

## **7. Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper; von Erich Regener.**

(Für die Annalen bearbeitete Inaugural-Dissertation, Berlin 1905.)

### I.

§ 1. Unterwirft man Sauerstoff in einer Siemensschen Ozonröhre der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung, so wird der Sauerstoff bei gegebenen Temperatur- und Druckverhältnissen stets nur bis zu einem bestimmten Prozentgehalte ozonisiert. Wie Warburg<sup>1)</sup> gezeigt hat, tritt dabei neben der ozonisierenden Wirkung der Entladung noch eine desozonisierende in die Erscheinung, durch welche das Maximum der Ozonisierung bedingt ist.

Der Vorgang in der Ozonröhre ist nicht der einer einfachen Elektrolyse, denn die gebildete Ozonmenge läßt sich nicht aus den Faradayschen Gesetzen berechnen. Es ist vielmehr bei der stillen Entladung zur Bildung eines Gramm-äquivalentes Ozon nur eine Elektrizitätsmenge erforderlich, die 193 bis 1000mal so klein ist wie bei der Elektrolyse.<sup>2)</sup> Warburg<sup>3)</sup> hat weiterhin die Ansicht ausgesprochen, daß die Ozonbildung bei der stillen Entladung als eine photo- oder kathodisch-chemische Wirkung aufgefaßt werden muß. Eine ozonisierende Wirkung kurzwelliger ultravioletter Strahlung ist nun bereits von Lenard<sup>4)</sup> nachgewiesen worden. Da die Ozonbildung bei der stillen Entladung stets von einem Leuchten des Gases begleitet ist, wobei auch ultraviolette Strahlung auftritt, so ist die ozonisierende Wirkung der ultravioletten Strahlung jedenfalls als einer der ozonbildenden Faktoren in Betracht zu ziehen. Könnte auch eine desozonisierende Wirkung der ultravioletten Strahlung nachgewiesen werden, so würde die von Warburg

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 9. p. 781. 1902.

2) E. Warburg, Ann. d. Phys. 13. p. 464. 1904; A. W. Gray, Ann. d. Phys. 13. p. 477. 1904.

3) E. Warburg, l. c.

4) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 1. p. 486. 1900.

gegebene Erklärung der Wirkungsweise der stillen Entladung an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Einem Vorschlage Hrn. Geheimrat Warburgs folgend unternahm ich es daher, eine solche aufzusuchen, und habe ich dieselbe auch nachweisen können.

§ 2. Zum Nachweise der desozonisierenden Wirkung der ultravioletten Strahlung wurde der in Fig. 1 perspektivisch dargestellte Apparat benutzt, dessen wesentlichster Bestandteil eine ultraviolett durchlässige Ozonröhre *O* aus Quarzglas<sup>1)</sup> war. Dieselbe war aus einem inneren Rohr von 2 cm Weite gebildet,

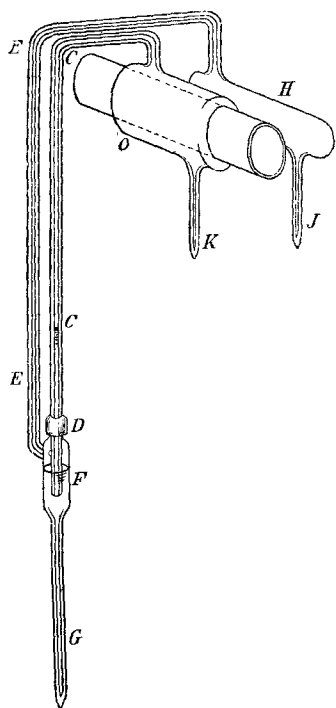


Fig. 1. ( $\frac{1}{4}$  nat. Gr.)

mit welchem ein zweites, weiteres Rohr so verschmolzen war, daß ein ringförmiger Raum entstand. Wurde die Röhre mit einer inneren und einer äußeren Belegung versehen, so konnte der in ihr enthaltene Sauerstoff durch ein kleines Induktorium ozonisiert werden. Wurden die Belegungen entfernt, so konnte im Innern der Röhre eine Funkenstrecke als Quelle für das ultraviolette Licht angebracht werden.

