2. *Über die Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen;* von E. Warburg.

(Der k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin am 11. Nov. 1903 im Auszuge mitgeteilt.)

§ 1. Zur Darstellung des Ozons aus Sauerstoff oder Luft schickt man durch das Gas sogenannte stille Entladungen hindurch, das sind elektrische Entladungen von schwacher Stromstärke bei hoher Potentialdifferenz der Elektroden. Und zwar benutzt man teils die Entladung aus scharfkantigen Metallelektroden (Spitzenentladung), teils, nach W. Siemens¹⁾, die Entladung aus glatten dielektrischen Oberflächen, zwischen denen man hohe Potentialdifferenzen von wechselnder Richtung hervorbringt. Die letztgenannte Methode wird im Laboratorium, beide Methoden werden in technischen Betrieben gebraucht.

Während nun bei der Elektrolyse die Quantität der zu gewinnenden Zersetzungsprodukte nach den Faradayschen Gesetzen in einfacher Weise aus elektrischen Daten zu berechnen ist, kann man zur Zeit die physikalischen Bedingungen, von welchen die Menge des zu gewinnenden Ozons abhängt, nicht angeben. Ich habe mir die Aufgabe gestellt, diese Bedingungen zu finden.

§ 2. Die ozonisierende Wirkung eines elektrischen Kraftfeldes ohne Leitungsstrom ist, wenn vorhanden²⁾, jedenfalls von zu vernachlässigendem Betrage. Die Frage würde also sein, wieviel Ozon unter verschiedenen Bedingungen sich bildet, wenn ein Coulomb als Leitungsstrom durch das Gas geschickt wird. Doch ist die so gestellte Frage noch nicht hinreichend präzisiert. Die elektrische Entladung wirkt auf den Sauerstoff ozonisierend, auf das Ozon desozonisierend. Ein bestimmtes Ergebnis kann daher nur erhalten werden, wenn die letztere Wirkung zu vernachlässigen ist. Dazu reicht es hin, daß der

1) W. Siemens, Pogg. Ann. 102. p. 66. 1857; Ges.-Abh. p. 196.

2) Vgl. die einander entgegenstehenden Befunde von M. Berthelot, Ann. de chim. et phys. (5) 12. p. 453. 1877; J. J. Thomson u. R. Threlfall, Proc. Roy. Soc. 40. p. 340—43. 1886.

hervorgebrachte Ozongehalt sehr klein sei gegen den maximalen, durch den angewandten Apparat zu erzielenden.¹⁾

Demnach ist es die Aufgabe zu bestimmen, wie viel Ozon pro Coulomb Leitungsstrom in hinreichend schwach ozonisiertem Gase gebildet wird.

Diese Aufgabe ist von mir selbst für die Entladung aus metallischen Spitzen, gleichzeitig von Hrn. Gray für die Entladung zwischen glatten dielektrischen Oberflächen nach Siemens in Angriff genommen worden, und zwar für ein Gas, das ungefähr 93 Volumprocente Sauerstoff enthält.

Der vorliegende Aufsatz enthält meine eigenen, der folgende Hrn. Grays Ergebnisse.

Ozonisierung durch Spitzenentladung.

§ 3. Ein Strom des zu ozonisierenden, trockenen Gases wurde während einer gemessenen Zeit an der ozonisierenden Spitze vorbei durch einen mit Natriumarsenitlösung gefüllten Absorptionsapparat geleitet, und die gebildete Ozonmenge durch den Titerverlust jener Lösung gegen eine auf sie abgestimmte Jodlösung ermittelt; der ozonisierende Spitzenstrom wurde galvanometrisch bestimmt.

