

Werk

Jahr: 1933

Kollektion: fid.geo

Signatur: 8 GEOGR PHYS 203:9

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN101433392X_0009

PURL: http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN101433392X_0009

LOG Id: LOG_0055

LOG Titel: Zur Ultraviolettabsorption bodennaher Luftschichten

LOG Typ: article

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN101433392X

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN101433392X>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=101433392X>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

Zur Ultraviolettabsorption bodennaher Luftschichten

Von **F. W. Paul Götz**, Arosa und **Heinz Maier-Leibnitz**, Göttingen

(Mit 5 Abbildungen)

Die Absorption einer Luftstrecke von 1 km wird spektral im Gebiet 3900 bis 2300 Å gemessen. Das Vorhandensein eines schwankenden Ozongehalts ist gesichert. Die nach Abzug der Ozonwirkung übrigbleibende, unterhalb 2700 Å einsetzende weitere Absorption (O_2 bzw. O_4) schwankt ebenfalls; diese Schwankungen sind auch mit Annahme eines wechselnden möglichen H_2O_2 -Gehalts noch nicht ausreichend erklärt.

Aus der Ultraviolettabsorption des Lichtes einer entfernten Lichtquelle im Gebiet der Hartleybande haben R. Ladenburg und der eine von uns*), sowie gleichzeitig Fabry und Buisson**) den Ozongehalt der unteren Atmosphärenschichten bestimmt. Dabei zeigte es sich, daß nur die Wellenlängen herab bis zu etwa 2700 Å zur Ozonbestimmung brauchbar sind; bei kürzeren Wellenlängen wird die Absorption eine stärkere, als sie dem Ozon allein zugeschrieben werden kann und das Ozonmaximum bei 2550 Å kommt nicht zur Geltung. Es ist nahelegend, an eine Sauerstoffabsorption in diesem Gebiet zu denken. Tatsächlich ist inzwischen von Herzberg***) in 25 m Schichtdicke Sauerstoff unter Atmosphärendruck ein Bandensystem zwischen 2600 und 2400 gefunden worden, dem sich nach kürzeren Wellen bei etwa 2420 Å ein Grenzkontinuum anschließt. Bei flüssigem Sauerstoff und unter hohem Druck sind diese Banden schon lange bekannt. Lewis†) und später Wulf†) schreiben sie dort dem Polymer O_4 zu, während bei Atmosphärendruck die Zugehörigkeit zu O_2 anzunehmen ist. Absorptionskoeffizienten sind für O_2 nur unterhalb 2100 Å bekannt ††).

Vor Abschluß einer größeren Arosener Meßreihe des bodennahen Ozons (Herbst 1931) durch Götz und Ladenburg und der Diskussion seiner Änderungen im Zusammenhang mit der hohen Ozonschicht schien es so nicht unerwünscht, durch Hereinbeziehung eines größeren Wellenlängenintervalls die der Ozonbestimmung zugrunde liegenden Annahmen nochmals kritisch zu prüfen.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Luftabsorption im Gebiet 3900 bis 2300 Å. Ihre Durchführung geschah in einigen Nächten des Herbst 1932 und des März 1933 in Arosa (1900 m ü. d. M.), ferner zur Ergänzung in Chur (600 m ü. d. M.), wo uns Herr Prof. A. Kreis in freundlichster Weise beistand.

Die Beobachtungsmethode. Mit dem Arosener Ultraviolettpektrograph in Objektivprismaanordnung wird das Spektrum einer Quarzquecksilberlampe einmal

*) Götz und Ladenburg: Die Naturwissensch. **19**, 373, 1931.

) Fabry und Buisson: C. R. **192, 457, 1931.

***) Herzberg: Die Naturwissensch. **20**, 577, 1932.

†) Wulf: Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2596, 1928.