Die Ozonisierung wurde aus der Volumverminderung bestimmt, die bei der Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon auftritt, und zwar wurde in Anlehnung an die von Warburg<sup>2)</sup> zu dem gleichen Zwecke konstruierten Apparate eine Differentialmethode verwendet. Hierzu war an der Quarzröhre *O* eine Kapillare *CC* ebenfalls aus Quarzglas angeschmolzen

und diese mittels einer Glaskapillaren *EE* mit einem Hilfsgefäße *H* aus Glas verbunden, das nahe das gleiche Volumen wie

1) Angefertigt von Dr. Siebert & Kühn, Kassel.

2) E. Warburg, l. c.

die Quarzröhre *O* hatte. Da Glas und Quarzglas sich nicht aneinander schmelzen lassen, wurde die Verbindung der beiden Kapillaren in der Art bewerkstelligt, daß die Quarzkapillare zunächst mit Siegelack (*D*) in ein etwas weiteres Glasröhrchen *F* eingekittet war, an das sich die Kapillare *EE* anschloß. Das Röhrchen *F* setzte sich in die, zum Einziehen der als Sperrflüssigkeit dienenden Schwefelsäure erforderliche Kapillare *G* fort.

Der Sauerstoff wurde dargestellt durch Erhitzen von chloresauerm Kali und durch Kalilauge, Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd gereinigt und getrocknet. Bei der Füllung des Apparates waren die Kapillaren *K* und *J* offen, während die ebenfalls offene Kapillare *G* in ein Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure tauchte. Es wurde dann durch die Kapillaren *K* und *J* der Sauerstoff durch den Apparat geleitet. War alle Luft verdrängt, so wurden zunächst die beiden Kapillaren *K* und *J* abgeschmolzen. Dann wurde durch passende Temperaturänderung der Gefäße *O* und *H* eine genügende Menge Schwefelsäure in das Röhrchen *F* und die Kapillare *G* gezogen. Unter Beobachtung von Druck und Temperatur wurde dann auch die Kapillare *G*, während sich Schwefelsäure in derselben befand, abgeschmolzen, so daß dadurch der Apparat gänzlich von der Atmosphäre abgeschlossen war. Da Ozon sehr empfindlich gegen äußere Desozonisierungsursachen ist und dann schnell zerfällt, so erwies sich größte Sauberkeit und besonders Abwesenheit von Staub in dem Apparate als erforderlich.

Bei einer Ozonisierung des Sauerstoffs in dem Ozonrohre *O* steigt die Schwefelsäure in der Meßkapillaren *CC*. Die Ozonisierung wurde daraus nach folgender Formel berechnet, die von Warburg<sup>1)</sup> für ähnliche Apparate angegeben worden ist.

Es ist:

$$\varepsilon = \frac{n_1}{n} = 2b \left( \frac{\gamma}{v_1} + \frac{\gamma}{v_2} + \frac{\left(1 + \frac{q}{Q}\right) \frac{\sigma_1}{\sigma}}{p_0} \right);$$

dabei ist  $\varepsilon$  die Ozonisierung, d. i. die Anzahl der Ozonmoleküle geteilt durch die Anzahl der ursprünglich vorhandenen Sauerstoffmoleküle;  $b$  die Verschiebung der Schwefelsäure in der Kapillaren in cm;  $\gamma$  das Volumen der Meßkapillaren pro cm;

1) E. Warburg, l. c., wo  $q = Q$ .

$v_1$  und  $v_2$  die Volumina der Gefäße  $O$  und  $H$  in ccm;  $q/Q$  das Verhältnis des Querschnittes der Meßkapillaren zu dem des Röhrchens  $F$ , in das die Kapillare eintaucht;  $\sigma_1/\sigma$  das Verhältnis des spezifischen Gewichtes der Schwefelsäure zu dem des Quecksilbers;  $p_0$  in cm Quecksilber der Druck des Gases vor der Ozonisierung, der mit der Temperatur variiert.

§ 3. Die als ultraviolette Strahlungsquelle dienende Funkenstrecke konnte mittels Korken in der aus Fig. 2 ersichtlichen Art in die Ozonröhre eingesetzt werden. Das Elektrodenmaterial war Aluminium.

