

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 19 (1946)

**Heft:** IV

**Artikel:** Die Absorption des Lichtes durch Sauerstoff im Wellenlängenbereich  $\lambda = 2100$  bis  $\lambda = 2400 \text{ \AA}$  in Abhängigkeit vom Druck

**Autor:** Heilpern, Walter

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-111704>

### **Nutzungsbedingungen**

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

### **Conditions d'utilisation**

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

### **Terms of use**

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

**Download PDF:** 02.04.2025

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

**Die Absorption des Lichtes durch Sauerstoff  
im Wellenlängenbereich  $\lambda = 2100$  bis  $\lambda = 2400$  ÅE  
in Abhängigkeit vom Druck**

von **Walter Heilpern.**

(21. V. 1946.)

---

**A. Zusammenfassung.**

Es wurden in dem Gebiet des Absorptionskontinuums des Sauerstoffs zwischen  $\lambda = 2100$  und  $2400$  ÅE und bei neun verschiedenen Drucken (zwischen  $50$  und  $130$  kg/cm<sup>2</sup>) die Absorptionskoeffizienten bestimmt. Es ergab sich, dass die Absorption (wahrscheinlich) unabhängig von der Wellenlänge mit dem Druck exponentiell ansteigt. Der gefundene Wert des Druckexponenten beträgt  $\kappa = 2,12 \pm 0,01$ .

**B. Einleitung.**

Die Lichtabsorption des Sauerstoffs im Gebiet zwischen  $\lambda = 2100$  und  $2800$  ÅE ist deshalb so interessant, weil mehrmals nachgewiesen werden konnte, dass sie das BEERSche Gesetz nicht befolgt. In den Banden oberhalb  $2410$  ÅE wurde dies von FINKELNBURG und STEINER<sup>1)</sup> festgestellt, im Kontinuum unterhalb  $2410$  ÅE in einer früheren Arbeit des Verfassers<sup>2)</sup>. Diese letzteren Messungen wurden nur bei einer einzigen Wellenlänge ( $\lambda = 2144$  ÅE) bei Drucken von einer Atmosphäre und darunter ausgeführt. Für  $\kappa$ , den Druckexponenten, ergab sich der Wert  $1,55$ . Bei Drucken von über  $60$  kg/cm<sup>2</sup> fanden FINKELNBURG und STEINER in den Banden oberhalb  $2410$  ÅE eine quadratische Druckabhängigkeit; leider geben diese Autoren keine genauen Werte für die Extinktionskoeffizienten an<sup>3)</sup>. Ausserdem existieren bei einer weiteren Wellenlänge des Kontinuums ( $\lambda = 2100$  ÅE)

---

<sup>1)</sup> W. FINKELNBURG und W. STEINER, ZS. f. Phys. **79**, 69 (1932).

<sup>2)</sup> W. HEILPERN, H.P.A. **14**, 329 (1941).

<sup>3)</sup> H. SALOW (Diss., Berlin 1935) hat die Messungen von FINKELNBURG und STEINER fortgeführt. Aus den von ihm angegebenen Kurven lassen sich einige Werte für die Extinktionskoeffizienten, allerdings nur sehr ungenau, entnehmen. Einige Messpunkte beziehen sich auch auf das Kontinuum.

Messungen von WARBURG<sup>1)</sup> im Druckbereich zwischen 27,5 und 392,5 kg/cm<sup>2</sup>. Diese Messungen lassen sich durch eine von WARBURG aufgestellte Interpolationsformel recht genau darstellen. Aber diese WARBURGSche Formel führt zu dem Schluss, dass extrapoliert für hohe Drucke immer mehr das BEERSche Gesetz gültig wird ( $\kappa = 1$ ), während die erwähnten Versuche von HEILPERN ( $p < 1$  Atm.,  $\kappa = 1,55$ ) kombiniert mit denjenigen von FINKELNBURG und STEINER ( $p$  von 60 bis 500 kg/cm<sup>2</sup>;  $\kappa = 2,0$ ) das Gegenteil ergeben. Die vorliegende Untersuchung wurde ausgeführt, um diese Diskrepanz nach Möglichkeit zu klären. Die Versuche wurden über ein möglichst grosses Gebiet des Kontinuums erstreckt und zwar bei hohen Drucken (zwischen 50 und 130 kg/cm<sup>2</sup>). Auf diese Weise wurden sowohl die Versuche von WARBURG bei  $\lambda = 2100$  ÅE wiederholt, wie auch die Messungen von HEILPERN bei  $\lambda = 2144$  ÅE für hohe Drucke ergänzt. Auch wird nun der Vergleich mit den Ergebnissen von FINKELNBURG und STEINER sowie SALOW möglich, denn das untersuchte Kontinuum gehört ja zu den von diesen Autoren ausgemessenen Banden.

Besonders für die Absorption der Sonnenstrahlung durch den atmosphärischen Sauerstoff ist der genaue Gang von  $\kappa$  mit dem Druck von Bedeutung, da man den Beitrag der Absorption der hohen Luftschichten wegen des kleinen Sauerstoffpartialdrucks nur durch Extrapolation finden kann.

### C. Versuchsanordnung.

Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten erfolgte nach dem Verfahren der photographischen Lösungsspektrophotometrie mit zentriertem rotierendem Sektor<sup>2)</sup>. Hierbei wird das Absorptionsspektrum von Lösung und Lösungsmittel unter identischen Bedingungen photographiert. Lediglich die das Lösungsmittel durchsetzende Lichtintensität wird mit Hilfe des rotierenden Sektors mit der Extinktion  $E$  geschwächt. Für bestimmte Wellenlängen zeigen dann beide Spektren die gleiche Schwärzung; hier hat also die Extinktion des gelösten Stoffes den Wert  $E$ . Bei der vorliegenden Untersuchung tritt an die Stelle der Lösung das mit Sauerstoff vom Messdruck gefüllte, an die Stelle des Lösungsmittels das leere Absorptionsgefäss. Dieses braucht im letzteren Falle nicht ausgepumpt zu werden, sondern darf Sauerstoff von

<sup>1)</sup> E. WARBURG, Berl. Sitz. Ber., 230 (1915).

<sup>2)</sup> G. POOL, ZS. f. Phys. 29, 311 (1924); H. v. HALBAN, G. KORTÜM und B. SZIGETI, ZS. f. Elektrochem. 42, 628 (1936); G. KORTÜM, Diss. Zürich 1937; M. LITMANOWITSCH, Diss. Zürich 1939.

Atmosphärendruck enthalten, dessen Absorption vernachlässigt werden kann, da der kleinste Versuchsdruck  $50 \text{ kg/cm}^2$  beträgt und die Absorption des Sauerstoffs ungefähr quadratisch mit dem Druck zunimmt.

Mit dieser Methode erhält man bei jedem verwendeten Druck so viele Messpunkte, wie geeignete Sektoren vorhanden sind. In der Lösungsspektrophotometrie kann man dagegen durch kontinuierliche Veränderung der Schichtdicke die Anzahl der Punkte fast beliebig vermehren. Da aber in der vorliegenden Arbeit nicht Banden, sondern ein Kontinuum untersucht wurde, in dem die Absorption bei abnehmender Wellenlänge monoton ansteigt, genügen die durch die Zahl der vorhandenen Sektoren (14) gegebenen Messpunkte.

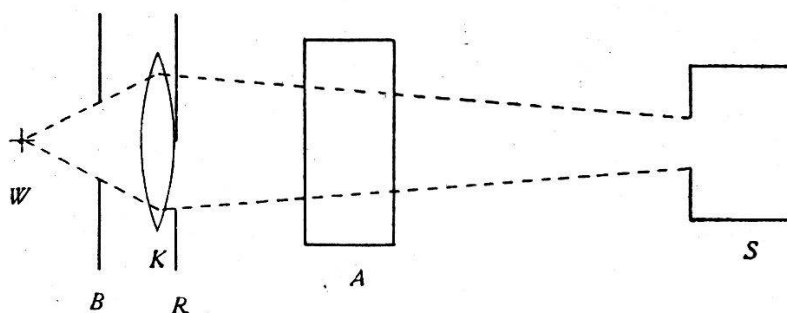


Fig. 1.

Die Versuchsanordnung geht aus der Fig. 1 hervor. Das von der Wasserstofflampe ( $W$ ) emittierte Licht geht durch die Blende ( $B$ ), wird durch den Kondensator ( $K$ ), einen Flusspat-Achromaten, schwach konvergent gemacht und fällt nach dem Durchgang durch das Absorptionsgefäß ( $A$ ) auf den Spalt des Spektrographen ( $S$ ). Der rotierende Sektor ( $R$ ) befindet sich nahezu in einer Hauptebene des Kondensators ( $K$ ).

