

1936

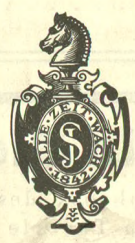
ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
KARL SCHEEL

Sonderabdruck 99. Band. 5. und 6. Heft

F. Krüger und Charlotte Zickermann
**Bestimmung der Minimalspannung für Ozonbildung
durch Elektronenstoß**



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1936

I 26453

II 26.453

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstände der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum gleichen Preise berechnet werden, den die Arbeit im Heft kostet, da die umfangreiche Versendung von Sonderdrucken den Absatz der Zeitschrift schädigt. Dissertationsexemplare werden von der Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht geliefert.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche **Textänderungen** werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn **Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Habelschwerdter Allee 28.**

99. Band

Inhalt

5. und 6. Heft

	Seite
Bertold Eichstädt , Beugung des Lichtes an dünnen Drähten. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Januar 1936)	301
Gösta W. Funke , Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens im photographischen Ultrarot. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1936)	341
R. Hilgert und W. Bothe , Zur Struktur der kosmischen Ultrastrahlung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1936)	353
E. Hiedemann und E. Schreuer , Zur Theorie der Lichtbeugung an fortschreitenden Ultraschallwellen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1936)	363
Ludwig Jánossy , Eine neue Zählrohr- und Koinzidenztheorie. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Januar 1936)	369
Rolf Hosemann , Die Radioaktivität des Samariums. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1936)	405
F. Krüger und Charlotte Zickermann , Bestimmung der Minimalspannung für Ozonbildung durch Elektronenstoß. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1936)	428

Einführung in die Elektronik

Die Experimentalphysik des freien Elektrons
im Lichte der klassischen Theorie und der Wellenmechanik

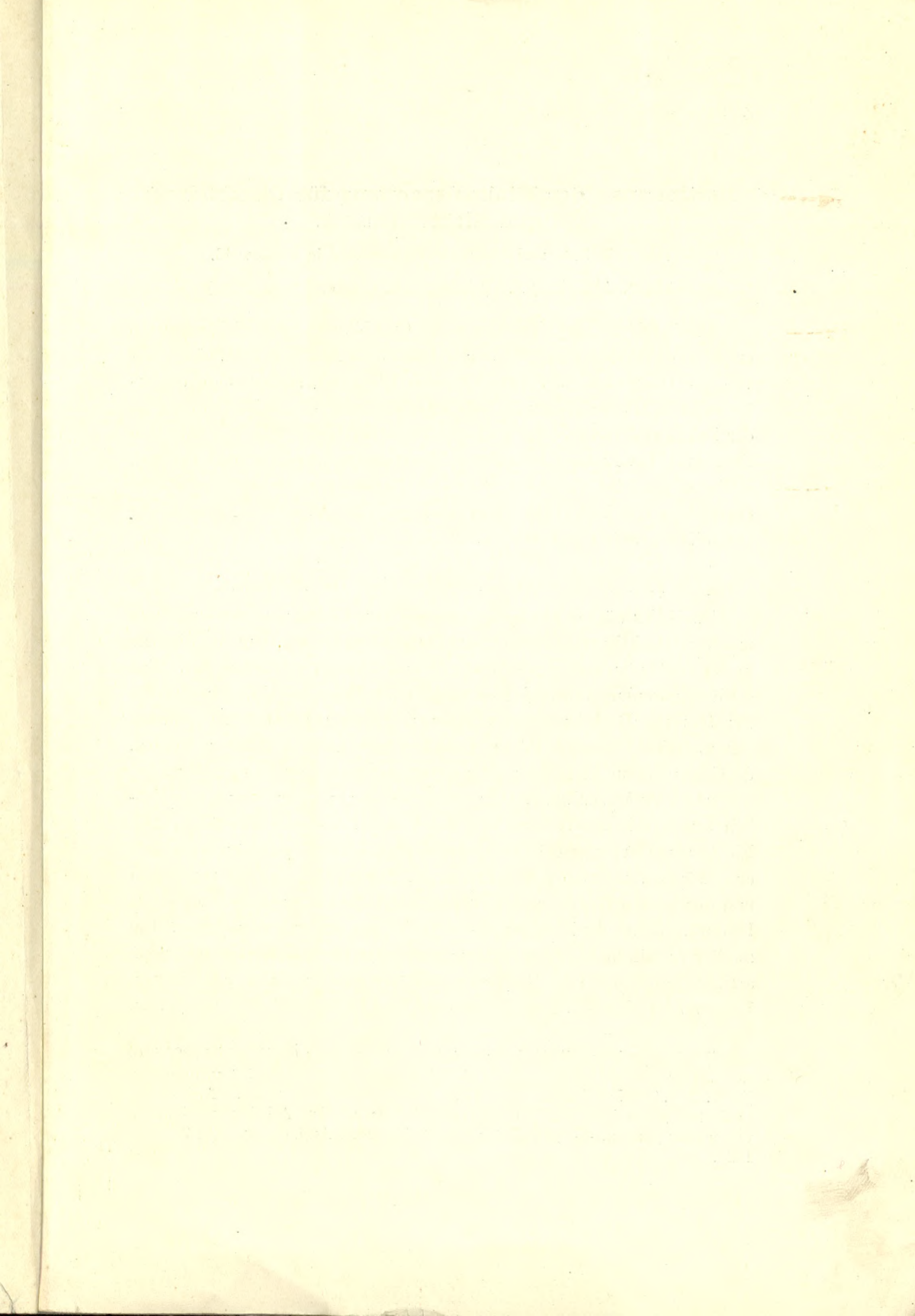
Von Dr. **Otto Klemperer**

Mit 207 Abbildungen. XII, 303 Seiten. 1933. RM 18.60; gebunden RM 19.80

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN



2920/2/G/54



Bestimmung der Minimalspannung für Ozonbildung durch Elektronenstoß.

Von F. Krüger und Charlotte Zickermann in Greifswald.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1936.)

Die Aufklärung des Mechanismus der Ozonbildung durch Elektronenstoß erfordert die Untersuchung des Eintretens dieser Reaktion in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des stoßenden Elektrons, insbesondere der erforderlichen Minimalspannung für die Ozonbildung. Diese Bestimmung ist der Zweck und das Ziel der vorliegenden Arbeit¹⁾; sie bildet so eine Vertiefung und Erweiterung der früheren Messungen von Krüger und Utesch²⁾, in denen zunächst mehr die integralen Beziehungen zwischen gebildeter Ozonmenge und Ionisation, ferner die Energiebilanz und die Ausbeute der Ozonbildung untersucht wurden.

I. Versuche unter Verwendung eines Lenard-Fensters.

Zweifellos wäre es am besten gewesen, den Elektronenerzeugungsraum und den Reaktionsraum durch ein Lenard-Fenster zu trennen, wie dies in der erwähnten Arbeit von Krüger und Utesch geschehen war. Eine solche Anordnung führte jedoch nicht zum Ziele, weil die jenseits des Fensters im Reaktionsraum erhaltenen Elektronenströme zu schwach waren. Diese Versuche mögen trotzdem hier kurz beschrieben werden, da sich in ihrem Verlauf einige interessante Nebenresultate ergaben.

a) *Versuchsanordnung.* Die nach verschiedenen Umänderungen schließlich benutzte Röhre bestand, wie Fig. 1 zeigt, aus zwei Glasteilen. Das Elektronenerzeugungsgefäß hatte bei einem Durchmesser von 6 cm und einer Länge von 12 cm vier Rohransätze. Der weiteste besaß einen Schliff und diente zum Einführen der Glühkathode, die aus einer Wolframspirale bestand, die zwecks Richtung des Strahles konisch angeordnet war. Ein zweiter Ansatz hielt mittels weißen Siegelacks das aus Kupferdraht netzartig geflochtene Gitter (Maschenweite $3 \times 3 \text{ mm}^2$) in einem Abstand von 1 cm von der Kathode. Dem Schliff gegenüber hatte die Röhre einen dritten

¹⁾ Der experimentelle Teil dieser Arbeit (Dissertation Greifswald 1929/1930) war bereits abgeschlossen, als die Arbeiten von O. H. Wansbrough-Jones [Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 530, 1930], ferner die von L. A. Henry, (Bull. Soc. Chim. Belg. **40**, 339, 1931) erschienen; auf diese Arbeiten wird weiter unten eingegangen. — ²⁾ F. Krüger u. O. Utesch, Ann. d. Phys. (4) **78**, 113, 1925.

Ansatz von 5,4 cm Durchmesser, auf den die Messingkappe aufgekittet war, die das Lenard-Fenster trug. Dieses war in Form eines Siebes ausgebildet mit einem Lochdurchmesser von 0,4 mm, auf dessen Außenfläche die Folie aufgeklebt wurde. Da bei dem geringen Abstand von 3 cm zwischen Kathode und Folie durch Wärmestrahlung und auch durch die Energie der auftreffenden Elektronen sowohl das Dichtungsmaterial der Kappe wie die Dichtung des Lenard-Fensters aufgeweicht wurde, so erwies sich eine ringförmige Wasserkühlung als notwendig. Über die Messingkappe

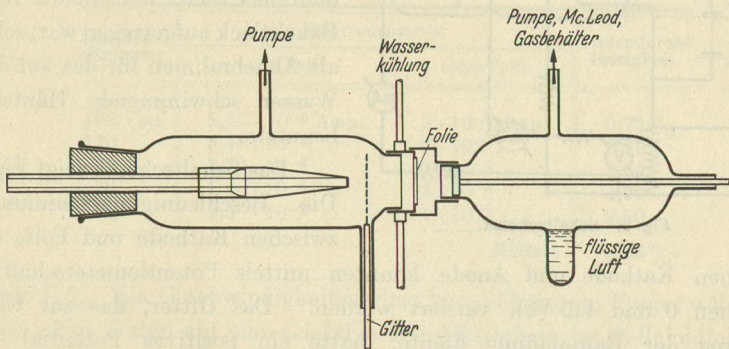


Fig. 1. Apparatur mit Lenard-Fenster.

paßte ein Messingrohr, das mit Picein vakuumdicht aufgekittet wurde und die Verbindung mit dem Reaktionsgefäß herstellte. Dieses hatte bei einem Durchmesser von 6 cm und einer Länge von 5 cm außer den Zuleitungen zum Mac Leod, zur Pumpe und dem Gasreservoir einen Ansatzstutzen zur Kühlung mit flüssiger Luft. Ein weiteres dünnes Ansatzrohr diente zum Einkitten des Haltestiftes einer kreisförmigen Messingelektrode, die den Zweck hatte, die durch die Folie hindurchtretende Kathodenstrahlmenge direkt zu messen.

