

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

XI.

Ozonisierung des Sauerstoffes durch α -Strahlen

von

S. C. Lind (Michigan, U. S.).

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1911.)

1.

Es ist bekannt, daß die Luft, welche sich in direkter Berührung mit einem starken Radiumpräparat befindet, ozonisiert wird, und zwar in dem Maße, daß das gebildete Ozon durch seinen charakteristischen Geruch deutlich zu konstatieren ist. Auch ist dauernder Ozongeruch zu bemerken, wo reichliche Mengen von α -Strahlen durch eine dünne Glimmer- oder Glaswand an die Luft gelangen. Falls die Wand eine solche Stärke hat, daß keine α -Strahlen mehr durchkommen, bleibt die erwähnte Erscheinung aus. Deshalb hat man vermutet, daß die Ozonisierung auf Einfluß der α -Strahlen zurückzuführen ist. Bis jetzt hat niemand die gebildete Ozonmenge gemessen, noch das Verhältnis zwischen dieser Menge und dem Betrag der Bestrahlung gesucht, obwohl eine solche Betrachtung große Bedeutung in manchen Richtungen besitzen könnte.

Besonders deutlich kommt die Ozonbildung zutage in der Nähe von einem sehr kleinen und dünnwandigen Glaskügelchen, in welches man erhebliche Mengen von Emanation hineingeführt hat. Die Herstellungsmethode für solche Kügelchen wird an späterer Stelle beschrieben; es sei hier nur erwähnt, daß die in dieser Arbeit benutzten Kügelchen Durchmesser von 1 bis 2 *mm*

und Wandstärken von 0·005 bis 0·01 *mm* hatten und infolgedessen eine 1 bis 2 *cm* Luftschicht entsprechende Absorption zeigten. Statt mit Luft schien es vorteilhafter, mit reinem Sauerstoff unter den Bedingungen zu arbeiten, die erforderlich sind für das volle Ausnutzen der α -Strahlen sowie für die genaue chemische Bestimmung der allerdings nicht sehr reichlichen Ozonmengen.

Aus den Versuchen folgt ein Ergebnis, das besonderes Interesse darbietet, nämlich: die Gesamtzahl der am Ende des Versuches chemisch gemessenen Ozonmoleküle hat dieselbe Größenordnung wie die Gesamtzahl der während des Versuches durch α -Strahlen gebildeten Sauerstoffionen. Diese Tatsache führt direkt zu einer Ionentheorie des Ozonisierungsprozesses, die ungefähr folgendermaßen lautet, daß ein Sauerstoffion mit einem Sauerstoffmolekül zusammentrifft, um ein Ozonmolekül zu bilden. Der wahrscheinliche Mechanismus einer derartigen Reaktion wird an späterer Stelle (§ 10) genauer auseinandergesetzt. Es sei noch erwähnt, daß, obwohl die gefundene Ausbeute an Ozon den durch diese Theorie verlangten Betrag zuweilen erreicht und ihn nie übertrifft, sie doch manchmal in etwas unerklärlicher Weise auf das zwei- bis dreifache herunterfällt (§ 8). Immerhin ist es unbestreitbar, daß die Erklärung der Resultate durch Annahme eines engen Zusammenhanges zwischen Ionenzahl und Ozonmolekülzahl die wahrscheinlichste bleibt.

2. Herstellung von Glaskügelchen, welche für α -Strahlen durchlässig sind.

Schon bei ihrer schönen Arbeit über das Entstehen des Heliums aus α -Strahlen haben es Rutherford und Royds (Phil. Mag., 17, 281 [1909]) zustande gebracht, dünnwandige, für α -Strahlen durchlässige Glaskapillaren zu ziehen. Doch haben sie keine Einzelheiten für ihre Herstellung angegeben. Deshalb war es nötig, eine Methode neu auszuarbeiten, nur von der Kenntnis ausgehend, daß man in einem zweiten Glasrohr unter etwas erhöhtem Drucke zu arbeiten hat. Die Versuche wurden unter Mitarbeit von Herrn Prof. Duane im Laboratorium von Mme. Curie unternommen und sind in so

einfacher Weise gelungen, daß die Methode von allgemeinem Interesse sein dürfte. Sie wird hier deshalb ausführlich beschrieben. Statt Kapillaren zu ziehen, wurde versucht, sehr kleine Kügelchen zu blasen, welche für manche Zwecke gewisse Vorteile besitzen.