Das benutzte Gas kam aus einer Elkanschen Bombe und enthielt 93 Volumprocente Sauerstoff; es wurde durch eine Baumwollenvorlage von Staub befreit. Von dem Leitungsrohr zweigte ein 60 cm langes vertikales, unten offenes Rohr ab, welches in einen 60 cm hohen, mit Wasser gefüllten Zylinder tauchte; durch Heben und Senken dieses Rohres konnte man den Gasdruck am Eingang der Leitung und dadurch die Ge-

---

1) In den Bezeichnungen einer früheren Arbeit (Ann. d. Phys. 9. p. 788. 1902) ist

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{\theta} (\varepsilon_{\infty} - \varepsilon).$$

Ist ε unendlich klein gegen ε_{∞} , so wird

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\varepsilon_{\infty}}{\theta} = \beta,$$

unabhängig von der die desozonisierende Wirkung bestimmenden Konstanten

$$\alpha = \frac{1 - \frac{3}{2} \varepsilon_{\infty}}{\theta}.$$

schwindigkeit des Gasstromes regulieren. Durch eine Schwefelsäurevorlage und zwei 60 cm lange, 2 cm weite Babosche, mit Schwefelsäure beschickte Perlenröhren hindurch gelangte das Gas in den Ozonisierungsapparat. Ich benutzte, um die Versuchsbedingungen zu variieren, drei verschieden gestaltete Apparate I, II, III.

Die Spitzen waren stets an einem 0,25 mm dicken Platindraht durch Abreißen in der Gebläselampe gebildet, der Draht in Glas eingeschmolzen.

In Apparat I (Fig. 1) sitzt der Platindraht p mit der Spitze s in dem Schliffstück Q ; er ist etwas geknickt, damit

Fig. 1. $\frac{1}{8}$ nat. Größe.

die Entfernung zwischen der Spitze und der gegenüberstehenden Erdelektrode, dem Platinblech E reguliert werden kann. E wird durch den Draht e über ein Drehspulengalvanometer zur Erde abgeleitet. Die Spitze wird durch den Draht d geladen, hier durch einen Hochspannungsakkumulator von 2280 Elementen. Ein um das Glas gelegter, direkt zur Erde abgeleiteter Schutzring δ aus Stanniolagen, durch Kupferdrahtschnürung angepreßt, verhindert die Elektrizität, durch Oberflächenleitung des Glases zur Erdelektrode zu gelangen. Das Absorptionsgefäß (Fig. 2) nach Konstruktion des Hrn. Gray wird bei S auf den Schliff S (Fig. 1) aufgesetzt; es enthält die vier mit $\frac{1}{50}$ normaler Natriumarsenitlösung gefüllten Röhren $R_1 - R_4$, darüber das Gefäß R_5 , in welchem sich auch etwas Flüssigkeit befindet. Die Röhren r reichen fast bis zum Boden

Fig. 2. $\frac{1}{8}$ nat. Größe.

Fig. 3. $\frac{1}{8}$ nat. Größe.

der Gefäße *R*. *H* ist ein Dreiwegehahn. In der Stellung 2 der Figur läßt er das Gas zum Absorptionsgefäß hindurch. Wird er durch passendes Umlegen in die Stellung 1 gebracht, so schließt er das Absorptionsgefäß ab und läßt das Gas durch ein nicht gezeichnetes, senkrecht zur Ebene der Figur gestelltes Rohr über eine zweite Natriumarsenitvorlage ins Zimmer

entweichen. Hähne und Schiffe gewährt, ohne jedes Schmiermittel benutzt, völlig hinreichenden Abschluß.

Apparat II (Fig. 3) enthält als Erdelektrode einen vertikalen Platinzylinder, in dessen Achse die vertikal abwärts gekehrte Spitze. An die Zylinderränder sind oben und unten zur Vermeidung scharfer Kanten Ringe aus dickem Platindraht angeschweißt.

Beim Apparat III (Fig. 4) ist das die Elektroden enthaltende Gefäß ein Literkolben; die Erdelektrode *E* wird durch Schwefelsäure gebildet, deren Ableitung zum Galvanometer der in dem Schliffstück *R* enthaltene Platindraht *e* besorgt. Der die Spitze *s* tragende Platindraht *p* ist hier ziemlich lang und mehrfach geknickt, so daß die Entfernung zwischen Spitze und Erdelektrode reguliert werden kann; er sitzt in dem Schliffstück *T*. Die Elektrizität wird durch den langen Kupferdraht *d* zugeleitet, welcher in Quecksilber *m* taucht. Alles übrige ist in den Apparaten II und III wie in I eingerichtet, die entsprechenden Teile sind mit den gleichen Buchstaben bezeichnet. Die Apparate II und III dienen zur Herstellung höherer Spitzenpotentiale, daher der Schutzring hier besonders wichtig ist. Der Strom