Als Material für das Fenster kamen nur äußerst dünne Folien, die aber trotzdem einen Druckunterschied von $\frac{3}{10}$ mm aushalten mußten, in Betracht, da nach den Lenardschen Daten¹⁾ die Aluminiumgrenzdicke für Elektronengeschwindigkeiten von 2000 Volt schon $5 \cdot 10^{-3}$ mm beträgt. Es wurden ausschließlich Celluloidhäutchen benutzt, die nach Angabe von Trenktrog²⁾ in der Weise hergestellt wurden, daß — je nach der gewünschten Hautdicke von 0,3 μ und darunter — einige Tropfen einer meist noch mit Äther verdünnten Lösung von Zaponlack zum Verdunsten auf eine Wasserober-

¹⁾ Ph. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg 1918, S. 63. — ²⁾ W. Trenktrog, Diss. Kiel, 1921.

fläche gegossen wurden. Zuvor wurde ein kreisförmiger Messingrahmen von 6 cm Durchmesser zum Abheben der Häutchen in das Glasgefäß versenkt.

Besondere Schwierigkeiten machte das Abdichten der relativ großen Folien (5 cm Durchmesser), da eine starke Erwärmung der Kittsubstanz

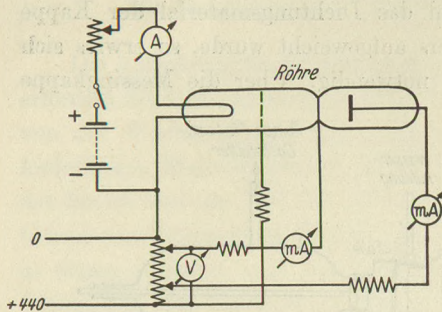


Fig. 2. Schaltschema.

wie des Messingsiebes vermieden werden mußte. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn man das Sieb, auf dessen Rand Bakelitlack aufgetragen war, selbst als Abhebrahmen für das auf dem Wasser schwimmende Häutchen benutzte.

Das Schaltschema zeigt Fig. 2. Die Beschleunigungsspannungen zwischen Kathode und Folie und

zwischen Kathode und Anode konnten mittels Potentiometerschaltung zwischen 0 und 440 Volt variiert werden. Das Gitter, das zur Überwindung der Raumladung diente, hatte ein positives Potential von 220 oder 440 Volt.

b) *Ergebnisse.* Nach Arbeiten von Lehmann und Osgood¹⁾ und Dalton und Baxter²⁾, die die Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen beim Durchgang durch kleine Öffnungen untersuchten, war zu erwarten, daß Gitter, Sieb und Folie eine erhebliche Streuung des Elektronenstrahles verursachen würden. Da aber zur Bestimmung von Grenzspannungen eine genau definierte Geschwindigkeit unbedingt nötig ist, mußten die ersten Versuche der Orientierung hierüber dienen.

Zunächst wurde im Vakuum nach der Methode des elektrischen Gegenfeldes die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen nach Durchtritt durch die Sieblöcher untersucht. Raumladegitter und Folie waren gegenüber der Kathode auf + 220 Volt aufgeladen, während das Potential der Anode von - 220 Volt an steigend variiert wurde. Es zeigte sich, daß die Emission bei 0 Volt Gegenspannung, wo sie bei einer gewöhnlichen Glühelektrodenanordnung bereits das Maximum erreicht hat, erst allmählich einzusetzen begann. Danach beträgt für einen 220 Volt-Elektronenstrahl der Geschwindigkeitsverlust für langsame Elektronen bis etwa 50 Volt — siehe

¹⁾ O. Lehmann u. W. F. Osgood, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, 731, 1925.

— ²⁾ R. H. Dalton u. W. P. Baxter, Phys. Rev. (2) **29**, 248—251, 1927.

Fig. 3, Kurve II — etwa 220 Volt; für höhere Geschwindigkeiten ist er größer, da bei + 220 Volt Anoden(gegen)spannung noch keine Sättigung eintrat.

Weiter war es wichtig, den Einfluß der Folie hinsichtlich Intensitäts- und Geschwindigkeitsverminderung festzustellen. Kurve I ist die im Vakuum mit Folie erhaltene Strom-Spannungskurve für einen 220 Volt-Elektronenstrahl. Vergleicht man sie mit II, so ergibt sich, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, eine mittlere Intensitätsschwächung von

Anoden- spannung	Elektronenstrom		Foliendurch- lässigkeit
	mit Folie	ohne Folie	
168 Volt	$8,15 \cdot 10^{-6}$ Amp.	$3 \cdot 10^{-4}$ Amp.	2,72 %
130	$5,45 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	2,72 %
102	$3,50 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	3,50
70	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	4,70
36	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	2,50
		Mittel:	3,23 %

96 bis 97 %. Ein Geschwindigkeitsverlust kommt kaum in Frage; wohl aber lassen obige Daten auf eine selektive Durchlässigkeit der Celluloidfolie für Elektronen von 60 bis 80 Volt schließen.

Es wurde noch ein Elektronenstrahl bei 440 Volt Gitter-Folienspannung mit und ohne Folie untersucht, wobei für 250 bis 400 Volt-Elektronen erklärlicherweise ein geringer Intensitätsverlust, nämlich etwa 80 %, konstatiert wurde. Für langsamere Elektronen erreichte er den oben berechneten Mittelwert.

Ogleich nach diesen Ergebnissen mit einer annähernd einheitlichen Elektronengeschwindigkeit nicht zu rechnen war, wurde versucht, Sauerstoffmoleküle von $\frac{3}{10}$ mm Druck im Reaktionsgefäß mit 300 Volt-Elektronen zu bombardieren. Eine Druckänderung konnte während einer

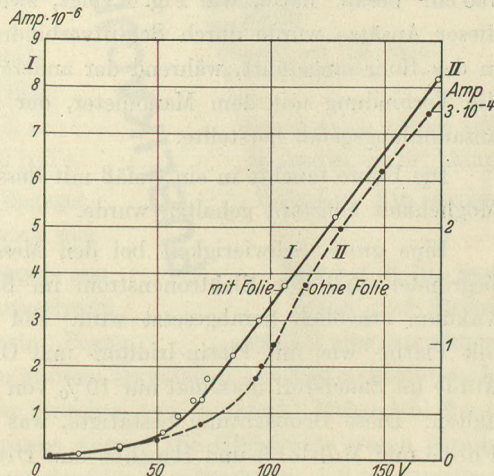


Fig. 3. Strom-Spannungskurven.

Zeit von 30 Minuten nicht beobachtet werden, was seine Ursache in der

beträchtlichen Verkleinerung des Elektronenstromes durch Sauerstoff (bis unter 10^{-7} Amp.) hatte. Damit ist gleichzeitig der Nachweis erbracht, daß die geringe Emission im Sauerstoff in erster Linie in einer Einwirkung der Sauerstoffmoleküle auf die Elektronen begründet ist und nicht, wie oft behauptet wird, einzig und allein durch eine Vergiftung der Elektronenquelle bedingt ist.

Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit erscheint jedenfalls diese Anordnung mit Lenard-Fenster sehr wenig geeignet wegen der Kleinheit der im Reaktionsraum erhaltenen Ströme bei den hier verwandten Spannungen, dann auch wegen der Inhomogenität der durch das Fenster hindurchgegangenen Kathodenstrahlen.

II. Versuche mit der Elektronenquelle im Reaktionsgefäß.

a) *Versuchsanordnung.* Zur Lösung der Aufgabe war es daher nötig, die Elektronenquelle in den Reaktionsraum zu verlegen, da nur so genügend starke und homogene Elektronenströme erhalten werden konnten. Die Erzeugung des Ozons durch diese Ströme wurde durch die mit der Bildung und Kondensation des Ozons durch flüssige Luft verbundene Druckabnahme festgestellt.

Das endgültig benutzte Versuchsrohr, das bei einer Länge von 20 cm und einem äußeren Durchmesser von 6 cm einen Rauminhalt von ungefähr 750 cm^3 besaß, hatte, wie Fig. 4 zeigt, zwei Rohransätze. Durch einen dieser Ansätze wurde durch Schlißverbindung die Elektronenanordnung in das Rohr eingeführt, während der andere mittels eines Dreiweghahnes die Verbindung mit dem Manometer, der Pumpe und dem Sauerstoffansammlungsgefäß herstellte.

Die Röhre tauchte in ein Gefäß mit flüssiger Luft, deren Niveau nach Möglichkeit konstant gehalten wurde.

Eine große Schwierigkeit bei den Messungen war in der Tatsache begründet, daß der Elektronenstrom im Sauerstoff gegenüber dem im Vakuum erheblich herabgesetzt wird. Bei allen Versuchen, die sowohl mit Platin- wie mit Platin-Iridium- und Oxydfäden ausgeführt wurden, wurde im Sauerstoff maximal nur 10% von der Emission im Vakuum erhalten. Diese Beobachtung bestätigte, was schon Franck und Herz¹⁾, Foote und Mohler²⁾ und Hughes und Dixon³⁾ in ihren grundlegenden

¹⁾ J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 34, 1913. — ²⁾ P. G. Foote u. F. L. Mohler, Phys. Rev. (2) **15**, 555, 1920. — ³⁾ A. L. Hughes u. A. A. Dixon, ebenda (2) **10**, 495, 1917.

Arbeiten über Elektronenstoßversuche als die Messungen im Sauerstoff sehr erschwerend erwähnt haben. Bailey¹⁾ sieht die Erscheinung darin begründet, daß Elektronen, die sich in einem schwachen elektrischen Feld bewegen, in Sauerstoff und anderen elektronegativen Gasen die Neigung haben, Ionen zu bilden, indem sie sich bei etwaigen Zusammenstößen mit Molekülen an diese anlagern. Townsend²⁾ schließt aus der Tatsache, daß der Energieverlust der Elektronen bei Zusammenstößen mit Sauerstoffmolekülen viel größer ist als mit Stickstoff- und Wassermolekülen, daß Sauerstoffmoleküle von einem starken, sich beträchtlich ausdehnenden elektrischen Feld umgeben seien, das anziehend auf die Elektronen wirke. Aber da nicht angenommen werden könnte, daß Sauerstoffmoleküle in ihrem Normalzustand positiv geladen seien, müßte es eine anziehende Kraft auf Elektronen geben, die eine besondere Eigenheit der Sauerstoffmoleküle darstelle.

Es wurde zunächst versucht, Platin als Material für den Glühdraht zu benutzen; die damit erreichbare Elektronenemission erwies sich jedoch als zu gering, sie lag bei 10 Volt angelegter Spannung unter 10^{-7} Amp.

Als geeignet zeigten sich dagegen Wehnelt-Glühkathoden. Ein einziger Oxydfaden freilich genügte noch nicht.