††) Granath: Phys. Rev. **34** II, 1045, 1929.

aus einer kleinen, einmal aus einer großen Entfernung aufgenommen. Der Vergleich der Intensitäten ergibt den Lichtverlust auf der zwischenliegenden Luftstrecke. Um ein größeres Wellenlängenintervall mit derselben Aufnahme umspannen zu können und um auch für Wellenlänge 2300 Å noch mit annehmbaren Belichtungszeiten durchzukommen, wurde von den früher üblichen etwa 4 km auf rund 1 km Zwischenstrecke heruntergegangen. Wir werden sehen, daß auch so noch eine befriedigende Genauigkeit der Ozonbestimmung möglich war.

	Kleine Distanz	Große Distanz	Absorptionsstrecke
Arosa . . .	503 (558)	1555	1052 (997) m
Chur	477	1477	1000

Verschieden starke Extrafokalstellung der kurzen und langen Wellenlängen vermag den starken Intensitätsabfall des Spektrums nur teilweise auszugleichen; für die großen Wellenlängen ist so große Schwärzung mit entsprechend geringer photometrischer Genauigkeit in Kauf genommen. Um für beide Distanzen mit

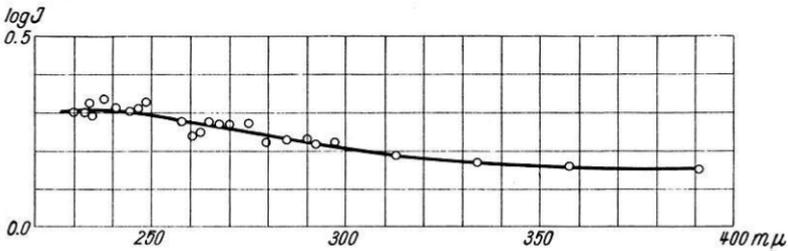


Fig. 1. Lichtschwächung der Quarzmattscheibe

einer einheitlichen*) Belichtungszeit (30, auf einer Platte 40 Minuten) durchzukommen, wurde für die kleinen Distanzen der Lampe eine beidseits mattierte Quarzscheibe (von etwa 50 mm Durchmesser) vorgesetzt. Außerdem konnte der Quarzscheibe coaxial ein rotierender Sektor verstellbarer Öffnung von noch etwas größerem Durchmesser vorgesetzt werden. Auf diese Weise konnten auf der kleinen Distanz gleichzeitig die Intensitätsstufen für die Schwärzungskurven mit aufgenommen werden. Auf die große Entfernung kamen außer dem freien Licht der Lampe nur neutral wirkende und so einfach anzuschließende Drahtnetze zur Anwendung. Die mit der Quarzscheibe erzielte Schwächung wurde bestimmt, indem auch bei der großen Distanz jeweils eine Aufnahme mit Quarzscheibe hinzugenommen wurde. Während für mattiertes Milchglas im Sichtbaren spektrale Unabhängigkeit der Lichterstreue angegeben wird**), zeigt in unserem Falle

*) Selbst ein Versuch, eine 2-Stundenaufnahme mit einer 30-Minuten-Schwärzungskurve über ein kurzes Intervall der kleinsten Wellenlängen zu interpretieren, erwies sich als unstatthaft. Die von Kron und unabhängig von Götz gefundene Inkonzanz des Schwarzschildischen Faktors tritt auch hier zutage.

**) Flach: Gerl. Beitr. z. Geophys. 25, 290, 1930.

Fig. 1 eine typische Wellenlängenabhängigkeit. Die Auswertung der Schwärzungen geschah am Koch-Goos-Registrierphotometer des II. Physikalischen Instituts in Göttingen.

Meßergebnisse. Nach Berücksichtigung der Lichtschwächung mit dem Quadrat der Entfernung und nach Abzug der Lichtzerstreuung nach Rayleigh bleibt die eigentliche Absorption einschließlich eventueller Dunstrübung. Ihre Werte sind für die verschiedenen Tage und Absorptionsstrecken in Tabelle 1 in Intensitätslogarithmen zusammengestellt. Neben den klaren Nächten finden sich zur Beurteilung der Trübungswirkung im 31. März und besonders 1. April absichtlich auch trübe (Hochnebel). Die Churer Reihe ist nur relativ, also bis auf eine additive Konstante bestimmt. Die Genauigkeit des Einzelwertes beträgt etwa ± 0.025 oder 6% der Intensität.