Über die im einzelnen verwendeten Apparate ist folgendes zu sagen:

1. *Die Lichtquelle:* Es wurde das Kontinuum einer Wasserstofflampe nach ALMASY<sup>1)</sup> benutzt. In dieser wird die Entladung derartig zusammengedrängt, dass der Leuchtraum nahezu punktförmig wird. Sie muss nach ungefähr 150 bis 200 Brennstunden neu mit Wasserstoff gefüllt werden. Der Lampenstrom von etwa 280 mA wird mit Eisenwasserstoffwiderständen konstant gehalten, so dass die Schwankungen 2 bis 3 mA, also etwa 1%, gewöhnlich nicht überschreiten. Natürlich wird aber die Änderung der Lichtintensität wesentlich grösser werden als die des Lampenstromes.

<sup>1)</sup> F. ALMASY, H.P.A. 10, 471 (1937).



Nach längerer Brenndauer traten Versuchsfehler von 5% und mehr auf, die nach der Neufüllung der Lampe wieder verschwanden. Es musste daher darauf geachtet werden, dass die Lampe immer rechtzeitig neu gefüllt wurde, wodurch Versuchsfehler grösser als die im Abschnitt D angegebenen vermieden wurden.

2. *Die Absorptionskammer:* Die Herstellung eines geeigneten Gefässes, das sowohl Drucke bis zu  $150 \text{ kg/cm}^2$  aushält, als auch das kurzwellige Ultraviolett bis herab zu  $2100 \text{ \AA E}$  möglichst ungeschwächt durchlässt, bereitete grosse experimentelle Schwierig-

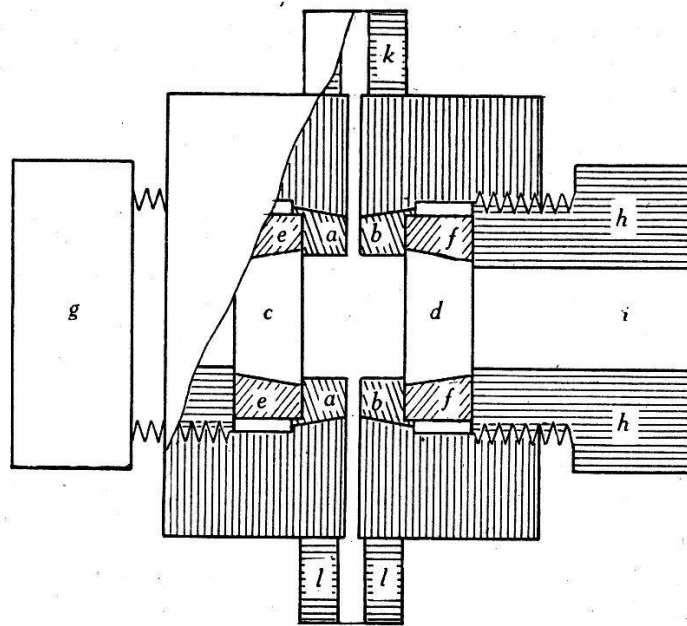


Fig. 2.

keiten. Die verwendete Konstruktion des Gefässes ist aus Fig. 2, die einen teilweisen Querschnitt darstellt, ersichtlich. Die beiden luftdicht in ein dickwandiges Eisengefäss eingeschlifften Stahlkonusse (*a* und *b*) dienen zur Halterung der Quarzfenster (*c* und *d*) mit ihren Fassungen (*e* und *f*). Das Ganze wird mittels der Schrauben (*g* und *h*) zusammengepresst. Die Quarzfenster sind 1 cm dick und konusförmig in ihre Fassungen eingeschlifften, so dass sie durch den Sauerstoffdruck hineingedrückt werden. Die Fassungen bestehen aus besonders gehärtetem und geschliffenem Stahl; zur besseren Dichtung wurden die Quarzplatten vor dem Einsetzen mit einer dünnen Schicht von Graphit bestrichen. Die Dichtungen im Inneren des Absorptionsgefässes (zwischen *a* und *e*, bzw. zwischen *b* und *f*) bestehen aus dünnem, weichem Aluminiumblech, die der Zuleitungen und Ventile aus Weichfiber. Die Fenster wurden aus kristallinem Quarz hergestellt. Diese absorbieren trotz ihrer Dicke auch bei  $2100 \text{ \AA E}$  nur unwesentlich,

während von den zunächst verwendeten Platten aus amorphem Quarz die Wellenlängen unterhalb 2300 ÅE nur in sehr geringem Masse durchgelassen wurden.

Da das eigentliche Volumen der Absorptionskammer und das Zusatzvolumen, bestehend aus Zuleitungsrohr, Manometer usw., nur 50 cm<sup>3</sup> beträgt, war es schwer, den Druck während der Versuche konstant zu halten (geringfügige Undichtigkeiten machten sich stark bemerkbar). Deshalb war eine kleine 2-Liter-Flasche während der ganzen Messdauer mit dem Absorptionsgefäß in Verbindung. Auf diese Weise konnte der Druck während der Expositionszeit innerhalb der Messgenauigkeit konstant gehalten werden.

Die beiden am Absorptionsgefäß befestigten Messingstutzen (*k* und *l*) dienen zum Aufschrauben des Manometers bzw. des Zuleitungsrohres.

Die Schichtdicke des zu untersuchenden Sauerstoffs wurde auf folgende Weise bestimmt. Zwei gerade Kreiszyylinder aus Messing wurden in die Öffnungen (*i*) der Verschlusschrauben (*g* und *h*) eingeführt, so dass sie die Quarzfenster (*c* und *d*) von aussen berührten. Der Abstand der äusseren Enden dieser Zylinder wurde mit einer Schublehre auf 0,02 mm genau gemessen und die Dicke der Quarzplatten sowie die Länge der Zylinder in Abzug gebracht. Es ergab sich für die Schichtdicke der Wert: 1,797 cm. Die Messung wurde öfters ausgeführt, um nachzuweisen, dass beim Auf- und Zuschrauben der Kammer zum Zweck der Reinigung der Fenster und der Entfernung von Rostspuren sich die Schichtdicke nicht ändert. Das war tatsächlich innerhalb der Versuchsgenauigkeit der Fall.

Für die kleinsten Wellenlängen war die Absorption bei den hohen Drucken zu gross; deshalb musste hier die Schichtdicke stark vermindert werden. Dies geschah durch Einlegen eines mit planparallel geschliffenen Endflächen versehenen Zylinders aus kristallinem Quarz in die Kammer. Um den neuen Wert der Schichtdicke zu erhalten (etwa  $\frac{1}{7}$  des ursprünglichen Betrages), konnte nicht einfach die Länge des Quarzzyinders in Abzug gebracht werden. Denn die Schichtdicke würde sich dann als Differenz zweier fast gleicher Längen ergeben und daher zu ungenau sein. Aus diesem Grunde wurde die kleinere Schichtdicke nicht direkt bestimmt, sondern die damit erhaltenen Extinktionswerte an bekannte Messungen mit der grossen Schichtdicke angeschlossen. Das geschah auf folgende Weise: Für einen bestimmten Sektor (mit der Extinktion 0,1707) konnten für fünf verschiedene Drucke (90 bis 130 kg/cm<sup>2</sup>) solche Messpunkte (Wellenlängen gleicher

Schwärzung) bei Verwendung der kleineren Schichtdicke erhalten werden, für die die Extinktion auch bei der grösseren Schichtdicke bekannt war. (Die Extinktion bei der grösseren Schichtdicke konnte aus den Kurven der Fig. 3 für die betreffende Wellenlänge direkt abgelesen werden.) Das Verhältnis der mit den beiden Schichtdicken erhaltenen Extinktionswerte ergab für jeden der fünf Drucke den Umrechnungsfaktor der Schichtdicken. Mit Hilfe des Mittelwertes dieser Umrechnungsfaktoren wurden dann alle bei der kleineren Schichtdicke bestimmten Extinktionswerte auf die grössere Schichtdicke umgerechnet. Für die kleinere Schichtdicke wurde auf diese Weise der Wert:  $(0,262 \pm 0,015)$  cm erhalten.