Brauchbare Messungen ergab erst die Te-Ka-De-Röhre 4 K 50, zwei etwa 6 cm lange, V-förmig ausgespannte Oxydfäden enthält und Ströme von etwa $1,5 \cdot 10^{-5}$ Amp. lieferte. Besser noch erwies sich eine Anordnung von fünf 3 cm langen, 0,2 mm starken Oxydfäden mit Platin-Iridiumseele, die mittels kleiner Schrauben zwischen zwei senkrecht stehenden, 2 mm dicken Aluminiumstäben gespannt waren. Die Glühdrähte waren parallel und im Abstände von 2 mm voneinander angebracht, so daß bei etwaigem

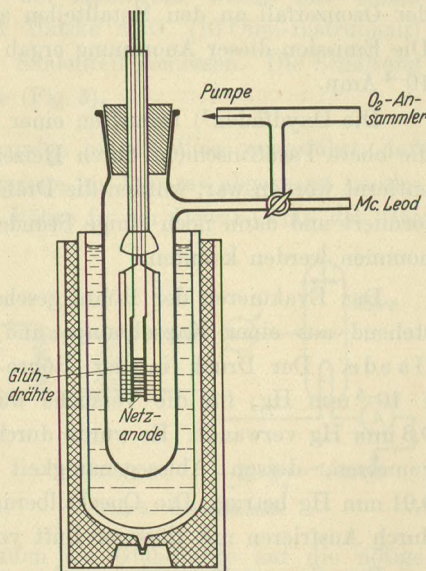


Fig. 4. Versuchsgefäß mit Elektronenquelle im Reaktionsraum.

¹⁾ V. H. Bailey, Phil. Mag. (6) 50, 843, 1925. — ²⁾ J. S. Townsend, ebenda (7) 2, 484, 1926.

Durchbiegen wegen der Wärmeausdehnung eine gegenseitige Berührung verhindert wurde. Um die Kathode befand sich als Anode in einer Entfernung von 2 bis 3 mm ein Gitter aus dünnem Nickelblech mit ausgestanzten rechteckigen Öffnungen ($2 \times 25 \text{ mm}^2$), wie es bei den Radoröhren vielfach üblich ist. Durch diese Elektrodenanordnung, bei der absichtlich eine kompakte zylinderförmige Anode aus Nickelblech vermieden wurde, konnte der Ozonzerfall an den Metallteilen auf ein Minimum reduziert werden. Die Emission dieser Anordnung ergab einen Elektronenstrom bis zu etwa 10^{-4} Amp.

Die Oxydfäden¹⁾ bedurften einer längeren Vorbehandlung. Nachdem die obere Paraffinschicht durch Heizen bei geringer Temperatur an Luft entfernt worden war, wurden die Drähte etwa 3 Stunden lang im Vakuum formiert und dann noch einige Stunden entgast, bevor sie in Betrieb genommen werden konnten.

Das Evakuieren der Röhre geschah durch ein Pumpenaggregat, bestehend aus einer Kapselpumpe und einer Quarzdiffusionspumpe nach Gaede. Der Druck in der Röhre vor den Versuchen betrug etwa $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg; für die Versuche wurde ein Sauerstoffdruck von etwa 0,3 mm Hg verwandt. Er wurde durch ein Vakuummeter nach McLeod gemessen, dessen Ablesegenauigkeit im gewählten Druckgebiet etwa 0,01 mm Hg betrug. Die Quecksilberdämpfe der Diffusionspumpe wurden durch Ausfrieren mit flüssiger Luft von der Röhre ferngehalten.

Der Sauerstoff wurde zwecks größter Reinheit elektrolytisch aus 30 %iger Kalilauge zwischen zwei Platinblechen als Elektroden entwickelt. Er ging durch ein 30 cm langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, das mittels Bunsenbrenner erhitztes Kupferoxyd enthielt, um etwaigen von der Kathode zur Anode hinüberdiffundierten Wasserstoff zu verbrennen. Weiter passierte das Gas zwei U-Rohre mit Calciumchlorid und Phosphor-pentoxyd zum Trocknen und ein mit Glaswolle gefülltes Rohr zur Entfernung eventueller Staubteilchen, und durchströmte schließlich als letzte Reinigungsmaßnahme ein Gefäß, das ständig mit flüssiger Luft gekühlt wurde.

Die für die Messungen erforderliche Beschleunigungsspannung lieferte eine 60 Volt-Pertrix-Anodenbatterie, da das Benutzen des Stadtnetzes seiner Unkonstanz halber ausgeschlossen war. Die später angegebenen beschleunigenden Spannungen lagen zwischen Anode und dem *negativen*

¹⁾ Für die liebenswürdige Überlassung dieser Fäden sind wir der Te-Ka-De-Radoröhrenfabrik Nürnberg zu großem Dank verpflichtet.

Ende der Glühfäden. Dadurch wurde der Potentialabfall längs der Glühdrähte insofern eliminiert, als nun die gemessenen Spannungen eine obere Grenze für die Geschwindigkeit der wirksamen Elektronen darstellten.

Den Emissionsstrom zeigte ein Dosengalvanometer mit der Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-5}$ Amp. pro Skalenteil an. Die Heizung geschah durch eine Akkumulatorenbatterie von 8 Volt; der Heizstrom wurde mit einem Präzisionsinstrument der Siemens & Halske A.-G. (10 Ohm-Instrument) mit der Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-3}$ pro Skalenteil gemessen. Die Schaltung ergibt sich aus nachstehender Skizze (Fig. 5).

b) *Messungen.* Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß zunächst eine bestimmte Sauerstoffmenge im Apparat abgesperrt wurde; dann wurde durch Eintauchen der Röhre in ein Dewar-Gefäß das Gas auf die Temperatur der flüssigen Luft gebracht, was eine beträchtliche Druckerniedrigung (35 bis 45 % des Anfangsdruckes) zur Folge hatte, die mit dem Niveau der flüssigen Luft nicht unerheblich schwankte.

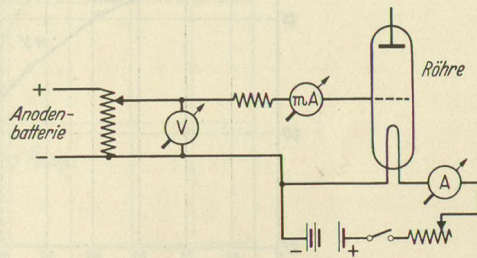


Fig. 5. Schaltskizze.

Nachdem sich Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte, wurden die Glühdrähte auf die nötige Temperatur (meist zwischen Rot- und Gelbglut) gebracht. Nun wurde durch Anlegen von Spannung der Elektronenstrom eingeschaltet, und dadurch, daß das gebildete Ozon sofort durch Kondensation aus der Entladungszone entfernt wurde, ergab sich ein dem chemischen Prozeß entsprechender Druckabfall; der Elektronenstrom wurde während der Messungen durch Regulierung des Heizstromes innerhalb 5 % konstant gehalten.

Vor den Versuchen wurde die ganze Apparatur auf weniger als 10^{-6} mm Hg-Druck ausgepumpt und mehrmals sorgfältig mit Sauerstoff durchspült. Auch wurde darauf geachtet, daß sie, um störende Gasabsorption durch Metallteile und Glaswände zu vermeiden, während der ganzen Zeit der Messungen, auch des Nachts, unter Hochvakuum blieb.

Vorversuche mit der erwähnten Te-Ka-De-Radoröhre 4 K 50 mit zwei etwa 6 cm langen V-förmig ausgespannten Oxydrähten ergaben bei einer Elektronenstromstärke von $1,5 \cdot 10^{-5}$ Amp. den Beginn einer Druck-

erniedrigung erst bei 18,6 Volt. Trägt man jedoch die Druckabnahme pro je 10 Minuten in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der Elektronen auf (siehe Fig. 7, Kurve 2), so kann man aus der erhaltenen Kurve für den Beginn der Ozonbildung auf etwa 9 Volt extrapolieren.

Weiter führten Versuche mit der oben erwähnten Anordnung von fünf 3 cm langen und 0,2 mm starken Oxydfäden mit Platin-Iridiumseele; hier konnten schon bei einer Spannung von 7 Volt Elektronenströme von 0,1 mA erhalten werden.

Fig. 6 zeigt die Druck-Zeitkurve bei einem Elektronenstrom von $8 \cdot 10^{-5}$ Amp., aus der hervorgeht, daß kräftige Ozonbildung bei 12,5 Volt

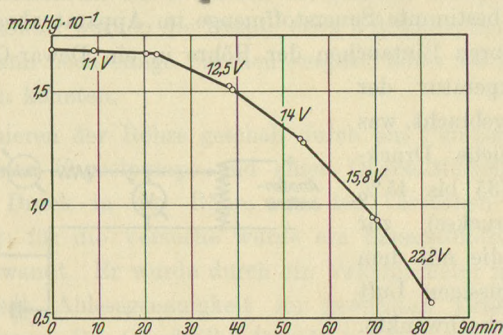


Fig. 6. Druck-Zeitkurve.

einsetzt. Eine nur zweimalige Druckmessung, nämlich zu Beginn und Ende jeder Voltstufe — wobei immer aus je drei Messungen das Mittel genommen wurde —, war insofern berechtigt, als durch mehr als 20 Versuche nachgewiesen war, daß für eine bestimmte Elektronengeschwindigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Bereich zwischen $2,0 \cdot 10^{-1}$ und $0,6 \cdot 10^{-1}$ mm praktisch konstant war. Aus dem Kurvenmaterial wurden nicht die besonders gut zu extrapolierenden, sondern die am besten reproduzierbaren Kurven ausgewählt.

Wurde die Druckerniedrigung pro 10 Minuten in Abhängigkeit von der Voltzahl der Elektronen aufgetragen, so ergab sich Fig. 7, Kurve I. Um eine genaue Bestätigung zu haben, wurden Vergleichsmessungen bei möglichst derselben Emission ein- und zweimal wiederholt; sie ergaben nur unbedeutende Abweichungen. Interessant ist bei den Kurven die große Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Elektronenstrom, was wiederum auf die experimentelle Feststellung der Grenzspannung einen erheblichen Einfluß hat.

Die Emission der Oxydkathode stieg im Laufe der Zeit auf 0,9 bis $1,0 \cdot 10^{-4}$ Amp. an. So gelang es, während darauf geachtet wurde, daß die Röhre so tief wie möglich in flüssige Luft tauchte, damit alles gebildete Ozon möglichst schnell kondensiert wurde, in mehreren Versuchsreihen noch bei 9,3 Volt eine deutliche Druckabnahme infolge Ozonbildung zu konstatieren; bei 7,8 Volt war dagegen sicher eine solche nicht mehr vorhanden.