Tabelle 1

Ort	Arosa	Chur	Arosa	Arosa	Arosa
Datum	3. 9. 32	1. 10. 32	28. 3. 33	31. 3. 33	1. 4. 33
Luftdruck	613	711	611	611	611
Sicht	klar	mäßig dunstig	klar	trüb	neblig
Strecke in Meter	997	1000	1052	1052	1052
λ	JJ				
2302	0.95	1.37	1.31	1.45	1.54
2323	0.82	1.29	1.23	1.37	1.47
2339	0.70	1.13	1.14	1.26	—
2345	0.73	1.14	1.19	1.28	1.36
2354	0.72	1.15	1.14	1.19	1.35
2378	0.60	1.06	1.10	1.12	1.26
2400	0.56	0.98	0.98	1.05	1.14
2446	0.41	0.78	0.83	0.84	0.97
2464	0.46	0.82	0.89	0.90	1.04
2482	0.33	0.70	0.79	0.84	0.99
2576	0.29	0.60	0.69	0.74	0.86
2603	0.29	0.56	0.69	0.72	0.85
2639	0.25	0.54	0.59	0.68	0.79
2672	0.23	0.51	0.54	0.57	0.68
2699	0.19	0.48	0.47	0.54	0.67
2752	0.18	0.44	0.36	0.47	0.62
2803	0.14	0.37	0.33	0.40	0.53
2847	0.15	0.36	0.24	(0.32)	0.41
2893	0.12	0.36	0.22	0.35	0.39
2925	0.15	0.32	0.19	0.33	0.39
3341	0.12	0.25	0.15	0.30	0.37
3396	0.15	0.23	0.16	0.27	0.36

Diskussion der Meßergebnisse. 1. Das Gebiet 3900 bis 3000 Å. In dieses Gebiet fällt nur die Trübungswirkung. Selbst an den ausgewählt Arosener dunstigen oder besser gesagt Hochnebeltagen wächst der Trübungseinfluß mit abnehmender Wellenlänge nur sehr wenig. Man wird also auch in dem unterhalb 3000 Å anschließenden Ozongebiet keine wesentlichen Änderungen anzunehmen

haben, vermutlich fällt dieses in jenen Extinktionsbereich, in dem nach Götz*) die Trübungswirkung maximal, aber vollkommen neutral wird. Nur in Chur, wo man es mit Dunst im eigentlichen Sinne zu tun hatte, tritt eine Wellenlängenabhängigkeit 3900 bis 3000 Å derart in Erscheinung, daß auch noch fürs Ozongebiet eine Zunahme der Trübungswirksamkeit zu erwarten ist; nach Ozonbestimmung in üblicher Weise (siehe 2.) und ferner der sehr vagen Annahme, daß sonstige Absorptionseinflüsse unterhalb 2700 Å (siehe 3.) gleich stark mitspielen wie beim Arosener Septembertag, käme man zu der in Fig. 2 gegebenen Wellenlängenabhängigkeit der Dunstwirkung in Chur. Diese Darstellung mag uns wenigstens zu einer Abschätzung dienen, zu welchem Fehler der Ozonbestimmung die Vernachlässigung des Dunsteinflusses in einem solchen mehr extremen Falle führt; man fände hier einen etwa um 10% zu großen Ozonbetrag. Die Absorption des getübten 1. April 1933 deutet hin auf maximale Trübungswirkung bei 2800 Å und nach kurzen Wellenlängen anschließender Abnahme (anomale Extinktion*).

