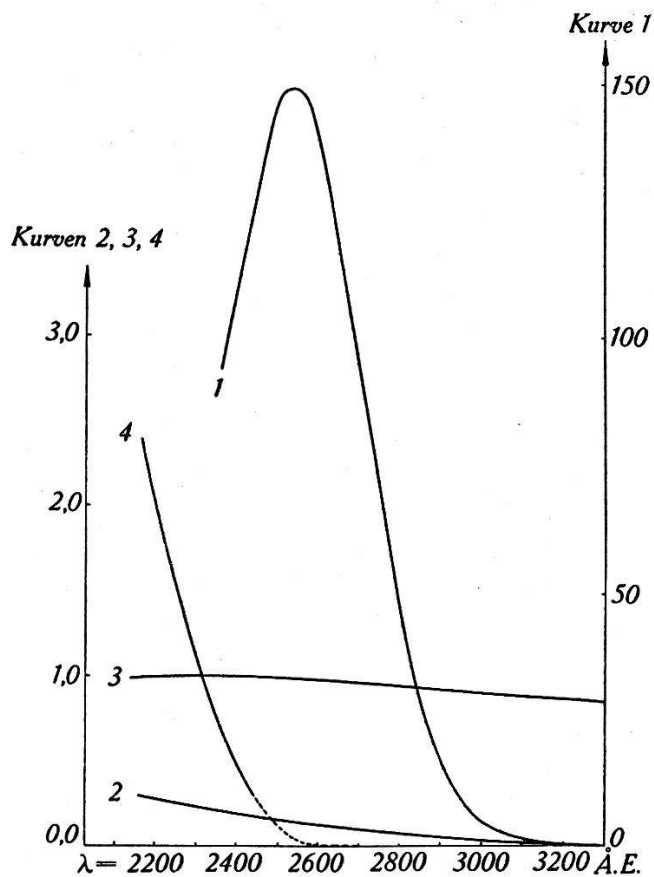


Fig. 2.

Atmosphärische Lichtschwächung im Ultraviolett.

- Kurve 1: Ozonabsorptionskoeffizienten pro cm
- 2: Rayleigh-Koeffizienten pro km
- 3: Koeffizienten der Dunstwirkung pro km
- 4: Sauerstoffabsorptionskoeffizienten pro km.

Einflüsse ebenfalls eine ungleich grosse Schwächung zu erwarten ist, so kann eine quantitative Ozonbestimmung nur bei genauer Berücksichtigung dieser Einflüsse durchgeführt werden. Bis zur Zeit sind folgende Schwächungsursachen in Betracht zu ziehen:

1. Rayleigh'sche Zerstreuung,
2. Dunstwirkung,
3. Sauerstoffabsorption.

Die unter 1. angeführte Ursache für die Lichtschwächung kann,

wie später noch ausführlich gezeigt werden soll, rechnerisch genau berücksichtigt werden.

Den Einfluss der Dunstwirkung der Atmosphäre hat GOETZ¹⁾ im fraglichen Wellenlängengebiet untersucht und im Vergleich zu dem selektiven Verhalten des Ozons als weitgehend neutral gefunden. Somit braucht sie bei der angeführten Methode der Ozonbestimmung nicht weiter berücksichtigt zu werden.

Zur Frage der unter 3. angeführten Sauerstoffabsorption²⁾ ist zu bemerken, dass ihr Einfluss in der Atmosphäre erst unterhalb der Wellenlänge von 2600 Å.E. einsetzt und daher vollkommen zu vernachlässigen ist, wenn für die Ozonmessungen nur Quecksilberlinien im Gebiet oberhalb $\lambda = 2600$ Å.E. verwendet werden.

In Figur 2 sind die verschiedenen Lichtschwächungen der Atmosphäre in dem als Abszisse aufgetragenen Wellenlängengebiet von 3300 bis 2200 Å.E. graphisch dargestellt. Kurve 1 gibt die schon in Figur 1 angegebene Ozonabsorptionsbande nach HARTLEY wieder. Dabei sind als Ordinaten die Absorptionskoeffizienten nach LÄUCHLI pro cm Ozon (bei normalen Verhältnissen) aufgezeichnet. Die Kurven 2, 3 und 4 stellen die Koeffizienten³⁾ der Rayleigh'schen Zerstreuung, der Dunstwirkung und der Sauerstoffabsorption dar. Aus dem Vergleich der Kurven untereinander wird klar ersichtlich, wie ausserordentlich selektiv die Wirkung des Ozons verglichen mit den Lichtschwächungen infolge Rayleigh'scher Zerstreuung, Dunstwirkung und Sauerstoffabsorption ist. Diese selektive Absorptionswirkung des Ozons kann daher in hervorragender Weise dazu benutzt werden, um quantitative Bestimmungen sehr kleiner Ozonmengen durchzuführen.

Die Versuchsanordnung.

Figur 3 gibt die Versuchsanordnung schematisch wieder. Von einem Standort *I* in der Entfernung *D* vom Beobachtungsstandort trifft das Licht einer Quarzquecksilberlampe *B* auf den in Objektivprismenanordnung benutzten Spektralapparat *S*. Dabei wird *D* so gross gewählt, dass die Gesamtheit der von *B* in den

¹⁾ F. W. P. GOETZ, Helv. Phys. Acta **5**, 336, 1932.

²⁾ P. GOETZ und R. LADENBURG, Naturw. **19**, 373, 1931; H. BUISSON, G. JAUSERAN et P. ROUARD, C. R. **190**, 808, 1930 und **194**, 1477, 1932; G. HERZBERG, Naturw. **20**, 577, 1932; P. GOETZ und H. MAIER-LEIBNITZ, Zeitschr. f. Geophysik **9**, 253, 1933.

³⁾ Die in den Kurven 2, 3 und 4 angegebenen Koeffizienten sind stets pro Kilometer Luftstrecke (bei normalen Bedingungen) gerechnet.

Spektralapparat S einfallenden Lichtstrahlen ein praktisch vollkommenes paralleles Bündel darstellen. Die Quecksilberlinien werden im Spektralapparat einzeln eingestellt und fallen dann auf die aktive Schicht eines Lichtzählrohrs Z . Derselbe Prozess wird bei anderen Standorten II , III , etc. der Lichtquelle B wiederholt. B befindet sich dabei in den Abständen D' , D'' etc. vom Beobachtungsstandort. Die Intensitätsmessung der Quecksilberlinien erfolgte dann durch Auszählung der im Zählrohr Z erzeugten einzelnen Stromstöße, die sich jedesmal als kurz dauernde Ausschläge eines Elektrometers äusserten.

Über die Einzelteile der Messanordnung ist folgendes zu sagen:

Lichtquelle. Als Lichtquelle wurde eine kräftige Quarzquecksilberlampe verwendet. Dieselbe war für Wechselstrombetrieb

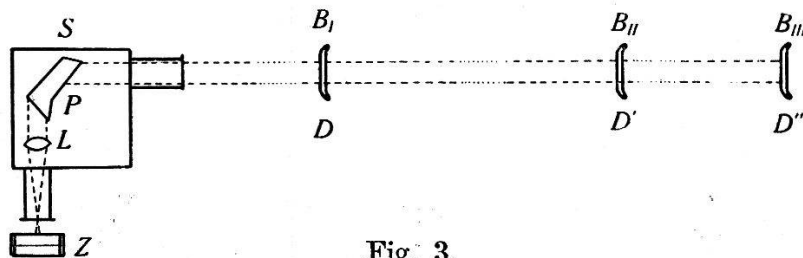


Fig. 3.
Versuchsanordnung.

eingerrichtet und konnte mit Hilfe eines Transformators bei verschiedenen Primärspannungen zwischen 110 und 220 Volt gebrannt werden. Vermittelt eines Widerstandes wurde die Stromstärke im Primärkreis so einreguliert, dass an den Klemmen der in Zürich verwendeten Quecksilberlampe, die von der Firma Gerber in Zürich geliefert wurde, stets eine Spannung von 100 Volt lag¹⁾; dabei betrug die Stromstärke in der Lampe 5,5 Ampere. Da bei den Messungen möglichst gute Konstanz der Quecksilberlampe erforderlich war, so mussten sowohl Spannung wie Stromstärke dauernd genau kontrolliert werden.

Spektralapparat. Bei den Untersuchungen in Arosa²⁾ gelangte ein lichtstarker Ultraviolettpektrograph³⁾ des Lichtklimatischen Observatoriums in Arosa zur Verwendung, welcher freundlicherweise von Herrn Priv.-Doz. Dr. F. W. P. GOETZ hierfür zur Verfügung gestellt wurde. Der Apparat, welcher ein Öffnungsverhältnis von 1 : 10 besitzt, war in Objektivprismenanordnung ver-

¹⁾ Die bei den Messungen in Arosa verwendete Quecksilberlampe stammte von der Firma W. C. Heraeus in Hanau und musste mit einer Klemmspannung von 135 Volt betrieben werden.

²⁾ F. W. P. GOETZ, M. SCHEIN und B. STOLL, *Helv. Phys. Acta* **7**, 485, 1934.

³⁾ F. W. P. GOETZ, *Ergebnisse d. kosm. Physik*, **1**, 197, 1931.

wendet worden, die sich für Untersuchungen bei grossem Abstand der Lichtquelle hervorragend eignet.

Bei den Zürcher Messungen diente zur spektralen Zerlegung des Quecksilberlichtes ein LEISS'scher Quarzmonochromator. Dieser wurde ebenfalls in Objektivprismenanordnung verwendet. Das Öffnungsverhältnis dieses Apparates beträgt 1 : 5.

Lichtzählrohr. Das zur Intensitätsmessung der Quecksilberlinien verwendete Lichtzählrohr wurde unter Berücksichtigung folgender Gesichtspunkte gebaut: Wie eingangs erwähnt, wurden zur Ozonbestimmung Quecksilberlinien im Gebiet zwischen 3100 und 2600 Å.E. verwendet. Aus diesem Grunde war nur ein Zählrohr zu gebrauchen, das in diesem Spektralbereich genügende

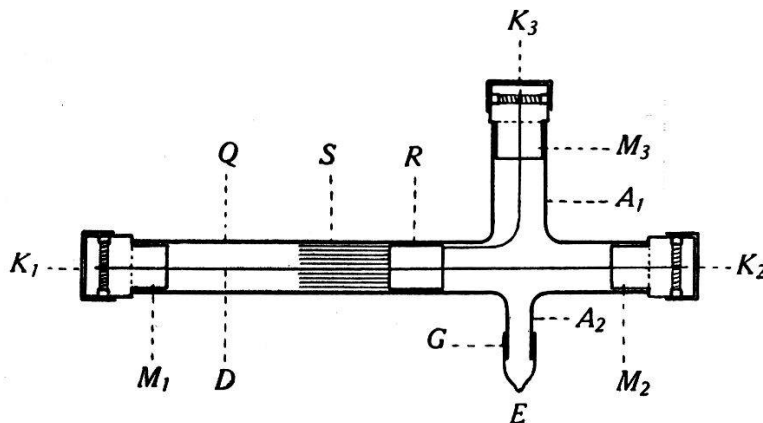


Fig. 4.
Zählrohr.

Empfindlichkeit besass. Weiterhin war von Wichtigkeit, dass nach längeren Wellen hin die Empfindlichkeit wesentlich abnahm. Dadurch konnte der Einfluss des langwelligen Streulichtes, sowie die Wirkung der Strassen- und Stadtbeleuchtung praktisch vermieden werden. Als Material mit den gewünschten photoelektrischen Eigenschaften erwies sich Platin. Die lichtempfindliche Schicht wurde dabei durch Zerstäubung eines reinen Platindrahtes hergestellt. Die Zerstäubung ist entweder im Hochvakuum (Zählrohr Z_1) oder in einer verdünnten Wasserstoffatmosphäre (Zählrohr Z_2) durchgeführt worden¹⁾.