Fig. 4.

liert werden kann; er sitzt in dem Schliffstück *T*. Die Elektrizität wird durch den langen Kupferdraht *d* zugeleitet, welcher in Quecksilber *m* taucht. Alles übrige ist in den Apparaten II und III wie in I eingerichtet, die entsprechenden Teile sind mit den gleichen Buchstaben bezeichnet. Die Apparate II und III dienen zur Herstellung höherer Spitzenpotentiale, daher der Schutzring hier besonders wichtig ist. Der Strom

wird durch eine 20plattige Töplersche mittels eines Elektromotors betriebene Influenzmaschine geliefert.

§ 4. Der Gang eines Versuches ist folgender: Nachdem das Absorptionsgefäß mit einer gewogenen Menge — A_0 g — der Natriumarsenitlösung gefüllt ist, wird, während der Hahn H die Stellung 1 hat, der Gasstrom eingeleitet und seine Geschwindigkeit, wie § 3 beschrieben, reguliert; alsdann die Spitze elektrisiert und der elektrische Strom auf die gewünschte Stärke gebracht. Dies geschieht bei Apparat I, unter Anwendung des Hochspannungsakkumulators, durch Regulierung der Entfernung zwischen Spitze und Erdelektrode, bei Apparat II und III, unter Anwendung der Maschine, durch einen mikrometrisch verschiebbaren Spitzennebenschluß mit negativer Spitze und gegenüberstehender Kugel (bei positiver Spitze erhält man leicht Funkenentladung). Demnächst wird der Hahn H zu einem gemessenen Zeitpunkt in die Stellung 2 umgelegt, und die Geschwindigkeit des Gasstromes gemessen, indem man das bei a Fig. 2 entweichende Gas $\frac{1}{2}'$ lang in einem Meßzylinder auffängt. Als dann läßt man, wenn nötig, das Gas in eine Vorlage mit Jodkaliumlösung und Stärke entweichen, um zu prüfen, ob die Absorption des Gases im Absorptionsgefäß eine vollständige war.

Während der Versuchsdauer wird bei Apparat I, unter Anwendung des Hochspannungsakkumulators, die Stromstärke alle 5' lang abgelesen, so daß die mittlere Stromstärke berechnet werden kann; im allgemeinen nahm der Strom während des Versuchs um einige Prozente ab. Bei Anwendung der Maschine mußte ein Beobachter, durch ein Fernrohr den Galvanometerstand betrachtend, durch Regulierung des Spitzennebenschlusses die Stromstärke konstant halten, was mit hinreichender Annäherung möglich war. Man beendet den Versuch, indem man zu gemessenem Zeitpunkt den Hahn H in die Stellung 1 zurückführt.

§ 5. Zur Bestimmung des Ozons wird das Absorptionsgefäß nach dem Versuch gewogen; es ist stets eine kleine Gewichtsabnahme (von A_0 g auf A_0' g) eingetreten, herrührend von der Verdampfung des Wassers in den trockenen Gasstrom hinein; diese Gewichtsabnahme ergibt sich nämlich stets sehr nahe in Übereinstimmung mit der aus dem durchgelassenen

Gasvolumen und dem Sättigungsdruck des Wassers berechneten. Von dem Inhalt des Absorptionsgefäßes wird mittels geeichter Meßbürette eine gewisse Portion (A ccm) in ein Becherglas abgelassen und der Titerverlust bestimmt. Der Gehalt der Jodlösung nimmt mit der Zeit ein wenig ab, daher wurde nach jedem Versuch die angewandte Jodlösung mit der Natriumarsenitlösung verglichen.

Das spezifische Gewicht der Natriumarsenitlösung kann gleich 1 gesetzt werden. Sind J ccm Jodlösung zur Einstellung der Arsenitlösung erforderlich, entsprechen α ccm Natriumarsenitlösung $\alpha - \vartheta$ ccm Jodlösung, so ist die Ozonmenge m , indem die Arsenitlösung $\frac{1}{50}$ normal,

$$m = \left\{ A_0 \left(1 - \frac{\vartheta}{\alpha} \right) - J \cdot \frac{A_0'}{A} \right\} 0,48 \text{ mg.}$$

Die gemessenen Ozonmengen beliefen sich auf 4—12 mg entsprechend Titerverlusten von 8—25 ccm.