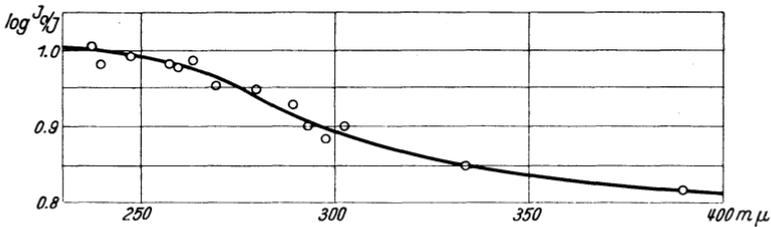


Fig. 2. Wellenlängenabhängigkeit der Dunstwirkung, Chur

Von dem Borne**) fand, daß die Extinktion nach einem Minimum, für das er bei seinen künstlichen Rauchen***) 2900 bis 2800 Å angibt, nochmals erneut ansteigt. Wir können bei unserer natürlichen Trübung für diesen Wiederanstieg keinen Anhaltspunkt finden, doch kann dies bei Wellenlängen um 2500 Å wegen der Unsicherheit der Absorption nicht entschieden werden. Man darf ja doch wohl annehmen, daß sich von dem Borne vergewissert hat, daß in seinem lichtdurchsetzten Rauchrohr keinerlei Ozonbildung stattfindet. Unter natürlichen Verhältnissen werden sichere Untersuchungen des Dunsteinflusses im kurzwelligsten Gebiet zur Zeit wohl nur im zerstreuten Licht angestellt werden können.

2. Das Gebiet 3000 bis 2700 Å. Dieses Gebiet dient zur quantitativen Bestimmung des Ozons. Trägt man die Absorptionswerte als Funktion der den betreffenden Wellenlängen zugehörigen Absorptionskoeffizienten von O₃ auf, so sollten sich die Werte einer Geraden fügen, deren Neigung den Ozonbetrag bestimmt. Eine neutrale Trübung fällt natürlich heraus. Fig. 3 gibt diese graphische

*) Götz: *Helv. Phys. Acta* **5**, 336, 1932.

) von dem Borne: *Gerl. Beitr. z. Geophys.* **38, 265, 1933.

***) von dem Borne's Bezeichnung „Dunst“ kann zu Mißverständnissen führen.

gering ist der Ozonwert vom 3. September. Die Diskussion der Werte soll, wie schon erwähnt, an anderer Stelle erfolgen. Vor allem für den Einfluß der Höhenlage sollen die längst geplanten Untersuchungen in noch größerer Höhe (Jungfrau-joch), wenn möglich in verschiedener Höhenlage (Jungfrau-joch und Lauterbrunnen) gleichzeitig, nun in Bälde durchgeführt werden.

Der geringe Höheneinfluß, der zunächst aus Tabelle 2 spricht, wäre vereinbar mit der Entstehungsmöglichkeit des O_3 aus O_4 nach Wulf*); diese Bildung hätte in tieferen Schichten zu erfolgen als die Bildung des hohen Ozons über O-Atome, da O_4 nur bei höheren Drucken merkbar auftritt.

3. Das Gebiet unterhalb 2700 Å. Der anschaulichste Nachweis des bodennahen Ozons läge natürlich in dem Auftreten des Maximums der großen Ozon-

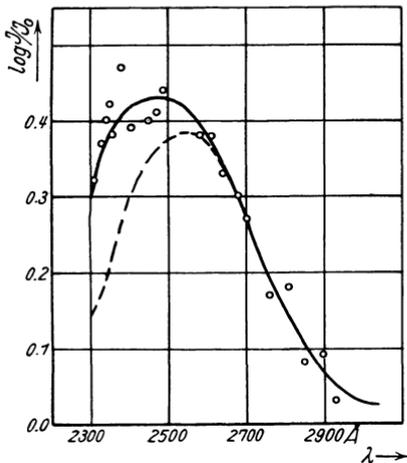


Fig. 4. Absorptionsdifferenz zweier Nächte mit verschiedenem Ozongehalt

bande. Infolge des raschen Anstiegs der unterhalb 2700 Å einsetzenden weiteren Absorption bleibt aber nur eine leichte Ausbuchtung der Absorptionskurve. Vergleicht man nun aber die Absorptionswirkung von Tagen mit verschiedenem Ozongehalt, so sollte man erwarten dürfen, daß sich in der Differenz die zusätzlichen kurzwelligen Absorptionseinflüsse weitgehend herausheben und das Maximum zutage tritt. Im 3. September 1932 und 28. März 1933 verfügen wir über zwei Fälle mit extrem verschiedenem Ozongehalt; sie haben anscheinend gleiche Trübung und damit den weiteren Vorzug, daß in ihrer Differenz ein Trübungseinfluß herausfällt. Reduzieren wir noch, wie nun immer im folgenden, alles auf die Luft-