Man zieht direkt in schwach geblasener Flamme ein möglichst dünnwandiges, weiches Glasrohr (6 bis 8 *mm* Durchmesser) aus, bis es einen Kapillarteil von zirka 1 *mm* Durchmesser und 0·1 *mm* Wandstärke hat. Um den Kapillarteil noch dünner zu ziehen, konstruiert man einen einfachen Ofen, der aus einem 20 *cm* langen, horizontal geklemmten Jenaglasrohr besteht, das mit zwei vertikal gestellten Asbestringen versehen ist. Auf den zwei Asbestringen liegt ein Asbestdeckel, der dazu dient, die Hitze auf das Glasrohr zu zentralisieren. Der an beiden Enden offene Glasofen dient einfach als Schutz gegen die direkte Hitze der Flamme. Was man aber an Temperatur verliert, muß durch entsprechend stärkeren Druck kompensiert werden, um das Glas zu verarbeiten. Der Druck wird mittels eines gewöhnlichen Fußgebläses erzeugt. Das oben erwähnte Kapillarrohr wird innerhalb des Ofens unter schwachem Drucke noch dünner gezogen, bis sein Gesamtdurchmesser 0·1 bis 0·2 *mm* erreicht. Man bricht die Kapillare an der engsten Stelle ab, wo sie sich noch ausblasen läßt (zu probieren), schmilzt sie am äußeren Rande einer kleinen Flamme zu und versucht das Ende in ein Kügelchen von 1 bis 2 *mm* Durchmesser auszublasen. Dies geschieht auch innerhalb des Ofens unter dem stärksten Druck des Gebläses. Das Nichtentstehen des Kügelchens beruht gewöhnlich auf einem der folgenden Gründe: 1. Kapillarstelle zu eng gewählt oder zu starkwandig, 2. Hitze oder Druck ungenügend, 3. ursprüngliches Glas zu hart.

3. Bestimmung des Absorptionsvermögens der Glas-kügelchen.

a) Rohe Schätzung, um die Brauchbarkeit leerer Kügelchen zu prüfen.

Ehe man Emanation in ein neues Kügelchen hineinbringt, möchte man über seine Wandstärke eine Idee gewinnen, welche

Bestimmung keine Schwierigkeiten darbietet, falls man eine bequeme Quelle für α -Strahlen besitzt, wie z. B. ein bereits mit Emanation gefülltes Kügelchen. Man stellt die aktive Quelle unmittelbar hinter das zu untersuchende Kügelchen und gegenüber einem ZnS-Schirme, der sich in 4 bis 5 cm Abstand von dem Kügelchen befindet. Bei dieser Entfernung sieht man zuerst auf dem durch α -Strahlen beleuchteten Schirm nur das schwarze Schattenbild des Kügelchens. Rückt man aber mit dem Schirm näher, erscheint plötzlich, mitten in dem Schattenbild, ein heller Punkt, welcher bedeutet, daß die α -Strahlen erst bei diesem Abstand anfangen, die beiden Glaswände und die Luft zu durchdringen. Daraus schätzt man direkt das Luftäquivalent der beiden Glaswände. Den »Range« der angewandten α -Strahlen, falls er nicht vorher bekannt ist, kann man auch mit einer für diesen Zweck genügenden Genauigkeit dadurch bestimmen, daß man die Entfernung notiert, bei welcher ein erstes Leuchten erscheint, wenn man die aktive Quelle und den ZnS-Schirm allmählich annähert. Im Falle, daß die α -Strahlen die beiden Wände nicht durchdringen können, bringt man ein ZnS-Körnchen in das Kügelchen direkt hinein, um das Leuchten zu beobachten.

b) Genauere Methode.