Der Wert 9,3 Volt bedarf noch insofern einer Korrektur, als die Kontaktpotentialdifferenz zwischen der Oxydkathode und der Nickelanode berücksichtigt werden muß, die geschwindigkeitsvermindernd auf die

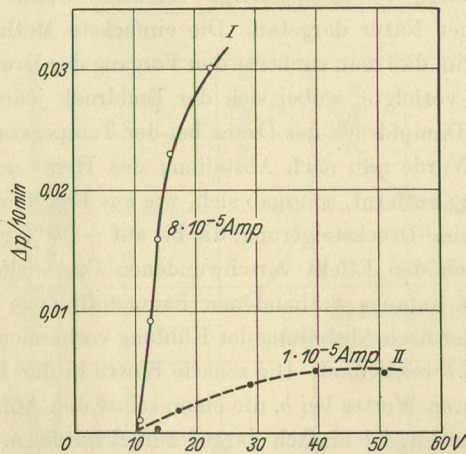


Fig. 7. Druckerniedrigung pro 10 Minuten in Abhängigkeit von der Voltzahl.

Elektronen einwirkt. Solche Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Oxydkathoden und einer Nickelanode hat bereits Rothe¹⁾, und zwar nach der Methode der Verschiebung der Strom-Spannungscharakteristik, gemessen; Rothe fand für eine BO-Oxydkathode von Siemens & Halske mit besonders niedriger Austrittsarbeit gegen Nickel Volta-Potentialdifferenzen von etwa 2,7 Volt. Da jedoch diese Volta-Potentialdifferenz von der Natur der Oxydkathode stark abhängig ist, wurde an der hier benutzten Kathode nach der genannten Methode die Kontaktpotentialdifferenz noch direkt gemessen, was freundlichst Herr Dr. F. Klauer übernahm. Er fand in mehreren Versuchsreihen unter denselben Betriebsbedingungen der Röhre

¹⁾ H. Rothe, ZS. f. techn. Phys. 6, 633, 1925.

— dabei lag, ebenso wie bei den Ozonbildungsmessungen, ein Spannungsgefälle von 1,7 Volt Heizspannung an den Enden der Glühkathode; das so gemessene Potential entspricht also den bei den Ozonbildungsmessungen vorhandenen Verhältnissen — als Mittel aus vier Versuchsreihen 2,87 Volt für die Volta-Potentialdifferenz zwischen der Glühkathode und der Nickelanode. Dieser Betrag ist also von den 9,3 Volt in Abzug zu bringen, so daß sich 6,4 Volt ergibt. Diese Spannung würde also einen oberen Grenzwert für das Dissoziationspotential vorstellen.

c) *Nachweis des durch Elektronenstrom gebildeten Ozons. 1. Physikalische Methoden.* Daß der chemische Prozeß wirklich in einer Ozonbildung bestand, wurde durch verschiedenartige Versuche sowohl physikalischer als auch chemischer Natur dargetan. Die einfachste Methode des Nachweises bestand darin, daß man zunächst den Vorgang der Druckerniedrigung bis zum Schlusse verfolgte, wobei sich der Enddruck jedesmal auf etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mm, dem Dampfdruck des Ozons bei der Temperatur der flüssigen Luft, einstellte. Wurde nun nach Abstellung des Heiz- und Elektronenstroms die Kühlung entfernt, so ergab sich, wie aus Fig. 8 ersichtlich, beim Wiedererwärmen eine Drucksteigerung, die bis auf + 10% genau gleich $\frac{2}{3}$ der gesamten durch den Effekt verschwundenen Gasmenge war. In der Figur ist der der anfangs vorhandenen Sauerstoffmenge entsprechende Druck mit a , der der nach Abstellung der Kühlung vorhandenen Ozonmenge entsprechende mit b bezeichnet. Die scharfe Spitze in der Kurve vor Eintreten des konstanten Wertes bei b , die einen selbst den Anfangswert überragenden Wert anzeigt, ist einfach darauf zurückzuführen, daß das nach Abstellung der Kühlung freiwerdende Ozon an den noch warmen Teilen der Heizelektrode und der anderen Metallstücke zunächst erwärmt wurde; erst nach deren Abkühlung stellte sich der konstante Endwert bei b ein. Daß der Ozondruck immer etwas höher war als die Theorie erfordert, lag vermutlich an einer kleinen Sauerstoffabgabe der Oxydfäden. Nur ein einziges Mal, nämlich bei einem der ersten Versuche mit der Röhre überhaupt, wurde etwa 30% zu wenig Ozon gefunden. Dies scheint in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Hallwachs¹⁾ zu sein, der das Verschwinden des Gases auf Absorption durch Elektroden und Glaswände deshalb zurückführte, weil der Ozongeruch sehr lange an Glasflächen haftet. Auf Grund eigener Versuche kann diese Annahme insofern bestätigt werden, als es mit einer gleich zu besprechenden, sehr empfindlichen chemischen Methode gelang, Spuren einer elektrolytisch entwickelten, anfangs $1 \cdot 10^{-2}$ mm

¹⁾ W. Hallwachs, Ann. d. Phys. (4) 30, 602, 1909.

betragenden Ozonmenge noch nach etwa zehnmaligem Ausheizen und Auspumpen der ganzen Apparatur auf Hochvakuum nachzuweisen. Bei den späteren Messungen, die, wie oben erwähnt, immer etwas zuviel Ozon ergaben, war dann scheinbar eine Sättigung der absorbierenden Glasteile eingetreten.

Die gebildete Ozonmenge, die dem Druck bei *b* in Fig. 8 entspricht, mußte, wie nach dem Zerfall in Sauerstoff, einen auf den dreieinhalbfachen gesteigerten Druck ergeben. Das ließ sich leicht prüfen, da ja bekanntlich Ozon beim Erhitzen auf etwa 200°C schnell zerfällt. Es wurde zu diesem Nachweise deshalb das bei Zimmertemperatur befindliche Ozon mittels

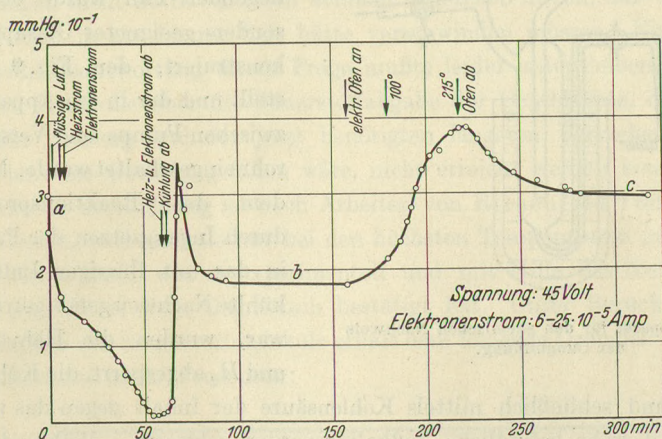


Fig. 8.

eines elektrischen Ofens, der, da das Entladungsrohr hängend angeordnet war, bequem von unten über die Röhre hinüberschoben werden konnte, auf 200°C erhitzt. Der Ozonzerfall machte sich nach Entfernen des Ofens und Einstellen des Temperaturgleichgewichts durch einen Druckanstieg bemerkbar, der — vgl. Fig. 9, Kurventeil c — bis auf + 8% genau gleich der erwarteten Sauerstoffmenge war. Damit war die Annahme, daß etwa Wasserdampfbildung vorliegen könnte — wenngleich ein Freiwerden von Wasserstoff aus den Oxydfäden recht fragwürdig erschien —, ohne weiteres abgetan; denn bekanntlich zerfällt Wasser selbst bei der Temperatur der Knallgasflamme, also bei etwa 3000°C , nur zu 0,16%. Daß die Druckerhöhung ein wenig zu groß war, lag sicher am Freiwerden von durch die Glaswände absorbiertem Ozon.

2. *Chemische Methode.* Es sollte ursprünglich versucht werden, den Beginn der Ozonbildung auf chemischem Wege nachzuweisen, wobei natürlich nicht mit einer statischen, sondern einer Strömungsmethode hätte gearbeitet werden müssen. Zu diesem chemischen Nachweis des gebildeten Ozons wurde ihrer großen Empfindlichkeit halber die Jodkaliummethode gewählt. Es gelang Riesenfeld¹⁾, damit in einer Glaskugel von 22 cm³ Inhalt noch $2,3 \cdot 10^{-6}$ mg Ozon nachzuweisen, wenn er das Gas in der Kugel

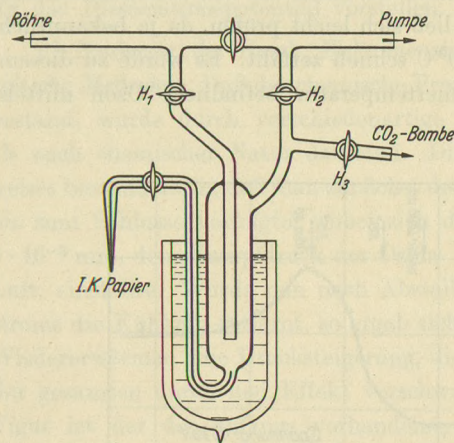


Fig. 9. Apparat für den chemischen Nachweis der Ozonbildung.

mittels Preßluft durch eine Kapillare gegen einen Streifen feuchten Jodkaliumpapiers strömen ließ. Für den vorliegenden Fall wurde ein besonders geeigneter Glasapparat konstruiert, den Fig. 9 darstellt und der in die Apparatur zwischen Pumpe und Versuchsröhr eingeschaltet wurde. Nachdem das Reaktionsprodukt durch Ingangsetzen der Pumpe in das mit flüssiger Luft gekühlte Nachweisgefäß getrieben war, wurden die Hähne H_1 und H_2 abgesperrt, die Kühlung entfernt und schließlich mittels Kohlensäure der Inhalt gegen das unter dem Kapillarrohr befindliche Jodkaliumpapier geblasen. Während das Produkt eines einzigen Versuches noch keine Jodabscheidung erkennen ließ, wurde nach Aneinanderreihen von fünf Experimenten ein kleiner, aber deutlicher, gelblichbrauner Fleck sichtbar.