Figur 4 zeigt das Schema der hier verwendeten Zählrohre. Q ist ein Quarzrohr von 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser. Der Ansatz A_1 dient zur Zuführung der Hochspannung, A_2 zur Evakuierung des Zählrohres. Im mittleren Teil des Quarzrohres befindet sich die zerstäubte Platinschicht S . Ein Ring R aus

¹⁾ Über die Dicke der Platinschicht sowie über nähere Einzelheiten bezüglich der Herstellung derselben siehe die Arbeit von M. SCHEIN und B. STOLL. (a. a. O.)

blank gedrehtem Messing vermittelt den Kontakt der Hochspannungsleitung zur Platinschicht S . Der Innendraht D des Zählrohrs, der einen Durchmesser von 0,02 cm besitzt, wird an den Messingzapfen M_1 und M_2 mit Hilfe kleiner Schrauben befestigt und genau zentriert. Zur vollständigen Abdichtung des Zählrohrs wurden auf die Zapfen M_1 , M_2 und M_3 Messingkappen K_1 , K_2 und K_3 aufgesetzt, die mit dem Quarzrohr Q luftdicht verkittet (Picein) waren. Bei A_2 konnte ein Glasrohr G eingekittet werden, welches mit einer Vakuumpumpe in dauernder Verbindung stand. Nach Füllung des Zählrohrs mit Argon (Z_1) oder Wasserstoff (Z_2) wurde dasselbe bei E abgeschmolzen. Zur Vermeidung

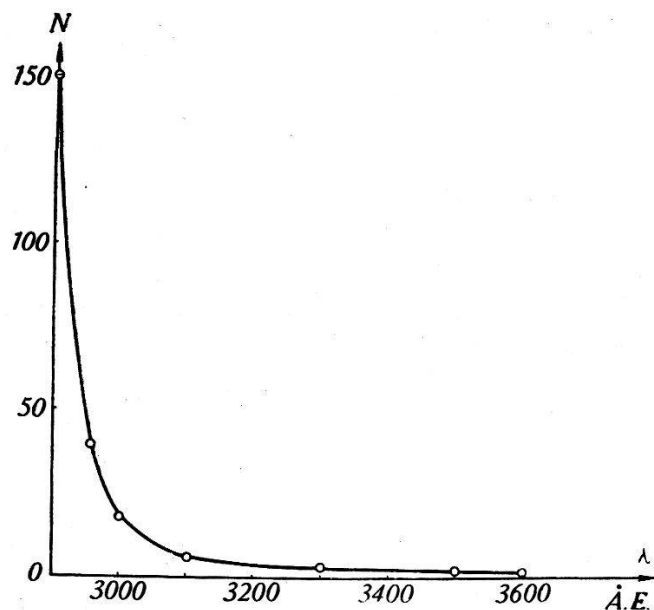


Fig. 5.

Photoelektrische Empfindlichkeitskurve des Zählrohrs Z_1 .

von Störungen ist das Zählrohr in einen geerdeten Schutzkasten aus Zinkblech eingebaut worden.

Bei den Messungen in Arosa gelangte das Zählrohr Z_1 zur Verwendung, dessen lichtempfindliche Platinschicht im Hochvakuum aufgedampft wurde. Das Zählrohr war mit Argon von 5 cm Druck gefüllt. Die Kurve in Figur 5 zeigt den Verlauf der spektralen Empfindlichkeit eines solchen Zählrohrs. Dieselbe ist mit Hilfe des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums aufgenommen worden¹⁾. Zur Vermeidung jeglichen Streulichtes erfolgte die

¹⁾ Zur Aufnahme der Empfindlichkeitskurve von Lichtzählrohren im Ultraviolett eignet sich diese Lichtquelle besonders gut, da die Intensität des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums nach Messungen von D. CHALONGE (Thèses Série A. Nr. 1442, Paris 1933; siehe auch D. CHALONGE und M. LAMBREY, *Revue d'Optique* **8**, 332, 1929) im fraglichen Wellenlängengebiet als weitgehend unabhängig von der Wellenlänge betrachtet werden kann.

Wellenlängenzerlegung durch einen Doppelmonochromator nach VAN CITTERT. Als Abszisse ist die Wellenlängeneinstellung des Doppelmonochromators, als Ordinate die Mittelwerte der gemessenen Stosszahlen pro Minute aufgetragen. Wie aus dem Verlauf der Empfindlichkeitskurve der Figur 5 ersichtlich ist, tritt beim Lichtzählrohr keine scharf definierte langwellige Grenze der photoelektrischen Empfindlichkeit auf. Bei dem oben angeführten Platinzählrohr ist jedoch oberhalb 2950 Å.E. die Empfindlichkeit nach längeren Wellen hin sehr stark abgeklungen. Die Zahl der

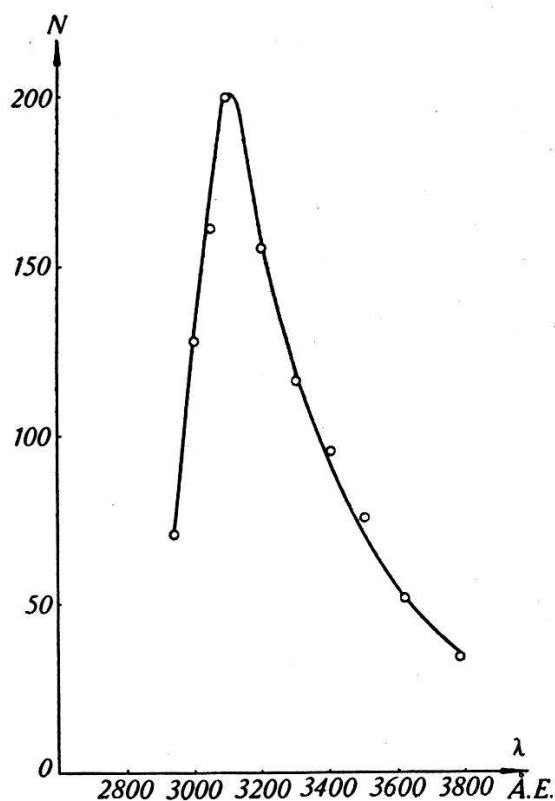


Fig. 6.

Ultraviolette Sonnenstrahlung, aufgenommen mit dem Zählrohr Z_1 in Arosa.

ausgelösten Photoelektronen ist dabei so gering, dass Messungen in diesem Spektralgebiet nur bei grosser auf das Zählrohr wirkender Lichtintensität möglich sind. Als Beispiel hierfür seien Messungen im direkten Sonnenlicht im Gebiet um 3100 Å.E. in Figur 6 angegeben. Als Abszisse sind die Wellenlängen, als Ordinate die registrierten Photoelektronen pro Minute aufgetragen. Wegen dieser Einwirkung des ultravioletten Sonnenlichtes auf das Zählrohr Z_1 mussten sämtliche Untersuchungen stets bei Dunkelheit durchgeführt werden.

Die Messungen in Zürich sind mit dem Zählrohr Z_2 durchgeführt worden, dessen Platinschicht in einer verdünnten Wasser-

stoffatmosphäre aufgedampft wurde. Z_2 war mit Wasserstoff von 5 cm Druck gefüllt. Die Zerstäubung in Wasserstoff bewirkte eine ganz beträchtliche Erhöhung der photoelektrischen Empfindlichkeit. So gibt z. B. bei diesem Zählrohr das ultraviolette Licht einer Streichholzflamme unterhalb 3000 Å.E. noch in einer Entfernung von 20 m eine Anzahl von 100 registrierten Photoelektronen pro Minute. Auf die Distanz von 1 Meter umgerechnet, ergibt sich somit eine Anzahl von 40000 registrierten Photoelektronen pro Minute.

Die spektrale Empfindlichkeitskurve dieses Zählrohrs Z_2 wurde in analoger Weise wie für das Zählrohr Z_1 aufgenommen und ist

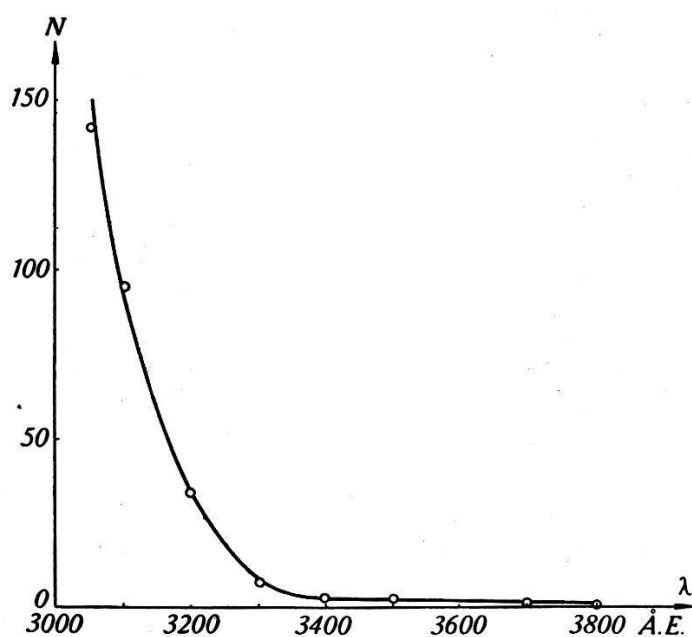


Fig. 7.

Photoelektrische Empfindlichkeitskurve des Zählrohrs Z_2 .

in Figur 7 wiedergegeben. Ein Vergleich mit Figur 5 zeigt, dass das Zählrohr Z_2 noch auf längere Wellenlängen anspricht als Z_1 . Dabei findet der Steilabfall der photoelektrischen Empfindlichkeit des Zählrohrs Z_2 im Wellenlängengebiet um 3200 Å.E. statt, was offenbar darauf zurückzuführen ist, dass die Zerstäubung des Platins nicht im Hochvakuum, sondern, wie oben erwähnt, in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wurde.

Beim Lichtzählrohr wird jedoch auch ohne Einwirkung jeglicher Lichtstrahlung eine gewisse Anzahl von Ausschlägen registriert. Dieselbe rührt von der kosmischen, sowie von der radioaktiven Erdstrahlung her. Diese stets vorhandene Ausschlagszahl (Nulleffekt) betrug in Zürich beim Zählrohr Z_1 im Mittel 4,0 pro Minute, beim Zählrohr Z_2 1,0 pro Minute. Der ausserordentlich kleine Nulleffekt des Zählrohrs Z_2 ist für Messungen äusserst

schwacher Lichtintensitäten mit nur kleiner Anzahl registrierter Photoelektronen von grosser Bedeutung.

Die Messung der Zählrohrimpulse erfolgte in der üblichen Schaltung (Figur 8).

Die lichtempfindliche Schicht des Zählrohres Z ist über einen Schutzwiderstand W von $5 \cdot 10^6$ Ohm mit dem negativen Pol einer Hochspannungsquelle B verbunden. Die Hochspannung wird aus Trockenbatterien von zusammen 1200 Volt entnommen. Der positive Pol von B lag an Erde. Der Innendraht D des Zählrohres Z ist über den Hochohmwiderstand R nach KRÜGER, der die Grösse von $2,5 \cdot 10^9$ Ohm hatte, zur Erde abgeleitet. Die bei jeder Zählrohrentladung entstehende Potentialdifferenz an R

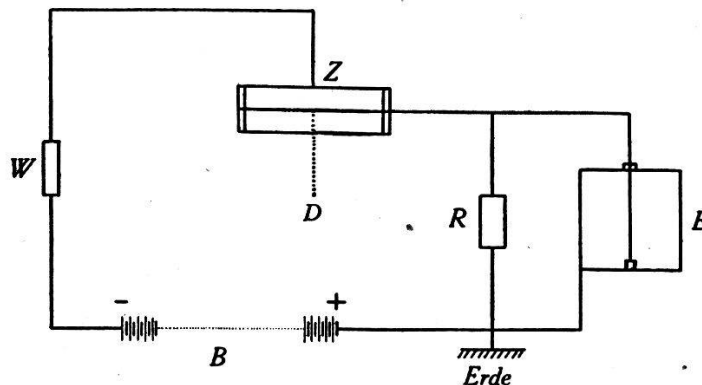


Fig. 8.