3. *Sauerstoff*: Für alle Messungen wurde besonders gut fraktionierter Sauerstoff (Medizinalsauerstoff) verwendet, wie er schon in der früheren Arbeit (l. c.) gebraucht worden war. Es konnte durch Versuche gezeigt werden, dass: 1) gewöhnlicher technischer aus Luft gewonnener Sauerstoff, 2) besonders sorgfältig fraktionierter ebenfalls aus Luft erhaltener sog. Medizinalsauerstoff und 3) Elektrolytsauerstoff innerhalb der Versuchsgenauigkeit gleiche Werte für die Extinktion ergaben. Dadurch wurde bewiesen, dass die in dem aus Luft gewonnenen Sauerstoff enthaltenen Verunreinigungen ( $N_2$ ,  $CO_2$ , Ar) im untersuchten Gebiet nicht merklich absorbieren, denn im Elektrolytsauerstoff können höchstens Spuren davon vorkommen. Da der Medizinalsauerstoff im Gegensatz zum gewöhnlichen technischen besonders gut getrocknet ist und beide die gleiche Absorption ergaben, ist auch bewiesen, dass der Wasserdampfgehalt die Messungen nicht merklich beeinflusst.

4. *Manometer*: Da die Absorption des Sauerstoffs im untersuchten Wellenlängenbereich ungefähr quadratisch vom Druck abhängt, musste besonderer Wert auf genaue Manometer gelegt werden. Zur Verwendung kamen Bourdon-Manometer<sup>1)</sup> mit einer Ablesegenauigkeit von etwa 0,5%. Sie wurden zu Beginn und am Ende der Messungen von der Herstellerfirma kontrolliert. Diese beiden Eichungen ergaben volle Übereinstimmung innerhalb der Messgenauigkeit.

5. *Sektoren*: Benutzt wurde ein Sektorensatz mit 14 Sektoren, der von Herrn Dr. KELLER im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich mit einer photoelektrischen Methode geeicht worden war. Von einem Sektor zum nächstfolgenden ändert sich die Extinktion stets etwa um den gleichen Betrag. Der Öff-

<sup>1)</sup> Hergestellt von der Firma Haenni in Jegenstorf (Schweiz); Messbereiche bis 80 bzw. 200 kg/cm<sup>2</sup>.

nungswinkel der Sektoren variiert zwischen  $9^{\circ} 23'$  und  $243^{\circ}$ , die Extinktion zwischen 1,5998 und 0,1707, die bis auf 0,01 % richtig sein dürften.

6. *Spektrograph*: Zur Verwendung gelangte der kleine Spektrograph E 370 von HILGER, der für das kurzwellige Ultraviolett besonders geeignet ist. Die Breite des Eintrittsspaltcs betrug für alle Messungen 0,1 mm; die Breite des Spaltbildes auf der photographischen Platte war ebenso gross. Auf Grund der Dispersion des Apparates entspricht dieser Breite des Spaltbildes je nach dem untersuchten Spektralgebiet eine Wellenlängendifferenz von 1,4 bis 2,0 ÅE.

Zum Beweis, dass im Spektrographen kein störendes Streulicht vorhanden ist, dienten die folgenden Untersuchungen:

Da die Höhe der Spektren wesentlich kleiner ist als die Höhe derjenigen Blende, auf welcher die photographische Platte direkt aufliegt, bestand die Möglichkeit, etwa vorhandenes Streulicht durch eine zusätzliche Schwärzung der Platte in der ganzen Höhe der Blende, d. h. auch unter- und oberhalb der Spektren, nachzuweisen. Es wurden deshalb Probeaufnahmen mit sehr langer Belichtungszeit gemacht, wobei die Teile der photographischen Platte, die nicht von den Spektren belichtet wurden, teilweise mit Stanniol vor eventuellem Streulicht geschützt wurden. Weder mit dem Auge noch mit einem lichtelektrischen Photometer konnte der geringste Schwärzungsunterschied zwischen den freien und den mit Stanniol geschützten Stellen nachgewiesen werden. Weiterhin wurden Vergleichsaufnahmen mit dem Spektrographen E 2 von HILGER gemacht. Dieser hat eine grössere Dispersion, absorbiert aber unterhalb 2200 ÅE so beträchtlich, dass nur im Bereich zwischen 2200 und 2400 ÅE gemessen werden konnte. Es wurde in diesem Gebiet das Absorptionsspektrum von  $K_2CrO_4$  in wässriger Lösung mit beiden Spektrographen aufgenommen, wobei durch Variation der Schichtdicke sehr viele Messpunkte erhalten werden konnten. Beide Apparate ergaben innerhalb der Versuchsgenauigkeit übereinstimmende Resultate.

Da anzunehmen ist, dass sich die Intensität von eventuell vorhandenem Streulicht mit der Spaltbreite ändert, wurde schliesslich noch eine Anzahl Aufnahmen bei gleichem Sauerstoffdruck und verschiedener Spaltbreite (0,1 und 0,03 mm) gemacht. Auch dabei ergab sich Übereinstimmung der Resultate innerhalb der Versuchsgenauigkeit.

7. *Platten*: Die für das kurzwellige Ultraviolett am besten geeigneten Ilford-Q-Platten und Agfa-Schumann-Platten waren



infolge der Kriegsverhältnisse nicht mehr erhältlich. Es wurde eine grosse Zahl der noch im Handel befindlichen Emulsionen geprüft; davon erwiesen sich nur die Agfa-Ultraviolett-Platten, die zum Ausgleich der Gelatineabsorption eine Schicht fluoreszierender Substanz enthalten, und die Agfa-Autolith-Platten, die orthochromatisch sensibilisiert aber gelatinearm sind, als geeignet. Die ersteren sind etwas empfindlicher, haben aber sehr grobes Korn; sie wurden daher nur für die kürzesten Wellenlängen benutzt. Die Autolith-Platten, die für alle übrigen Aufnahmen zur Verwendung kamen, ermöglichen, weil sie sehr feinkörnig sind und hart arbeiten, eine weit grössere Versuchsgenauigkeit.

8. *Ausmessung der Platten:* Das Verfahren war das gleiche wie bei v. HALBAN und Mitarbeitern (l. c.). Zwei Spektren, von denen das erste mit Sauerstoff vom Messdruck, das zweite mit Sauerstoff von Atmosphärendruck aufgenommen wurde, kamen auf der Platte aneinandergrenzend zu liegen und wurden gemeinsam photoelektrisch ausphotometriert. Durch die Aufnahme eines dritten Spektrums (mit Sauerstoff von Atmosphärendruck) konnte der Fehler kompensiert werden, der durch die Inhomogenität des Bildes der Lichtquelle in vertikaler Richtung auf dem Spektrographenspalt entsteht (vgl. LITMANOWITSCH l. c.).

Zur Festlegung der Wellenlängen auf den Aufnahmen wurde der Cu-Bogen verwendet.

#### D. Ergebnisse und Versuchsgenauigkeit.

Es wurden Messungen bei neun verschiedenen Drucken zwischen 50 und 130 kg/cm<sup>2</sup> ausgeführt. Mit den vierzehn zur Verfügung stehenden Sektoren konnte die Extinktion bei einem bestimmten Sauerstoffdruck für 5 bis 13 verschiedene Wellenlängen bestimmt werden. Jede solche Extinktionsmessung wurde mindestens zweimal ausgeführt und das Mittel (in bezug auf die Wellenlänge) genommen.

Als Beispiel ist in Tabelle I das vollständige Resultat einer solchen Messung bei dem Druck von 130 kg/cm<sup>2</sup> angegeben.

$N$  ist die Nummer des verwendeten Sektors,  $E$  dessen Extinktion<sup>1)</sup>,  $d$  ist die Schichtdicke,  $\varepsilon_p = \frac{E}{d}$  der Extinktionskoeffizient bei dem Druck  $p$  und  $n$  die Anzahl der ausgeführten Versuche,  $\lambda$  ist der Mittelwert der Wellenlängen gleicher Schwärzung.

Das Resultat aller Messungen ist in Fig. 3 dargestellt, wobei die Extinktion  $E$  als Funktion der Wellenlänge (Mittelwerte)

<sup>1)</sup>  $E$  ist definiert durch:  $J = J_0 \cdot 10^{-E}$ .