Immerhin zeigte sich, daß der Nachweis des Beginnes der Ozonbildung bei einer bestimmten Spannung durch die statische Methode der Druckabnahme dem dieser chemischen Methode wegen ihrer größeren Empfindlichkeit vorzuziehen war.

d) *Fehlerquellen unter besonderer Berücksichtigung thermischer Ozonbildung.* Die Erzeugung der Elektronen durch einen elektrisch geheizten Draht, der sich im Reaktionsraum befindet, hat den Nachteil, daß störende Nebeneffekte auftreten, die bei nicht großer Exaktheit der Messungen

¹⁾ E. H. Riesenfeld u. M. Beja, ZS. f. anorgan. Chem. **133**, 247, 1924.

leicht zu Fehlerquellen Anlaß geben können. So wurde beobachtet, daß bei etwas starker Heizung der Oxydfäden (Gelbglut) schon ohne eine Beschleunigungsspannung der Elektronen eine Druckerniedrigung eintrat, die, wenngleich sie die Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Voltstufen nur bis auf 20% erreichte, doch bei der Feststellung der Grenzspannung störend wirken mußte. Als Ursache dieser Erscheinung käme zweierlei in Betracht, entweder die Aufzehrung des Sauerstoffs durch den Glühdraht, d. h. chemische Bindung an die Erdalkalimetalle oder Ozonbildung nach Art des Effektes am glühenden Nernst-Stift als Folge der Elektronenemission. Letzteres erscheint plausibler, da sonst nach Espe¹⁾ eine allmähliche Steigerung der Emission im Laufe der Zeit im Gegensatz zu unseren Beobachtungen nicht hätte eintreten können, abgesehen davon, daß der Effekt dann auch in absehbarer Zeit hätte verschwinden müssen. Eine experimentelle Beantwortung dieser Frage mußte leider unterbleiben, weil eine genaue Kontrolle über die Sauerstoffabgabe der Oxyddrähte, die bei der starken Heizung und der jetzt benötigten längeren Versuchsdauer entscheidend ins Gewicht gefallen wäre, nicht erreicht werden konnte. Rein thermische Ozonbildung ist nach Arbeiten von Riesenfeld²⁾ deshalb ausgeschlossen, weil man sie nur bei den höchsten Temperaturen gerade noch beobachten kann, was er experimentell und mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems auch theoretisch bestätigt hat. Unter Berücksichtigung des Zerfalls der Sauerstoffmoleküle erhält man folgende Ozongleichgewichtskonzentrationen in Prozenten:

<i>T</i>	Berechnet	Gefunden Vol.-% O ₃
1000	$5,18 \cdot 10^{-10}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
1500	$1,70 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
2000	$2,32 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
2500	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
3000	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
3500	$5,93 \cdot 10^{-5}$	
4000	$8,34 \cdot 10^{-5}$	

In besonderen, hier kaum in Betracht kommenden Fällen, wie bei den Devilleschen heißkalten Röhren³⁾, kann es zu Übergleichgewichtskonzentrationen kommen, die die angegebenen, gefundenen Werte um das Tausend-

¹⁾ W. Espe, Wiss. Veröffl. aus d. Siemens-Konzern 5, 29 u. 46, 1927.
²⁾ E. H. Riesenfeld, ZS. f. anorg. Chem., l. c. — ³⁾ E. H. Riesenfeld u. P. Otsubo, ZS. f. Elektrochemie 31, 435, 1925.

fache und mehr übertreffen. Eine photochemische Ozonbildung kommt nach den Feststellungen von Coehn¹⁾, durch die gezeigt werden konnte, daß die ozonbildende Wirkung des Nernst-Stiftes durch Quarz nicht hindurchging, auch hier nicht in Frage.

Weiter wurde, erfreulicherweise nur bei der Anordnung mit fünf Glühdrähten, die Beobachtung gemacht, daß bei schwacher Heizung ein Drucksteigerungs-, bei starker der eben besprochene Druckerniedrigungseffekt einsetzte. Es ist selbstverständlich, daß bei den Messungen vor Anlegen der Spannung der Gleichgewichtszustand zwischen diesen beiden Effekten, der durch Verändern des Heizstromes ausbalanciert war, stets während einer Zeit kontrolliert war, die die eigentliche Versuchsdauer übertraf. Als Erklärung für die Druckzunahme möchte ich wegen der ziemlich starken Erwärmung der Glaswände beim Betriebe von mehreren Glühdrähten die Verdampfungsgeschwindigkeit der flüssigen Luft anführen. Denn trotz der kurzen Dauer der Versuche (maximal 1,5 Stunden) war das Niveau im Dewar-Gefäß immer um einige Zentimeter gesunken.

Möglicherweise kommt als Ursache für den Druckanstieg auch Ozonzersetzung in Frage. Welches aber auch die Ursache dieses Druckanstieges sein mag, hier ist sie belanglos, da sie, wie eben erwähnt, durch den Druckerniedrigungseffekt vor Beginn der Messungen kompensiert wurde.

e) Vergleich der Messungen mit denen anderer Beobachter und mit theoretischen Ableitungen. 1. Direkte Bestimmung der Minimalspannung der Ozonbildung und der Ionisation des Sauerstoffmoleküls. Nachdem die vorliegenden Messungen bereits abgeschlossen waren, erschien eine Arbeit von Henry²⁾, „Über den Mechanismus der Ozonbildung aus Sauerstoff unter der Wirkung der Elektronenentladung.“ Der Verfasser maß außer der Druckänderung bei Beginn der Ozonbildung außerdem noch in drei verschiedenen Stromkreisen die Änderung der Stromstärke bei Eintreten der unelastischen Elektronenstöße (Anregungsspannung) und beim Eintreten verschiedener Ionisationen. Als Mittel aus den Stromstärkemessungen fand er Unstetigkeitsstellen bei 8,9, 14,1, 17,9 und 21,2 Volt, ferner Unstetigkeitsstellen in der Druckkurve bei 9,0, 17,4, 21,2 (und 24,8?) Volt. Er schreibt die Spannung von 8,9 bzw. 9 Volt der Anregungsspannung des Sauerstoffes ($O_2 \rightarrow O_2^*$), die Spannung von 14,1 Volt der Ionisierungsspannung des Sauerstoffmoleküls ($O_2 = O_2^+ + e^-$), die Spannung von 17,9

¹⁾ A. Coehn, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik* **7**, 609, 1910. — ²⁾ L. A. M. Henry, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **40**, 339, 1931.

bzw. von 17,4 Volt der doppelten Anregungsspannung, die Spannung von 21,2 Volt der Dissoziationsspannung des Moleküls bei dessen Zerfall in ein O-Atom und ein O⁺-Ion ($O_2 = O + O^+$) zu. Hiernach läge also der Beginn der Ozonbildung bei einem Potential von 9 Volt und eine Steigerung der Ozonbildung bei 21,2 Volt, also der Dissoziation des Moleküls des Sauerstoffs in Atome und Ionen.

Dies Resultat über das Minimumpotential ist mit dem unseren in Übereinstimmung zu bringen, wenn man von dem von Henry gemessenen Potential die Volta-Potentialdifferenz in Abzug bringt, was Henry offenbar zu tun vergessen hat. Da er ebenfalls als Glühkathode einen mit einer Mischung von Barium- und Strontiumoxyd überzogenen Platindraht benutzt hat, dürfte der Volta-Effekt dieser Kathode gegenüber der Nickelanode von derselben Größenordnung gewesen sein, wie der hier und von Rothe (l. c.) gemessene, also 2 bis 3 Volt betragen haben. Dann aber folgt als Minimalpotential der Ozonbildung aus den Versuchen von Henry ebenfalls ein Wert von etwa 6,5 Volt.

Daß die gemachte Annahme zutreffend sein dürfte, geht aus dem von Henry gefundenen Werte für die Ionisationsspannung des Sauerstoffmoleküls von 14,1 Volt hervor. Denn nach neueren direkten Messungen¹⁾ sowohl wie aus Berechnungen aus den Bandenspektren des Sauerstoffs²⁾ ist der exakte Wert für jene Spannung 12,5 bzw. 12,2 Volt. Danach hat also Henry auch diese Spannung um etwa 2 Volt zu hoch bestimmt, es ergibt sich aber der richtige Wert, wenn man auch hier die Voltaspannung subtrahiert. (Entsprechend dürfte der Wert von 21,2 Volt in 19,2 Volt umzuändern sein, was dem aus den Bandenspektren berechneten Werte entspricht.)

Auf die Arbeit von Wansbrough-Jones³⁾, der erst bei 25 Volt eine Ozonbildung durch Elektronenstoß fand, braucht hier wohl nicht näher eingegangen zu werden.

2. Berechnung der Anregungsspannung (und der Ionisierungsspannungen) des Sauerstoffmoleküls aus den Bandenspektren. Da bei der Ozonbildung durch Elektronenstoß sowohl wie durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht keine Ionen entstehen, entspricht diesem Vorgang eine Anregung des Sauerstoffmoleküls.

¹⁾ J. T. Tate u. P. T. Smith, Phys. Rev. (2) **39**, 270, 1932. — ²⁾ R. S. Mulliken u. D. S. Stevens, ebenda **44**, 720, 1933. — ³⁾ O. H. Wansbrough-Jones, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 530, 1930.

Der sicherste Wert für diese Anregungsspannung dürfte zur Zeit wohl aus spektroskopischen Daten, also aus den Bandenspektren abzuleiten sein, nachdem die komplizierten Verhältnisse in den Bandenspektren des Sauerstoffmoleküls vor allem durch die Arbeiten von Birge und Sponer¹⁾, Mulliken²⁾ und Herzberg³⁾ weitgehend geklärt erscheinen. Nach ihnen ist der Grundzustand des Sauerstoffmoleküls ${}^3\Sigma_g^-$ mit der Elektronenkonfiguration der äußeren Elektronen:

$$\left(\begin{array}{ccccc} 2s\sigma & 3s\sigma & 2p\pi & 3p\sigma & 3d\pi \\ 2 & 2 & 4 & 2 & 2 \end{array} \right).$$

(Je zwei der vier übrigen Elektronen bilden bei jedem der Sauerstoffatome eine abgeschlossene *K*-Gruppe; sie kommen hier nicht in Betracht.)

Für die Ozonbildung kommt nun offenbar vor allem der Übergang aus dem Grundzustand in einen höheren Zustand in Frage, der den Schumann-Runge-Banden des Molekülspektrums des Sauerstoffs entspricht. Dieser Anregung kommt nach Herzberg⁴⁾ der Vorgang ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^-$ zu, wobei der angeregte Zustand die Konfiguration der äußeren Elektronen

$$\begin{array}{ccccc} 2s\sigma & 3s\sigma & 3p\pi & 3p\sigma & 3d\pi \\ 2 & 2 & 3 & 2 & 3 \end{array}$$

besitzt. Die Potentialkurve, die dieser Anregung bzw. Dissoziation zugehört, ist in Fig. 10⁵⁾ in Kurve 4 wiedergegeben. Der tiefste Punkt dieser Kurve entspricht einem Anregungspotential von 6,09 Volt; zur direkten Dissoziation, und zwar in ein angeregtes und ein unangeregtes O-Atom, führt diese Kurve bei 7,05 Volt.

Die anderen Potentialkurven der Fig. 10 bedeuten folgendes: Die unterste Kurve 1 führt aus dem Grundzustand mit einer Dissoziationsarbeit von 5,09 Elektronenvolt zu zwei unangeregten O-Atomen. Diese, dem thermischen Zerfall (5,09 Elektronenvolt = 117,3 kcal) entsprechende Dissoziation kann aber durch Elektronenstoß aus dem Grundzustand des Sauerstoffmoleküls nicht herbeigeführt werden, da erfahrungsgemäß eine hinreichend starke Anregung der Atomschwingungen durch Elektronenstoß ausgeschlossen ist.