Zählrohrschaltung.

wird vermittelt eines Elektrometers E gemessen. E war ein im Institut hergestelltes Einfadenelektrometer. Als Elektrometerfaden wurde ein Wollastondraht von 0,005 mm Durchmesser verwendet. Dieses Elektrometer genügte allen Anforderungen bei den Messungen mit dem Zählrohr. Der Hauptvorteil der Auszählung der Zählrohrimpulse vermittelt Elektrometeranordnung ist die leichte Transportierbarkeit derselben¹⁾. Die sonst übliche Registrierung mit Zählwerken hat den Nachteil, dass die dabei zur Verwendung gelangenden Verstärker mit relativ hohen Stromstärken (20–30 Milli-Ampere) betrieben werden müssen, wodurch der Transport einer derartigen Registrierapparatur wesentlich erschwert ist. Es gelingt jedoch, bei Verwendung passender Verstärkerröhren eine Registrierung vermittelt mechanischer Zählwerke durchzuführen, wobei der Betrieb des Verstärkers durchwegs mit Trockenbatterien²⁾ durchgeführt werden kann. Zu

¹⁾ Die Frage der leichten Transportierbarkeit der Apparatur spielt bei atmosphärisch-physikalischen Untersuchungen eine wesentliche Rolle.

²⁾ Trockenbatterien haben bekanntlich den Vorzug leichter Transportierbarkeit.

diesem Zwecke müssen die Verstärkerröhren so ausgewählt werden, dass sie bei möglichst kleinem Heizstrom genügende Anodenleistung aufweisen. Ein derartiger Verstärker wurde für die vorliegenden Messungen von Herrn cand. phys. A. LEEEMANN im Physikalischen Institut der Universität gebaut.

Figur 9 zeigt das Schaltungsschema dieses Verstärkers. Als Eingangsröhre V_1 des Verstärkers wird eine Philips-Röhre A 425 verwendet. Dieselbe wird bei einer Heizspannung E_F von 4 Volt mit 65 Milli-Ampere betrieben. (Maximale Steilheit = 1,2 Milli-Ampere pro Volt.) V_2 war von derselben Type, V_3 eine Philips-

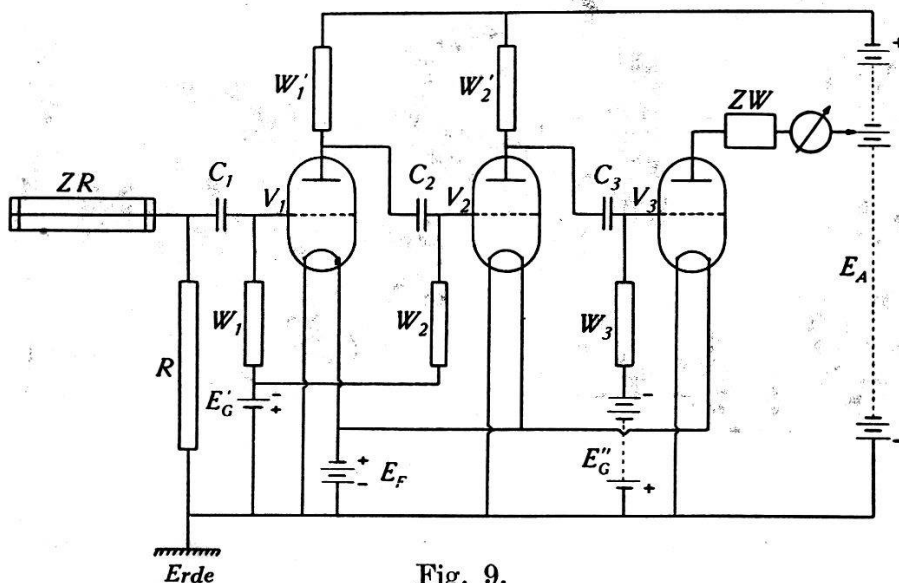


Fig. 9.
Schaltungsschema des Verstärkers.

A 415-Röhre, die mit 85 Milli-Ampere Heizstromstärke betrieben wurde. (Steilheit = 2 Milli-Ampere pro Volt.) Den Eingang zum Verstärker vermittelt die Kapazität C_1 (3000 cm), deren eine Belegung über den Hochohmwiderstand R von $2,5 \cdot 10^9$ Ohm zur Erde abgeleitet ist, während die andere Belegung einerseits zum Gitter der Röhre V_1 , andererseits über den Widerstand W_1 von 10^8 Ohm, sowie die Gittervorspannungsbatterie E_G' von $-1,5$ Volt zur Erde führt. E_G' gibt auch gleichzeitig die Gittervorspannung für die Röhre V_2 . Es musste dabei noch besonders darauf geachtet werden, dass die Eingangskapazität C_1 einen Isolationswiderstand von mindestens 10^{10} Ohm hatte. Die Röhren V_1 , V_2 und V_3 werden aus der gemeinsamen Heizquelle (Trockenbatterien grösserer Kapazität) E_F von 4 Volt gespeist. E_G'' (ca. 20 Volt) gibt die Gittervorspannung für die Röhre V_3 . Die Gitterableitwiderstände W_2 und W_3 haben die Grösse von $2 \cdot 10^6$ Ohm. Die Kapazitäten C_2 und C_3 betragen je 10000 cm. W_1' und

W_2' sind Anodenwiderstände von je 10^6 Ohm. Als Anodenspannung E_A wird eine Trockenbatterie (Kapazität 2 Ampere-Stunden) von 200 Volt verwendet. Zum Betrieb des mechanischen Zählwerkes ZW , welches sich im Anodenstromkreis der Röhre V_3 befindet, war eine Stromstärke von ungefähr 5 Milli-Ampere notwendig¹⁾. Widerstände, Kapazitäten und Gittervorspannungen, sowie das mechanische Zählwerk sind in einen Metallkasten eingebaut.

Die Photographie in Figur 10 zeigt die Aussenansicht des Verstärkers.

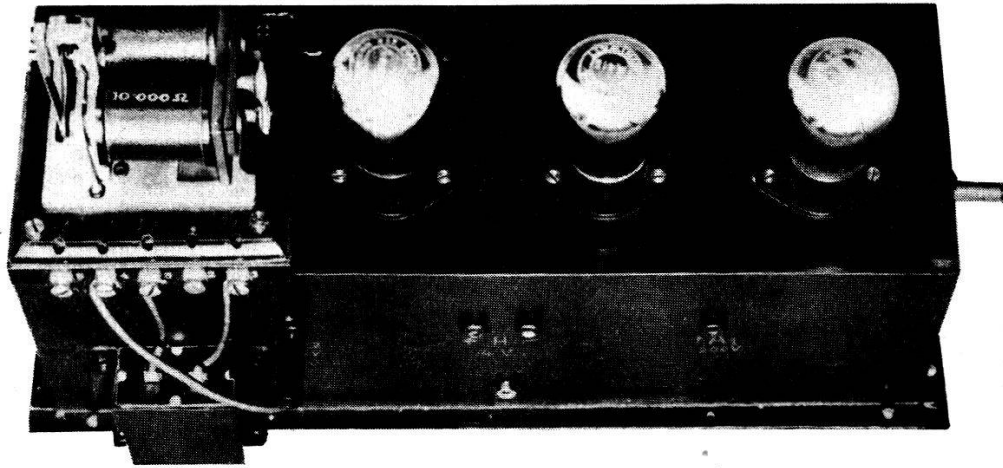


Fig. 10.
Ansicht des Verstärkers.

Bei Stromlosigkeit des Zählrohrs ZR wurde die Gittervorspannung E_G'' der Röhre V_3 so reguliert, dass durch die Röhre ein Dauerstrom von höchstens 0,1 Milli-Ampere floss, war für die Batterie E_A nur eine sehr geringe Beanspruchung bedeutete. Erst ein im Zählrohr ausgelöster Stromimpuls bewirkte ein so starkes Anwachsen des Anodenstromes, dass das mechanische Zählwerk zum Ansprechen kam.

Messungen und Ergebnisse.

1. *Ozonmessungen in Arosa.* Wie eingangs erwähnt, wurde die Zählrohrmethode zur Bestimmung des Ozongehaltes bodennaher Luftschichten zum erstenmal im Frühjahr 1934 in Arosa²⁾ angewendet.³⁾ Die Arosener Ozonmessungen sind folgendermassen

¹⁾ Für bestimmte Zwecke ist es vorteilhaft, das mechanische Zählwerk mit Hilfe eines in den Anodenstromkreis der Röhre V_3 geschalteten Relais mit parallel gelegter Kapazität zu steuern.

²⁾ F. W. P. GOETZ, M. SCHEIN und B. STOLL, *Helv. Phys. Acta* 7, 485, 1934.

³⁾ Für seine wertvolle Mitwirkung bei den Arosener Messungen bin ich Herrn P.-D. Dr. P. GOETZ zu grossem Dank verpflichtet.

durchgeführt worden: Spektralapparat und Lichtzählrohr waren auf einem Balkon des Lichtklimatischen Observatoriums aufgestellt, während die Lichtquelle in eine bestimmte Entfernung (1555 m) vom Beobachtungsort¹⁾ gebracht wurde. Nach Einbruch der Dunkelheit ist zuerst die als Lichtquelle dienende Quecksilberlampe gezündet worden. Hierauf wurde der Spektralapparat auf die Quecksilberlinien genau eingestellt. Dies geschah mit Hilfe der sichtbaren Linien $\lambda = 5790/70 \text{ \AA.E.}$ und $\lambda = 5461 \text{ \AA.E.}$, die in der Objektivprismenanordnung bei Verwendung einer viereckigen Blende vor dem Prisma als scharfe Vierecke auf einer Mattglasscheibe zu beobachten waren. Da die ultravioletten Linien bei grossen Abständen der Quecksilberlampe auf einer Uranglasplatte nicht sichtbar waren, so musste man, um ihre Lage im Spektrum zu finden, eine photographische Aufnahme machen.

Figur 11 zeigt eine Extrafokalaufnahme des Quecksilberspektrums, aufgenommen mit dem Arosener Spektrographen des

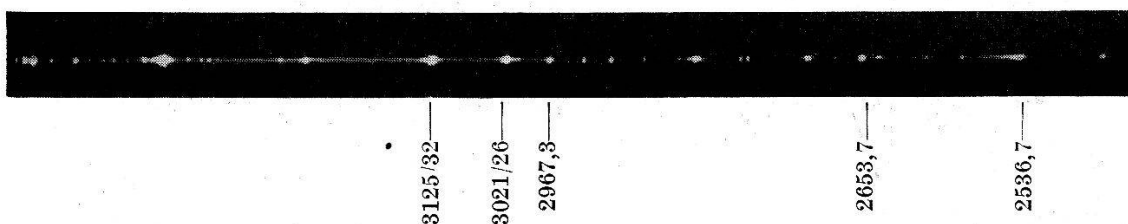


Fig. 11.

Spektrum des Hg-Bogens (Distanz = 1555 m).