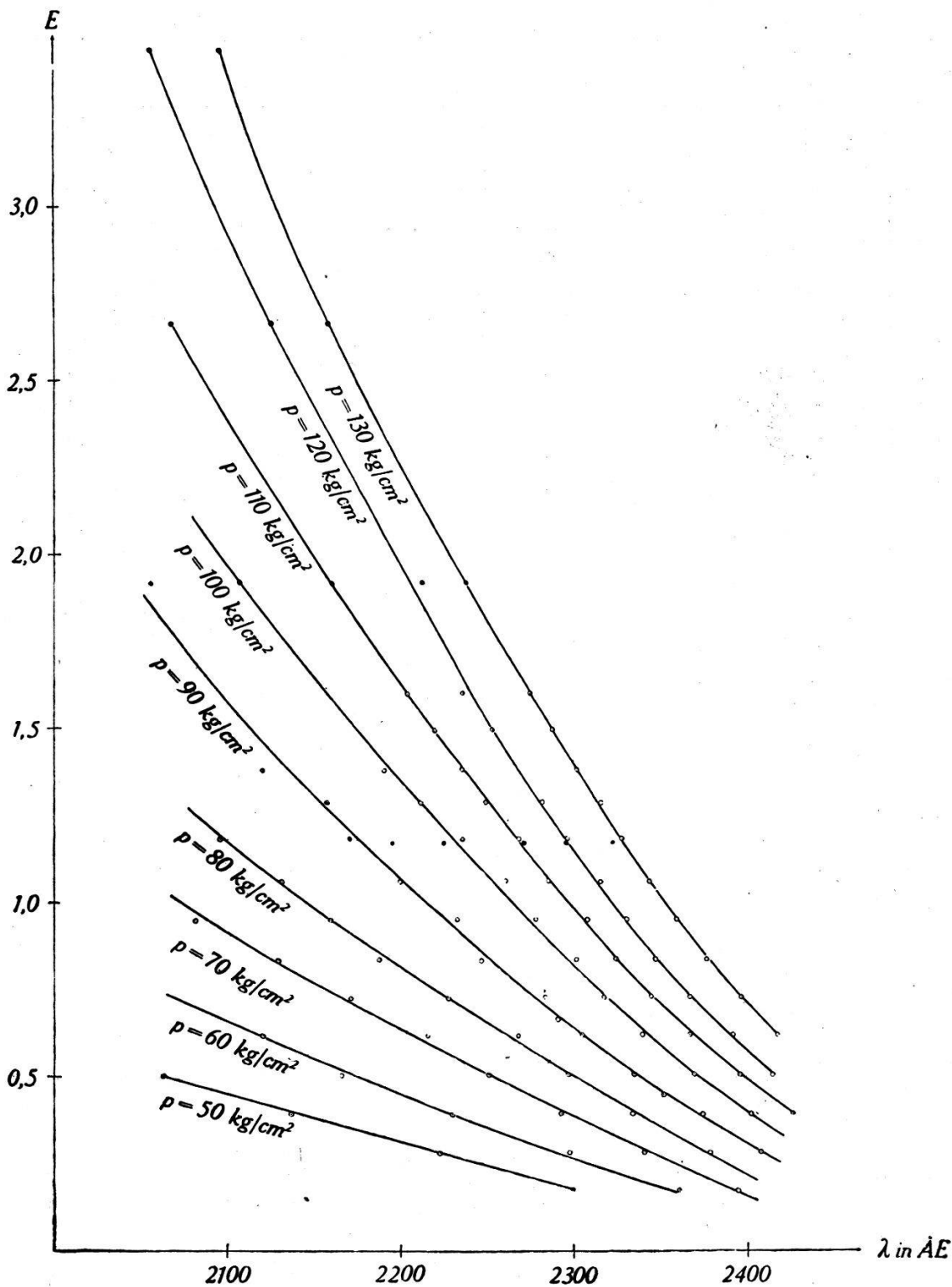


Fig. 3.

aufgetragen und der Druck als Parameter angegeben ist.  $E$  ist hier die Extinktion bezogen auf die Schichtdicke  $d = 1,797 \text{ cm}^1$ ).

<sup>1)</sup> Die mit der grossen Schichtdicke (1,797 cm) erhaltenen Punkte sind in der Figur als leere Kreise, die mit der kleinen Schichtdicke (0,262 cm) erhaltenen Punkte als ausgefüllte Kreise dargestellt.



Tabelle I.

 $p = 130 \text{ kg/cm}^2$ .

$N$	$E$	$\lambda$ in ÅE	$d$ in cm	$\varepsilon_p = \frac{E}{d}$	$n$
1	1,5998	2275	1,797	0,8902	2
2	1,4944	2288	„	0,8316	4
3	1,3796	2302	„	0,7677	2
4	1,2855	2316	„	0,7153	4
5	1,1811	2328	„	0,6572	2
6	1,0586	2344	„	0,5890	4
7	0,9496	2360	„	0,5284	2
8	0,8341	2377	„	0,4641	4
9	0,7249	2397	„	0,4033	2
10	0,6171	2418	„	0,3434	4
11	0,5033	2096	0,2620	1,921	2
12	0,3887	2159	„	1,484	2
13	0,2798	2238	„	1,066	2
14	0,1707	2323	„	0,6516	2

Aus den ausgeglichenen Kurven der Fig. 3 sind nun für die Drucke 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120 und 130  $\text{kg/cm}^3$  für sieben verschiedene Wellenlängen von 50 zu 50 ÅE die Extinktionen entnommen. Hieraus wurden für die Drucke  $p$  die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_p$  berechnet und in Tabelle II zusammengestellt. Dasselbe wurde auch für  $\lambda = 2144$  ÅE gemacht zum Vergleich mit der früheren Arbeit des Verfassers (l. c.).

Tabelle II.

Werte der Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_p$  bei  $18^\circ \text{C}$ .

$p$ in $\text{kg/cm}^2$	2100	2144	2150	2200	2250	2300	2350	2400 in ÅE
50	0,247	0,214	0,209	0,171	0,134	0,095	—	—
60	0,366	0,312	0,306	0,249	0,196	0,147	0,102	—
70	0,511	0,437	0,427	0,353	0,284	0,213	0,148	0,086
80	0,651	0,558	0,545	0,451	0,363	0,275	0,195	0,121
90	0,878	0,750	0,733	0,600	0,477	0,359	0,255	0,172
100	1,097	0,933	0,913	0,752	0,598	0,456	0,326	0,221
110	1,324	1,131	1,107	0,904	0,719	0,547	0,392	0,273
120	1,630	1,402	1,365	1,104	0,849	0,644	0,457	0,319
130	1,893	1,572	1,536	1,257	1,013	0,772	0,565	0,393

Diese Extinktionskoeffizienten sind nun auch zahlenmässig gleich den Absorptionskoeffizienten, da eine Korrektur wegen der RAYLEIGHSTREUUNG nicht nötig ist. Diese letztere wächst nämlich linear mit dem Druck an, während die Absorption ungefähr quadratisch mit dem Druck zunimmt. Die Korrektur bleibt immer kleiner als 0,1%, ist also zu vernachlässigen.

Die Temperatur betrug im Mittel 18° C. Ihre Änderung hatte keinen Einfluss auf die Extinktion innerhalb der Fehlergrenze der Messungen; deshalb konnte von einer Korrektur abgesehen werden. Würde das BEERSche Gesetz erfüllt sein, so wäre die Absorption der Anzahl der Moleküle proportional, bei konstantem Druck wäre sie also umgekehrt proportional der absoluten Temperatur  $T$ . Da aber im vorliegenden Fall das BEERSche Gesetz nicht gilt, weil die Absorption des Sauerstoffs von der Stosszahl der Moleküle abhängt, ist jetzt die Absorption nur umgekehrt proportional  $\sqrt{T}$ , also der Einfluss der Temperatur noch geringer.

Die Genauigkeit der Extinktionsmessungen wurde wie folgt berechnet. Die Abweichungen der *einzelnen* experimentellen  $E$ -Werte (nicht der in der Kurve eingezeichneten Mittelwerte) gegenüber den ausgeglichenen Kurven wurden bestimmt, und da diese Abweichungen weder mit der Wellenlänge noch mit dem Druck einen Gang zeigen, wurde daraus nach der Formel  $\Delta E = \sqrt{\frac{\sum (E - \bar{E})^2}{n-1}}$  der mittlere Fehler der Einzelmessung ( $\Delta E$ ) berechnet. Es ergab sich dafür der Wert 0,026, wenn für die Berechnung sämtliche 195 Messpunkte herangezogen wurden. Werden dagegen zur Bestimmung des Fehlers nur die Extinktionswerte benutzt, die bei der grossen Schichtdicke gemessen wurden, so erhält man  $\Delta E = 0,018$ , also einen wesentlich kleineren Wert. Die bei der kleinen Schichtdicke bestimmten Messpunkte (insgesamt 30) sind ungenauer ( $\Delta E = 0,052$ ), da hier, wie oben ausgeführt, infolge der Umrechnung von der kleinen auf die grosse Schichtdicke das Verhältnis der Schichtdicken eingeht. Der mittlere Fehler der Einzelmessung in den Extinktionskoeffizienten ( $\varepsilon_p = \frac{E}{d}$ ) beträgt danach für die bei der grossen Schichtdicke erhaltenen Messpunkte:  $\Delta \varepsilon = 0,010$ , für die bei der kleinen Schichtdicke erhaltenen Messpunkte:  $\Delta \varepsilon = 0,029$ .

