

**12. Ueber die Abhängigkeit der Absorption der Gase, besonders der Kohlensäure, von der Dichte;
von Knut Ångström.**

1. Bei Untersuchungen über die Absorption der Strahlung durch die Gase wird gewöhnlich angenommen, dass diese von dem Drucke unabhängig ist, dass also die Absorption die gleiche ist, sofern nur das Product pl (p gleich Druck, l gleich Länge der durchstrahlten Schicht), constant ist. Dass diese Annahme bei kleineren Druckänderungen annähernd richtig ist, könnte wohl als wahrscheinlich angenommen werden, wie auch, dass sie bei grösseren Druckänderungen nicht gültig sein kann.

Schon in einer meiner ersten Arbeiten über die spectrale Verteilung der Absorption in dem ultraroten Spectrum¹⁾ habe ich auch die Frage zu beantworten gesucht, ob die Absorption eines Gases eine Function seiner Spannung sei. Es hatte sich bei dieser Untersuchung gezeigt, dass die Absorption eines Körpers in flüssigem und gasförmigem Zustande nicht identisch ist, ein Resultat, das durch die späteren Untersuchungen von Paschen²⁾ völlig bestätigt wurde, und schon dadurch könnte man wohl berechtigt sein, an die Richtigkeit des oben erwähnten Satzes zu zweifeln. Um die Verhältnisse bei den Gasen näher zu untersuchen, wurden zwei Röhre von 6 cm und 12 cm Länge benutzt und die Absorption verglichen, als die Röhren mit demselben Gase bei 1 bez. $\frac{1}{2}$ Atm. gefüllt waren. Obschon im allgemeinen eine stärkere Absorption für das kürzere Rohr, d. h. für das dichtere Gas sich ergeben hat, war die Verschiedenheit doch nicht gross genug, um bestimmte Schlüsse über diese Frage zu erlauben. Es erschien mir deswegen wünschenswert, die Untersuchung wieder und zwar mit Röhren, die grössere Druckänderungen erlauben könnten, aufzunehmen, ein Wunsch, den ich doch erst in der letzten Zeit Gelegenheit hatte erfüllt zu sehen.

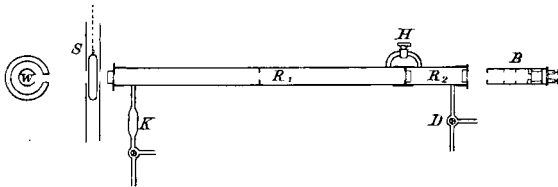
1) K. Ångström, Öfversigt af k. Vetensk. Akad. Förhandl. 47. p. 331. 1890; Physikalische Revue 1. p. 325. 1892.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 51. p. 23. 1894; 52. p. 221. 1894.

Die zu diesem Zwecke angestellten Beobachtungen sind, wie leicht einzusehen ist, mit ziemlich grossen Schwierigkeiten verbunden. Wenn z. B. die Absorption 10 Proc. der Strahlung beträgt und die Veränderung dieser Absorption 20 Proc. ist, gilt es also eine Veränderung in der Gesamtstrahlung zu bestimmen, die nur 2 Proc. derselben beträgt. Die Fehler bei der Bestimmung dieser Veränderung müssen deswegen ziemlich gross sein. Nur durch eine grosse Anzahl von Beobachtungen und die peinlichste Sorgfalt bei der Ausführung können diese Fehler vermindert werden. Die unten in den Tabellen angeführten Werte sind denn auch Mittel von 5 bis 10, oftmals noch mehr Einzelbeobachtungen.

Bei den meisten unten angeführten Versuche war mir Hr. Koch behülflich und sage ich ihm deswegen hier meinen besten Dank.