§ 6. Da das benutzte Gas etwa 7 Volumprocente Stickstoff enthielt, so war die Bildung von Oxydationsprodukten dieses Gases von vornherein nicht ausgeschlossen. Wurde indessen das Absorptionsgefäß mit Natronlauge gefüllt, und das Gas vor dem Durchgang durch den Absorptionsapparat 40' lang einem Spitzenstrom von $96 \cdot 10^{-6}$ Amp. ausgesetzt, so konnte weder Salpetersäure noch Stickoxyd in der Flüssigkeit nachgewiesen werden. Diese Bestimmung hat Hr. Dr. Kreusler freundlichst für mich ausgeführt.

§ 7. Die folgende Tab. I enthält die Versuchsergebnisse für negatives Spitzenpotential. Es bedeutet b reduzierten Barometerstand in mm Quecksilber, θ Temperatur, v Zahl der ccm Gas, die in der Sekunde den Apparat passieren, V Spitzenpotential in Volt, i Stromstärke in Ampere, t Dauer des Versuches, m Ozonmenge in Milligramm. m/it ist also die Ozonmenge pro Ampereminute in Milligrammen. Die letzten Kolumnen geben nacheinander die Ozonmenge in Gramm pro Coulomb, die Elektrizitätsmenge in Coulomb pro Gramm Ozon und die Arbeit in Joule pro Gramm Ozon, letztere erhalten durch Multiplikation der in der vorhergehenden Kolumne gegebenen Werte mit der entsprechenden Voltzahl V .

Tabelle I.
Negatives Spitzenpotential.
Apparat I, Hochspannungsakkumulator.

Nr.	b	θ	v	V	i. 10 ³	t	m	$\frac{m}{il}$	$\frac{g}{Cb.}$	$\frac{Cb.}{g}$	$\frac{Joule}{g}$
1	752	20°	2,9	4300	17,4	120'	6,06	2900	0,0484	20,7	88900
2	759	20	3,3	3990	25,2	101	6,70	2630	0,0439	22,8	90950
3	761	17	4,4	4250	25,4	82	6,00	2880	0,0480	20,8	88500
4	762	17	3,8	4420	24,8	90	6,12	2740	0,0457	21,9	96700
5	761	20	5,3	3760	54,1	50	6,26	2310	0,0386	25,9	97500
6	761	20	8,3	4460	57,7	50	6,37	2210	0,0368	27,2	121200
7	754	20	3,5	4380	59,2	50	6,61	2330	0,0372	26,9	118000

Apparat II, Maschine.

8	758	21	3,9	7470	29,0	120	9,04	2600	0,0433	23,1	173000
9	758	19	3,4	7470	29,1	120	8,99	2570	0,0429	23,3	174000
10	761	19	3,9	9880	57,2	80	10,63	2320	0,0387	25,8	255000
11	752	20	3,9	9880	57,7	80	10,63	2300	0,0384	26,1	257000
12	749	22	5,0	11660	94,1	50	10,45	2220	0,0370	27,0	315000
13	761	21	5,6	11660	94,2	50	10,42	2210	0,0369	27,1	316000

Apparat III, Maschine.

14	751	19	5,6	11700	57,2	58	7,69	2320	0,0387	25,9	303000

§ 8. Bei der Diskussion dieser Ergebnisse möge zuerst untersucht werden, ob der erzielte Ozongehalt mit Rücksicht auf § 2 klein genug war. Seien c mg Ozon im ccm, dann ist die § 2 mit ε bezeichnete Größe

$$\varepsilon = \frac{c}{2 + \frac{1}{2}c},$$

wobei die Dichte des Ozons gleich 0,002 gesetzt wurde. Gehen v ccm Gas in der Sekunde durch den Apparat, und werden μ mg Ozon in der Sekunde erzeugt, so ist $c = \mu/v$. Im Versuch Nr. 12 ist

$$\mu = \frac{10,45}{3000}, \quad v = 5, \quad c = 0,70 \cdot 10^{-3}, \quad \varepsilon = 0,35 \cdot 10^{-3}.$$

ε_{∞} kann hier gleich 0,035 gesetzt werden.¹⁾ Der erzielte Ozongehalt ist in diesem Fall also 1 Proz. des maximalen. Höhere Ozongehalte kamen bei der negativen Spitzenentladung nicht vor.