Für die folgende Rechnung wird nur der Wert des mittleren Fehlers in der Extinktion für die bei der grossen Schichtdicke erhaltenen Messpunkte:  $\Delta E = 0,018$  verwendet. Aus diesem Gesamtfehler  $\Delta E$ , der teilweise auch noch durch die Ungenauigkeit der Druckmessung bedingt ist, soll nun der Fehler berechnet wer-

den, der durch die photographische Extinktionsmessung allein hervorgerufen wird (dieser wird im Folgenden mit  $\Delta E^*$  bezeichnet). Wie aus dem Abschnitt E dieser Arbeit ersichtlich ist, gibt die Formel  $E = E_0 p^2$  die Druckabhängigkeit der Extinktion im untersuchten Bereich mit einer für die Fehlerrechnung genügenden Genauigkeit wieder ( $E_0$  ist hier die Extinktion für den Druck 1). Aus dieser Formel ergibt sich  $\Delta E$  gemäss dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu:  $(\Delta E)^2 = (\Delta E_0 \cdot p^2)^2 + (\Delta p \cdot E_0 \cdot 2 p)^2$ .

Da  $\Delta E_0 \cdot p^2 = \Delta E^*$  ist, ergibt sich:

$$(\Delta E)^2 = (\Delta E^*)^2 + \left( \Delta p \cdot 2 \cdot \frac{E}{p} \right)^2.$$

Aus dieser Gleichung wurde  $\Delta E^*$  berechnet. Der absolute Fehler der Druckmessung  $\Delta p$  betrug im Mittel  $0,3 \text{ kg/cm}^2$ , für  $E/p$  wurde sowohl der grösste als auch der kleinste vorkommende Wert eingesetzt. Unter Benutzung des oben angegebenen Wertes für  $\Delta E$  (0,018) ergab sich so der minimale Wert von  $\Delta E^*$  zu 0,015, der maximale Wert zu 0,018. Der absolute Fehler  $\Delta E^*$ , der nur durch die photographische Extinktionsmessung hervorgerufen wird, liegt also zwischen diesen beiden Werten.

Es ist nun interessant, unseren Fehler  $\Delta E^* = 0,015$  bis  $0,018$  mit der Genauigkeit zu vergleichen, die von anderen Autoren mit derselben Methode bei der photographischen Lösungsspektrophotometrie erzielt wurde. KORTÜM und v. HALBAN<sup>1)</sup> geben für  $\Delta E^*$  den Wert 0,04<sup>2)</sup>, TWYMAN und LOTHIAN den Wert 0,01 an. Es wurde also bei den vorliegenden Versuchen die optimale Genauigkeit erreicht, die bisher mit der photographischen Methode erhalten wurde. Nach v. HALBAN und Mitarbeitern<sup>3)</sup> ist dieser Fehler dadurch bedingt, dass zwei Stellen einer Platte, die unter identischen Bedingungen exponiert und entwickelt wurden, immer eine im Mittel um den Betrag  $\pm \Delta S$  verschiedene Schwärzung zeigen. Verursacht wird dieser Fehler hauptsächlich durch die Korngrösse und die ungleichmässige Verteilung des Bromsilbers in der Platte. Da im allgemeinen  $\Delta E^* = \frac{\Delta S}{\gamma}$  ist, ist also der Fehler in der Extinktion um so kleiner, je grösser die Gradation  $\gamma$  der Platte in dem untersuchten Spektralgebiet ist. Der kleine Wert von  $\Delta E^*$  bei den vorliegenden Versuchen wurde ermöglicht durch die Verwendung der Autolith-Platten, die eine grosse Gradation und ausserdem ein sehr feines Korn und damit kleines  $\Delta S$  be-

<sup>1)</sup> G. KORTÜM und H. v. HALBAN, ZS. f. phys. Chem. (A) **170**, 212 (1934).

<sup>2)</sup> F. TWYMAN und G. F. LOTHIAN, Proc. phys. Soc. **45**, 643 (1933).

<sup>3)</sup> z. B. H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, ZS. f. wiss. Photogr. **25**, 138 (1928).

sitzen. Wäre es nicht nötig gewesen, für die kurzen Wellenlängen die empfindlicheren Ultraviolett-Platten mit kleinerer Gradation und größerem Korn zu benutzen, so wäre der Messfehler noch kleiner geworden.

### E. Diskussion der Ergebnisse.

Aus den Werten von  $\varepsilon_p$  und  $p$  der Tabelle II folgt, dass das *Beersche Gesetz* in dem untersuchten Wellenlängengebiet *nicht gültig* ist, denn sonst müssten bei konstanter Wellenlänge für den doppelten Druck auch die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_p$  doppelt so gross sein. Das ist aber offensichtlich nicht der Fall; die  $\varepsilon_p$  nehmen mit wachsendem Druck viel schneller zu.

Es wurde daher versucht, bei konstanter Wellenlänge die gefundenen Extinktionskoeffizienten ( $\varepsilon_p$ ) als Funktion des Druckes ( $p$ ) durch die Exponentialfunktion  $\varepsilon_p = \varepsilon_0 \cdot p^\kappa$  darzustellen. Hierbei sind  $\varepsilon_0$  und  $\kappa$  Konstanten. Wir betrachten aber diese Formel nur als *Interpolationsformel* für das verwendete Druckintervall, so dass  $\varepsilon_0$  und  $\kappa$  in anderen Druckgebieten andere Werte haben könnten. Für jede der in der Tabelle II angegebenen 8 Wellenlängen wurden  $\kappa$  und  $\varepsilon_0$  nach der Methode der kleinsten Quadrate auf 3 Stellen genau berechnet<sup>1)</sup>.

Tabelle III.

$\lambda$ in ÅE	$\kappa$	$\varepsilon_0 \cdot 10^5$	$m$	$x$	$y$	$m'$	$m^*$
2100	2,14	5,70 <sub>5</sub>	0,015	4	5	0,024	0,052
2144	2,11	5,56 <sub>3</sub>	0,021	5	4	0,022	0,041
2150	2,11	5,44 <sub>1</sub>	0,022	5	4	0,022	0,040
2200	2,10	4,66 <sub>1</sub>	0,014	6	3	0,019	0,028
2250	2,09	3,86 <sub>3</sub>	0,008	8	1	0,014	0,019
2300	2,13	2,43 <sub>0</sub>	0,007	9	0	0,011	0,019
2350	2,16	1,51 <sub>9</sub>	0,007	8	0	0,011	0,016
2400	(2,36)	0,40 <sub>3</sub>	0,007	7	0	0,011	0,021

$$\bar{\kappa} = 2,12 \pm 0,01$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle III dargestellt. Die erste Kolonne enthält die Wellenlänge in ÅE, die zweite die gefundenen  $\kappa$ , die dritte die  $\varepsilon_0$ .