2. Die Versuchsanordnung ist durch die nachstehende Figur veranschaulicht.



Das Versuchsrohr von 4 cm innerem Durchmesser besteht aus zwei durch Steinsalzplatten geschlossenen Abteilungen, von denen R_1 eine Länge von 80,3 cm, R_2 eine solche von 18,4 cm hat. Durch die Röhre H mit Hahn können die beiden Abteilungen miteinander in Verbindung gesetzt oder voneinander getrennt werden. Das Rohr R_2 kann übrigens durch einen Dreiweghahn D mit einem Kohlensäurebehälter oder mit der äusseren Luft in Verbindung gesetzt werden und R_1 ebenso mit einem Quecksilbermanometer und der Wasserstrahl-
luftpumpe. Als Wärmequellen wurden benutzt: 1. eine Argand'sche Lampe mit Thoncylinder, 2. ein grosser Bunsenbrenner und 3. eine geschwärzte Platinspirale, die elektrisch auf 300° C. erhitzt wurde. Die beiden ersten Wärmequellen waren von einem cylindrischen Wasserschirm umgeben. In diesem Schirm war eine Oeffnung von 1,5 cm Diameter für die Strahlung

angebracht. Die Wärmequelle stand ca. 20 cm von dem Doppelschirm *S* entfernt. Dieser war mit Löchern von 2 cm Diameter versehen, welche durch einen beweglichen Wasserschirm geöffnet und geschlossen werden konnten. Zahlreiche Diaphragmen schützten den Bolometer *B* vor Reflexion von den inneren Rohrwänden, die übrigens sehr rauh waren.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Von dem Kohlensäurebehälter wurde das Gas durch ein Rohr mit Phosphorsäureanhydrid (von ca. 50 cm Länge) durch die Röhren R_1 und R_2 geleitet, danach wurde der Hahn *H* geschlossen, R_1 mit der Luftpumpe in Verbindung gesetzt und das Gas stark verdünnt, dasselbe in R_2 dagegen zu gewünschtem Drucke comprimirt. Nachdem die durch das Rohr gegangene Strahlung bestimmt war, wurde der Hahn *H* geöffnet und die Strahlung wieder bestimmt. Sie durchdringt also in beiden Fällen dieselbe Gasmasse und zwar bei verschiedenen Drucken, indem diese ungefähr im Verhältniss 5:1 variirten.

Die Vorteile bei dieser Beobachtungsmethode sind offenbar: es werden bei den beiden Versuchen immer dieselbe Gasmasse und dasselbe Rohr unter unveränderten Versuchsbedingungen benutzt. Nur die Druckverteilung des Gases in den Rohren hat variirt. Wenn die Drucke bei dem ersten Versuche in

$$\begin{aligned} R_1 &= h, \\ R_2 &= H, \end{aligned}$$

sind und die respectiven Längen mit *L* und *l* bezeichnet werden, erhält man, wenn die Volumina *W* und *w* von R_1 und R_2 den Längen genau proportional sind, den gemeinsamen Druck *x*, nachdem *H* geöffnet ist:

$$x = \frac{Hl + hL}{l + L}.$$

Durch Anbringung eines kleinen Compensationsrohres *K* (vgl. die Figur) wurden die Bedingungen $W/w = L/l$ ziemlich genau erfüllt.¹⁾

Bei den Bestimmungen der Absorption der Kohlensäure wurde entweder die Strahlung durch das Rohr (mit trockener Luft oder CO_2 gefüllt), mit der Strahlung, wenn das Rohr aus seiner Lage zwischen Bolometer und Wärmequelle ent-

1) Der in den Tabellen eingeführte beobachtete Druck *x* ist ein wenig grösser als der berechnete.

fernt war, verglichen (Wechselbestimmungen), oder es wurde das Rohr in seiner Lage fest behalten und die Strahlung unter verschiedenen Umständen bestimmt (Bestimmungen mit festem Rohr). Wenn die Argand'sche Lampe benutzt wurde, konnte nur, den Schwankungen der Lampenstrahlung zufolge, die erste Methode benutzt werden, mit dem Bunsen'schen Brenner wurden alle beide versucht, mit der Platinspirale nur die letzterwähnte.

3. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der Beobachtungsresultate, die wir mit der Argand'schen Lampe erhalten haben. Die zweite und dritte Columnne enthalten die Drucke der Kohlensäure in den beiden Röhren, die vierte und fünfte die Ablenkungen des Galvanometers mit und ohne Rohr vor dem Bolometer, die sechste das Verhältniß dieser Ablenkungen in Procenten, die siebente die Differenz zwischen zwei zu derselben Beobachtungsreihe gehörenden Bestimmungen bei verschiedener Gasdichte. Schliesslich enthält die achte Columnne die entsprechende Aenderung der Absorption in Procenten bei *Verminderung* der Gasdichte.