Lichtklimatischen Observatoriums²⁾. Der Quecksilberbogen befand sich dabei in der Entfernung von 1555 m. Die Belichtungsdauer betrug ungefähr fünf Minuten bei Verwendung einer relativ kleinen Blende. Nachher wurde genau nach den Massen der photographischen Platte ein Papierkarton angefertigt, der an den Stellen der sichtbaren Linien $\lambda = 5790/70 \text{ \AA.E.}$ und $\lambda = 5461 \text{ \AA.E.}$, sowie an denen der zur Ozonbestimmung verwendeten ultravioletten Linien $\lambda = 3021 \text{ \AA.E.}$ und $\lambda = 2654 \text{ \AA.E.}$ Öffnungen besass. Zur Kontrolle wurde dieser Karton an Stelle der Platte in den Kassettenrahmen eingesetzt und mit Hilfe einer Mattglasscheibe geprüft, ob die sichtbaren Linien genau an den richtigen Stellen des Kartons durchtraten. War dies der Fall, so wurden alle Öffnungen des Kartons verschlossen und das hinter dem Spektral-

¹⁾ Herr MAIER-LEIBNITZ war so freundlich, den Balkon seines Arosener Hauses als Standort für die Quecksilberlampe zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

²⁾ F. W. P. GOETZ, Ergebnisse d. kosm. Physik 1, 197, 1931.

apparat aufgestellte Zählrohr (Figur 3 und Figur 4) in Betrieb gesetzt. Zu diesem Zwecke musste zuerst die Spannung am Zählrohr genau einreguliert werden. Dabei war aus vorher angestellten Versuchen zu entnehmen, in welchem Bereich der Zählspannung eine Unabhängigkeit der Stosszahl von der Spannung vorlag. (Richtiger Zählbereich.) Hierauf muss beim Gebrauch der Zählrohre bekanntlich sehr geachtet werden.

Figur 12 zeigt die Abhängigkeit der Zählrohrimpulse von der Spannung beim Platinzählrohr Z_1 , das in Arosa zur Verwendung gelangte. Aus der Figur ist deutlich der konstante Zählbereich

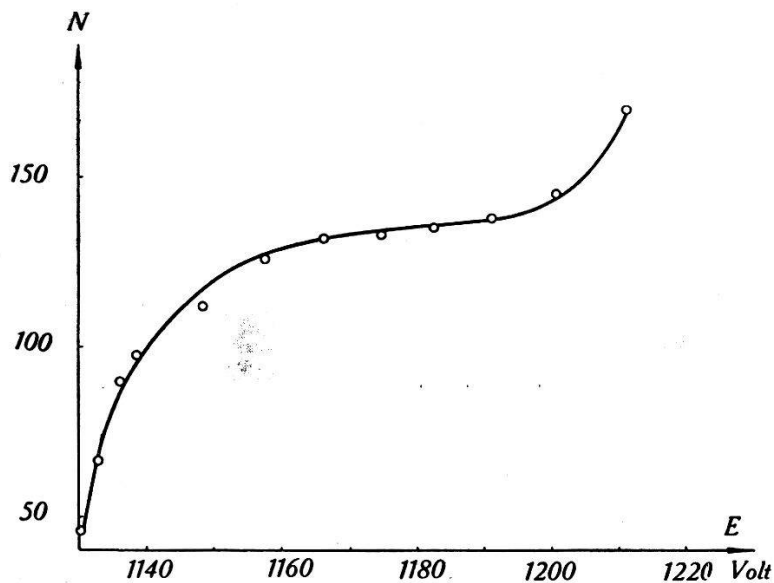


Fig. 12.

Abhängigkeit der Stosszahl N von der Spannung E beim Zählrohr Z_1 .

der Kurve zu ersehen. Die Grösse dieses Bereiches (Spannungsplateau) hängt bei einem bestimmten Zählrohrausschlag vom Druck des Füllgases ab. Die Erfahrung zeigt, dass man mindestens Füllgasdrucke von 4—5 cm verwenden muss, um über ein genügend ausgeprägtes Spannungsplateau zu verfügen. Beim verwendeten Platinzählrohr lag dieser Spannungsbereich zwischen 1155 und 1195 Volt, so dass es am günstigsten war, mit einer Zählspannung von etwa 1175 Volt zu arbeiten.

Nach Anlegen der Zählspannung wurde zuerst die Zahl der Zählrohrausschläge bei vollständig abgedecktem Spektralapparat bestimmt. Die Zahl dieser Nullstösse betrug im Mittel 4,0 pro Minute. Dieselbe ist auch während der eigentlichen Messungen von Zeit zu Zeit kontrolliert worden. Nachher wurde die Strahlung der Linie $\lambda = 2654 \text{ \AA.E.}$ auf das Zählrohr geworfen. Um die günstigste Lage des Zählrohrs, bei welcher die Linie das Maximum

der Stosszahl liefert, zu finden, musste dasselbe sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung über den ganzen Bereich der Linie möglichst kontinuierlich verschoben werden. Diese Verschiebung geschah längs einer Millimeterteilung, wobei für jede Lage des Zählrohres die dazugehörige Stosszahl pro Minute aufgenommen wurde.

Figur 13 zeigt die bei der Verschiebung in horizontaler Richtung erhaltene Kurve. Als Abszisse ist die Verschiebung L von einer willkürlichen Nullage aus aufgetragen, als Ordinate die gemessenen Stosszahlen pro Minute. Das in der Kurve auftretende Maximum bestimmt die richtige Lage des Zählrohres in horizon-

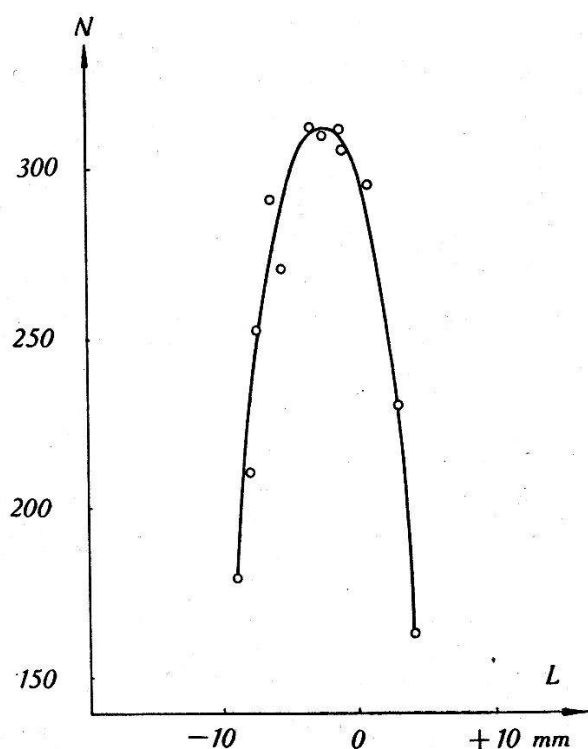


Fig. 13.

Stosszahl N bei horizontaler Verschiebung des Zählrohrs Z_1 bei $\lambda = 2654 \text{ \AA.E.}$

taler Richtung. Bei dieser Lage wurde dann das Zählrohr in vertikaler Richtung verschoben und eine ähnliche Kurve wie die der Figur 13 aufgenommen. Der Schnittpunkt der Maxima bei horizontaler und vertikaler Verschiebung bestimmt dann die endgültige Lage des Zählrohrs. In dieser Lage wurde dann mehrmals hintereinander die Zahl der Zählrohrimpulse während der Dauer einer Minute gezählt. Der um die Zahl der Nullstösse (4,0 pro Minute) verminderte Mittelwert dieser Zahlen ist ein relatives Mass für die Strahlungsintensität der Linie $\lambda = 2654 \text{ \AA.E.}$ Genau nach dem gleichen Verfahren wurde die relative Intensität

der Linie $\lambda = 3021$ Å.E. bestimmt¹⁾. Damit war die Messung für diesen Abstand (1555 m) der Lichtquelle beendet.

Nun wurde die Quecksilberlampe in eine kleinere Distanz (475) m gebracht und die relativen Intensitäten der beiden oben genannten Linien $\lambda = 2654$ Å.E., sowie $\lambda = 3021$ Å.E. nach der gleichen Methode bestimmt. Der wesentliche Unterschied bestand dabei darin, dass auf der kurzen Distanz die Intensität der Linien so stark anwuchs, dass die Ausschlagszahl im Elektrometer nicht mehr zählbar war. Es wurde daher mit Hilfe neutral schwächerer Drahtnetze, die vor der Quecksilberlampe angebracht waren, die Intensität der beiden Linien auf den fünften Teil heruntersetzt.

Tabelle I.

| Datum | Distanz | N_{2654} | N_{3021} |
|-------------------|---------|------------|------------|
| 22. März 1934 . . | 1555 m | 74,0 | 29,0 |
| 26. März 1934 . . | 475 m | 332,0 | 52,8 |

Die Tabelle I enthält die Mittelwerte der am 22. und 26. März 1934 gemessenen Anzahl der Lichtstösse N für die Quecksilberlinien $\lambda = 2654$ Å.E. und $\lambda = 3021$ Å.E. und für die beiden Distanzen 1555 m und 475 m. Die Genauigkeit der angeführten Stosszahlen beträgt jeweils drei Prozent.

Mit Hilfe der in der Tabelle I angegebenen Stosszahlen kann die Länge der Ozonschicht, welche in der durchstrahlten Luftstrecke zwischen den beiden Standorten der Lichtquelle vorhanden ist, berechnet werden. Zu diesem Zwecke werden folgende Größen eingeführt: J_{λ_1} und J_{λ_2} bedeuten die Intensitäten der Quecksilberlinien $\lambda_1 = 3021$ Å.E. und $\lambda_2 = 2654$ Å.E. für die Distanz $D = 475$ m, J'_{λ_1} und J'_{λ_2} die entsprechenden Intensitäten für die Distanz $D' = 1555$ m. α_1 und α_2 sind die Absorptionskoeffizienten des Ozons, β_1 und β_2 die Koeffizienten der Rayleigh'schen Zerstreuung, δ_1 und δ_2 die Koeffizienten der Trübung durch Dunstwirkung, bezogen auf die oben genannten Wellenlängen λ_1 und λ_2 . l ist die Schichtlänge in Centimeter reinen Ozons von Atmosphärendruck in Arosa für die Distanz D , l' für die Distanz D' .

Durchläuft ein Lichtstrahl eine Luftstrecke von der Länge f ,

¹⁾ Dieses umständliche Verfahren zur Ermittlung der relativen Intensitäten der Quecksilberlinien mit dem Lichtzählrohr ist bei Verwendung eines Ultraviolettmonochromators an Stelle des Spektrographen vollkommen zu vermeiden.

so wird seine Intensität im allgemeinen nach folgendem Gesetz geschwächt:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\alpha \cdot l - \beta \cdot f - \delta \cdot f}. \quad (1)$$

Wendet man diese Formel auf die beiden relativ nahe benachbarten ultravioletten Linien λ_1 und λ_2 an, so kann bei einem Intensitätsvergleich das Schwächungsglied infolge Dunstwirkung nach den Untersuchungen von P. GOETZ¹⁾ vernachlässigt werden. Es bleibt somit nur die Schwächung durch Ozonabsorption (α) und durch Rayleigh'sche Zerstreuung (β). Für die Wellenlänge $\lambda_1 = 3021$ Å.E. ergeben sich dann aus (1) für die beiden Distanzen D und D' die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{Log } J_1 &= \text{Log } J_0 - \alpha_1 \cdot l - \beta_1 \cdot f \\ \text{Log } J_1' &= \text{Log } J_0 - \alpha_1 \cdot l' - \beta_1 \cdot f' \end{aligned}$$

und weiterhin durch Subtraktion:

$$\text{Log } \frac{J_1}{J_1'} = \alpha_1 (l' - l) + \beta_1 (f' - f). \quad (2)$$

Die analoge Beziehung für die Wellenlänge $\lambda_2 = 2654$ Å.E. lautet:

$$\text{Log } \frac{J_2}{J_2'} = \alpha_2 (l' - l) + \beta_2 (f' - f). \quad (3)$$

Aus den beiden Gleichungen (2) und (3) findet man schliesslich:

$$l_{D'} - l_D = \frac{1}{\alpha_2 - \alpha_1} \left\{ \left[\text{Log } \frac{J_2}{J_2'} - \beta_2 (f' - f) \right] - \left[\text{Log } \frac{J_1}{J_1'} - \beta_1 (f' - f) \right] \right\}. \quad (4)$$

Auf der rechten Seite dieser Formel sind alle Grössen bekannt. Für die Intensitäten J_1 , J_2 , J_1' und J_2' sind die gemessenen Stosszahlen aus Tabelle I einzusetzen. Die durchstrahlte Luftstrecke ($f' - f$) (in km) zwischen den beiden Standorten der Lichtquelle beträgt 1,080 km. Die in der Formel auftretenden Koeffizienten der Ozonabsorption und der Rayleigh'schen Zerstreuung sind für die beiden Wellenlängen λ_1 und λ_2 in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

| λ | α | $\beta_{\text{km}}^{610 \text{ mm}}$ | $\beta \cdot (f' - f)$ |
|-----------|----------|--------------------------------------|------------------------|
| 3021 Å.E. | 3,5 | 0,0482 | 0,0521 |
| 2654 Å.E. | 123 | 0,0859 | 0,0928 |

¹⁾ F. W. P. GOETZ, Helv. Phys. Acta 5, 336, 1932.