Wie man aus den angeführten Werten für  $\kappa$  ersieht, ist  $\kappa > 1$ , d. h. das BEERSche Gesetz hat keine Gültigkeit. Aber als wesent-

<sup>1)</sup> Es sei bemerkt, dass diese Rechnungen mit den *gemessenen* Extinktionswerten  $E$  ausgeführt wurden, erst nachher wurde auf die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_p$  übergegangen. Es geschah dies, um vorzeitige Abrundungen zu vermeiden.



liches Resultat ist festzustellen, dass alle  $\kappa$  sogar grösser als 2 sind. Ein solches Verhalten ist bisher bei der Lichtabsorption in Gasen noch nie gefunden worden. Ferner ergibt sich, dass die Werte von  $\kappa$  als Funktion der Wellenlänge nur wenig variieren, wenn man den Wert bei  $\lambda = 2400 \text{ \AA E}$  ausschliesst. Es scheint daher berechtigt zu sein, im Wellenlängengebiet zwischen 2100 und 2350  $\text{\AA E}$   $\kappa$  als konstant anzusehen und den in Tabelle III angegebenen Mittelwert:

$$\underline{\kappa = 2,12 \pm 0,01}$$

zu bilden. Ob auch der Wert bei  $\lambda = 2350 \text{ \AA E}$ , der am weitesten vom Mittelwert entfernt ist, auszuschliessen ist, kann wegen der Messfehler nicht sicher entschieden werden. Der Ausschluss des Wertes bei  $\lambda = 2400 \text{ \AA E}$  erscheint aber deshalb berechtigt, weil diese Wellenlänge sehr nahe am Anfang des Kontinuums ( $\lambda = 2410 \text{ \AA E}$ ) liegt und daher einzelne unserer Messpunkte durch die oberhalb von  $\lambda = 2410 \text{ \AA E}$  liegenden Banden (untersucht von FINKELNBURG und STEINER, l. c.) gefälscht sein können. Diese Fehlerquelle ist durch die von uns verwendete Messmethode bedingt (Feststellung derjenigen Wellenlängen, für die die beiden zu vergleichenden Spektren dieselbe Schwärzung aufweisen).

Um zu zeigen, wie gut die Messungen durch die Interpolationsformel dargestellt werden, ist in der 4. Kolonne (Tabelle III) für jede Wellenlänge gesondert unter  $m$  die mittlere Abweichung der einzelnen Messung von dem berechneten Wert aufgeführt, also  $m = \pm \sqrt{\frac{\sum (\varepsilon_{\text{beob}} - \varepsilon_{\text{ber}})^2}{n-2}}$ . Zum Vergleich ist in der 7. Kolonne die „mögliche“ mittlere Abweichung  $m'$  angegeben, die sich aus den Messfehlern berechnet (vgl. Abschnitt D:  $\Delta\varepsilon = 0,010$  für die grosse Schichtdicke, bzw.  $\Delta\varepsilon = 0,029$  für die kleine Schichtdicke). Es bedeutet daher  $m' = \pm \sqrt{\frac{x \cdot 0,010^2 + y \cdot 0,029^2}{x+y-1}}$ , wobei  $x$  bzw.  $y$  die Anzahl der benutzten Messpunkte angibt, die mit der grossen bzw. der kleinen Schichtdicke erhalten wurden ( $x$  und  $y$  sind in den Kolonnen 5 und 6 der Tabelle III angegeben). Wie man sieht, ist  $m \leq m'$ . Das ist deshalb zu erwarten, weil sich die  $m$ -Werte auf die Genauigkeit der *ausgeglichenen Kurven* und nicht wie die  $m'$  auf die Fehler der *einzelnen Messpunkte* der Fig. 3 beziehen. Dieses Resultat weist aber auch darauf hin, dass die Darstellung unserer Messungen durch die Interpolationsformel nicht etwa neue Fehler (Darstellungsfehler) verursacht hat.

Schliesslich sind noch in der 8. Kolonne der Tabelle unter  $m^*$  Werte angegeben, die gleich definiert sind wie die  $m$ , aber mit dem Unterschied, dass die berechneten Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_p$

sämtlich mit dem Wert  $\kappa^* = 2,00$  berechnet wurden. (Dabei ist natürlich für jede Wellenlänge ein neues zugehöriges  $\varepsilon_0^*$  zu ermitteln.)

Es erscheint nun von besonderer Bedeutung, dass diese  $m^*$ -Werte beträchtlich (bis über das Doppelte) grösser sind als die  $m'$ -Werte, d. h. grösser sind als die möglichen Abweichungen. Daraus ist aber mit Sicherheit zu folgern, dass sich unsere Messungen innerhalb der Beobachtungsfehler nicht durch eine Funktion  $\varepsilon = \varepsilon_0 p^{2,00}$  darstellen lassen, der Exponent  $\kappa = 2,00$  also mit unseren Messungen nicht verträglich ist.

Dieses Resultat scheint der Arbeit von FINKELNBURG und STEINER (l. c.) zu widersprechen. Diese Autoren haben für Drucke zwischen 60 und 600 Atm. die Lichtabsorption durch Sauerstoff in dem Triplett-Bandensystem oberhalb  $\lambda = 2410$  ÅE gemessen. Sie geben leider keine Zahlenwerte für die gefundenen Extinktionen an, und sie stellen auch ihre Ergebnisse graphisch in einem so kleinen Maßstabe dar, dass eine genauere quantitative Diskussion ihrer Resultate verunmöglicht wird. Um zu sehen, ob die Extinktion einem quadratischen Druckgesetz folgt, tragen die Autoren in Fig. 6 (S. 79, l. c.) die Extinktion als Funktion von  $p^2$  auf und behaupten, dass sie bei konstanter Wellenlänge gerade Linien erhalten, dass also die Annahme  $E = E_0 p^2$  erfüllt sei. Eine Betrachtung dieser Fig. 6 zeigt aber, dass das keineswegs der Fall ist. Die Kurven für  $\lambda = 2591, 2632$  und  $2678$  ÅE sind sehr deutlich konkav gegen die Abszissenachse (Extinktion) gekrümmt, hier ist also  $E$  nicht proportional  $p^2$ . Um eine Gerade zu erhalten, müsste der Exponent von  $p$  grösser als 2,0 sein in Übereinstimmung mit unserem Resultat. Für  $\lambda = 2730$  ÅE ist eine Gerade eingezeichnet, die aber nicht durch den Nullpunkt geht. Die Kurve für  $\lambda = 2784$  ÅE zeigt in ihrem oberen Teil ( $p > 300$  Atm.) eine Krümmung konvex gegen die Abszissenachse, hier wäre der Exponent von  $p$  kleiner als 2,0.

Unser Ergebnis, dass der Exponent grösser als 2,0 ist, zeigt sich also auch bei FINKELNBURG und STEINER, wurde aber von diesen Autoren übersehen. Zwar beziehen sich unsere Messungen auf das *Kontinuum*, während FINKELNBURG und STEINER *Banden* untersucht haben. Da aber dieses Kontinuum an die Konvergenzstelle der von FINKELNBURG und STEINER ausgemessenen Banden anschliesst, also zu dem Bandensystem gehört, muss angenommen werden, dass hier das gleiche Druckgesetz gültig ist.

Eine ähnliche Bestätigung unserer Ergebnisse finden wir in der Arbeit von SALOW (l. c.), die unter Leitung von STEINER aus-



geführt wurde. Hier ist die Absorption von Sauerstoff im Druckbereich von 15 bis 60 kg/cm<sup>2</sup> bestimmt worden. Ausführliche Messungen beziehen sich auf das Triplet-Bandensystem, einige wenige auch auf das anschliessende Kontinuum. In seiner Fig. 10 (S. 24) stellt SALOW seine gemessenen Extinktionen  $\log \frac{J}{J_0}$  als Funktion von  $p^2$  graphisch dar (die Zahlenwerte selbst sind leider auch wieder nicht angegeben) und behauptet, in dieser Darstellung bei konstanter Wellenlänge gerade Linien zu erhalten. Aber abgesehen davon, dass alle diese Geraden nicht durch den Nullpunkt verlaufen, sind auch die Geraden nur dadurch erhalten worden, dass die Lage der Beobachtungspunkte unterhalb  $p = 30$  kg/cm<sup>2</sup> völlig ignoriert worden ist. Berücksichtigt man diese aber, so erhält man überall, sowohl im Kontinuum wie auch in den Banden, eine Krümmung, die zeigt, dass der Exponent von  $p$  grösser als 2,0 ist.

Dass die Messungen von SALOW an sich gut mit unseren Messungen übereinstimmen, lässt sich an zwei Beispielen zeigen: Für  $\lambda = 2420$  ÅE und  $p = 60$  kg/cm<sup>2</sup> ist seiner Figur 10 der Wert der Absorption  $A = \frac{J_0 - J}{J_0} \cdot 100$  zu 90% zu entnehmen, wobei die von ihm verwendete Schichtdicke 21,0 cm beträgt. Unser Extinktionskoeffizient für  $\lambda = 2400$  ÅE, extrapoliert für 60 kg/cm<sup>2</sup>, ergibt ein  $A = 89\%$ . Für  $\lambda = 2375$  ÅE (im Kontinuum!) entnimmt man aus der Figur von SALOW bei 50 kg/cm<sup>2</sup>  $A = 89\%$ . Der aus unserer Kurvenschar der Fig. 3 interpolierte Wert des Extinktionskoeffizienten für  $\lambda = 2375$  ÅE und  $p = 50$  kg/cm<sup>2</sup> ergibt  $A = 88\%$ , also beide Male gute Übereinstimmung.