¹⁾ R. T. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. (2) **28**, 259, 1926. — ²⁾ R. S. Mulliken u. D. S. Stevens, ebenda (2) **28**, 259, 1926; R. S. Mulliken, ebenda **32**, 880, 1928. — ³⁾ G. Herzberg, ZS. f. Phys. **57**, 601, 1929. — ⁴⁾ G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 223, 1929. — ⁵⁾ Die Abbildung ist bis auf die neuingezeichnete Kurve 4 dem Handbuch der Physik XXIII, S. 128, Berlin, Jul. Springer, 1933, entnommen (Artikel von W. de Groot und F. M. Penning).

Der Übergang von Kurve 1 nach Kurve 2 entspricht dem Bandenspektrum im sichtbaren Gebiete, das im Absorptionsspektrum des Sonnenlichtes durch die Atmosphäre auftritt, aber auch bei langen Absorptionswegen im Laboratorium erhalten wird. Dies Spektrum besitzt einmal nur eine geringe Intensität entsprechend dem Übergang ${}^3\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$, ferner führt dieser Übergang nur zu relativ schwach, d. h. mit niedrigen Quantenzahlen schwingenden Zuständen. Da nun die Wahrscheinlichkeit der Anregung durch Elektronenstoß der der Anregung durch Strahlung weitgehend parallel geht, wird man wohl durch Elektronenstoß einen Übergang von Kurve 1 in 2 erzwingen können, aber nur die Umgebung der Minima der Kurve erreichen und somit keine Dissoziation erhalten. Dasselbe gilt in gewisser Weise für den Übergang in die Kurve 3, welchem ein im Quarzultraviolett im Gebiet von 2600 bis 2400 Å gelegenes, sehr schwaches Absorptionsspektrum entspricht, das Herzberg¹⁾ gefunden hat.

Auch der Übergang in diese Kurve durch Elektronenstoß dürfte, selbst wenn er eintritt, aus demselben Grunde wie bei Kurve 1 nicht zu einer Dissoziation führen, wenn auch das Minimum dieser Kurve 3 dem Dissoziationspotential sehr nahe liegt.

Die Kurve 5 entspricht dem ionisierten Sauerstoffmolekül O_2^+ , die Kurve 6 dem angeregten ionisierten O_2^{+1} -Molekül. Bei hinreichender Anregung der Schwingungen führen beide Kurven zu der Dissoziation in ein O- und ein O^+ -Atom.

Eine Ozonbildung wird in erster Linie eintreten beim Zerfall des Moleküls in O-Atome. Ein solcher Zerfall durch Elektronenstoß erscheint nach

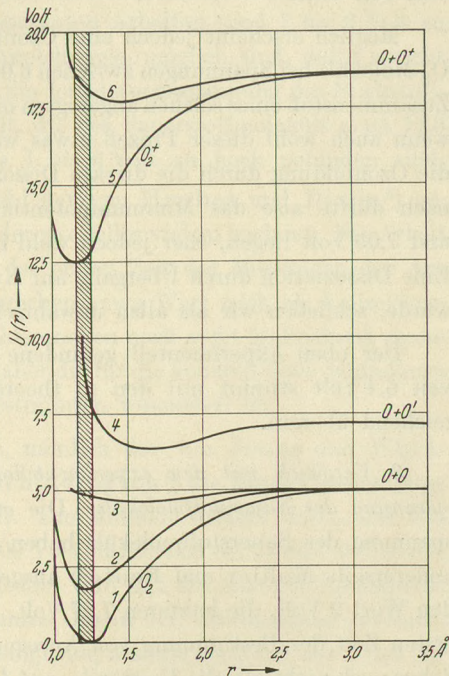


Fig. 10. Potentialkurven des Sauerstoffmoleküls.

¹⁾ G. Herzberg, Naturwissensch. 20, 577, 1932.

dem oben diskutierten Potentialkurvenbild gewährleistet durch Übergang vom Grundzustand des O_2 -Moleküls auf ein Gebiet der Kurve 4, das höher liegt als die Dissoziationsarbeit von 7,05 Volt. Ebenso wird natürlich eine Ozonbildung bei Übergang in Kurve 6 eintreten bei Potentialen oberhalb von 18,7 Volt.

Möglich erscheint jedoch eine Ozonbildung auch durch Anregung des O_2 -Moleküls bei Spannungen zwischen 6,09 und 7,05 Volt mit nachfolgendem Zusammenstoß eines solchen angeregten mit einem unangeregten O_2 -Molekül, wenn auch wohl dieser Prozeß etwas weniger Wahrscheinlichkeit hat als die Ozonbildung durch die direkte Dissoziation bei Kurve 4 oder 6. Hier nach dürfte also das Minimumpotential für Ozonbildung zwischen 6,09 und 7,05 Volt liegen, eher jedoch wohl in der Nähe des letzteren Wertes. Eine Dissoziation durch Übergang auf Kurve 3, die nur 5,09 Volt erfordern würde, schließen wir als allzu unwahrscheinlich aus.

Der oben experimentell gefundene Wert für das Minimumpotential von 6,4 Volt stimmt mit den so theoretisch erschlossenen Werten hinreichend überein.

3. *Vergleich mit den experimentellen Bestimmungen der Anregungsspannung des Sauerstoffmoleküls.* Die ersten Messungen der Anregungsspannung des Sauerstoffmoleküls haben einerseits Franck und Hertz¹⁾, andererseits Mohler und Foote²⁾ ausgeführt. Die ersteren fanden dafür den Wert 9 Volt, die letzteren 7,87 Volt. Beide Arbeiten stammen aus der ersten Zeit der Bestimmung von Anregungsspannung und berücksichtigen daher noch nicht alle die Umstände, auf die man später aufmerksam wurde, und können daher noch nicht die höchste Genauigkeit beanspruchen. So ist die Volta-Spannung zwischen dem heißen Glühdraht und der kalten Anode nicht berücksichtigt; freilich ist diese im Vakuum für heißes gegen kaltes Platin nach Rothe³⁾ nicht sehr hoch und beträgt nur einige Zehntel Volt: Es wäre aber sehr wohl möglich, daß sie im Sauerstoff, auch in solchem von geringem Druck, der ja schon die Elektronenemission sehr stark herabsetzt (siehe S. 432), wesentlich größer ist. Jedenfalls entspricht auch beim Stickstoff weder der von Franck und Hertz gemessene Wert von 7,5 Volt, noch der von Mohler und Foote gemessene Wert von 8,25 Volt der kleinsten Anregungsspannung beim Stickstoff; diese beträgt vielmehr

¹⁾ J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 34, 1913. —

²⁾ F. L. Mohler u. P. D. Foote, Bureau of Standards publicat. Nr. 400, 14. Oktober 1920; Phys. Rev. (2) **15**, 555, 1925. — ³⁾ H. Rothe, ZS. f. techn. Phys. **6**, 633, 1925.

nach Smith¹⁾ 6,3 Volt, nach Meier-Leibnitz und Sponer²⁾ 6,7 Volt. Der aus den Bandenspektren entnommene theoretische Wert beträgt nach Weigel und Fischer³⁾ und nach Herzberg und Sponer⁴⁾ 6,1 Volt, also 2 Volt weniger als man früher angenommen hatte. Es liegt daher nicht fern, daß ähnlich wie der Wert der Anregungsspanne des Stickstoffs auch der des Sauerstoffs in den genannten Arbeiten rund 1 bis 2 Volt zu hoch gefunden ist. Daß solche Abweichungen möglich sind, dafür spricht auch, daß bei Mohler und Foote die Ionisierungsspannung des Stickstoffmoleküls statt zu 15,6 zu 16,9 Volt, die des Sauerstoffmoleküls statt 12,3 zu 15,4 Volt, beide also ebenfalls 1 bis 2 Volt zu hoch gefunden sind.

Ähnliche Bedenken dürfte wohl der von Hughes und Dixon⁵⁾ gefundene Wert von 9,2 unterliegen, der zweifellos viel zu hoch ist. Die Arbeit dieser Autoren stammt noch aus der ersten Zeit der Messungen der Anregungspotentiale (die Verfasser sprechen jenen Wert noch als Ionisationspotential an), als die möglichen Fehlerquellen noch nicht hinreichend genau bekannt waren. Es weichen auch daher die für die anderen Gase gefundenen Werte von den später genauer bestimmten wesentlich ab.

Nach einer anderen Methode, nämlich der von Jones und Whiddington⁶⁾, haben Roberts und Whiddington⁷⁾ die Anregungsspannung von Sauerstoffmolekülen bestimmt. Die Methode besteht darin, daß aus einem Elektronenstrahl von etwa 100 Volt magnetisch ein Strahl bestimmter Elektronengeschwindigkeit ausgeblendet wird und auf eine photographische Platte fällt. Wird ein sehr verdünntes Gas in den Strahlengang gebracht, so wird ein Teil der Moleküle angeregt, ein anderer ionisiert usw.; die Geschwindigkeit eines Teiles der Elektronen des Strahles wird dabei um den Betrag der Anregungsspannung, der Ionisierungsspannung usw. verkleinert. Diese Elektronen beschreiben daher in dem Magnetfeld eine andere Kreisbahn und zeichnen auf der photographischen Platte an anderer Stelle wie vorher eine Linie ein. Die Differenz dieser neuen Linie gegenüber der primären entspricht dem Geschwindigkeitsverlust, der in Volt ausgerechnet wird. Der Vorteil der Methode ist vor allem der, daß zusätzliche Potentialdifferenzen keine Rolle spielen. Nach dieser Methode glauben die genannten

¹⁾ H. D. Smith, Phys. Rev. (2) **14**, 409, 1919. — ²⁾ H. Meier-Leibnitz u. H. Sponer, ZS. f. Phys. **89**, 431, 1934. — ³⁾ W. Weigel u. H. Fischer, ZS. f. Phys. **89**, 283, 1925. — ⁴⁾ G. Herzberg u. H. Sponer, ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 1, 1934. — ⁵⁾ A. Ll. Hughes u. A. A. Dixon, Phys. Rev. (2) **10**, 495, 1917. — ⁶⁾ H. Jones u. R. Whiddington, Phil. Mag. (7) **6**, 889, 1928. — ⁷⁾ J. E. Roberts u. R. Whiddington, Proc. Leeds Phil. and Lit. Soc. **2** (Teil 1), 12, 1929.