Die ungefähr 7 mm lange Funkenstrecke wurde von einem größeren Funkeninduktorium älterer Konstruktion betrieben,

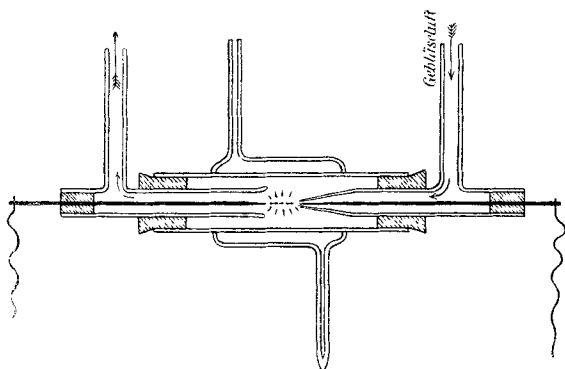


Fig. 2. ( $1/8$  nat. Gr.)

zu dessen Sekundärspule eine größere Leidener Flasche parallel geschaltet war. Der Induktor wurde mit ungefähr 6 Amp. bei Dauerschluß gespeist, die Unterbrechung durch einen Quecksilberstrahl-Turbinenunterbrecher besorgt, der ungefähr 120 Unterbrechungen in der Sekunde lieferte.

In Richtung des Funkenstromes wurde mit Hilfe eines Tretgebläses ein kräftiger Luftstrom durch die Funken geblasen. (Die Anordnung vgl. Fig. 2.) Dadurch wurde einerseits die Intensität des Funkens bedeutend gesteigert, andererseits die durch den Funken erwärmte Luft fortgeblasen und die Wärmewirkung des Funkens sehr eingeschränkt. Eine Erwärmung des Ozons in der den Funken umschließenden Röhre ist deswegen möglichst zu vermeiden, weil der spontane

Zerfall des Ozons mit der Temperatur schnell zunimmt<sup>1)</sup> und hierdurch eine desozonisierende Wirkung leicht vorgetäuscht werden kann. Die Erwärmung des Gasinhaltes, aus dem Sinken der Schwefelsäure in der Kapillaren beurteilt, betrug aber infolge der obigen Anordnung bei den einige Minuten dauernden Versuchen nur etwa  $2^{\circ}$ , was auf die Desozonisierung bei Zimmertemperatur ohne Einfluß ist. Auch ein Beschlagen der Röhrenwände durch von den Elektroden abgespritzte Partikelchen wurde durch die Zuhilfenahme des Luftstromes fast gänzlich vermieden.

§ 4. In diesem Apparate geschah nun der Nachweis der desozonisierenden Wirkung der ultravioletten Strahlung wie folgt. War der Apparat, wie in § 2 beschrieben, mit trockenem Sauerstoff gefüllt, so wurde die Ozonröhre *O* innen und außen mit Belegungen versehen und der Sauerstoff in derselben durch die stille Entladung eines kleinen Induktoriums ozonisiert. Der Stand der Schwefelsäure in der Meßkapillaren wurde mit einem Kathetometer abgelesen und in der angegebenen Weise die Ozonisierung berechnet. Vor jeder Ablesung wurde hierbei, wie stets im folgenden, der Apparat zur Vermeidung von Störungen durch ungleiche Temperatur der beiden Gefäße *O* und *H* so in ein Wasserbad gesetzt, daß sich nur die Kapillare außerhalb desselben befand. Hierauf wurden die Belegungen der Ozonröhre entfernt und die Funkenstrecke im Innern derselben angebracht. Wurde jetzt die Funkenstrecke in Gang gesetzt, so konnte das von ihr ausgesandte ultraviolette Licht die innere Wandung der Quarz-Ozonröhre durchdringen und auf das Ozon wirken.

Es ergab sich eine starke desozonisierende Wirkung der ultravioletten Strahlung, und zwar eine um so stärkere, je höher der Ozongehalt war. Bei einer Ozonisierung  $\epsilon$  von 6 Proz. betrug unter den benutzten Verhältnissen die Desozonisierung ungefähr 0,3 Proz. für die Dauer der Einwirkung der Strahlung von einer Minute. Die spontane Desozonisierung war in dem benutzten Apparate von einem kleinen Betrage und während der Dauer der Versuche gänzlich zu vernachlässigen.

---

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 9. p. 1286. 1902.