α ist dabei auf die Ozonschichtlänge von 1 cm und β auf 1 km Luftstrecke von Atmosphärendruck in Arosa bezogen. Der Luftdruck betrug an beiden Messtagen 610 mm Hg. Die Koeffizienten β der Rayleigh'schen Zerstreung sind nach folgender Formel¹⁾ berechnet worden:

$$\beta = \frac{32 \cdot \pi^3}{3 \cdot n \cdot \lambda^4} \cdot (\mu - 1)^2 \cdot H \cdot M.$$

Dabei ist μ der Brechungsexponent des Lichtes für die Wellenlänge λ (in cm), n die Loschmidt'sche Zahl (Anzahl der Luftmoleküle pro cm^3 bei 0°C und 760 mm Druck; $n = 2,70 \cdot 10^{19}$), H die auf einen Druck von 760 mm Hg reduzierte Länge einer Luftschicht von 1 km Dicke und dem Druck b am Beobachtungsorte ($H = 10^5 \cdot \frac{b}{760}$ cm), und M der Modul der gemeinen Logarithmen. ($M = 0,434$). Die zugehörigen Werte des Brechungsexponenten μ sind der Arbeit von W. TRAUB²⁾ entnommen.

Die Ausrechnung ergibt für den 22. März 1934 auf der Aroser Luftstrecke $D' - D = 1080$ m eine Ozonschicht von $l'_{D'} - l_D = 29 \cdot 10^{-4}$ cm. Auf 1000 m Aroser Luftstrecke vom Barometerstand 610 mm Hg reduziert, erhält man eine Schichtlänge von

$$\underline{27 \cdot 10^{-4} \text{ cm Ozon.}}$$

Dieses Ergebnis ist identisch mit den Frühjahrswerten in Arosa, wie sie mit Hilfe der spektrophotometrischen Methode bestimmt wurden³⁾. Somit ist bewiesen, dass sich die Lichtzählrohrmethode zur quantitativen Bestimmung des Ozongehaltes bodennaher Luftschichten vorzüglich eignet.

2. *Ozonmessungen in Zürich.* Während die Messungen in Arosa mehr orientierenden Charakter hatten, sollten die Zürcher Ozonbestimmungen mit möglichst grosser Sorgfalt durchgeführt werden. Es sei dabei nochmals ausdrücklich betont, dass diese Messungen in erster Linie den Zweck hatten, den Gehalt an bodennahem Ozon direkt in den Luftschichten über einer Gross-Stadt zu bestimmen. Hierzu eignet sich die Stadt Zürich infolge ihrer hügeligen Lage besonders gut. Dabei war es auch möglich, die Ozonbestimmungen, die direkt über dem Stadtzentrum ausgeführt wurden, mit solchen mehr ausserhalb der eigentlichen Gross-

¹⁾ M. PLANCK, Berl. Akad. Ber. 1904, pag. 740.

²⁾ W. TRAUB, Ann. d. Phys. (4) **61**, 533, 1920.

³⁾ P. GOETZ und R. LADENBURG, Naturw. **19**, 373, 1931; P. GOETZ und H. MAIER-LEIBNITZ, Zeitschr. f. Geophysik **9**, 253, 1933.

Stadt direkt zu vergleichen. Dementsprechend gliedern sich die Zürcher Untersuchungen in zwei Teile. Die Messungen ausserhalb des Stadtzentrums wurden in der Zeit vom 15. Juni bis 15. Juli 1934 ausgeführt, diejenigen über der Stadt zwischen dem 15. September und 15. Oktober 1934.

Die experimentelle Methode der Ozonbestimmung in Zürich war in ihren wesentlichsten Punkten dieselbe wie in Arosa. Um eine grössere Genauigkeit der Ozonwerte zu erreichen, wurde erstens die Intensität einer grösseren Zahl von Quecksilberlinien durchgemessen und zweitens sind diese Messungen bei mehr als zwei Luftstrecken durchgeführt worden.

In experimenteller Hinsicht war der Hauptunterschied gegenüber den Arosener Messungen in Zürich die Verwendung eines Quarzmonochromators zur Ausblendung der Quecksilberlinien an Stelle des in Arosa verwendeten Spektrographen des Lichtklimatischen Observatoriums. Der Gebrauch eines Monochromators ist bei lichtelektrischen Intensitätsmessungen von sehr grossem praktischem Vorteil, da die verschiedenen Wellenlängen stets am gleichen Orte aus dem Spektralapparat austreten und man daher das Zählrohr nicht zu verschieben braucht.

Der Gang der Messung ist derselbe wie in Arosa bis auf die Einstellung der verschiedenen Wellenlängen. Da der verwendete Monochromator nach LEISS nur im Wellenlängengebiet von 2000 bis 5000 Å.E. eingestellt werden konnte, so war es nicht möglich, die grüne Linie 5460,7 Å.E. zur genauen Justierung zu benützen. Diese erfolgte daher mit der blauen Quecksilberlinie 4358,3 Å.E. Bei äusserst engen Spalten wurde mit dem Spektralapparat die Lichtquelle so lange anvisiert, bis das Spaltbild der eben genannten Wellenlänge als sehr scharfe Linie in der Mitte des Gesichtsfeldes beobachtet werden konnte. Bei richtiger Justierung hatte das geringste Verschieben des Spektralapparates ein Verschwinden der Linie aus dem Gesichtsfeld zur Folge¹⁾. Nun wurde nachgesehen, ob bei genauer Einstellung der Wellenlängentrommel auf die ultravioletten Quecksilberlinien die maximalen Stosszahlen für die Intensitäten tatsächlich an diesen Stellen auftraten. Dies war mit grosser Genauigkeit der Fall. Das Zählrohr wurde nun nach

¹⁾ Da die blaue Quecksilberlinie schwächer ist als die grüne Linie und das menschliche Auge zudem eine relativ geringe Blauempfindlichkeit besitzt, so war die Justierung bei grossen Distanzen mit Schwierigkeiten verbunden. Aus diesen Gründen konnte der relativ lichtschwache Monochromator bei einer Entfernung der Lichtquelle von über 4 km nicht mehr genau auf die blaue Quecksilberlinie 4358,3 Å. E. eingestellt werden, obwohl die Zählrohrempfindlichkeit im Ultraviolett zur Intensitätsmessung auch noch bei grösseren Distanzen vollkommen ausreichend gewesen wäre.

der gleichen Methode wie in Arosa an die Stelle der maximalen Intensität einer bestimmten Spektrallinie, z. B. $\lambda = 2653,7$ Å.E. gebracht und während der ganzen Messung in dieser Lage gelassen. Durch systematisches Verschieben der Wellenlängentrommel ist die Intensität folgender Quecksilberlinien durchgemessen worden:

| | |
|--------------------|------|
| $\lambda = 2653,7$ | Å.E. |
| 2699,7 | „ |
| 2752,8 | „ |
| 2803,5 | „ |
| 2893,6 | „ |
| 2967,3 | „ |
| 3021,5 | „ |
| 3125,7 | „ |

Der Beobachtungsstandort befand sich im Turmsaal der Universität Zürich. Die Quecksilberlampe wurde in folgenden Distanzen vom Beobachtungsort aufgestellt: 405 m (Eidgenössische Sternwarte), 670 m (Volkssternwarte Urania), 1075 m (Kreuzkirche), 2090 m (Schulhaus Gabler, Enge) und 2435 m (Stephansburg Burghölzli). Die Untersuchungen in Zürich umfassen vier Messreihen. Zuerst gelangte das in Arosa benützte Zählrohr Z_1 zur Verwendung bei einer Distanz von 1075 m, hierauf das Zählrohr Z_2 bei den Entfernungen 1075 m und 2435 m. Diese drei Messreihen beziehen sich auf Ozonbestimmungen ausserhalb der eigentlichen Stadt, während die vierte Messreihe mit Z_2 und der Distanz 2090 m die Ermittlung des Ozongehaltes über dem Stadtzentrum betrifft. Die kurzen Distanzen betragen 405 m und 670 m. Bei den Messungen wurden im besonderen noch auf folgende Punkte geachtet: Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der ganzen Messanordnung ist bei jeder Messung nachgesehen worden, ob sich die Stosszahl der ausserhalb des Ozongebietes liegenden Linien 3021,5 Å.E. und 3125,7 Å.E. veränderte. Innerhalb der Fehlergrenze erwiesen sich die Stosszahlen dieser Linien an allen Messtagen als konstant. Hingegen war die Intensität der im Ozongebiet liegenden Quecksilberlinien je nach dem Ozongehalt der Luft und der Grösse des Absorptionskoeffizienten beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Figur 14 zeigt das Resultat dieser Beobachtungen. Dabei sind als Ordinate die relativen Intensitäten der Linien 2654 Å.E., 3021 Å.E. und 3125 Å.E. in willkürlichem Masstab aufgetragen worden. Die Werte vom 3. bis 5. Juli beziehen sich auf Messungen mit dem Zählrohr Z_1 , während diejenigen vom 6. bis 10. Juli mit dem Zählrohr Z_2 durchgeführt wurden. Der Luftdruck, dessen Kenntnis zur Be-

rechnung der Rayleigh'schen Zerstreung notwendig ist, bewegte sich im Verlauf sämtlicher Messreihen zwischen 715 mm und 730 mm.

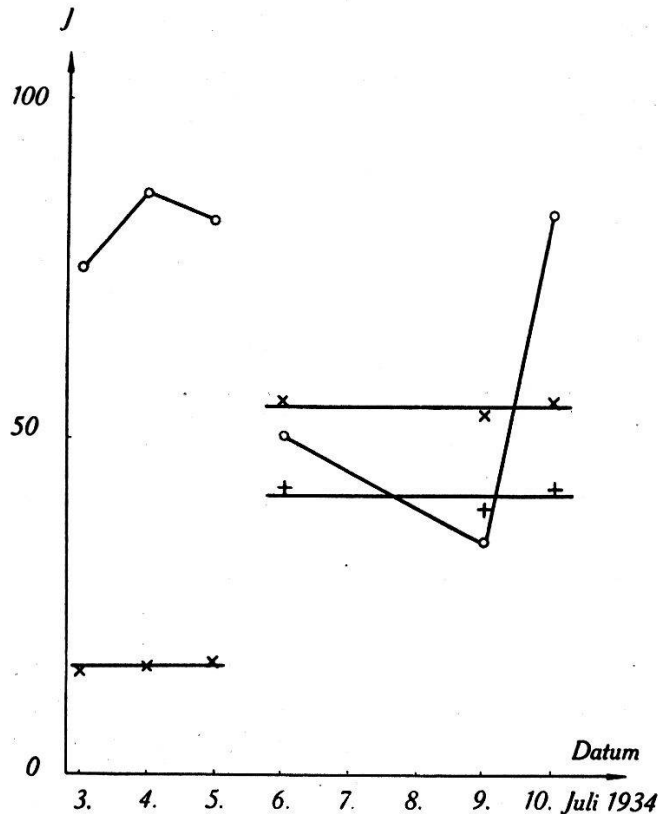


Fig. 14.