Tabelle 1.

Reihe	Druck mm		Ablenkung		p	Diff.	Aende- rung der Abs. Proc.
	R_1	R_2	mit Rohr	ohne Rohr			
1 {	22,0	741,0	207,2	244,6	84,6	} 2,2	- 37
	158,8		210,5	242,8	86,8		
2 {	13,1	740,5	202,6	235,7	86,1	} 0,8	- 13
	150,5		202,1	232,6	86,9		
3 {	18,3	740,5	191,8	221,8	86,5	} 0,9	- 15
	153,8		195,4	223,7	87,4		
4 {	19,2	743,5	204,9	243,2	84,3	} 0,3	- 5
	156,5		205,8	243,0	84,6		
5 {	17,7	743,5	208,3	248,2	84,2	} 0,8	- 13
	154,1		208,1	245,4	85,0		
6 {	29,9	2484	197,2	244,7	80,7	} 1,7	- 21
	463,5		202,2	245,8	82,4		

Mittel der Differenzen der fünf ersten Reihen ist 1,0 Proc. Weil die Absorption in diesem Fall nur 6 Proc. beträgt, ist die Aenderung der Absorption $\frac{1}{6}$ oder gleich 17 Proc. bei einer Aenderung des Druckes von 1 auf $\frac{1}{5}$ Atm. Die sechste Beobachtungsreihe giebt für eine Aenderung des Druckes von ca. 3 auf $\frac{3}{5}$ Atm. eine Aenderung in der Absorption gleich 21 Proc.

Mit der Platinspirale als Wärmequelle wurden folgende Resultate erhalten.

Tabelle 2.

Reihe	Druck mm		Ablenkung	Diff.	Aenderung der Abs. Proc.
	R_1	R_2			
1	{ 9,6	769,0	204,5	}	2,0
		151,2	206,5		
2	{ 10,2	768,4	201,8	}	1,5
		153,2	203,3		
3	{ 14,0	768,3	195,9	}	2,5
		155,7	198,4		
4	{ 8,6	2049	198,1	}	2,1
		389,1	200,2		
5	{ 11,5	1506	196,5	}	1,7
		290,2	198,2		

Die Aenderung der Absorption bei einer Druckänderung von 1 auf $\frac{1}{5}$ Atm. ist hier ca. 12 Proc., bei einer Druckänderung von 2,4 auf $2,5 \cdot \frac{1}{5}$ Atm. 10,5 Proc. Der Unterschied dieser Zahlen fällt in den Bereich der Beobachtungsfehler.

Mit dem Bunsen'schen Brenner wurden theils Wechselbestimmungen, theils Bestimmungen mit festem Rohr ausgeführt. Diese sind in Tab. 4, jene in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Reihe	Druck mm		Ablenkung		p	Diff.	Ände- rung der Abs. in Proc.
	R_1	R_2	mit Rohr	ohne Rohr			
1	17,1	2805	84,1	138,6	60,7	1,6	— 4,7
	509		86,7	139,2	62,3		
2	10,0	1600	86,6	138,0	62,8	2,5	— 7,8
	290		90,5	138,8	65,3		
3	18,0	746,0	91,3	131,3	69,5	3,3	—13,0
	155,6		96,6	133,0	72,8		
4	13,0	750,5	92,3	140,2	65,8	5,5	—19,0
	154,0		100,4	141,0	71,3		
5	11,7	750,0	91,8	138,0	66,5	4,8	—17,0
	151,5		98,9	138,7	71,3		
6	12,4	749,7	94,8	143,4	66,1	5,0	—17,4
	151,0		100,8	141,7	71,1		
7	18,0	399,0	98,6	131,2	75,1	4,9	—24,9
	91,0		105,2	131,8	80,0		

Tabelle 4.