§ 5. Glas absorbiert das kurzwellige ultraviolette Licht unterhalb der Wellenlänge  $300\ \mu\mu$ . Um das Gebiet der desozonisierend wirksamen Strahlen zu finden, wurde daher über die Funkenstrecke im Innern des Quarzrohres ein dünnwandiges Glasrohr geschoben. Wurde dann die Funkenstrecke in Gang gesetzt, so blieb die desozonisierende Wirkung vollkommen aus. Der Versuch zeigt, daß die hier wirksamen Strahlen in dem Gebiete liegen, das sich zwischen der beginnenden Absorption des Glases bei der Wellenlänge von ungefähr  $300\ \mu\mu$  und der des Quarzes bei ungefähr  $185\ \mu\mu$  befindet.

E. Meyer<sup>1)</sup> hat die Absorption des Ozons für ultraviolettes Licht gemessen und ein sehr starkes Maximum derselben bei der Wellenlänge  $257\ \mu\mu$  gefunden. Vermutlich steht also die hier beobachtete desozonisierende Wirkung des ultravioletten Lichtes mit diesem Absorptionsstreifen in ursächlichem Zusammenhange.

§ 6. Lenard<sup>2)</sup> hat gezeigt, daß die ozonisierende Wirkung ultravioletten Lichtes bei ganz kurzen Wellenlängen liegt. Um diese Wirkung in dem benutzten Apparate nachzuweisen, wurde derselbe mit reinem Sauerstoff gefüllt und dann das Funkenlicht wirken gelassen. Es ergab sich eine Volumverminderung, also eine Ozonisierung des Sauerstoffs, und zwar unter den benutzten Verhältnissen eine solche von ungefähr 0,1 Proz. für die Bestrahlungsdauer einer Minute. Wie zu erwarten war, nahm diese Wirkung mit steigendem Ozongehalte ab, indem ihr die oben beschriebene desozonisierende Wirkung entgegenwirkte.

Um den Punkt zu bestimmen, bei dem sich die beiden Wirkungen das Gleichgewicht halten, ließ man zuerst, mit reinem Sauerstoff beginnend, das Funkenlicht längere Zeit wirken, bis die Ozonisierung bei einem bestimmten Prozentgehalte stehen blieb. Dann wurde das Gemisch von Sauerstoff und Ozon mit Hilfe der stillen Entladung höher ozonisiert (bis 5,4 Proz.) und dann wieder das Funkenlicht so lange wirken gelassen, bis sich bei sinkendem Ozongehalte keine

---

1) E. Meyer, Ann. d. Phys. 12. p. 849. 1903.

2) Ph. Lenard, l. c.

weitere Desozonisation ergab. Dieser Punkt lag bei demselben Ozongehalte, bei dem die ozonisierende Wirkung stehen blieb. Die in Fig. 3 gezeichneten Kurven geben ein Bild des erhaltenen Resultates. Bei den in den Kurven markierten Punkten wurde die Belichtung unterbrochen, der Apparat in das Wasserbad gesetzt und die Ozonisierung durch Ablesen des Standes der Schwefelsäure in der Kapillare bestimmt.

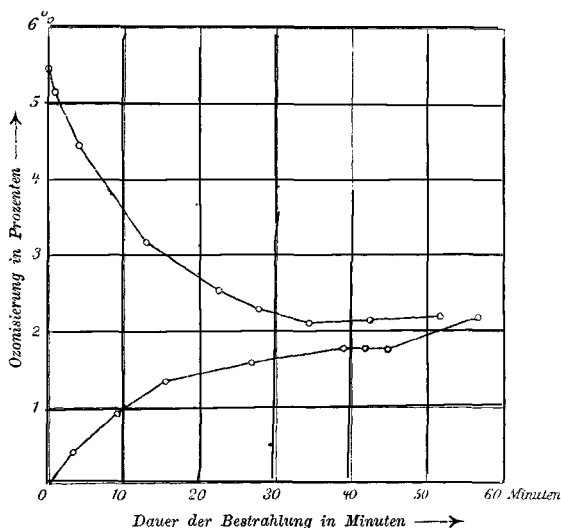


Fig. 3.

Wie man sieht, halten sich bei ungefähr 2,2 Proz. die beiden Wirkungen das Gleichgewicht. Der einigermaßen unregelmäßige Verlauf, besonders in der unteren Kurve, mag wohl darin seine Ursache haben, daß die Konzentration des Gasinhaltes nicht gleichförmig war.