§ 9. Aus der Tab. I lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. **9**, p. 788. 1902.

1. Die Ozonmenge pro Coulomb, welche mit $\mathfrak{U}$ bezeichnet werde, ist bei gleicher Stromstärke unabhängig vom Potential der Spitze. Es ergibt sich nämlich:

Nr.	$i \cdot 10^6$	V	$\mathfrak{U}$
5, 6, 7	57	4200	0,0375
10, 11	57,5	9880	0,0386
14	57,2	11700	0,0387

Die Unterschiede in den Werten von $\mathfrak{U}$ sind kleiner als bei Versuchen von angebbar gleichen Bedingungen.

2. Die Ozonmenge pro Coulomb hängt nicht von der Beschaffenheit der Anode ab, (ob Platte gegenüber der Spitze (Apparat I) oder Zylinder, in dessen Achse die Spitze (Apparat II)), sondern nur von der Stromstärke und sinkt langsam mit wachsender Stromstärke. Dies geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Apparat I			Apparat II		
Nr.	$i \cdot 10^6$	$\mathfrak{U}$	Nr.	$i \cdot 10^6$	$\mathfrak{U}$
1	17,4	0,0484			
2, 3, 4	25,1	0,0459	8, 9	29,1	0,0431
5, 6, 7	57,2	0,0375	10, 11	57,5	0,0386
			12, 13	94,2	0,0370

Alle Ergebnisse beziehen sich auf den Fall, daß negatives Licht nur an der Spitze erscheint. Tritt es auch an anderen Stellen auf, wie z. B. bei dem geknickten Draht in Apparat III bei sehr hohen Potentialen (12500 Volt), so kann $\mathfrak{U}$ mit wachsender Stromstärke in die Höhe gehen.

Tabelle II.

§ 10. Positives Spitzenpotential. Apparat II, Maschine.

Nr.	b	θ	v	V	$i \cdot 10^6$	t	m	$\frac{m}{i \cdot t}$	$\frac{g}{Cb.}$	$\frac{Cb.}{g}$	$\frac{Joule}{g}$
15	759	21°	3,6	8420	28,8	121	3,59	1030	0,0172	58,2	491 000
16	754	20	3,3	8420	28,8	120	5,47	1580	0,0263	37,9	319 000
17	751	20	4,0	10400	57,2	60	10,3	3000	0,0500	20,0	208 000
18	756	20	4,2	12400	57,2	60	10,2	2970	0,0495	20,2	210 000
19	748	20	4,4	12000	94,0	33	11,5	3710	0,0618	16,2	194 000
20	758	18	4,8	12000	94,2	35	12,5	3780	0,0630	15,9	190 000

Apparat III, Maschine.

21	760	19	6,3	12200	57,2	53	8,31	2740	0,0457	21,9	267 000
22	753	19	5,4	11900	57,1	59	9,71	2880	0,0480	20,8	248 000

Nach den bisher vorliegenden Angaben¹⁾ ist die Ozonisierung unter sonst gleichen Umständen bei negativem Spitzenpotential größer als bei positivem. Dies ist nach der vorstehenden Tabelle nur für kleine Stromstärken der Fall; die Ozonmenge $\mathfrak{A}$ pro Coulomb wächst schnell mit der Stromstärke und ist bei der gleichen hohen Stromstärke für positives Spitzenpotential erheblich größer als für negatives. Diese Erscheinung hängt mit dem Auftreten eines positiven Büschels zusammen; mit dessen Entwicklung geht anscheinend die Ozonmenge pro Coulomb rasch in die Höhe.