masse des 28. März, so gibt Fig. 4 den Absorptionsunterschied dieser beiden Nächte. Etwas nach kürzeren Wellenlängen verschoben ist das Absorptionsmaximum auch in diesem Beispiel noch; zeichnen wir gestrichelt die Kurve ein, die sich allein als Ozondifferenz errechnet, so zeigt sich, daß nicht nur das Ozon, sondern auch die zusätzliche kurzwellige Absorption am 28. März stärker gewesen sein muß als am 3. September.

Ehe wir auf diesen neuen Befund eingehen, befreien wir (mit Hilfe von Fig. 3) unsere sämtlichen Absorptionswerte von der Wirkung des Ozons (einschließlich der Trübung). Das Ergebnis bringt Tabelle 3, sowie für die beiden klaren Arosen Nächte Fig. 5.

*) Wulf: Phys. Rev. 41, 375, 1932.

Tabelle 3

Restabsorption ohne Ozon (reduziert auf 1052m Arosler Luftstrecke)

λ	Arosa 3. 9.	Chur 1. 10.	Arosa 28. 3.	Arosa 31. 3.	Mittel
2302	0.82	0.88	0.99	1.03	0.93
2323	0.68	0.79	0.88	0.93	0.82
2339	0.56	0.64	0.76	0.79	0.69
2345	0.58	0.64	0.79	0.80	0.70
2354	0.56	0.63	0.72	0.69	0.65
2378	0.42	0.51	0.62	0.57	0.53
2400	0.37	0.42	0.46	0.47	0.43
2446	0.20	0.21	0.25	0.21	0.22
2464	0.24	0.24	0.29	0.25	0.26
2482	0.11	0.12	0.18	0.18	0.15
2576	0.06	0.03	0.06	0.07	0.06
2603	0.07	— 0.01	0.08	0.06	0.05
2639	0.03	0.00	0.01	0.05	0.02
2672	0.02	0.00	0.02	— 0.01	0.01
2699	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2752	0.00	0.02	— 0.02	0.00	0.00
2803	— 0.01	0.01	0.02	0.00	0.00
2847	0.01	0.00	— 0.02	—	— 0.01
2893	— 0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
2925	0.02	0.00	0.00	0.02	0.01
3341	0.00	—	— 0.01	0.02	0.00
3396	0.03	—	0.00	— 0.01	0.01