FINKELNBURG und STEINER ordnen dem von ihnen gefundenen Bandensystem einen  ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Delta_u$ -Übergang zu, der also auch dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kontinuum zugrunde liegen muss. Der untere Term ist der Grundzustand des Sauerstoffmoleküls (die Dissoziationsgrenze entspricht dem Zerfall in zwei unangeregte Sauerstoffatome), der obere wurde wegen der Tripletstruktur der Banden und insbesondere wegen der Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes gewählt. Dieser Übergang ist nämlich wegen der Verletzung der Auswahlregel  $\Delta A = 0,1$  für das ungestörte Einzelmolekül streng verboten. Die Autoren nehmen an, dass eine merkliche Übergangswahrscheinlichkeit erst durch den Stoss mit einem zweiten Sauerstoffmolekül zustandekommt und dass erst dadurch eine nachweisbare Lichtabsorption entsteht. Damit erklären sie die Proportionalität der Extinktion mit dem Quadrat des Druckes. Dass  $n$  grösser als 2 wird, ist aller-

dings auf Grund dieser Annahme nicht zu verstehen. Ein Grund dafür könnte darin liegen, dass die Wahrscheinlichkeit des Übergangs  ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Delta_u$  beim gleichzeitigen Stossakt zwischen *drei* Sauerstoffmolekülen noch weiter vergrößert wird.

In der früheren Arbeit des Verfassers (l. c.) wurde für die Wellenlänge 2144 ÅE bei Drucken zwischen 148 und 625 mm Hg ein kleinerer Wert für  $\kappa$ , nämlich 1,55, gefunden. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, steht dies mit den neuen Ergebnissen nicht im Widerspruch. In dem gleichen Wellenlängengebiet, in dem FINKELNBURG und STEINER das oben beschriebene Bandensystem bei *hohen Drucken* gefunden haben, entdeckte HERZBERG<sup>1)</sup> bei einem Druck von 1 *Atm.* und einer Schichtdicke von 25 m ein von diesem verschiedenes Bandenspektrum. Zwar besitzen beide Systeme innerhalb der Fehlergrenze die gleiche Konvergenzstelle, aber die Bandenmaxima stimmen in der Lage nicht überein, ausserdem sind sie bei FINKELNBURG und STEINER dreifach, bei HERZBERG nur einfach. Der wichtigste Unterschied aber besteht darin, dass die Intensität der HERZBERGBanden mit dem Druck langsamer anwächst als die der FINKELNBURG-STEINER-Banden. Das geht besonders klar aus den Untersuchungen von SALOW (l. c.) hervor, der gezeigt hat, dass bei einem Druck von 5 *Atm.* und einer Schichtdicke  $d = 7,5$  m *nur* die *Herzbergbanden*, bei 12 *Atm.* ( $d = 5$  m) *beide* Bandensysteme gleichzeitig und bei 14 *Atm.* ( $d = 5$  m) *nur* noch die *Finkelburgbanden* auftreten.

HERZBERG ordnet dem von ihm gefundenen Bandensystem einen  ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$ -Übergang zu. Dieser ist auch verboten, aber nicht exakt, so dass auch dem einzelnen Molekül eine schwache Absorption zukommt. Dieser Umstand weist auch darauf hin, dass  $\kappa$  für die HERZBERG-Banden einen kleineren Wert hat als für die Triplet-Banden von FINKELNBURG und STEINER.

Es ist nun anzunehmen, dass auch das Absorptionskontinuum in dem von uns untersuchten Wellenlängenbereich zusammengesetzt ist, dass sich hier also die Kontinua, die zu den HERZBERG- und den Triplet-Banden gehören, überlagern. Demzufolge muss auch die Absorption im Kontinuum aus einem Anteil mit grösserem  $\kappa$  und einem Anteil mit kleinerem  $\kappa$  bestehen. Dabei überwiegt der kleinere Wert für  $\kappa$  bei den kleinen, der grössere bei den hohen Drucken. Im Zwischengebiet wächst  $\kappa$  mit zunehmendem Druck monoton an. Es soll nun gezeigt werden, dass die in der vorliegenden und in der früheren Arbeit des Verfassers gefundenen Extinktionskoeffizienten bei der Wellenlänge  $\lambda = 2144$  ÅE

<sup>1)</sup> G. HERZBERG, Naturwiss. **20**, 577 (1932).

und im Druckintervall zwischen 148 mm Hg und 130 kg/cm<sup>2</sup> diesen Sachverhalt erfüllen. Zu diesem Zweck wurde in der Fig. 4 für diese Wellenlänge  $\log \varepsilon_p$  als Funktion von  $\log p$  aufgetragen<sup>1)</sup>. Durch die logarithmische Darstellung wird der Gang von  $\varepsilon$  mit

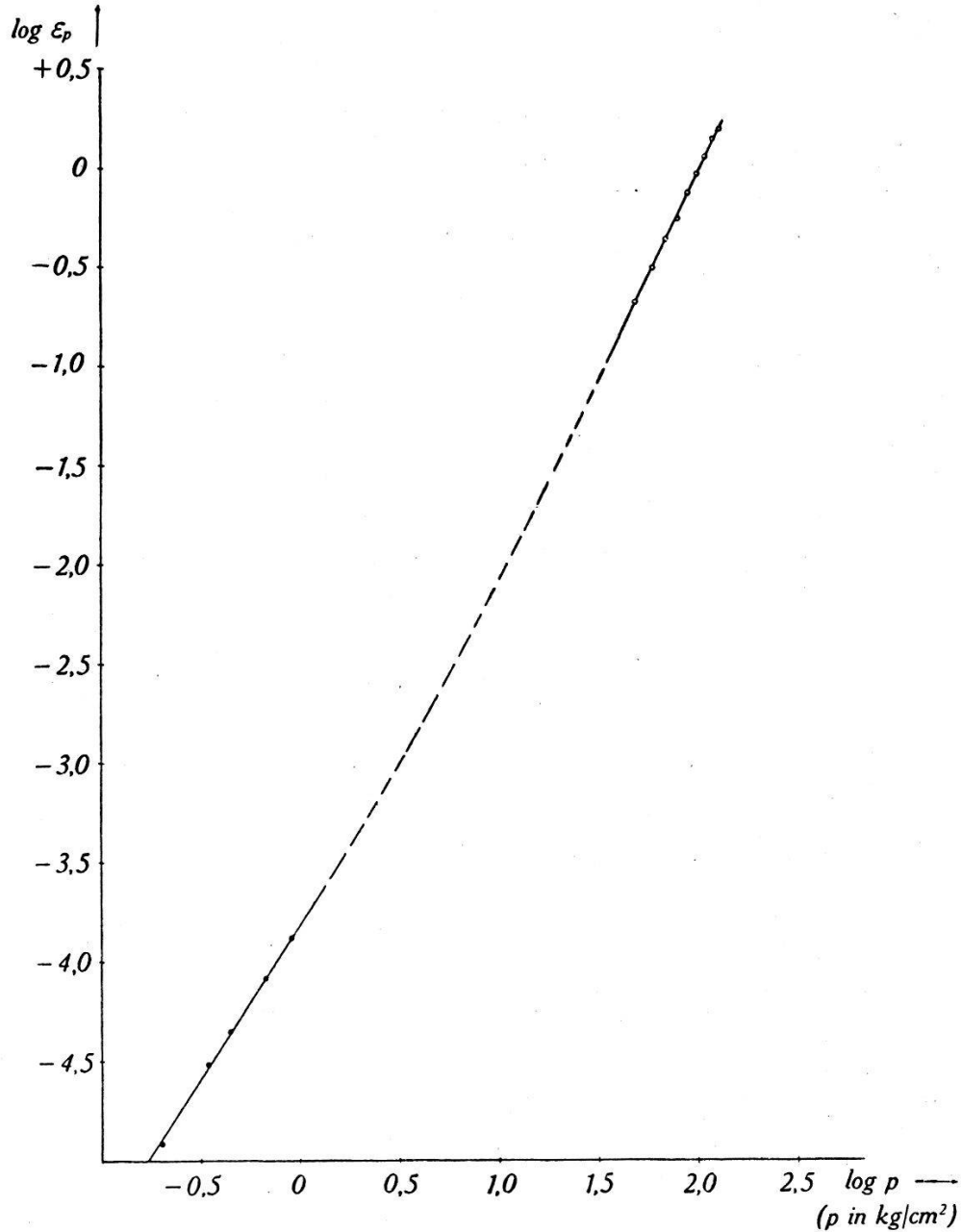


Fig. 4.

dem Druck besonders deutlich. Denn aus  $\varepsilon_p = \varepsilon_0 p^\varepsilon$  folgt  $\log \varepsilon_p = \log \varepsilon_0 + \varepsilon \cdot \log p$ . Durch  $\varepsilon$  ist also in jedem Punkt der Kurve deren Steilheit gegeben. Wie man sieht, lassen sich die

<sup>1)</sup> Die in der früheren Arbeit bei niedrigen Drucken erhaltenen Punkte sind dabei durch ausgefüllte Kreise, die in der vorliegenden Arbeit bei hohen Drucken erhaltenen Punkte durch leere Kreise dargestellt.