Reihe	Druck mm		Ablenkung	Diff.	Ände- rung der Abs. in Proc.
	R_1	R_2			
1	14,4	2332	379,7	14,2	— 7,5
	423,1		393,9		
2	32,8	769,8	395,9	22,4	—13,0
	173,2		418,3		
3	40,2	770,8	396,5	20,5	—12,0
	178,6		417,0		
4	16,1	423,1	429,7	39,9	—27,5
	93,4		469,6		
5	13,6	93,4	500,5	24,0	—35,0
	30,4		524,5		

Hier ist die Absorption sehr bedeutend und die Aenderung mit der Gasdichte tritt deswegen sehr deutlich hervor. Es zeigt sich aber hier, dass die Aenderung mit zunehmendem Druck in dem Rohre R_2 , also mit zunehmendem Gasquantum oder zunehmender Gasabsorption, kleiner wird. Dies konnte bei den anderen Wärmequellen nicht constatirt werden.

4. Um diese Resultate noch auf einem anderen Wege zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt. Das Rohr R_1 (Länge 80,3 cm) wurde mit Kohlensäure von Atmosphärendruck gefüllt. Wenn jetzt das Rohr R_2 (Länge 18,4 cm) auch mit CO_2 von demselben Druck gefüllt wird, so bewirkt diese neue Gasschicht eine wenn auch unbedeutende Zunahme der Absorption. Wird das Gas in R_2 bis auf 2, 3 etc. Atmosphären comprimirt, so wird die Zunahme der Absorption, falls diese von der Gasdichte unabhängig ist, für jede neue Gasschicht kleiner oder höchstens gleich der ersten Zunahme sein, kann bekanntlich aber nie grösser werden. Verhält es sich aber so, dass in der That diese letzterwähnte Zunahme der Absorption grösser wird als die erste, so beweist das unzweideutig, dass sich das Absorptionsvermögen des Gases mit der Dichte verändert hat, und dass die comprimirte Gasschicht sich im Verhältnis zu der uncomprimirten gewissermaassen wie ein Körper von anderer Beschaffenheit verhält.

Folgende kleine Tabelle giebt die Resultate von neun in dieser Weise angestellten Beobachtungsreihen. Die Wärmequelle war die Platinspirale von 300° . Die Ablenkung des Galvanometers war ca. 198 Sct. Die Zunahme der Absorption ist in Scalenteilen gegeben.

Tabelle 5.

Zunahme der Absorption	
für 1 Atm.	für 4 Atm.
0,9	5,4
1,1	5,3
1,3	5,2
1,1	5,0
	5,6
Mittel 1,1	Mittel 5,3

Statt 4,4 (gleich 4 mal die Zunahme für 1 Atm.), die höchste mögliche Zunahme, wenn die Absorption von der

Gasdichte unabhängig wäre, erhalten wir 5,3 als die Zunahme für 4 Atm.

Schliesslich habe ich teils die Absorption durch ein Rohr von 4 m Länge, das mit CO_2 von atmosphärischem Drucke gefüllt war, teils diese Absorption durch ein Rohr von 1 m Länge mit CO_2 von 4 Atm. bestimmt. Die Wärmequelle war wieder die Platinspirale von 300° . Die Resultate waren:

Rohr von 1 m Länge	Rohr von 4 m Länge
Druck 4 Atm.	Druck 1 Atm.
(3 Reihen)	(10 Reihen)
Absorption: 16,2 Proc. ($\pm 0,4$)	13,2 Proc. ($\pm 0,2$)

Wir finden also auch hier eine ganz beträchtliche Aenderung der Absorption von 19 Proc.

Diese sämtlichen Beobachtungsreihen geben also ohne Ausnahme dasselbe Resultat, nämlich dass die Absorption von der Gasdichte abhängig ist. Dass die beobachteten Aenderungen von einer Aenderung des Reflexionsvermögens (Steinsalz-CO_2) nicht herrühren, davon habe ich mich durch eine besondere Untersuchung überzeugt.