Bei den Versuchen mit Apparat II lag der Verdacht nahe, daß bei hohen positiven Spitzenpotentialen an irgend einer Stelle der Erdelektrode negatives Licht aufgetreten sei, und daß dieses zusammen mit dem positiven Licht ozonisierend gewirkt habe. Um dies zu verhüten, waren die scharfen Kanten an den Zylinderrändern der Erdelektrode durch Drahtverstärkung fortgeschafft worden (§ 3); auch wurde negatives Licht nicht bemerkt. Doch war die Frage nach dem Auftreten negativen Lichtes am Apparate II, besonders wegen der Reflexion im Innern des Platinzylinders nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Deshalb wurden die Versuche auch mit dem ganz durchsichtigen Apparat III gemacht. Es konnte auch hier im Dunkeln keine Spur negativen Lichtes gesehen werden und doch wurden bei Auftreten des positiven Büschels fast ebenso große Ozonmengen $\mathfrak{A}$ pro Coulomb wie mit Apparat II erhalten (Nr. 21—22.) Daß bei positiver Spitze die Ozonisierung unter angebbar gleichen Bedingungen erheblich verschieden gefunden wird, erklärt sich daraus, daß das Auftreten und die Entwicklung des positiven Büschels sehr von unkontrollierbaren Nebenumständen abhängt.

§ 11. Nach den letzten Kolumnen der Tab. I und II ist in bezug auf die bei der Ozonbildung zu leistende Arbeit die Entladung aus negativer Spitze bei möglichst kleinem Spitzenpotential und möglichst kleiner Stromstärke am vorteilhaftesten. Das sind die Verhältnisse beim Versuch Nr. 1, in welchem 88900 Joule bei der Erzeugung von 1 g Ozon ver-

1) A. Houzeau, *Ann. de chim. et phys.* (4) **22**. p. 154. 1871;
E. Bichat u. A. Guntz, *Ann. de chim. et phys.* (6) **19**. p. 135. 1890;
E. Warburg, *Ann. d. Phys.* **9**. p. 790. 1902.

braucht wurden; immer noch 34 mal soviel als das Arbeits-äquivalent der bei der Bildung von 1 g Ozon absorbierten Wärmemenge, welches 2585 Joule beträgt.

§ 12. In der folgenden Tabelle III ist mit denjenigen meiner Versuche, welche die größte Ozonmenge pro Coulomb geliefert haben, das Ergebnis zusammengestellt, welches Hr. Gray mit einem Siemensschen Ozongenerator unter Anwendung desselben 93 Proz. Sauerstoffs für sehr schwache Ozonisierung gefunden hat.

Tabelle III.

V		g-Ozon	Joule	Cb.
		Cb.	g Ozon	g-Äquiv. Ozon
4300	Spitze —	0,0484	88 900	500
12000	Spitze +	0,063	190 000	381
9200	{ Siemens Ge- nerator (Gray) }	0,26	13 500 ¹⁾	92,3

Wie man sieht, liefert der Siemenssche Generator 4 bis $5\frac{1}{2}$ mal soviel Ozon pro Coulomb Leitungsstrom als die Spitzenentladung. Auch in bezug auf die Arbeitsleistung erweist sich der Siemenssche Generator der Spitzenentladung aus Metallelektroden überlegen.²⁾

§ 13. Die Ursache der Ozonbildung bei der stillen Entladung könnte man in einem der Elektrolyse ähnlichen Vorgang suchen. Ein Grammatom Wasserstoff reduziert ein halbes Grammmolekül Ozon. Setzt man danach das Äquivalentgewicht des Ozons gleich 24, so ergeben sich die Werte der letzten Kolumne von Tab. III. Zur Erzeugung von 1 g-Äquivalent Ozon wurden also bei der stillen Entladung in den obigen Versuchen 92—500 Coulomb gebraucht, während zur elektrolytischen Abscheidung von 1 g-Äquivalent 96540 Coulomb erforderlich sind, d. h. 1000—193 mal soviel. Daher ist nicht

1) Dieser Wert ist unter der anfechtbaren Voraussetzung berechnet, daß in dem Siemensschen Apparat die Verschiebungsströme von den Leitungsströmen zeitlich getrennt sind. Vgl. E. Warburg, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 5. p. 386. 1903.

2) Daß unter anderen Versuchsbedingungen die stille Entladung aus metallischen Elektroden günstigere Ergebnisse liefern könne, ist natürlich nicht ausgeschlossen.

anzunehmen, daß die Ozonbildung bei der stillen Entladung auf einem der Elektrolyse ähnlichen Vorgang beruhe.