Den »Lufrange« der α -Strahlen, welche ein mit Emanation gefülltes Kügelchen aussendet, kann man folgenderweise genauer bestimmen. Statt den Abstand zu messen, bei welchem der erste Lichtpunkt auf dem ZnS-Schirm erscheint, bringt man das Kügelchen näher an den Schirm. Der Punkt breitet sich in einen regelmäßigen Lichtkreis aus, welcher sich immer mehr ausdehnt, je geringer die Entfernung zwischen Schirm und Kügelchen wird. Mißt man bei verschiedenen Entfernungen den Durchmesser dieses Kreises und den entsprechenden Abstand des Kügelchens, so kann man den maximalen »Range« aus folgendem einfachen Verhältnis berechnen:

$$\text{Range}^2 = \text{Abstand}^2 + \frac{1}{2} \text{Durchmesser}^2.$$

Um die Messung auszuführen, wird das Kügelchen an einem vertikal verschiebbaren Stativ über die horizontal liegende

Zn S-Platte gestellt und der Abstand mittels eines auf die Platte senkrecht gestellten Maßstabes bestimmt. Dies wird dadurch erleichtert, daß man in der unmittelbaren Nähe des Kügelchens ein kleines, grünes, von α -Strahlen herrührendes Lichtbild direkt auf der Skala des Maßstabes ohne Parallaxfehler ablesen kann. Andererseits ist die Bestimmung des Durchmessers etwas schwieriger, weil das Licht nicht stark genug für direkte Ablesung eines Maßstabes ist. Verstärkt man aber die allgemeine Beleuchtung, so verschwindet das Lichtbild. Diese Schwierigkeit könnte man umgehen, wenn man sich die Mühe gäbe, einen mit Zn S-Teilstrichen versehenen Maßstab zu konstruieren. Ich fand es aber genügend, den Durchmesser mit einem gewöhnlichen, mit Stahlspitzen versehenen Zirkel zu messen. Durch leises Kratzen auf dem Schirme mit den Spitzen bekommt man kleine Funken, welche die genaue Stellung des Zirkels geben. Die Genauigkeit, womit diese Messung durchzuführen ist, kann man aus folgender Reihe ersehen. Man braucht mindestens 20 Millicurie von Emanation, um genügende Beleuchtung zu haben.

Tabelle 1.

Kügelchen A.

Abstand	Durchmesser des Fluoreszenzfleckes	Range
5·8 <i>cm</i>	2·5 <i>cm</i>	5·9 <i>cm</i>
5·4	5·0	5·9
5·0	6·4	5·9
4·5	7·3	5·8
4·1	8·5	5·9
3·3	10·0	6·0
		Mittel 5·9 \pm 0·03 <i>cm</i>

Die regelmäßige Gestalt und Beleuchtung des auf den Zn S-Schirm geworfenen Lichtbildes beweist, daß die Wandstärke des Kügelchens an allen Seiten die gleiche ist. Infolgedessen dürfte man in allen Richtungen eine gleichmäßige

α -Bestrahlung erwarten, nur nicht am Hals, wo die Kapillarverbindung durch Quecksilber abgeschlossen ist. Bei den gebrauchten Kügelchen bildet dies eine Korrektur von nur 1 bis 3% und am anderen Ende bei der ursprünglichen Zuschmelzstelle eine noch zehn- bis hundertfach kleinere, welche vollständig zu vernachlässigen ist.

Wegen der geringen Ausdehnung der Bestrahlungsoberfläche bei diesen kleinen Kügelchen kommen diejenigen geometrischen Korrekturen hier nicht in Betracht, welche gewöhnlich wegen der Strahlrichtungen anzubringen sind. Andererseits muß man in Rücksicht nehmen, daß die durchdrungene Wandstärke davon abhängt, bei welchem Winkel die α -Strahlen an die innere Glaswand gelangen, was sich am günstigsten für die senkrecht und am ungünstigsten für die tangential kommenden Strahlen gestaltet. Die Korrektur wird im folgenden Paragraphen ausführlich behandelt. Nach Ausführung sämtlicher Korrekturen kommt man zu dem Schlusse, daß bei den benutzten Kügelchen etwas mehr als zwei Drittel der theoretisch möglichen Ionisierung wirklich außerhalb der Kügelchen stattfindet. Aus diesem Grunde halte ich es für möglich, daß solche Kügelchen für manche Zwecke im Gebiet der radioaktiven Forschung guten Dienst leisten können. Solche mit Emanation gefüllten Kügelchen bilden zweifellos die konzentrierteste Form der α -Strahlung, die bis jetzt zur Verfügung steht. Die reine Emanation von 2 g Radiummetall wäre in einem Kügelchen von 1.2 mm^3 unterzubringen, also in einem Raum, der 400 mal kleiner ist als das Volumen des ursprünglichen Radiumsalzes.