5. Es fragt sich jetzt, welcher Art diese Veränderung der Absorption ist. Besteht dieselbe nur in einer Vermehrung der Stärke der einzelnen Absorptionsbanden oder verbreitern sich dieselben? Die Beobachtungen beantworten auch diese Frage. Wenn nämlich nur die Intensität vermehrt würde, ohne dass sich die einzelnen Banden verbreiterten, so würde daraus folgen, dass mit zunehmender Schichtdicke der Unterschied der Absorption bei Veränderung der Gasdichte allmählich verschwinden würde. Das ist aber nicht der Fall. Sogar bei einer Schichtdicke von 4 m (Druck 1 Atm.) besteht noch der Unterschied des Absorptionsvermögens bei Veränderung der Gasdichte. Es kommt also bei Vermehrung der Gasdichte eine Absorption hinzu, die nicht vorher da war. Dies erklärt auch das Verhältnis, das wir bei Anwendung des Bunsen'schen Brenners gefunden haben, dessen Strahlung zum grössten Teil gerade von der Kohlensäure hervorgebracht wird. Diese Kohlensäure in dem Bunsen'schen Brenner hat nämlich einen Partialdruck von ca. $\frac{1}{23}$ Atm.¹⁾ und die Emissions-

1) F. Paschen, Wied. Ann. 52. p. 236. 1894.

wie auch die Absorptionsbanden sind bei dieser Verdünnung ziemlich schmal. Eine genügend grosse Kohlensäureschicht von grösserem Druck absorbiert vollständig diese Emissionsbanden; wird die Dichte der absorbirenden Schicht vermehrt, so nimmt wohl die Breite der Absorptionsbande zu, weil es aber keine Strahlung giebt, die hierdurch absorbiert werden könnte, kann die Veränderung der Absorption hier nicht bemerkt werden.

Durch diese Untersuchung haben wir also gezeigt, dass die Absorption der Kohlensäure durch Vermehrung der Gasdichte verändert wird, dass diese Veränderung bei den Schichtendicken, die hier angewendet sind und schon bei einer Aenderung des Druckes im Verhältniss 1 : 5 ziemlich gross ist und dass dieselbe durch eine Verbreiterung der Absorptionsstreifen zweifellos bewirkt wird.¹⁾

Diese Resultate stehen übrigens in schönster Uebereinstimmung sowohl mit den Ansichten von Kayser²⁾, wie auch mit den Beobachtungen von Paschen.³⁾ Aus diesen geht klar hervor, dass die Breite der grossen Absorptionsbanden der Kohlensäure mit zunehmender Schichtdicke sich nicht merklich verbreitern, nur dunkler werden. Paschen betont aber ausdrücklich, dass „was er über die Schichtdicke gesagt, nicht ohne weiteres für die Gasdichte gilt“⁴⁾, und in einer Note an derselben Stelle fügt er hinzu: „Die CO₂ der Zimmerluft steht unter einem Partialdruck von ca. $\frac{1}{1000}$ Atm. Es mag dies der Grund sein, weshalb die Breite des Absorptionsstreifens für sie ein wenig schmaler war.“

6. Die von Wüllner und Zöllner u. a. vertretene Ansicht, dass die Absorption der Gase nur von der Zahl der getroffenen Molecüle abhängig ist, und dass es gleichgültig sei, ob wir die Dicke der Schicht oder ihre Dichte vermehren, ist auf Grund der jetzt gefundenen Thatsachen unhaltbar.

Die Discrepanzen, die zwischen den Beobachtungen der Absorption der Kohlensäure seitens verschiedener Forscher

1) Ausgeschlossen ist ja hierbei nicht, dass die Linien gleichzeitig ein wenig dunkler werden können. Dies kann aber aus vorliegenden Beobachtungen kaum beurteilt werden.

2) H. Kayser, Wied. Ann. 42. p. 310. 1894.

3) F. Paschen, Wied. Ann. 51. p. 34. 1894.

4) l. c.