Es ist zu beachten, daß der so gefundene Gleichgewichtszustand außer von den weiter unten zu diskutierenden Ursachen in erster Linie abhängig ist von der Beschaffenheit des benutzten Quarzglases, nämlich von seiner Durchlässigkeit für die ozonisierenden und die desozonisierenden Strahlen.<sup>1)</sup>

§ 7. Wie in § 5 gezeigt, liegen die desozonisierenden Strahlen bei dem Absorptionsstreifen des Ozons bei 257  $\mu\mu$ .

1) Vgl. unten § 8.

Die ozonerzeugenden Strahlen, die bei den Versuchen des vorhergehenden Paragraphen mitgewirkt haben, können nur bei kürzeren Wellenlängen liegen, denn die Strahlen müssen zur Ozonerzeugung von dem Sauerstoff absorbiert werden und die Absorption des Sauerstoffs beginnt nach Kreisler<sup>1)</sup> erst bei  $193\ \mu\mu$  und nimmt nach abnehmenden Wellenlängen zu. Es wurde versucht, durch ein geeignetes Absorptionsmittel diese kurzen Strahlen abzuschneiden und so nur desozonisierende Strahlen zu erhalten. Dazu erwies sich als geeignet der Kalkspat, der bei der Wellenlänge  $214\ \mu\mu$  zu absorbieren anfängt und unterhalb  $200\ \mu\mu$  nichts mehr hindurchläßt. Die angewandte Kalkspatplatte war 8 mm dick; die Funkenstrecke befand sich außerhalb des Quarzozonrohres und stand noch 5 mm von der Kalkspatplatte ab. Zur Erhöhung der Intensität wurde die Funkenstrecke wieder angeblasen, gleichzeitig auch in den Induktor ein stärkerer Strom von ungefähr 18 Amp. geschickt. Es ergab sich in der Tat, daß die ozonisierenden Strahlen vollkommen abgeschnitten waren. Bei einer Ozonisierung von 0,1 Proz.<sup>2)</sup> war in 4 Min. gar keine Einwirkung zu erkennen; bei 0,5 Proz. zeigte sich innerhalb 10 Min. bereits eine deutliche desozonisierende Wirkung. Danach ist die Wellenlänge der ozonisierenden Strahlen kleiner als  $200\ \mu\mu$ . Wir erhalten also das Resultat, daß die ultraviolette Strahlung auf Sauerstoff-Ozon je nach der Wellenlänge ozonbildend bez. -zerstörend wirkt. In Hinblick auf die Theorie der photochemischen Wirkungen sei auf diese Erscheinung aufmerksam gemacht.

Läßt man die ozonisierenden Strahlen durch Kalkspat absorbieren und bestimmt den zeitlichen Verlauf der Wirkung der desozonisierenden Strahlen auf Ozon, so kann man aus diesem, wie bekannt, Aufschluß über die Natur der Reaktion, ob monomolekular oder bimolekular erhalten. Der Versuch gab indessen kein unzweideutiges Resultat, da infolge der Dimensionen des Quarzgefäßes bei höheren Konzentrationen sämtliche Strahlung absorbiert wurde, während bei niedriger ein Teil hindurchgelassen wurde.<sup>3)</sup>

1) H. Kreisler, Ann. d. Phys. 6. p. 419. 1901.

2) Bei der Ozonisierung 0 wurde kein Versuch gemacht.

3) Zahlenwerte vgl. Dissertation p. 16.



§ 8. Es wurde weiterhin versucht, eine Abhängigkeit des Gleichgewichtszustandes der ozonisierenden und desozonisierenden Wirkung von der Temperatur festzustellen. Hierzu befand sich der Apparat auch während der Belichtung in einem Wasserbade.

Die Versuche wurden in der Art angestellt, daß reiner Sauerstoff bei 20° so lange belichtet wurde, bis der Gleichgewichtszustand erreicht war; dann wurde auf 54° erwärmt und wieder weiter belichtet, bis annähernd das Gleichgewicht eingetreten war; dann wurde noch einmal bei 40° weiter belichtet. Das Gleichgewicht wurde bei 20° bei 3,4 Proz. erreicht; bei 54° ging der Gleichgewichtszustand auf 2,7 Proz. zurück, während es sich bei 40° auf ungefähr 3,15 Proz. einstellte. Bei höherer Temperatur liegt also der Gleichgewichtszustand bei einem niedrigeren Ozongehalte. Der Abfall von dem Werte bei 40° zu dem bei 54° ist größer als der von 20° bis zu 40°. Die spontane Desozonisierung war in dem Apparate so klein, daß sie auch bei 54° nicht merklich störte.