Messpunkte aus der alten und der vorliegenden Arbeit durch eine Kurve darstellen, deren Steigung monoton grösser wird.

Die im Gebiet von  $\lambda = 2100$  ÅE ausgeführten älteren Messungen von WARBURG (l. c.) sind schon in der früheren Arbeit des Verfassers zum Vergleich herangezogen worden. Das in den vorliegenden Messungen untersuchte Druckintervall ist in den Versuchen von WARBURG mitenthalten.  $\kappa$  beträgt bei ihm etwa 1,70<sup>1)</sup>; er selbst stellt seine Ergebnisse nicht durch  $\epsilon_p = \epsilon_0 p^\kappa$ , sondern durch eine andere Interpolationsformel dar, die die Messungen sehr gut wiedergibt.

Tabelle IV.  
 $\lambda = 2100$  ÅE.

$p$ (in kg/cm <sup>2</sup> )	$\epsilon_p$ WARBURG	$\epsilon_p$ HEILPERN
50	0,270	0,247
60	0,372	0,366
70	0,487	0,511
80	0,613	0,651
90	0,754	0,878
100	0,905	1,097
110	1,066	1,324
120	1,237	1,630
130	1,419	1,893

Aus Tabelle IV und Fig. 5 ergibt sich der Vergleich zwischen den WARBURGSchen und den vorliegenden Resultaten. Die Extinktionskoeffizienten von WARBURG wurden dabei für die angegebenen Drucke mit Hilfe der von ihm aufgestellten Interpolationsformel für reinen Sauerstoff (l. c., S. 241) berechnet. Gemäss dem grösseren Wert für  $\kappa$  wachsen die aus den vorliegenden Versuchen gewonnenen Extinktionskoeffizienten viel schneller an als die von WARBURG; bei 50 und 60 kg/cm<sup>2</sup> sind sie dagegen noch etwas kleiner. Bei den höheren Drucken wird der Unterschied sehr gross. Zur Erklärung dieser Abweichung sei Folgendes angeführt: WARBURG benutzte als Lichtquelle den Zn-Funken. Von dieser verwendete er für seine Messungen einen Wellenlängenbereich, der das Gemisch sämtlicher Zn-Linien zwischen „ $\lambda = 2030$  und  $\lambda = 2140$  ÅE“ enthält<sup>2)</sup>; als Mittelwert setzt er  $\lambda = 2090$  ÅE<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> W. HEILPERN, l. c., S. 345.

<sup>2)</sup> E. WARBURG, Berl. Sitz. Ber., 747 (1911).

<sup>3)</sup> E. WARBURG, Berl. Sitz. Ber., 234 (1915).

Es handelt sich dabei wahrscheinlich um die folgenden Linien:  $\lambda = 2025, 2061/64, 2101, 2140$  ÅE. Für die beiden letzten Wellenlängen wäre die gleiche Druckabhängigkeit wie bei den vorliegenden Messungen zu erwarten, nicht aber bei den Linien kürzerer Wellenlänge. Diese liegen nämlich in einem Bereich, wo sich dem hier untersuchten Kontinuum Banden überlagern, die zu dem intensiven SCHUMANN-RUNGE-FÜCHTBAUER-System<sup>1)</sup> gehören und dem

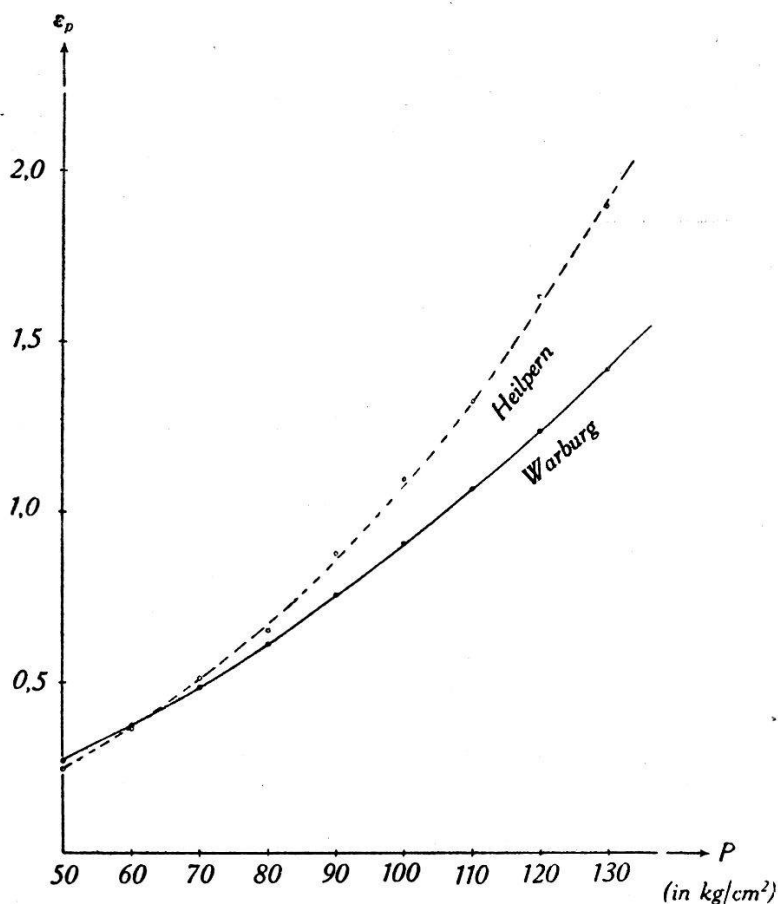


Fig. 5.

erlaubten Übergang  ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^-$  entsprechen. Deren Intensität wächst linear mit dem Druck an, wie in dem ihnen zugehörigen Kontinuum nachgewiesen wurde<sup>2)</sup>. Die Absorption setzt sich also bei diesen Wellenlängen aus zwei Anteilen zusammen, für den einen ist  $\kappa$  ungefähr 2, für den anderen gleich 1. Für das ganze von WARBURG verwendete Wellenlängengemisch muss demnach  $\kappa$  einen kleineren Wert als 2 haben. Daher müssen die von ihm

<sup>1)</sup> Hdb. d. Exp. Phys. Erg. Bd. I, 366 (1931); CHR. FÜCHTBAUER und E. HOLM, Phys. ZS. **26**, 34 (1925); ferner Lit. betr. das Auftreten dieser Banden in der Atmosphäre, z. B. bei H. BUISSON, C. JAUSSERON und P. ROUARD, Rev. d'Optique **12**, 70 (1933).

<sup>2)</sup> E. G. SCHNEIDER, Journ. of Chem. Phys. **5**, 106 (1937).

gefundenen Extinktionskoeffizienten langsamer mit dem Druck anwachsen als die aus den vorliegenden Versuchen gewonnenen, wodurch die Abweichung völlig erklärt ist.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut und im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. EDGAR MEYER, bin ich für viele fördernde Ratschläge und die ausführliche Diskussion der Resultate sowie für die zur Verfügung gestellten Institutsmittel zu grösstem Dank verpflichtet. Herrn Prof. v. HALBAN danke ich für die Überlassung der spektralphotometrischen Apparatur und für seine Ratschläge. Herrn Dr. K. WIELAND möchte ich für seine liebenswürdige Unterstützung und viele Anregungen bei der Ausführung der Experimente meinen besten Dank aussprechen, ebenso den Herren Prof. K. ZUBER, Prof. P. GOETZ und Dr. K. MEYER für aufschlussreiche Diskussionen.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

---