Hg-Linien im und ausserhalb des Ozongebietes.

| Datum | Zählrohr | Wellenlänge | Zeichen |
|-------------|----------------|-------------|---------|
| 3.—5. VII. | Z ₁ | 2653,7 Å.E. | ○ |
| 6.—10. VII. | Z ₂ | 3021,5 Å.E. | × |
| | | 3125,7 Å.E. | + |

Es folgen nun eine Reihe von Tabellen, welche die wesentlichsten Messergebnisse der Zürcher Ozonmessungen enthalten. Tabelle III bezieht sich auf die ersten Ozonbestimmungen in Zürich, die mit dem Zählrohr Z₁ durchgeführt wurden.

Messreihe I

Tabelle III.

Distanz D' = 1075 m

| Datum . . | 21. VI. | | 3. VII. | | 4. VII. | | 5. VII. | |
|-------------|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|
| Distanz . . | 405 m | | 1075 m | | 1075 m | | 1075 m | |
| Wetter . . | klar | | Bise | | Bise | | klar | |
| Luftdruck . | 719,4 mm | | 723,1 mm | | 721,8 mm | | 719,2 mm | |
| λ in Å. E. | N | N/N ₃₀₂₁ | N | N/N ₃₀₂₁ | N | N/N ₃₀₂₁ | N | N/N ₃₀₂₁ |
| 2653,7 | 96,2 | 6,8 | 37,2 | 4,8 | 43,1 | 5,4 | 41,2 | 5,0 |
| 3021,5 | 14,1 | 1,0 | 7,8 | 1,0 | 8,0 | 1,0 | 8,2 | 1,0 |

Die Tabelle III enthält die Mittelwerte der gemessenen Stosszahlen N für die Quecksilberlinien 2653,7 Å.E. und 3021,5 Å.E., sowie das Verhältnis derselben an verschiedenen Tagen bezogen auf die beiden Distanzen 405 m und 1075 m. Weiterhin ist in der Tabelle der Luftdruck und die allgemeine Wetterlage angeführt. Aus dem Verhältnis der Stosszahlen ($N : N_{3021,5}$) ist sehr gut zu erkennen, dass dieses bei Vergrößerung der Luftstrecke stark abnimmt. Die aus diesen Stosszahlen sowie aus denjenigen der folgenden Tabellen berechneten Ozonwerte werden später angegeben. (Tabelle IX.)

Messreihe II.

Tabelle IV.

Distanz $D' = 1075$ m.

| Datum . . | 6. VII. gewitterhaft 720,6 mm | | 9. VII. gewitterhaft 722,2 mm | | 10. VII. gewitterhaft 720,6 mm | |
|--------------------|-------------------------------------|--------------|-------------------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|
| Wetter . . | | | | | | |
| Luftdruck . | | | | | | |
| λ in Å. E. | N | N/N_{3021} | N | N/N_{3021} | N | N/N_{3021} |
| 2653,7 | 125,8 | 0,91 | 85,6 | 0,64 | 207,5 | 1,54 |
| 2752,8 | — | — | — | — | 105,0 | 0,78 |
| 2893,6 | — | — | — | — | 111,5 | 0,83 |
| 3021,5 | 138,6 | 1,0 | 133,0 | 1,0 | 135,0 | 1,0 |
| 3125,7 | 107,2 | 0,77 | 98,7 | 0,74 | 105,3 | 0,78 |

In einer ähnlichen Tabelle IV sind die Messergebnisse einer zweiten Versuchsreihe angegeben, die mit dem Zählrohr Z_2 bei einer Distanz von 1075 m durchgeführt wurde. Die Messungen der Tabelle IV sind dadurch charakterisiert, dass das Verhältnis der Stosszahlen $N : N_{3021}$ an verschiedenen Tagen sehr starken Schwankungen unterworfen ist. Als Ursache hierfür ist die ungewöhnlich gewitterhafte Wetterlage an den Tagen des 6., 9. und 10. Juli anzusehen. Am 6. und 9. Juli war dabei das Wetter derart ungünstig, dass die beiden Linien $\lambda = 2752,8$ Å.E. und $\lambda = 2893,6$ Å.E. nicht mehr ausgemessen werden konnten.

Messreihe III.

Tabelle V.

Distanz $D' = 2435$ m.

| Datum . . | 12. VII. Gewitter 714,8 mm | | 13. VII. klar 715,3 mm | | 14. VII. klar 718,0 mm | |
|--------------------|----------------------------------|--------------|------------------------------|--------------|------------------------------|--------------|
| Wetter . . | | | | | | |
| Luftdruck . | | | | | | |
| λ in Å. E. | N | N/N_{3021} | N | N/N_{3021} | N | N/N_{3021} |
| 2653,7 | 26,5 | 0,40 | 94,6 | 1,05 | 95,3 | 1,03 |
| 2699,7 | — | — | — | — | 41,7 | 0,45 |
| 2752,8 | — | — | 39,8 | 0,44 | 41,4 | 0,45 |
| 2803,5 | — | — | 86,5 | 0,96 | 86,3 | 0,94 |
| 2893,6 | — | — | 70,3 | 0,78 | 72,0 | 0,78 |
| 2967,3 | — | — | 97,5 | 1,08 | 100,2 | 1,08 |
| 3021,5 | 66,5 | 1,0 | 90,1 | 1,0 | 92,3 | 1,0 |
| 3125,7 | — | — | 76,6 | 0,85 | 79,0 | 0,86 |

Die Messergebnisse der Tabelle V sind ebenfalls mit dem Zählrohr Z_2 erhalten worden und beziehen sich auf die Distanz von 2435 m. Am 12. Juli war es wegen heftigen Gewitterregens nicht möglich, alle Quecksilberlinien durchzumessen.

Die folgende Tabelle VI enthält Messungen, welche direkt über dem Stadtzentrum ausgeführt wurden.

Messreihe IV. **Tabelle VI.** Distanz $D' = 2090$ m.

| Datum . . . | 29. IX. | | 12. X. | |
|--------------------|---------|--------------|---------|--------------|
| Distanz . . . | 670 m | | 2090 m | |
| Wetter . . . | klar | | dunstig | |
| Luftdruck . | 730 mm | | 730 mm | |
| λ in Å. E. | N | N/N_{3021} | N | N/N_{3021} |
| 2653,7 | 287 | 2,01 | 48,5 | 1,56 |
| 2699,7 | 160 | 1,12 | 28,7 | 0,93 |
| 2752,8 | 131 | 0,92 | 24,8 | 0,80 |
| 3021,5 | 143 | 1,0 | 31,0 | 1,0 |

Die verwendeten Distanzen betragen hier 670 m und 2090 m. Das Wetter war am 29. September sehr klar, während am 12. Oktober ein Dunstschleier über der Stadt schwebte. Die zur Berechnung des Ozongehaltes notwendigen Messungen der relativen Intensität (Stosszahl-Mittelwerte) der verschiedenen Quecksilberlinien sind noch für die beiden relativ kurzen Distanzen von 405 m und 670 m in einer Tabelle VII gesondert zusammengestellt.

Tabelle VII¹⁾.
Kurze Distanzen.

| Datum . . . | 16. VII. | | 29. IX. | |
|--------------------|----------|--------------|---------|--------------|
| Distanz . . . | 405 m | | 670 m | |
| Wetter . . . | klar | | klar | |
| Luftdruck . | 723,8 mm | | 730 mm | |
| λ in Å. E. | N | N/N_{3021} | N | N/N_{3021} |
| 2653,7 | 144,0 | 2,29 | 287 | 2,01 |
| 2699,7 | — | — | 160 | 1,12 |
| 2752,8 | — | — | 131 | 0,92 |
| 2803,5 | — | — | 170 | 1,19 |
| 2893,6 | — | — | 122 | 0,85 |
| 2967,3 | — | — | 159 | 1,12 |
| 3021,5 | 62,8 | 1,0 | 143 | 1,0 |
| 3125,7 | 51,5 | 0,82 | 120 | 0,84 |

¹⁾ Aus später zu erörternden Gründen sind in der Tabelle VII für die Distanz von 405 m nur die Stosszahlen der Linien 2653,7 Å. E., 3021,5 Å. E. und 3125,7 Å. E. angeführt, während für die Distanz von 670 m die Mittelwerte der Stosszahlen aller verwendeten Quecksilberlinien in der Tabelle enthalten sind.

Aus den in den Tabellen III—VII zusammengestellten Messresultaten kann man den Ozongehalt der bodennahen Luftschichten über Zürich nach der gleichen Methode berechnen, wie dies oben für die Messergebnisse in Arosa erfolgt ist. Auf Einzelheiten der Berechnung kann daher hier verzichtet werden. Der Hauptunterschied gegenüber den Arosener Bestimmungen besteht darin, dass wesentlich mehr Wellenlängen zur Verwendung gelangten. Die für die Berechnung in Zürich verwendeten Ozonabsorptionskoeffizienten α und die Koeffizienten der Rayleigh'schen Zerstreuung β sind in der folgenden Tabelle VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII.

| λ | α | $\beta_{\text{km}}^{760 \text{ mm}}$ |
|--------------|----------|--------------------------------------|
| 2653,7 Å. E. | 123,0 | 0,1069 |
| 2699,7 „ | 95,5 | 0,0938 |
| 2752,8 „ | 70,0 | 0,08775 |
| 2803,5 „ | 45,6 | 0,0806 |
| 2893,6 „ | 17,5 | 0,0694 |
| 2967,3 „ | 6,9 | 0,0625 |
| 3021,5 „ | 3,5 | 0,0600 |
| 3125,7 „ | 0,96 | 0,0519 |

Mit Hilfe der in dieser Tabelle angeführten Koeffizienten α und β , sowie der Mittelwerte der gemessenen Stosszahlen N der Tabellen III bis VII berechnet sich aus Formel (4) eine Reihe von Ozonwerten, die im folgenden wiedergegeben werden.

Tabelle IX.

Ozonwerte.

| D' | I. $D' = 1075 \text{ m}$ | | | II. $D' = 1075 \text{ m}$ | | | III. $D' = 2435 \text{ m}$ | | | IV. $D' = 2090 \text{ m}$ |
|--------------------|-----------------------------------|---------|---------|---------------------------|---------|----------|----------------------------|----------|----------|---------------------------|
| Datum | 3. VII. | 4. VII. | 5. VII. | 6. VII. | 9. VII. | 10. VII. | 12. VII. | 13. VII. | 14. VII. | 12. X. 34 |
| λ in Å. E. | $(l' - l) \times 10^4 \text{ cm}$ | | | | | | | | | |
| 2653,7 | 16 | 10 | 14 | 67,5 | 98,3 | 20,2 | 29,5 | 9,5 | 10,0 | 2,6 |
| 2699,7 | — | — | — | — | — | — | — | — | [20,7] | 2,8 |
| 2752,8 | — | — | — | — | — | 22,6 | — | [20,0] | [19,5] | 2,3 |
| 2803,5 | — | — | — | — | — | — | — | 7,8 | 9,3 | — |
| 2893,6 | — | — | — | — | — | 17,8 | — | 8,8 | 8,9 | — |
| 2967,3 | — | — | — | — | — | — | — | 13,4 | 11,3 | — |

Die Tabelle IX enthält fortlaufend für die verschiedenen Messtage die betreffenden Ozonschichtlängen $l'_{D'} - l_D$ in Centi-

meter reinen Ozons pro Kilometer Luftstrecke in Zürich¹⁾. Die Ozonwerte der Abteilungen I, II, III und IV beziehen sich jeweils auf die dort angeschriebenen Distanzen D' . Dabei ist zur Berechnung der Ozongehalte in I als kurze Distanz $D = 405$ m benützt worden, während bei der Berechnung aller anderen Ozongehalte hierfür die Distanz $D = 670$ m verwendet worden ist. Sämtliche Ozonwerte der Tabelle IX sind durch die Kombination der Intensitäten der dort angeführten Quecksilberlinien mit der Intensität der Linie $\lambda = 3021,5$ Å.E. erhalten worden. Zu praktisch denselben Ozonmengen führt die Berechnung mit der Linie $\lambda = 3125,7$ Å.E.