Bemerkenswert ist, daß das Gleichgewicht bei 20° erst bei 3,4 Proz. erreicht wurde, während es bei den Versuchen des § 6 bei ungefähr derselben Temperatur bei 2,2 Proz. lag. Bereits in § 6 ist aber darauf hingewiesen worden, daß die angegebenen Zahlen sehr relativer Natur sind, von der Beschaffenheit des Funkenlichtes, des Quarzglases und anderem abhängen. Eine Veränderung der Durchlässigkeit des Quarzglases kann z. B. bei den vorliegenden Versuchen leicht durch ein sehr intensives Glühen hervorgerufen worden sein, welches mit dem Quarzapparate zwischen beiden Versuchsreihen vorgenommen wurde.

§ 9. Die spontane Desozonisierung nimmt mit der Temperatur schnell zu; das Ozonmolekül ist deswegen bei höherer Temperatur viel mehr zum Zerfall disponiert; die Einwirkung durch das Licht wird daher leichter vonstatten gehen. Man kann deshalb vermuten, daß die Erhöhung der spontanen Desozonisierung an dem niedrigeren Gleichgewichtszustand bei höherer Temperatur beteiligt ist. Dies kann nachgewiesen werden, wenn bei *konstanter* Temperatur die spontane Desozonisierung erhöht wird und auf eine Verschiebung des Gleich-

gewichtszustandes unter dem Einflusse des Lichtes geachtet wird. Zufällig gelang es, der Füllung des Apparates, mit der im vorigen Paragraphen gearbeitet wurde und die eine sehr kleine spontane Desozonisierung gezeigt hatte, eine große spontane Desozonisierung dadurch zu erteilen, daß man die stillen Entladungen eines Induktoriums auf sie wirken ließ. Durch die stille Entladung wurde eine Ozonisierung von 9 Proz. erreicht, dieselbe ging aber darauf in 22 Stunden auf 3,8 Proz. herunter. Als jetzt das ultraviolette Licht wirken gelassen wurde, ergab sich ein Gleichgewichtszustand bei 2,1 Proz. Bevor derselbe Gasinhalt die hohe spontane Desozonisierung hatte, lag der Gleichgewichtszustand bei 3,4 Proz. Es zeigt sich also, daß auch die Größe der spontanen Desozonisierung auf den Gleichgewichtszustand unter der Wirkung des Lichtes von Einfluß ist. Die Erniedrigung desselben durch Erhöhung der Temperatur wird wenigstens zum Teil dadurch verursacht sein. Zu bemerken ist, daß während der Dauer der Bestrahlung die spontane Desozonisierung immer zu vernachlässigen war, daß es hier nur auf die absolute Größe der spontanen Desozonisierung ankommt.

## II.

§ 10. Wie in den vorangehenden Paragraphen gezeigt, kann man bei Sauerstoff und Ozon qualitativ gleiche chemische Wirkungen wie bei der stillen elektrischen Entladung auch durch kurzweilige ultraviolette Strahlung hervorrufen. Diese Untersuchungen waren zu dem Zwecke ausgeführt worden, zur Erklärung der Wirkungsweise der stillen Entladung auch die chemischen Wirkungen des dabei auftretenden, zum Teil wenigstens ultravioletten Lichtes heranzuziehen. Es lag nun nahe, auch in anderen Fälle, wo die stille Entladung chemische Wirkungen hervorbringt, ein Mitwirken der ultravioletten Strahlung zu vermuten. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde die Einwirkung ultravioletter Strahlung auf Ammoniak, Stickoxyd und Stickoxydul untersucht und chemische Wirkungen auf diese Gase gefunden, die den Reaktionen der stillen Entladung entsprachen.