4. Reinigung der Emanation.

Als Emanationsquelle wurde mir vom Radiuminstitut ein zirka zehnprozentiges, 144 mg RaCl_2 enthaltendes Radiobariumpräparat zur Verfügung gestellt. Dieses Salz wurde in schwach angesäuerte Lösung auf 50 cm^3 gebracht und dann mittels eines nachher abgeschmolzenen Seitenrohres in die 100 cm^3 enthaltende Kugel 1 (Fig. 1) eingeführt. Diese Kugel steht durch Hahn 2 in Verbindung mit dem 1 l enthaltenden Glaszylinder 3, der unten durch Hahn 4 und Gummischlauch 5 mit

einem zweiten, etwas größeren Glaszylinder $3a$ verbunden ist und oben durch Hahn 6 in das Reinigungssystem mündet.

Während der Ansammlung von Emanation bleiben Hähne 4 und 6 geschlossen, Hahn 2 offen; in 1 und 3 ist Luftleere; $3a$ ist mit Hg gefüllt. Der große Raum in Zylinder 3 bezweckt eine starke Verdünnung der sich ansammelnden Emanation, damit das Radiumsalz durch ihre Bestrahlung weniger stark zersetzt wird. Um die Emanation zu entnehmen, schließt man Hahn 2, öffnet Hähne 4 und 6 und läßt die Emanation samt Knallgas und anderen Zersetzungsprodukten der Lösung durch das aus 3 steigende Hg in das vorher auf $0\cdot0001\text{ mm}$ evakuierte Reinigungsrohr hinüberströmen.

Die hier zu beschreibende Reinigungsmethode ist eine Modifizierung des im Laboratorium von Mme. Curie von Herrn Prof. Duane und anderen ausgearbeiteten und benutzten Verfahrens. Die Methode ist nicht dazu geeignet, ganz reine Emanation darzustellen und gerade dieser Umstand bildet einen wesentlichen Vorteil für die Füllung, weil es wichtig ist, daß der Raum des Kügelchens bei Atmosphärendruck ziemlich genau ausgefüllt sei. Für diesen Zweck ist die Methode sicher und nicht zu unbequem. Ihre Beschreibung folgt. Während der vier- bis zehntägigen Sammlung von Emanation destilliert immer mehr oder weniger Wasser aus der Lösung in 3 hinüber, welches nachher mit der Quecksilberoberfläche steigt. Um das Wasser zu entfernen, ehe es in den Reinigungsapparat kommt, wird bei 7 ein nach unten gerichtetes, mit CaCl_2 -Körnchen halb gefülltes Seitenrohr angebracht, welches das dahinein fallende Wasser absorbiert.

Wie Fig. 1 zeigt, ist das Reinigungsrohr seiner ganzen Länge nach ein wenig nach oben geneigt, um sein vollständiges Ausfüllen mit Quecksilber zu sichern. Die Reinigungssubstanzen kommen dann in folgender Ordnung: Bei 8 PbCr_2O_7 , um die Zersetzungsprodukte des Hahnfettes zu verbrennen; bei 9 Natronkalk, um CO_2 zu absorbieren; bei H und I wieder PbCr_2O_7 und Natronkalk; bei J zwei sorgfältig reduzierte Kupferdrahtrollen und etwas ausgeglühtes Kupferoxyd, um H_2 und O_2 zu entfernen; bei S P_2O_5 zum Trocknen. Schließlich bei P befindet sich ein zweites, nach unten