Die Tabelle IX zeigt sehr deutlich, dass entsprechend der wechselnden Witterung an verschiedenen Tagen die Ozongehalte der bodennahen Luftschichten in Zürich sehr grossen Schwankungen unterworfen sind. Andererseits ist wichtig zu bemerken, dass die

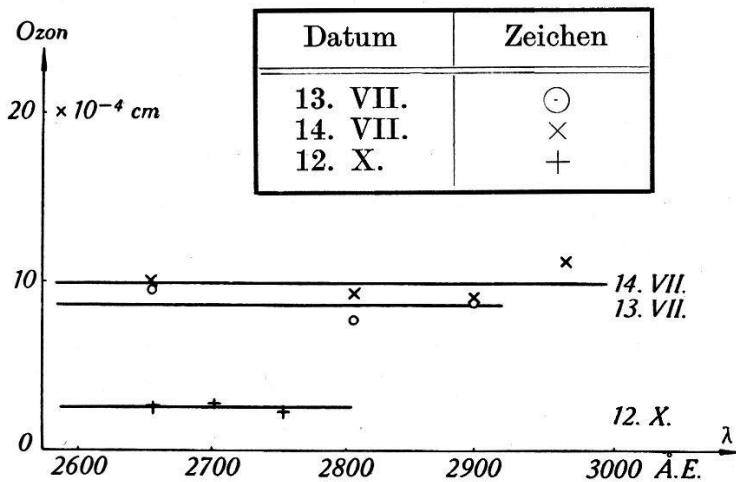


Fig. 15.

Ozonwerte mit verschiedenen Wellenlängen.

verschiedenen Quecksilberlinien an ein und demselben Tag innerhalb der Messgenauigkeit²⁾ die gleichen Ozonwerte liefern. Dies ist besonders gut aus dem horizontalen Verlauf der Geraden der Figur 15 zu ersehen, wo an drei verschiedenen Tagen die Ozonwerte, berechnet mit Hilfe der als Abszisse aufgetragenen Quecksilberlinien sowie der Linie $\lambda = 3021,5$ Å.E., angegeben sind.

Als weitere Prüfung für die Zuverlässigkeit der hier angewandten Methode der Ozonbestimmung dient der Vergleich der Ozonwerte, die bei verschieden langen durchstrahlten Luftstrecken ($f' - f$) erhalten werden. Dabei wird so vorgegangen, dass man

¹⁾ Es bedeutet also „ $15 \cdot 10^{-4}$ cm reinen Ozons pro km Zürcher Luftstrecke“ folgendes: die in einer Schichtlänge von 1 km Luft vorhandene Menge reinen Ozons vom Druck und der Temperatur, wie sie bei den Messungen vorhanden war, ist $15 \cdot 10^{-4}$ cm.

²⁾ Die Messgenauigkeit ist bei den längeren Wellenlängen wegen der kleineren Ozonabsorptionskoeffizienten entsprechend geringer als bei den kurzwelligeren Quecksilberlinien.

zur Berechnung des Ozongehaltes eine relativ lange Distanz mit zwei verschieden langen kürzeren Distanzen kombiniert und die so erhaltenen Werte miteinander vergleicht. Dieser Vergleich findet sich in Tabelle X. Die Ozonwerte dieser Tabelle sind mit Hilfe der relativen Intensität der Linien $\lambda = 2653,7$ Å.E. und $\lambda = 3021,5$ Å.E. erhalten worden.

Tabelle X.Ozonwerte mit $D = 405$ m und 670 m.a) $D' = 1075$ m

| Datum | 10. VII. |
|----------|---------------------------|
| $f' - f$ | $(l' - l) \times 10^4$ cm |
| 0,405 km | 20,2 |
| 0,670 km | 18,0 |

b) $D' = 2435$ m

| Datum | 12. VII. | 13. VII. | 14. VII. |
|----------|--|----------|----------|
| $f' - f$ | $(l' - l) \times 10^4$ cm pro km Luftstrecke | | |
| 1,765 km | 29,5 | 9,5 | 10,0 |
| 2,030 km | 28,7 | 10,2 | 10,5 |

Tabelle X zeigt die bemerkenswerte Konstanz der Ozonwerte für zwei verschieden lange durchstrahlte Luftstrecken ($f' - f$).

Zum Schlusse sei noch eine Tabelle (XI) wiedergegeben, in welcher die zuverlässigsten Ozonwerte für sämtliche Messtage zusammengestellt sind.

Tabelle XI.

Ozonwerte und Wetter.

| Datum | | Allgemeine Bemerkung über die Witterung | $(l' - l)$ $\times 10^4$ cm |
|-------|-------|---|--------------------------------|
| Tag | Monat | | |
| 3. | Juli | Bise | 16 |
| 4. | „ | Bise | 10 |
| 5. | „ | klar | 14 |
| 6. | „ | gewitterhaft | 68 |
| 9. | „ | gewitterhaft | 98 |
| 10. | „ | gewitterhaft | 20 |
| 12. | „ | Gewitter | 30 |
| 13. | „ | klar | 9,5 |
| 14. | „ | klar | 10,0 |
| 12. | Okt. | dunstig | 2,6 |

Die erste Kolonne enthält das Datum; in der zweiten findet sich eine allgemeine Bemerkung über die Wetterlage und in der letzten Kolonne sind die Längen der Ozonschichten in cm pro Kilometer Zürcher Luftstrecke angegeben. Zur Veranschaulichung

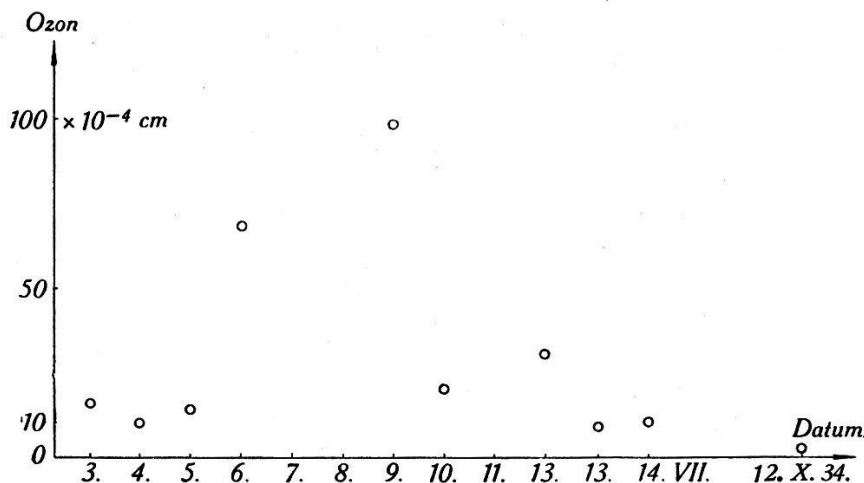


Fig. 16.

Ozon über Zürich.

dieser Tabelle sind für die verschiedenen Tage die Ozonwerte in ein Diagramm eingezeichnet (Figur 16).

Fehlerquellen.

1. *Die zeitliche Veränderung der Zählrohrempfindlichkeit innerhalb einer Messreihe.* Die Fehlerquelle wurde schon bei der Aufnahme der photoelektrischen Empfindlichkeitskurve mit Hilfe des kontinuierlichen Wasserstoffspektrums (vgl. oben) genau kontrolliert und dabei festgestellt, dass sich die absolute Zahl der Zählrohrimpulse bei konstanter Betriebsspannung der Wasserstofflampe für die verschiedenen Wellenlängen als sehr konstant erwies. Zur Prüfung der totalen photoelektrischen Empfindlichkeit ohne spektrale Zerlegung eignet sich im Ultraviolett die Hefnerkerze. Da die verwendeten Zählrohre erst unterhalb 3000 Å.E. wesentlich empfindlich sind, so ist infolge der schwachen Ultraviolettintensität der Hefnerkerze die Zahl der Zählrohrimpulse bei passenden Abständen stets von messbarer Grössenordnung. So ergab das Zählrohr Z_1 in 2,5 m Abstand 259,2 Impulse pro Minute, während mit dem Zählrohr Z_2 in 20 m Abstand noch 200 Impulse pro Minute registriert werden konnten. Diese Zahlen sind im Laufe der Untersuchungen mehrfach nachkontrolliert worden. Dabei ergaben die Kontrollmessungen eindeutig,

dass die photoelektrische Empfindlichkeit der Zählrohre sogar über längere Zeiträume praktisch vollkommen konstant blieb.

2. *Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Quecksilberlinien von der Betriebsspannung der Lampe.* Eine besondere Untersuchung dieser Frage, wobei das Intensitätsverhältnis der beiden Quecksilberlinien $\lambda = 2653,7 \text{ \AA.E.}$ und $\lambda = 3021,5 \text{ \AA.E.}$ längere Zeitdauer mit dem Zählrohr messend verfolgt wurde, zeigte, dass Schwankungen der Betriebsspannung bis zu 10% auf das Verhältnis der gemessenen Zahl der Zählrohrimpulse keinen Einfluss hatten. Trotzdem wurde durch dauerndes Nachkontrollieren darauf geachtet, dass die Spannung am Quecksilberbogen sich niemals um mehr als 2% veränderte. Bei dieser Genauigkeit konnte ohne Bedenken angenommen werden, dass bei gleicher Betriebsspannung auch an verschiedenen Messtagen das Verhältnis der Lichtintensitäten ungeändert blieb¹⁾.

3. *Einfluss des von der ultravioletten Strahlung der Lichtquelle erzeugten Ozons.* Diese Frage wurde in der vorliegenden Arbeit nicht gesondert untersucht. Jedoch haben GOETZ und LADENBURG²⁾ bei ihren Ozonmessungen in Arosa bei gleichzeitiger Verwendung zweier Spektrographen gefunden, dass der Einfluss des durch die ultraviolette Strahlung entstandenen Ozons stets innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit liegt.

4. *Einfluss des Streulichtes.* Da die vorliegenden Ozonbestimmungen mit einem Monochromator in Objektivprismenanordnung durchgeführt wurden, so musste auf Streulicht ganz besonders geachtet werden. Dabei ist Vorbedingung für das Zustandekommen eines scharfen Linienspektrums, dass die Lichtquelle bei einer bestimmten Entfernung vom Beobachtungsort als genügend punktförmig wirkt. War diese Bedingung nicht erfüllt, so entstand in der Nähe der stärkeren Quecksilberlinien ein Kontinuum, das sich bei der Intensitätsmessung schwacher Linien störend bemerkbar machte³⁾. Daher musste der Standort der Lichtquelle so gewählt werden, dass die Strahlung derselben ohne störende Reflexe in den Spektralapparat gelangte. Diese Bedingung war bei sämtlichen Standorten der Lichtquelle in Arosa und in Zürich

¹⁾ Dies geht auch ganz direkt daraus hervor, dass an verschiedenen Messtagen die Zahl der Zählrohrimpulse für die nicht im Ozongebiet liegenden Quecksilberlinien 3021,5 Å. E. und 3125,7 Å. E. stets dieselbe war (siehe Fig. 14).

²⁾ a. a. O. Nach einer freundlichen persönlichen Mitteilung von Herrn P.-D. Dr. P. GOETZ in Arosa.