vorkommen, lassen sich auch völlig erklären durch diese Aenderung des Absorptionsvermögens der Gase mit der Gasdichte. So hat z. B. Arrhenius neulich solche Untersuchungen ausgeführt¹⁾ indem er ein Rohr von 50 cm Länge mit Kohlensäure von 1 bis sogar 7 Atm. Druck füllte und also die Absorption als Function der *Schichtdicke* und der *Gasdichte* bestimmte. Weil die so erhaltenen Resultate mit den Schlüssen, die ich in einer kleinen Arbeit²⁾ betreffs der Bedeutung der Kohlensäure für die Absorption der Erdatmosphäre zog, nicht stimmen, glaubte sich Arrhenius genötigt zu erklären, „dass diese Schlüsse auf theoretischen Betrachtungen beruhen, die durch seine Versuche als unhaltbar erwiesen wurden“ auf „unrichtigen Principien“ etc. Dass die Discrepanzen wirklich auf unrichtigen Principien beruhen, ist jetzt offenbar und zwar 1. weil die Resultate, die Arrhenius erhalten hat, nach dem, was oben gezeigt ist, nicht ohne weiteres für die Absorption der atmosphärischen Kohlensäure (die unter einem Partialdruck von weniger als $\frac{1}{1000}$ Atm. steht) gelten und 2. weil die Veränderungen in der Absorption, die er mit zunehmender *Dichte* gefunden hat, für Kohlensäure von *verschiedenen Schichtdicken* und *constantem Druck* nicht gelten. Wenn man die Aenderung der Absorption mit der Gasdichte berücksichtigt — eine Aenderung, die unter den Versuchsbedingungen von Arrhenius auf 3,5 Proc. pro Atmosphäre geschätzt werden kann — stimmen die Resultate, die er erhalten hat, völlig mit denjenigen die von Hrn. Koch erhalten wurden³⁾ und mit denjenigen, welche hier oben veröffentlicht sind. Die Absorption, die Arrhenius bei Anwendung einer Wärmequelle von 100° C., einer Schichtdicke gleich 50 cm und einem Drucke gleich 8 Atm. gefunden hat, ist 20 Proc. (für die Einwirkung der Steinsalzplatten nicht corrigirter Wert). Berechnen wir dadurch die Absorption bei 400 cm Schichtdicke und 1 Atm. Druck, so finden wir $20 - 20 \cdot 8 \cdot 0,035 = 14,1$ Proc., was mit den von Hrn. Koch gefundenen 14,3 Proc. völlig übereinstimmt.

1) Sv. Arrhenius, Ann. d. Phys. 4. p. 690. 1901; Öfversigt af k. Vetensk. Akad. Förhandl. 58. p. 25. 1901.

2) K. Ångström, Ann. d. Phys. 3. p. 720. 1900.

3) J. Koch, Öfversigt af k. Sv. Vetensk. Akad. Förhandl. 58. p. 391. 1901.

Arrhenius findet weiter, dass von der Strahlung einer Wärmequelle von -80° , 50 cm Kohlensäure von 7 Atm. Druck 21 Proc. (für die Einwirkung der Steinsalzplatten corrigirter Wert) absorbiert werden, was den Verhältnissen in der Atmosphäre nach Arrhenius nahezu gleichkommen würde. Eine Schicht von 355 cm Länge und 1 Atm. würde aber nach dem oben Gesagten 15,7 Proc. absorbieren. Wie gross diese Absorption bei einem Partialdruck von nur $\frac{1}{1000}$ Atm. ist, können wir bei unserer gegenwärtigen unvollständigen Kenntnis der Sache nicht exact sagen — 16 Proc. beträgt dieselbe offenbar nicht.

Was die Aenderung der Absorption (da Procent) mit der Schichtdicke (dl Centimeter) betrifft, so wird diese aus demselben Grunde von Arrhenius zu gross angegeben, weil er die Aenderung nicht nur mit der *Schichtdicke*, sondern auch mit der *Gasdichte* bestimmt hat. Diese Aenderung da/dl würde nach Arrhenius zwischen einer Schichtdicke von 2 bis 4 m 0,020 betragen, nach den Bestimmungen von Hrn. Koch und mir ist dieselbe nur 0,005.

Die Schlüsse, die ich bereits betreffs der atmosphärischen Kohlensäure gezogen habe — dass diese 16 Proc. der Erdsstrahlung nicht übersteigen dürfte und dass die Veränderungen der Absorption mit Veränderung des atmosphärischen Kohlendioxidgehaltes sehr klein sind¹⁾ — scheint mir deswegen trotz allem in guter Uebereinstimmung mit den Thatsachen zu sein.²⁾

Upsala, Physik. Inst. d. Univ.

1) l. c. p. 732.

2) Ausführlicher habe ich die Einwendungen von Arrhenius in einer besonderen Abhandlung behandelt (Öfversigt af k. Sv. Vetensk. Förhandl. 58. p. 381. 1901.

(Eingegangen 3. Juli 1901.)