gerichtetes Seitenrohr, worin die Emanation durch flüssige Luft kondensiert wird, um das Auspumpen fremder Gase zu ermöglichen. Wegen eventueller Verluste an Emanation geschieht das Auspumpen nicht direkt dauernd in die Pumpe, sondern mittels eines bei U angebrachten Quecksilberverschlusses, welcher eine momentane Verbindung mit der Pumpe gestattet, ohne daß die Emanation wieder in Berührung mit Hahnfett kommt. Das Steigen oder Sinken des Quecksilbers aus Gefäß M wird durch Hahn T kontrolliert, Gefäß N dient für die Reinigung des Quecksilbers durch Destillation in Kugel M hinüber. Bei der Reinigung von Emanation läßt man zuerst die Gase aus Zylinder 3 langsam über das erhitzte $\text{Pb Cr}_2\text{O}_7$ streichen. Nach Wiederholung dieses Prozesses läßt man das Quecksilber bis B hinaufsteigen und nachher wird die Reinigung ohne Gegenwart von Hahnfett vervollständigt. An den Stellen 8 , H und J , welche man außen zur gelinden Rotglut erhitzt, muß das Glas durch umgewickeltes Kupferdrahtnetz geschützt werden. Nach Beendigung des Reinigungsprozesses bleibt gewöhnlich noch ein Druck von fremden Gasen, der zirka 2 mm beträgt. Nach 1 bis $1\frac{1}{2}$ stündiger Abkühlung mit flüssiger Luft wird dieser Druck, wie schon beschrieben, in vier oder fünf sukzessiven Operationen auf den gewünschten Wert (einige Tausendstelmillimeter) heruntergebracht. Man entfernt die flüssige Luft, erwärmt etwas das Glasrohr, um absorbierte Emanation aus der Glaswand oder vom Kupferdraht¹ zu vertreiben und schätzt den Druck mittels des kleinen Kapillar-»McLeod«-Rohres j . Falls der Druck nicht zu groß ist, läßt man endlich von Seite der Pumpe so viel Druck in Rohr 30 hinein, daß das Kügelchen k genau ausgefüllt wird.

Wie Fig. 1 zeigt, ragt Kügelchen k mittels einer Einschmelzstelle (f) in die Mitte einer großen Kugel K hinein, in der die Ozonisierung stattfindet. Diese etwas komplizierte Anordnung gestattet, das Kügelchen »in loco« zu benutzen,

¹ Das Abkühlungsrohr P ist mit einem feinen Kupferdraht versehen, weil man gefunden hat, daß bei flüssiger Lufttemperatur Emanation auf Kupfer bedeutend fester sitzt als auf Glas. Cf. Laborde, Le Radium, 6 (1909), C. R., 148. 1591—93.

wodurch man die schwierige Operation vermeidet, das Kügelchen abzuschneiden und dabei seinen genau ausgefüllten Gasraum beizubehalten. Nach jeder Versuchsreihe schneidet man die Kugel K bei E und F ab, schneidet das Kügelchen bei G ab, um die Emanationsmenge zu messen und erneuert die zwei Reinigungsrohre zwischen A und B und zwischen C und D .

5. Korrekturen für das Absorptionsvermögen der Glaswände.

Wie schon erwähnt, ist der von einem α -Partikelchen zurückzulegende Weg während seines Durchganges durch die Wand des Glaskügelchens von dem betreffenden Winkel abhängig, unter welchem das Partikelchen an die innere Kugelwand gelangt. Die Lage des Mutteratoms innerhalb des Kügelchenraumes spielt natürlich auch eine Rolle, weil je näher vom Zentrum ein Partikelchen kommt, welches die Wand schief trifft, um so kürzer der Weg seines Durchganges ist.

Nach der Zerfallstheorie sendet jedes sich umwandelnde Atom ein einzelnes α -Partikelchen in nur eine bestimmte Richtung hinaus. Immerhin, wenn es sich um beträchtliche Emanationsmengen und nicht zu kurze Versuchsdauer handelt, kann man die α -Strahlung als eine nach allen Richtungen gleichmäßig ausgesandte ansehen.