³⁾ Selbst bei sehr engen Spalten war diese Fehlerquelle nur zu vermeiden, wenn die strahlende Fläche genügend klein war.

erfüllt, ausgenommen die Aufstellung des Quecksilberbogens auf der Terrasse der Eidgenössischen Sternwarte (Distanz = 405 m). Daher sind bei diesem Standort zur Berechnung der Ozonwerte (Tabelle VII) nur die relativen Intensitäten der stärksten Quecksilberlinien $\lambda = 2653,7$ Å.E. und $\lambda = 3021,5$ Å.E. verwendet worden. Um auch noch die Intensität der schwächeren Quecksilberlinien zur Berechnung des Ozongehaltes mitverwenden zu können, wurde die Frage des Streulichtes auf einer weiteren, ebenfalls sehr kurzen Entfernung zwischen Lichtquelle und Beobachtungsstandort (670 m) gesondert untersucht. Dabei war der

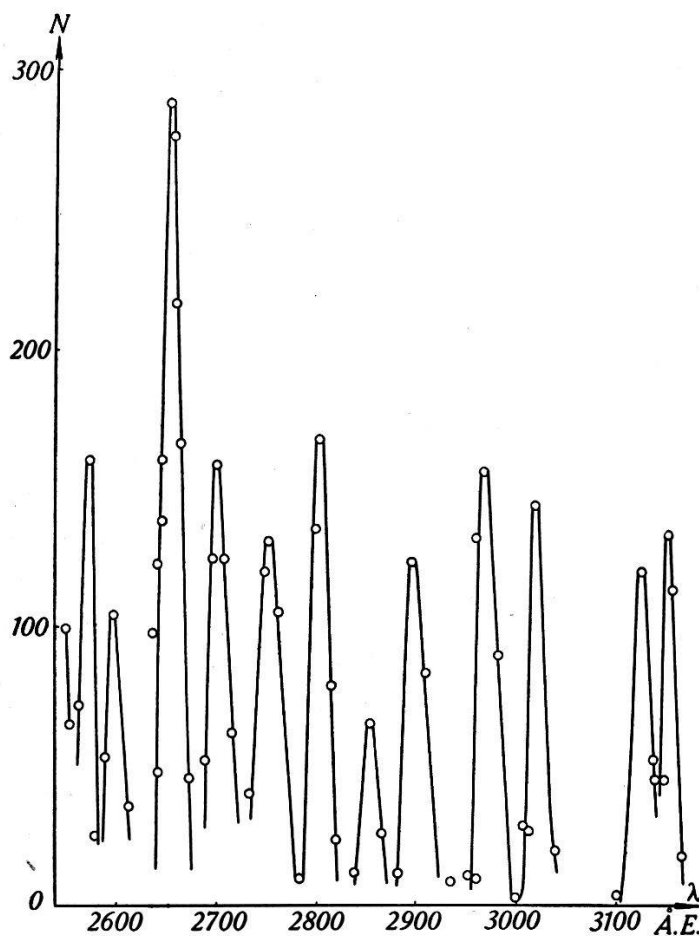


Fig. 17.

Relative Intensität der Hg-Linien (Distanz = 670 m).

Quecksilberbogen auf der Urania-Sternwarte aufgestellt und es wurde auf die Vermeidung störender Reflexe sorgfältig geachtet.

Figur 17 zeigt das mit dem Zählrohr Z_2 aufgenommene Spektrum der sich in 670 m Entfernung befindlichen Quecksilberlampe. Der Spalt des Monochromators war dabei relativ sehr eng (etwa 0,01 bis 0,1 mm). Aus der Figur geht deutlich hervor,

dass sich die Intensitäten der zur Ozonbestimmung verwendeten Quecksilberlinien

| | |
|--------------------|------|
| $\lambda = 2653,7$ | Å.E. |
| 2699,7 | ,, |
| 2752,8 | ,, |
| 2803,5 | ,, |
| 2893,6 | ,, |
| 2967,3 | ,, |
| 3021,5 | ,, |
| 3125,7 | ,, |

sehr scharf vom Kontinuum des Streulichtes abheben. Damit ist gezeigt, dass die Objektivprismenanordnung auch bei Verwendung eines Monochromators geringer Dispersion sich zur Bestimmung des Ozongehaltes bodennaher Luftschichten unbedenklich anwenden lässt.

Diskussion der Resultate.

Aus Tabelle XI ist zu entnehmen, dass der Ozongehalt der über der Stadt Zürich liegenden bodennahen Luftschichten an Sommertagen mit normaler Witterung (am 3., 4., 5., 13. und 14. Juli) im Durchschnitt etwa $10 \cdot 10^{-4}$ cm Ozon pro Kilometer Luftstrecke (Luftdruck durchschnittlich 720 mm Hg) beträgt. Dieser Ozongehalt ist vergleichbar mit den Werten, wie sie von GOETZ und LADENBURG¹⁾, FABRY und BUISSON²⁾ und neuerdings von P. GOETZ und H. MAIER-LEIBNITZ³⁾ einerseits und von D. CHALONGE, P. GOETZ und E. VASSY⁴⁾ andererseits für die Sommermonate in Arosa, Chur, Lauterbrunnen und auf dem Jungfraujoch mit Hilfe spektralphotometrischer Methoden gefunden wurden. Entsprechend der grösseren Höhe über dem Meeresspiegel ist der durchschnittliche Ozongehalt bodennaher Luftschichten auf dem Jungfraujoch (3457 m) höher als in den tiefer gelegenen Orten Arosa, Lauterbrunnen, Chur und Zürich. Derselbe beträgt in den Sommermonaten etwa:

| | | |
|---------------|----------|------------------------------|
| Jungfraujoch | (3457 m) | $30 \cdot 10^{-4}$ cm pro km |
| Arosa | (1900 m) | $22 \cdot 10^{-4}$ „ „ „ |
| Lauterbrunnen | (800 m) | $17 \cdot 10^{-4}$ „ „ „ |
| Chur | (600 m) | |
| Zürich | (500 m) | $10 \cdot 10^{-4}$ „ „ „ |

¹⁾ P. GOETZ und R. LADENBURG, Naturw. **19**, 373, 1931.

²⁾ CH. FABRY et H. BUISSON, C. R. **192**, 457, 1931.

³⁾ P. GOETZ und H. MAIER-LEIBNITZ, Zeitschr. f. Geophysik **9**, 253, 1933.

⁴⁾ D. CHALONGE, P. GOETZ und E. VASSY, Naturw. **22**, 297, 1934.

Der geringe Ozongehalt über Zürich ist nicht allein der niedrigen Höhenlage dieser Stadt zuzuschreiben, sondern offenbar auch dem Umstand, dass sich das Ozon in Luftschichten direkt über einer Gross-Stadt weniger stabil erhalten kann als in Berggegenden wie Arosa usw. Dies geht am deutlichsten aus der Ozonbestimmung vom 12. Oktober hervor. An diesem Tage wurde unmittelbar über dem Häusermeer des Stadtzentrums der Ozongehalt ermittelt und zu $2,6 \cdot 10^{-4}$ cm pro Kilometer Zürcher Luftstrecke gefunden. Dieser Wert stellt zugleich die kleinste Ozonmenge dar, die bis jetzt in bodennahen Luftschichten überhaupt je gemessen wurde.

Im Gegensatz zu den eben besprochenen normalen Ozonmengen wurden, wie aus Tabelle XI und Figur 16 hervorgeht, über Zürich auch extrem hohe Ozongehalte gefunden, welche maximal bis zu einem Wert von $98 \cdot 10^{-4}$ cm reinen Ozons pro Kilometer Zürcher Luftstrecke reichen. Die Messtage, an denen diese Ozonkonzentrationen gefunden wurden, waren durch einen aussergewöhnlichen Witterungscharakter gekennzeichnet. So z. B. überstieg am 9. Juli die maximale Schattentemperatur den Wert von 30° C. Am 11. und 12. Juli traten heftige Gewitter mit Hagelschlag auf. Nach diesen Gewittertagen ergaben sich am 13. und 14. Juli wiederum normale Ozonwerte. Die Frage, ob die äusserst kleine Ultravioletturchlässigkeit der Atmosphäre über Zürich, wie sie am 6. und 9. Juli beobachtet wurde, allein durch eine vermehrte Ozonbildung verursacht wird, oder ob noch andere Stoffe an der Absorption beteiligt sind, kann nur durch weitere Untersuchungen völlig geklärt werden.

Eine weitere Anomalie findet sich bei den Ozonbestimmungen am 13. und 14. Juli auf der relativ sehr langen Distanz von 2435 m. Während die Quecksilberlinien 2653,7 Å.E., 2803,5 Å.E., 2893,6 Å.E. und 2967,3 Å.E. je einzeln mit der Linie 3021,5 Å.E. kombiniert zu praktisch demselben Ozongehalt führen, erhält man bei Verwendung der beiden Linien 2699,7 Å.E. und 2752,8 Å.E. an beiden Tagen einen mehr als doppelt so grossen Ozongehalt. Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Ursache für das anormale Verhalten dieser beiden Quecksilberlinien aufzudecken. Es ist in diesem Zusammenhang jedenfalls von Interesse, zu bemerken, dass bei den Messungen am 12. Oktober, die direkt über dem Stadtzentrum durchgeführt wurden, diese Anomalie nicht auftrat, indem die beiden Linien 2699,7 Å.E. und 2752,8 Å.E. zu genau dem gleichen Ozonbetrag führen wie die Linie 2653,7 Å.E. Diese Diskrepanz, welche weit ausserhalb der Messgenauigkeit liegt, bestärkt die oben geäusserte Vermutung, dass es möglicherweise

unter bestimmten Bedingungen in den dem Erdboden am nächsten gelegenen Luftschichten neben dem Ozon weitere kleine Mengen von noch zu bestimmenden Stoffen geben muss, welche die Durchlässigkeit dieser Luftschichten in bestimmtem Wellenlängengebiet im Ultraviolett beträchtlich herabsetzen¹⁾. Alle diese Fragen konnten in der vorliegenden Arbeit nicht mehr näher untersucht werden und sind daher zukünftigen Forschungen vorbehalten.

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. EDGAR MEYER für die zahlreichen wertvollen Anregungen und für sein förderndes Interesse, das er dem Fortgang dieser Arbeit stets entgegenbrachte, sowie für die bereitwillige Überlassung der Institutsmittel meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Herrn Priv.-Doz. Dr. F. W. PAUL GOETZ, Leiter des Lichtklimatischen Observatoriums in Arosa und Herrn Priv.-Doz. Dr. MARCEL SCHEIN in Zürich bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für ihre wertvolle Mitarbeit, sowie für viele fördernde Ratschläge zu tiefstem Dank verpflichtet.

Es ist mir weiterhin eine angenehme Pflicht, Herrn Universitäts-Sekretär F. PETER für die freundliche Erlaubnis zur Benützung des Turmgebäudes der Universität Zürich als Beobachtungsstandort wärmstens zu danken. Ferner sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. W. BRUNNER, Herrn Prof. Dr. H. W. MAIER und Herrn Dr. P. STUKER, sowie der Kirchenpflege Neumünster und der Kreisschulpflege Uto für die bereitwillige Überlassung von Lokalitäten zur Aufstellung der Lichtquelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Diese Arbeit wurde teilweise mit Mitteln ausgeführt, welche die „Jubiläumsspende für die Universität Zürich“ Herrn Priv.-Doz. Dr. MARCEL SCHEIN zur Verfügung gestellt hat. Hierfür bin ich dem Stiftungsrat der Jubiläumsspende sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. M. SCHEIN zu ergebenstem Dank verpflichtet.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

¹⁾ P. GOETZ und H. MAIER-LEIBNITZ, a. a. O.; P. GOETZ, Verh. Schweiz. Naturf. Ges. Altdorf 340, 1933; D. CHALONGE et E. VASSY, Journ. de Phys. 5 (7) 309, 1934.