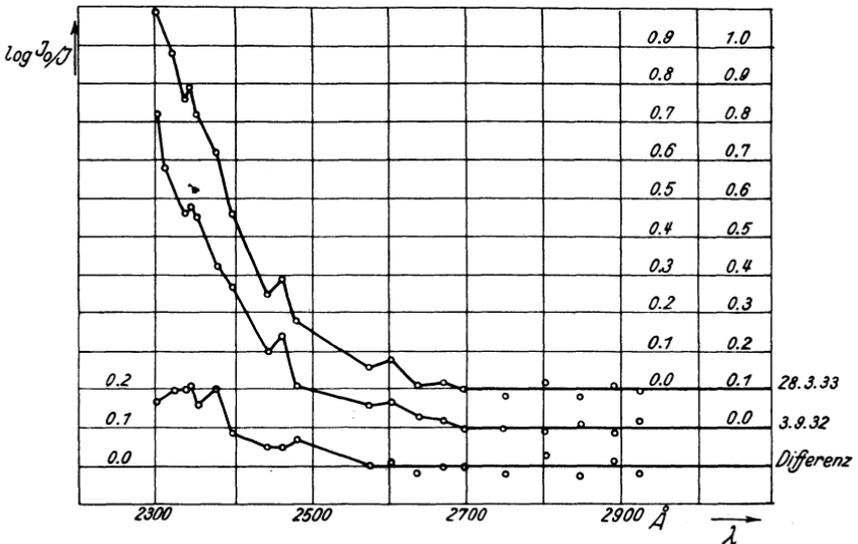


Fig. 5. Restabsorption ohne Ozon

Würde man statt nach „Läuchli“ nach „Fabry-Buisson“ rechnen, so ändert sich prinzipiell nichts; für den Tag stärksten Ozongehalts würden sich zwischen 2603 und 2378 Å um 0.03 stärkere Restabsorptionen ergeben. Die Absorptionskoeffizienten um 2300 Å sind nach E. Meyer*) eingesetzt.

Versucht man, aus den Messungen von Buisson und Mitarbeitern**) in der Provence die Restabsorption in derselben Weise abzutrennen, so ergibt sich:

2699	2653	2563	2482	2400	2313	2265	2195	2144
0.00	— 0.01	0.03	0.15	0.49	1.02	1.43	2.01	2.35

Entsprechendes leitet sich ab aus den Ergebnissen von Dawson***), jedoch nur denen bei guter Sicht.

In unseren Kurven treten zwei Absorptionsspitzen in Erscheinung, 2345 und 2464 Å; die kräftigere bei 2464 Å ist identisch mit der von Herzberg†) angegebenen Bande 2463 Å, so daß in der Absorption zweifellos eine Sauerstoffabsorption enthalten ist; weil diese konstant ist, fällt diese Absorptionsspitze in der Differenz zweier Nächte in Fig. 5 denn auch heraus. Damit sind aber noch nicht die Schwankungen erklärt, die zwischen Herbst- und Frühjahrsmaterial doch reell sein dürften. Ein Gehalt der Luft an O₄††) hinge nur vom Sauerstoff und vom Druck ab. Ein Druckeffekt ist zunächst nicht zu erkennen, und für eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Banden liegt zunächst kein Anhaltspunkt vor. Es bleibt die Annahme anderer absorbierender Substanzen wie Stickoxyden und Wasserstoffperoxyd. Urey, Dawsey und Rice†††) geben Absorptionskoeffizienten für gasförmiges Wasserstoffperoxyd; das Absorptionsspektrum ist kontinuierlich und wird nach kurzen Wellenlängen stetig stärker. Will man die Absorptionsdifferenz der Fig. 5 mit H₂O₂ erklären, so käme man auf mindestens 3 · 10⁻⁴ cm pro Kilometer Schicht (etwa 10⁻¹⁰ Mole pro Liter Luft). Nach den alten Bestimmungen von Schöne§) enthält die Luft als dauernden Bestandteil etwa 10⁻¹¹ Mole H₂O₂ pro Liter. Gewisse Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Absorptionsdifferenz weisen jedoch auf einen bandenförmigen Charakter der zusätzlichen Absorption hin; man könnte an NO oder NO₂ denken. Besonders die Spitze 2345 Å, die schon im Kontinuum der Herzbergschen Banden liegt, weist auf noch weiteres hin als O₂ und H₂O₂. Vielleicht werfen die geplanten weiteren Untersuchungen mit kontinuierlicher Lichtquelle auf diese Substanzen, die teilweise schon für die Berg- und Föhnkrankheit verantwortlich gemacht worden sind, etwas Licht. Solange mag auch dahingestellt bleiben, ob die Restabsorption nach Tabelle 3 nur zufällig in Arosa schon bei längeren Wellenlängen einzusetzen scheint, als in Chur und in der Provence.

*) Ann. d. Phys. (4) **12**, 849, 1903.

) H. Buisson, G. Jausseran, P. Rouard: C. R. **190, 808, 1930; **194**, 1477, 1932.

***) L. H. Dawson, L. P. Granath und E. O. Hulburt: Phys. Rev. **34** II, 136, 1929.

†) Herzberg: l. c.

††) Wulf: l. c.

†††) Urey, Dawsey, Rice: Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1371, 1929.

§) Schöne: Ber. **13**, 1503, 1880; **20**, 3011, 1893; **27**, 1233, 1894.