§ 11. Zum Nachweise der chemischen Umwandlungen der untersuchten Gase diente, wie beim Ozon, die Volumveränderung, die in einem, nach der Differentialmethode des § 2 konstruierten

Apparate bestimmt wurde. Ein Reaktionsgefäß *R* und ein nahe volumgleiches Hilfsgefäß *H* waren durch eine U-förmige Kapillare verbunden, in der sich Quecksilber oder Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit befand. Auf das Reaktionsgefäß *R* war eine 1,5 mm dicke, planparallele Platte aus kristallinischem Quarz gekittet, durch welche bei den Versuchen das Licht einer Funkenstrecke fiel, die sich in 10 mm Entfernung von der Quarzplatte befand. Die Elektroden waren meistens Zink und Aluminium, der Induktor des § 3 wurde mit 16—20 Amp. gespeist. Durch die Funkenstrecke wurde wieder ein kräftiger Luftstrom geblasen, wodurch einerseits die Intensität der Funken bedeutend gesteigert, andererseits die Erwärmung der Quarzplatte sehr eingeschränkt wurde. Die Differenz der beiden Kuppen der Sperrflüssigkeit in der Kapillaren wurde mit einem Kathetometer beobachtet; vor jeder Ablesung wurden die beiden Gefäße *R* und *H* in ein Wasserbad gebracht. Die Berechnung der Zersetzung geschah nach einer der im § 2 angegebenen analogen Formel.

§ 12. Das Ammoniak wurde aus Chlorammonium und Calciumoxyd dargestellt und durch eine lange Röhre mit Natronkalk getrocknet. Als Sperrflüssigkeit in der Kapillaren diente Quecksilber. Ließ man das Funkenlicht wirken, so sank das Quecksilber in dem Schenkel der Kapillaren, der dem Reaktionsgefäß zugekehrt war, und zwar in einer Minute um ungefähr 0,4 mm, was einer Zersetzung von 0,14 Proz. Ammoniak in einer Minute entspricht. Nach einer Einwirkung von 80 Min., nach der bereits 11 Proz. Ammoniak zersetzt waren, hatte die Geschwindigkeit der Zersetzung nicht merklich abgenommen. Eine Zersetzung des Ammoniaks in seine Bestandteile unter Volumvermehrung findet auch bei der stillen Entladung statt.

Unter einer Glimmerplatte, die das ultraviolette Licht absorbiert, blieb die Wirkung bis auf einen kleinen, schwer bestimmbaren Rest aus.

In einem anders konstruierten Apparate, bei dem die Druckänderung durch ein kleines, empfindliches Manometer bestimmt wurde, konnte ferner nachgewiesen werden, daß auch das Licht einer Geisslerröhre zersetzend auf Ammoniak wirkt. Die mit einer Flußspatplatte verschlossene Geißlerröhre war

bei diesen Versuchen direkt mit der Flußspatplatte auf das Ammoniak enthaltende Reaktionsgefäß gekittet, so daß das Licht nur die Flußspatplatte zu durchsetzen hatte.

§ 13. In dem zur Zersetzung des Ammoniaks benutzten Apparate wurde auch die Einwirkung des Lichtes auf Stickoxyd nachgewiesen. Stickoxyd wurde dargestellt aus mit Natriumnitrit versetzter Schwefelsäure, die über Quecksilber gegossen wurde. Das auf diese Weise hergestellte sehr reine Gas wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet. Als Sperrflüssigkeit in der Kapillaren diente Schwefelsäure. Die Anordnung des Funkenlichtes war die gleiche wie im vorigen Paragraphen.

Ließ man das Funkenlicht wirken, so stieg die Schwefelsäure in dem dem Reaktionsgefäß zugekehrten Schenkel der Kapillaren, eine Volumverminderung anzeigend. Das Steigen betrug ungefähr 1—2 mm in der Minute; nach 45 Min. Einwirkung war die Geschwindigkeit der Zersetzung auf  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  der anfänglichen gesunken. Die Zersetzungsgeschwindigkeit war ziemlich unregelmäßig, wahrscheinlich, weil die Zersetzungsprodukte in dem Reaktionsgefäße nicht durchmischt waren; auch werden dieselben wohl von der Schwefelsäure teilweise absorbiert. Auf eine Berechnung der zersetzten Menge wurde daher verzichtet. Unter einer Glimmerplatte blieb die Wirkung fast vollständig aus.