Autoren, für Sauerstoff eine Anregungsspannung von 8,5 Volt und eine Ionisierungsspannung von 12,9 Volt ihren Messungen entnehmen zu können. Es ist jedoch mißlich, daß das Maximum, das dem primären Strahl entspricht, in der photometrischen Auswertung der Kurve allzu groß gegenüber den anderen Maximis wird und außerdem in der Fig. 1 der genannten Arbeit nicht symmetrisch liegt. Die Auswertung dieser Kurven ist daher nicht so sicher, wie man annehmen könnte. Eine eigene Auswertung der Kurven der Abbildung der Arbeit ergibt für die Anregungsspannung 7,1 statt 8,5 Volt, wenn man den Abstand der Maxima der Ionisierungs- und der Anregungsspannung wie in der Figur gleich $12,9 - 8,5 = 4,4$ Volt setzt und statt des Wertes 12,9 Volt für die Ionisierungsspannung den richtigen Wert 12,2 Volt. Dieser Wert von 7,1 Volt kommt dem hier für die Ozonbildung gefundenen von 6,5 Volt schon wesentlich näher.

Messungen der Anregungsspannung und Ionisierungsspannung des Sauerstoffmoleküls sind ferner von Boucher¹⁾ vorgenommen, und zwar der ersteren nach der Franck-Hertzschen Methode des unelastischen Elektronenstoßes, jedoch mit periodisch mit steigender Spannung wiederholter Anregung. Hier fallen bei Bestimmung der Spannung zwischen zwei Anregungsmaximis die bei Auswertung der ersten Potentialdifferenz von 0 an gerechneten störenden Werte der Volta-Differenz, der der jeweiligen Temperatur des Glühdrahtes entsprechenden Geschwindigkeit der austretenden Elektronen usw. aus. Boucher findet so 8 Volt für das Anregungspotential. Wertet man jedoch die in seiner Abhandlung wiedergegebenen Kurven möglichst exakt aus, so findet man wesentlich weniger, nämlich etwa 7,3 Volt. Der nach der Lenardschen Methode gefundene Wert von 14,0 Volt für die Ionisierungsspannung ist gegenüber dem richtigen von 12,3 Volt ebenfalls erheblich zu hoch.

Eine etwas indirekte Bestimmung der Anregungsspannung des Sauerstoffmoleküls hat Dalton²⁾ ausgeführt, indem er das Minimumpotential bestimmte, bei dem Sauerstoff aktiviert wird, sodaß er Kohlenstoff zu Kohlenensäure oxydiert. Es wurde sowohl die Strompotentialkurve nach der Methode von Franck-Hertz aufgenommen, sowie der Beginn der Druckabnahme bei Auftreten der Oxydation gemessen. Die angewandten Sauerstoffdrucke liegen zwischen 0,05 bis 0,4 mm Hg-Druck. Das Einsetzen der Druckabnahme war recht unscharf, ebenso zeigten die Strom-Potentialkurven

¹⁾ P. G. Boucher, Phys. Rev. (2) **19**, 189, 1922. — ²⁾ R. H. Dalton, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2366, 1929.

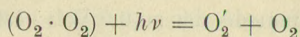
keinen besonders scharfen Knick. Dalton gibt als Mittel aus diesen Messungen 7,9 Volt an, einen Wert, der wegen des Potentials der Calciumglüh-elektrode gegen die Platinanode, das zu 0,9 Volt bestimmt wurde, korrigiert ist. Man kann jedoch aus den mitzuteilenden Kurven ebensogut den unkorrigierten Wert von 7,5 Volt herauslesen, der dann also korrigiert 6,6 Volt ergeben würde. Überhaupt wäre ja wohl nicht der Mittelwert, sondern der kleinste der von Dalton gefundenen Werte der richtige, der dem eben angegebenen Wert auch nachkommt.

4. *Ozonbildung durch ultraviolette Strahlung.* Zur Aufklärung über das Minimumpotential der Ozonbildung können auch die Untersuchungen über die photochemische Ozonbildung beitragen, da bekanntlich die Anregungswahrscheinlichkeit durch Strahlung der durch Elektronenstoß weitgehend entspricht. Diese photochemische Ozonbildung ist von Bonhoeffer und Harteck¹⁾ eingehend diskutiert worden.

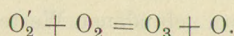
Die Bildung von Ozon durch ultraviolette Strahlung ist von mehreren Autoren²⁾ untersucht worden. In Sauerstoff von Atmosphärendruck erhielt Regener mit der Strahlung eines kondensierten Aluminiumfunken eine stationäre Ozonkonzentration von 2,2%; die Hauptintensität eines solchen Aluminiumfunken liegt im Ultraviolett zwischen 1719 und 1884 Å, entsprechend 7,2 und 6,6 Volt. Diese Werte stimmen also mit den aus den Bandenspektren abgeleiteten Werten und der hier experimentell gefundenen Spannung sehr gut überein. Die genaue langwellige Grenze der ozonbildenden Strahlung ist nicht genau bestimmt. Jedoch läßt sich sagen, daß Strahlung mit einer größeren Wellenlänge als 2420 Å (entsprechend 117,3 kcal oder 5,09 Volt) nur angeregte O_2' -Moleküle der Potentialkurven 2 bzw. 3 (Fig. 10) liefern könnte, die aus den oben angeführten Gründen keine Ozonbildung herbeiführen dürften. Nun hat allerdings Warburg noch Ozonbildung durch Strahlung der Wellenlängen 2070 und 2530 Å erhalten, allerdings nur bei hohen Sauerstoffdrucken von etwa 100 Atm. Hier dürfte die Einwirkung des Lichtes auf O_4 -Moleküle stattfinden, die nach Finkelburg³⁾ als lockere, durch van der Waalsche Kräfte gebundene doppelte Sauerstoffmoleküle bei den hohen Drucken vorhanden sind. Bonhoeffer und Har-

¹⁾ K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Grundlagen der Photochemie, Dresden u. Leipzig 1933, S. 251—253. — ²⁾ E. Warburg, Berl. Ber. 1912, S. 216; 1914, S. 372; ZS. f. Elektrochem. **27**, 133, 1921; Handb. d. Experimentalphysik **18**, 640, Leipzig 1928; F. Weigert, ZS. f. phys. Chem. **80**, 78, 1912; E. Regener, Ann. d. Phys. **20**, 1033, 1906; vgl. auch Ph. Lenard, ebenda **1**, 486, 1900. — ³⁾ W. Finkelburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932; W. Finkelburg, ebenda **90**, 1, 1934; **96**, 699, 1935.

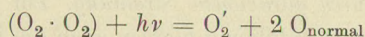
teck vermuten, daß für die Wirkung der Strahlung der Wellenlänge von 2530 Å die Reaktion



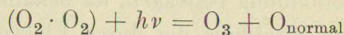
in Frage kommt, also ein angeregtes O'_2 -Molekül entsteht, das dann zur Ozonbildung führt über die Reaktion



Für Strahlung der Wellenlänge 2070 Å halten sie die Reaktion



oder



für wahrscheinlich.

Bei der Ozonbildung durch Strahlung einer Quecksilberlampe bei Atmosphärendruck dürfte es nach Bonhoeffer und Harteck vielleicht die Linie der Wellenlänge 1849 Å sein, die wirksam ist; ihr entsprechen 6,3 Volt. Sie erzeugt also ein angeregtes Molekül der Potentialkurve 4 mit sechs Schwingungsquanten. Das steht mit dem über die Wirkung der Elektronenstöße Gesagten durchaus in Übereinstimmung.

Jedenfalls geht aus diesen Angaben über die photochemische Ozonbildung mit Sicherheit hervor, daß für die Ozonbildung eine Dissoziation des Sauerstoffmoleküls in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom bei 7,05 Volt nicht unbedingt erforderlich ist, sondern daß auch schon angeregte Sauerstoffmoleküle der Potentialkurve 4 nach Zusammenstoß mit einem normalen Sauerstoffmolekül Ozon bilden können.

5. *Zusammenhang des Minimumpotentials der Ozonbildung mit der Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls.* Eine direkte Messung der Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls hat nur Copeland¹⁾ ausgeführt, indem er die Wärmetönung bei der Wiedervereinigung von O-Atomen maß; er fand dafür 131 kcal (entsprechend 5,7 e-Volt). Eine sehr große Genauigkeit scheint dieser allerdings schwierigen Messung jedoch wohl nicht zuzukommen.

Dagegen gibt es eine um so größere Zahl²⁾ mehr oder weniger indirekter Berechnungen der Dissoziationsenergie teils aus thermischen Daten, vor allem aber aus den Bandenspektren. Die so erhaltenen Werte schwanken

¹⁾ L. C. Copeland, Phys. Rev. (2) 36, 1221, 1930. — ²⁾ Literatur siehe bei Copeland unter ¹⁾.

innerhalb weiter Grenzen, sie liegen zwischen 253, ja 413 kcal bis herab zu 110 kcal und weniger; im allgemeinen zeigen die Werte mit fortschreitender Aufklärung der komplizierten Verhältnisse bei den Bandenspektren eine Tendenz zur Abnahme.

Durch die neueren Untersuchungen scheint nun die Frage endgültig geklärt zu sein. Herzberg¹⁾ zeigte, daß der $^3\Sigma_u^-$ -Zustand bei einem Elektronenstoßpotential von 7,05 Volt in ein normales $2p^3P_2$ -O-Atom und ein angeregtes $2p^1D_2$ -O'-Atom dissoziiert. Die Spannung nun, die nötig ist, um ein normales O-Atom in ein angeregtes O'-Atom zu überführen, konnte Frerichs²⁾ aus spektroskopischen Daten des Sauerstoffatoms zu 1,96 Volt berechnen. Dann ergibt sich die Dissoziationsarbeit des Sauerstoffmoleküls in zwei normale, unangeregte O-Atome zu $7,05 - 1,96 = 5,09$ Volt. Dem entspricht eine Wärmetönung von 117,3 kcal.

Das Minimumpotential der Ozonbildung liegt also höher, als der Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls entspricht, sowohl, wenn die Ozonbildung über angeregte O'_2 -Moleküle erfolgt, deren Bildung ein Minimumpotential von 6,09 Volt erfordert, als auch, wenn sie durch den Zerfall des Sauerstoffmoleküls in O- und O'-Atome, die erst bei 7,05 Volt gebildet werden, eintritt. Die direkte Dissoziation in zwei unangeregte O-Atome durch Elektronenstoß bei 5,09 Volt kommt aus den oben auseinandergesetzten Gründen kaum in Frage.

Zusammenfassung.