Bei Emanation, die sich im Gleichgewicht mit ihren Zerfallsprodukten befindet, sind drei Arten von α -Strahlen zu betrachten, diejenigen von Emanation von Radium A und von Radium C . In einem so beschränkten Raume darf man annehmen, daß die zwei letzteren sich praktisch momentan an die Glaswand absetzen, durch welchen Umstand die Korrektur wesentlich vereinfacht wird. Die Korrektur wurde rein graphisch in großem Maßstabe (200 zu 1) ausgeführt. Zum Beispiel für Kügelchen A zeichnet man zwei konzentrische Kreise, den inneren mit Radius 100 mm , den äußeren mit Radius 101 mm ; der Ring zwischen den zweien stellt die Dicke der Kugelwand dar. Von irgendeinem Punkt am inneren Kreise zieht man nach allen Richtungen gerade Linien (eine Linie für alle 5°), welche den Ring in allen möglichen Winkeln schneiden.

Mißt man den Teil jeder Linie, welcher zwischen den zwei Kreisen liegt, so hat man eine Messung des in der Glaswand zurückgelegten Weges, dessen Wert man in Luftäquivalent umrechnen kann ($1\text{ cm Luft} = 0.005\text{ mm Glas}$).

Jeder Wert wird von dem »Range« des Radiums *A*, respektive Radium *C* subtrahiert, um die entsprechende Ionisierung von den Bragg'schen¹ Kurven berechnen zu können. Schließlich summiert man sämtliche auf diese Weise bei den verschiedenen Winkeln gewonnenen Werte. Dieselbe Betrachtung gilt für jeden anderen Hauptkreis der Kugel und die so gewonnene Summe ist gleich der gesamten Ionenzahl. Die sich bei Kügelchen *A* ergebende Korrektur entspricht einer Abnahme, welche von dem unkorrigierten Werte zirka 20% für *Ra C* und zirka 26% für *Ra A* beträgt. Für Emanation selbst fällt die Korrektur kleiner aus (zirka 10%) durch den Umstand, daß sie als Gas durch den ganzen Kugelraum verteilt ist und deswegen treffen ihre α -Strahlen vorteilhafter die Glaswand. Um so schwieriger aber gestaltet sich die Korrigierung. Man zieht zehn konzentrische Kreise mit Radien, welche den Kugelraum in zehn Hohlkugeln teilen, welche gleiche Volumina besitzen. Bei jedem Kreise muß man in der oben beschriebenen Weise verfahren, um eine graphische Summierung zu erhalten.

6. Die Bildung und Messung des Ozons.

Die in Fig. 1 geschilderte Anordnung gestattet sowohl mit strömendem wie mit ruhendem Gas zu arbeiten. Der benutzte Sauerstoff wurde mittels eines elektrolytischen Generators² *Z* aus ein- bis zweifacher KalilaugeLösung dargestellt. Der Sauerstoff streicht erst durch das 3 cm breite, 25 cm lange Glasrohr *R*, worin sich ein auf Rotglut elektrisch geheizter Platindraht befindet, um die kleine, durch Diffusion in den Sauerstoff gelangende Wasserstoffmenge zu verbrennen. In der Waschflasche *Q* wird der Sauerstoff durch konzentrierte H_2SO_4 getrocknet und im Rohr *h* wird er durch eine 60 cm lange

¹ Bragg und Kleemann, *Phil. Mag.*, 10, 318 (1905); Mme. Curie, *La Radioactivité*, Band II, p. 168.

² Für eine Beschreibung eines solchen Generators siehe Bodenstein und Lind, *Z. physik. Chem.*, 57, 170; Lind-Leipzig, 1905, Diss., p. 12.

Watteschicht vom Staub befreit. Zunächst folgt ein Glashahn r , welcher bei Versuchen mit ruhendem Gas verschlossen bleibt. Dann kommt ein 50 cm langer, 1 mm breiter Kapillarweg Y , welcher bei strömendem Gas das gebildete Ozon verhindert, in die Watte zurückzudiffundieren. Glaskugel K , die die Ozonisierungskammer bildet, besitzt einen Durchmesser von 12 cm , damit die von ihrer Mitte ausgehenden α -Strahlen in allen Richtungen vollständig ausgenutzt werden.