Auf die gleiche Weise hergestelltes Stickoxyd wurde auch der Einwirkung der stillen Entladung in einem Differentialapparate unterworfen. Auch hier wurde eine schnelle Zersetzung unter Volumverminderung gefunden. Nach Berthelot<sup>1)</sup> zersetzt sich Stickoxyd unter der Einwirkung der stillen Entladung in Sauerstoff und Stickoxydul. Auch diese Zersetzung findet unter Volumvermindung statt. Wahrscheinlich entspricht also auch die unter der Einwirkung des ultravioletten Lichtes gefundene Volumverminderung der gleichen Reaktion.

§ 14. Stickoxydul wurde dargestellt aus Natriumnitrat und Ammoniumsulfat und durch Eisenvitriollösung, Kalilauge, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd gereinigt und getrocknet. Die Sperrflüssigkeit in der Kapillaren war wieder Schwefelsäure.

Es ergab sich unter der Wirkung des Funkenlichtes ein

---

1) Berthelot, Compt. rend. 82. p. 1360. 1876.

Sinken der Schwefelsäure in dem dem Reaktionsgefäße zu-gekehrten Schenkel der Kapillaren von ungefähr 3 mm in der Minute; nach 30 Min. Einwirkung des Lichtes war die Geschwindigkeit der Zersetzung auf ungefähr  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  der anfänglichen gesunken. Die ultraviolette Strahlung wirkte also unter Volumvermehrung zersetzend. Unter einer Glimmerplatte blieb die Wirkung fast vollständig aus. Wurde Stickoxydul in einem Differentialapparate der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung unterworfen, so zeigte sich gleichfalls eine schnelle Zersetzung unter Volumvermehrung. Auch traten sowohl bei der stillen Entladung wie unter der Wirkung der ultravioletten Strahlung gelbbraune Dämpfe auf, die spektroskopisch als Stickstoffdioxid nachgewiesen wurden. Es scheint auch hier unter der Wirkung des ultravioletten Lichtes dieselbe Reaktion vor sich zu gehen, wie bei der stillen elektrischen Entladung.

§ 15. Die Hauptresultate der vorliegenden Arbeit sind folgende:

I. 1. Der Nachweis einer desozonisierenden Wirkung kurzweiliger ultravioletter Strahlung und die Bestimmung des Gleichgewichtszustandes dieser Wirkung mit der schon bekannten ozonisierenden (§§ 2—6). 2. Die Bestimmung der ungefähren Wellenlänge der desozonisierenden Strahlen durch Absorptionsversuche (§ 5 und § 7); Strahlen unter  $200\ \mu\mu$  wirken ozonbildend, Strahlen von den Wellenlängen der Ozonabsorption um  $257\ \mu\mu$  ozonzerstörend. 3. Die Bestimmung der Abhängigkeit derselben Wirkung von der Temperatur und spontanen Desozonisierung (§§ 8—9).

II. Der Nachweis, daß kurzweilige ultraviolette Strahlung 1. Ammoniak, 2. Stickoxyd, 3. Stickoxydul zersetzt (§§ 11—14).

Nachdem so in mehreren Fällen ein Zusammengehen der chemischen Wirkungen der stillen Entladung mit denen ultravioletter Strahlung nachgewiesen ist, steht zu erwarten, daß auch in anderen Fällen, in denen die stille Entladung chemische Wirkungen ausübt, die gleiche Erscheinung durch das ultraviolette Licht hervorgerufen wird. Die chemischen Wirkungen der stillen Entladung sind äußerst mannigfaltige. Fast alle Gase und Gasgemische, die nur einer chemischen Reaktion fähig sind, erfahren durch dieselbe eine Veränderung. Wenn

also der Zusammenhang zwischen den Wirkungen der stillen Entladung und denen der ultravioletten Strahlen ein tatsächlicher ist, dürfte die Kenntnis der photochemischen Erscheinungen eine beträchtliche Erweiterung erfahren. Bei dahin zielenden Versuchen ist zu beachten, daß die Strahlen von den betreffenden Gasen absorbiert werden müssen und sehr viele Gase erst im äußersten Ultraviolett absorbieren. Es wird also die Verwendung von ultraviolett-durchlässigstem Material zum Abschluß der Gase (Flußspat) bei solchen Versuchen Bedingung sein.

Auch an dieser Stelle möchte ich der angenehmen Pflicht nachkommen, Hrn. Präsidenten Warburg für die Anregung zu dieser Arbeit und die dauernde Anteilnahme am Verlaufe derselben meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 23. Juni 1906.)

---