Es wurde das Minimumpotential für die Ozonbildung durch Elektronenstoß bestimmt und zu 6,3 Volt gefunden, also wesentlich niedriger als der von Henry gefundene Wert von 8,9 Volt. Die Differenz scheint im wesentlichen darauf zurückzuführen zu sein, daß die Volta-Potentialdifferenz bei den Versuchen von Henry nicht berücksichtigt ist. Eine eingehende Diskussion der Bandenspektren des Sauerstoffmoleküls und der aus ihnen abgeleiteten Potentialkurven ergab als Werte der Spannungen, die eine Ozonbildung herbeiführen können, Werte zwischen 6,09 und 7,05 Volt. Für die Ozonbildung der angeregten O'_2 -Moleküle kommen hiervon die Spannungen unter 7,05 Volt in Betracht, für die Ozonbildung durch den Zerfall des Sauerstoffmoleküls in ein angeregtes und ein unangeregtes O-Atom ein Elektronenstoßpotential von 7,05 Volt. Das steht also mit

¹⁾ G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) 4, 223, 1929. — ²⁾ R. Frerichs, Phys. Rev. (2) 36, 398, 1930.

dem hier gefundenen Minimumpotential für die Ozonbildung von 6,3 Volt in hinreichender Übereinstimmung. Eine weitere Diskussion der experimentell bestimmten Anregungspotentiale des Sauerstoffmoleküls ergab, daß die früher gefundenen Werte von 8 bis 9 Volt offenbar zu hoch sind, daß man vielmehr auf einen kleineren Wert von 6 bis 7 Volt schließen muß. Ein solcher Wert zwischen etwa 6,6 bis 7,2 Volt für das Minimumpotential der Ozonbildung folgt ferner aus den Messungen der photochemischen Ozonbildung durch ultraviolette Strahlung. Das so festgelegte Minimumpotential für die Ozonbildung durch Elektronenstoß liegt also 1 bis 2 Volt über dem Wert für die Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls, der der jetzt sichergestellte Wert von 117,3 kcal oder 5,09 e-Volt zukommt. Dieser Unterschied beruht bekanntlich darauf, daß bei der thermischen Dissoziation des Sauerstoffmoleküls zwei normale, unangeregte O-Atome entstehen während bei der Aufspaltung des Sauerstoffmoleküls durch Elektronenstoß ein angeregtes und ein unangeregtes O-Atom gebildet wird.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

Molekülspektren

und ihre Anwendung auf chemische Probleme

Von

Dr. **H. Sponer**

a. o. Professor an der Universität Göttingen, z. Zt. Universität Oslo

I. Tabellen. VI, 154 Seiten. 1935. RM 16.—; gebunden RM 17.60

II. Text. Mit 87 Abbild. XII, 506 Seiten. 1936. RM 36.—; geb. RM 37.80

(Der Tabellenband bildet Band XV, der Textband Band XVI der Monographiensammlung „Struktur und Eigenschaften der Materie“)

Tabellenband

Der Tabellenband bringt spektroskopische Moleküldaten und -konstanten. Der erste Teil enthält alle bisher bandenspektroskopisch bekannten zweiatomigen Moleküle. Es werden Angaben über die Elektronenterme, Schwingungsterme, Rotationsterme und das Wechselwirkungsglied zwischen Schwingung und Rotation gemacht, ferner über Kernabstände, Dissoziationsarbeiten und Dissoziationsprodukte der einzelnen Terme, Lage der betreffenden Spektren in Wellenlängen. In besonderen Tabellen ist angegeben, in welchen Spektren bisher Prädissoziation gefunden, wo ein Isotopieeffekt beobachtet wurde und welche Banden bisher auf Intensitätswechsel untersucht worden sind.

Die mehratomigen Moleküle umfassen zwei Teile, deren erster sich auf Ultrarot- (und Raman-) Spektren bezieht. Es werden von den gut bekannten und einigermaßen gut bekannten Molekülen Grundfrequenzen und deren Auftreten im Ultrarot- oder Ramanspektrum angegeben, ferner zu den einzelnen Frequenzen gehörige Schwingungsmodelle und — wo bekannt — Trägheitsmomente, Kernabstände und Valenzwinkel. Eine besondere Rubrik enthält Bemerkungen. Der dritte Teil bringt die Elektronenspektren mehratomiger Moleküle. Da hier noch sehr viel unvollständig gedeutetes Material vorhanden ist, wurde außer der Angabe von Spektren und Frequenzen besonders auf die Rubrik „Bemerkungen“ zur kurzen Charakterisierung Wert gelegt. Schließlich ist ein vierter Abschnitt für Elektronenstoßdaten in Molekülen aufgenommen worden.

Textband

Inhaltsübersicht: Kurze Einführung in die Atomspektren nach der alten Quantentheorie. — Kurze Einführung in die Quantenmechanik. — Molekülspektren. Zweiatomige und mehratomige Moleküle. — Bestimmung chemisch wichtiger Größen aus Bandenspektren. — Die chemische Bindung und die chemische Wertigkeit. Überblick über die Bindungsarten bei Gasmolekülen. Die Atombindung (homöopolare Valenz). Die Ionenbindung (heteropolare Valenz). Die Polarisations- oder van der Waalssche Bindung. — Molekülanregung durch Stöße. Anregung (Ionisierung, Dissoziation) durch Elektronenstoß. Anregung (Ionisierung, Dissoziation) durch Stoß neutraler Atome bzw. Moleküle. (Umsatz von kinetischer Energie in Anregungsenergie.) Anregung (Ionisierung, Dissoziation) durch Stoß angeregter Atome bzw. Moleküle. (Umsatz von Anregungsenergie und Translationsenergie.) Anregung (Ionisierung, Dissoziation) durch Stoß von Atom- bzw. Molekülionen. (Umsatz von kinetischer Energie und Ionisierungsenergie in Anregungs- und Ionisierungsenergie.) — Weitere Anwendungen spektroskopischer Ergebnisse auf chemische Probleme. Die photochemischen Primärreaktionen. Bemerkungen zur Reaktionskinetik. Photochemische Sekundärreaktionen. Sensibilisierte Photoreaktionen. Bemerkungen zur Katalyse. Chemilumineszenz. Zur Bedeutung des schweren Wasserstoffisotops für chemische Vorgänge. — Anhang zum Tabellenband. — Namen- und Sachverzeichnis.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Handbuch der Astrophysik

Herausgegeben von

G. Eberhard A. Kohlschütter H. Ludendorff

Soeben erschienen:

Band VII

Ergänzungsbandberücksichtigend die Literatur bis Ende 1934
nebst einem Generalregister des Gesamtwerkes

Mit 110 Abbildungen. IX, 755 Seiten. 1936. RM 126.—; gebunden RM 129.—

Vorzugspreis für Mitglieder der Astronomischen Gesellschaft

RM 100.80; gebunden RM 103.20

Inhaltsübersicht: **Band I:** Kap. 3. Spektroskopie. Von K. W. Meissner, Frankfurt a. M. — Kap. 5. Apparate und Methoden zur Messung der Gesamtstrahlung der Himmelskörper. Von W. E. Bernheimer, Wien. — **Band II:** Kap. 1. Theoretische Photometrie. Von E. Schoenberg, Breslau. — Kap. 2. Spektralphotometrie. Von H. Brück, Potsdam. — Kap. 3. Kolorimetrie. Von H. von Klüber, Potsdam. — Kap. 4. Lichtelektrische Photometrie. Von H. Rosenberg, Kiel. — Kap. 5. Photographische Photometrie. Von G. Eberhard, Potsdam. — Kap. 6. Visuelle Photometrie. Von W. Hassenstein, Potsdam. — **Band III:** Kap. 2 u. 8. Thermodynamik der Sterne und Pulsationstheorie. Von B. Strömngren, Kopenhagen. — Kap. 3. Die Ionisation in den Atmosphären der Himmelskörper. Von B. Strömngren, Kopenhagen. — Chap. 4. The Principles of Quantum Theory. By S. Rosseland, Oslo. — Kap. 5. Gesetzmäßigkeiten in den Serienspektren. Von W. Grotrian, Potsdam. — Kap. 6. Theorie der Multiplettspektren. Von O. Laporte, Ann Arbor (Michigan). — Kap. 7. Bandenspektren. Von K. Wurm, Potsdam. — **Band IV:** Kap. 1. Strahlung und Temperatur der Sonne. Von W. E. Bernheimer, Wien. — Chap. 2. Solar Physics. By G. Abetti, Firenze. — Chap. 3. Eclipses of the Sun. By S. A. Mitchell, Charlottesville, Va. — Kap. 4. Die physische Beschaffenheit des Planetensystems. Von K. Graff, Wien. — Kap. 5. Kometen und Meteore. Von A. Kopff, Berlin-Dahlem. — **Band V:** Kap. 1. Klassifizierung und Beschreibung der Sternspektren. Von Fr. Becker, Bonn. — Kap. 2. Zur Statistik der Spektraltypen. Von Fr. Becker, Bonn. — Kap. 3. Die Temperaturen der Fixsterne. Von W. Becker, Potsdam. — Chap. 4. Luminosities, Colours, Diameters, Densities, Masses of the Stars. By K. Lundmark, Lund. — Chap. 5. Stellar Clusters. By H. Shapley, Cambridge (Mass.). — Chap. 6. The Nebulae. By H. D. Curtis, Ann Arbor (Michigan). — Kap. 7. Die Milchstraße. Von B. Lindblad, Stockholm. — **Band VI:** Chap. 1. The Radial Velocities of the Stars. By K. G. Malmquist, Stockholm. — Kap. 2. Die veränderlichen Sterne. Von H. Ludendorff, Potsdam. — Chap. 3. Novae. By F. J. M. Stratton, Cambridge. — Kap. 4. Doppelsterne. Von W. Rabe, München. — Erläuterungen zu den Abkürzungen. — Sachverzeichnis zu Band I—VII.

Übersicht über das Gesamtwerk:

- Band I: **Grundlagen der Astrophysik.** I. Teil. Mit 299 Abbildungen. XII, 564 Seiten. 1933. RM 96.—; gebunden RM 99.—
- Band II: **Grundlagen der Astrophysik.** II. Teil. 1. Hälfte. Mit 134 Abbildungen. XI, 430 Seiten. 1929. RM 59.40; gebunden RM 62.10
2. Hälfte. Mit 85 Abbildungen. VII, 322 Seiten. 1931. RM 48.60; gebunden RM 51.48
- Band III: **Grundlagen der Astrophysik.** III. Teil. 1. Hälfte. Mit 44 Abbildungen. X, 473 Seiten. 1930. RM 66.60; gebunden RM 69.30
2. Hälfte. Mit 131 Abbildungen. VIII, 358 Seiten. 1930. RM 52.92; gebunden RM 55.80
- Band IV: **Das Sonnensystem.** Mit 221 Abbildungen. VIII, 501 Seiten. 1929. RM 68.40; geb. RM 70.92
- Band V: **Das Sternsystem.** I. Teil. 1. Hälfte. Mit 173 Abbildungen. X, 574 Seiten. 1932. RM 96.—; gebunden RM 99.—
2. Hälfte: Mit 118 Abbildungen und 2 Tafeln. X, 582 Seiten. 1933. RM 96.—; geb. RM 99.—
- Band VI: **Das Sternsystem.** II. Teil. Mit 123 Abbildungen. IX, 474 Seiten. 1928. RM 59.40; gebunden RM 61.83

*Jeder Band ist einzeln käuflich, Bandteile werden nicht einzeln abgegeben***VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN**

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn A. G., Braunschweig

Printed in Germany