Nun hat Lenard¹⁾ gezeigt, daß sowohl Kathodenstrahlen wie auch kurzwellige ultraviolette Strahlen²⁾ ozonisierend wirken.

Bei der stillen Entladung treten beide Strahlengattungen auf, und es liegt nahe, ihnen allein die ozonisierende Wirkung der Entladung zuzuschreiben.

Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt zuerst die Ozonbildung bei negativer Spitze, so ist der Herd der Ozonbildung ausschließlich der leuchtende Stern an der Spitze, das ist nichts anderes, als das auf einen sehr kleinen Raum zusammengeschrumpfte negative Glimmlicht der Glimmentladung. Nun ändert sich bekanntlich die Beschaffenheit dieses Lichtes nicht, wenn man, die Stromstärke konstant haltend, die Potentialdifferenz der Elektroden durch Steigerung des Elektrodenabstandes erhöht; entsprechend ist bei konstanter Stromstärke die Ozonbildung von der Potentialdifferenz der Elektroden unabhängig (§ 9, 1). Ferner hängt die Beschaffenheit des negativen Glimmlichtes nur von der Stromstärke ab, ebenso die Ozonbildung (§ 9, 2); bei Steigerung der Stromstärke dehnt sich jenes Licht, solange die Kathode noch nicht ganz mit ihm bedeckt ist, auf einen der Stromstärke nahezu proportionalen Raum aus, ohne seine Beschaffenheit zu ändern. Also ist die Gesamtmenge der von der Einheit der Stromstärke entwickelten Strahlenmenge von der Stromstärke nahezu unabhängig, und ebenso ändert sich die Ozonmenge pro Coulomb nur langsam mit der Stromstärke (§ 9, 2).

Alle Arbeit, welche außerhalb des negativen Glimmlichtes geleistet wird, geht nach der gemachten Annahme für die Ozonbildung verloren, nur die im negativen Glimmlicht geleistete wird nutzbar, und auch diese nur zum Teil. Nach Tab. III müssen nämlich zur Erzeugung von 1 g Ozon $\frac{1}{0,048} = 20,8$ Cou-

1) Ph. Lenard, Wied. Ann. 51. p. 232. 1894 (ob die Kathodenstrahlen unmittelbar oder mittelbar durch von ihnen erzeugte kurzwellige Strahlung wirken, kann hier dahingestellt bleiben); Ann. d. Phys. 1. p. 503. 1900.

2) Diese Wirkung zeigt sich auch sehr deutlich bei den Versuchen von E. Goldstein (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 36. p. 3042. 1903) und H. Heraeus (Deutsche Mechaniker-Zeitung 10. p. 175. 1903).

lomb aus der negativen Spitze austreten, wobei in dem negativen Glimmlicht, da das Kathodengefälle an Platin in Sauerstoff 370 Volt¹⁾ ist, eine Arbeit gleich $20,8 \cdot 370 = 7696$ Joule verrichtet wird, dreimal so viel, als das Arbeitsäquivalent der Wärme, welche ein Gramm Ozon bei seiner Bildung absorbiert.

Bei positiver Spitze ist, solange das Licht sich auf den Stern an der Spitze beschränkt, die Ozonbildung bei derselben Stromstärke geringer, als bei negativer (§ 10). Man muß daraus unter der gemachten Annahme schließen, daß das positive Licht hier weniger ozonisierende Strahlen als das negative entwickelt.²⁾ Wenn aber der positive Büschel hinzutritt, so wächst die erzeugte Strahlenmenge in bedeutendem Maße an, ebenso die Ozonisierung (§ 10).

Aus dem Gesagten scheint mir mit Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, daß die Ozonbildung den photo- und kathodochemischen Wirkungen zuzurechnen ist.

Berlin, Physikal. Institut, Oktober 1903.

---

1) J. W. Capstick, Proc. Roy. Soc. **63**. p. 356. 1898.

2) Es ist hierbei anzumerken, daß der Stern an einer negativen Spitze bei gleicher Stromstärke heller als an einer positiven ist.

(Eingegangen 15. November 1903.)