Bei O befindet sich ein Glashahn, der nach der Wasserstrahlpumpe führt und wo man auch eventuell ein Manometer anbringen kann, welches gestattet, nach einem Versuch die Ausleerung von Kugel K zu beobachten. Bei L findet sich wieder ein ähnlicher Kapillarweg, welcher bei strömendem Gas verhindert, daß Feuchtigkeit aus V in K zurückdiffundiert. Bei i ist ein Dreiweghahn, der bei Versuchen mit ruhendem Gas geschlossen bleibt. In Waschflaschen V , W , X befindet sich KJ-Lösung ($7 \cdot 5$ g in 100 cm^3), um das Ozon zu absorbieren. W und X haben sich als unnötig erwiesen. Direkt vor der Titrierung mit $\frac{1}{200}$ - N -Thiosulfatlösung wird die Lösung mit 5 cm^3 einer normalen H_2SO_4 -Lösung angesäuert.

Bei den ersten strömenden Versuchen war die Anordnung einfacher. Es fehlte nämlich R , h , Y , O , L und i . Das Rohr E mündete direkt in die KJ-Lösung, so daß der in K ozonisierte Sauerstoff immer feucht war. In späteren Reihen wurde versucht, die Unregelmäßigkeiten des Verlaufes der Ozonisierung dadurch zu beseitigen, daß man die Versuchsbedingungen möglichst genau zu kontrollieren suchte. Zu diesem Zwecke wurden die obigen Änderungen in der Versuchsanordnung gemacht, jedoch ohne das gehoffte Resultat zu erzielen.

7. Die Berechnung der Ionisation.

Bekanntlich bietet die direkte Bestimmung von starker α -Strahlung dadurch große Schwierigkeiten, daß man einen Sättigungsstrom nicht erreichen kann. Deshalb habe ich mich mit einer indirekten Schätzung begnügen müssen, welche auf folgenden Betrachtungen beruht. Die genaue Bestimmung der in einem Kügelchen enthaltenen Emanationsmenge läßt sich einfacherweise durch Messung der γ -Strahlen ausführen. Der

maximale »Range« der α -Strahlen des Radiums *C* läßt sich durch die in § 3 beschriebene Methode feststellen und daraus das Luftäquivalent der Glaswand. Nach Anwendung der in § 4 besprochenen Korrekturen kann man mittels der Bragg'schen¹ Ionisationskurve die Zahl der pro α -Partikelchen produzierten Ionen bestimmen. Diese Zahl mit den Sekunden, mit der Emanationsmenge und mit der Zahl 3.4×10^{10} (α -Partikelchen pro Sekunde pro 1 g Radiummetall) multipliziert, ist der während der Versuchsdauer gebildeten Ionenzahl gleich. Die Emanationsmessung durch die γ -Strahlmethode ist auf dem ersten Wiener Standard basiert, das als Wärmeentwicklung 118 Kal. pro Gramm Ra in der Stunde geliefert hatte und das zirka 15% schwächer ist als das Rutherford'sche, welches die Zahl 3.4×10^{10} ergibt; deshalb war eine entsprechende Korrektur zu machen. Aus der chemisch bestimmten Ozonmenge berechnet man die Zahl der Moleküle mittels des von radioaktiven Daten stammenden Wertes $2.69 \cdot 10^{19}$ Moleküle pro 1 cm^3 des Gases.

8. Die Versuche.

In der folgenden Tabelle II sind die Resultate von Versuchen mit drei verschiedenen Kugelchen angegeben. Bei Kugelchen *A* wurden zwei Versuche (1 und 2) an strömendem, feuchtem Sauerstoff gemacht, bei Kugelchen *B* drei Versuche (3, 4, 5) unter denselben Bedingungen, aber mit verdoppelter Emanationsmenge; bei Kugelchen *C* fünf Versuche, die zwei ersten (6, 7) an strömendem, trockenem Wasserstoff und staubfreiem Sauerstoff; der dritte (8) an ruhendem Sauerstoff derselben Reinheit; der vierte (9) an ruhendem Sauerstoff bei vermindertem Druck ($\frac{1}{5}$ Atm.) und endlich ein Versuch (10) an ruhender Luft. Die in den Tabellen gebrauchten Bezeichnungen sind die folgenden:

T = Versuchsdauer in Sekunden;

E = logarithmischer Mittelwert der Emanationsmenge in Curies vom Verhältnis: $\log E = \frac{\log \text{Anfangswert} + \log \text{Endwert}}{2}$

(1 Curie = Emanationsmenge im Gleichgewicht mit 1 g Radium);

¹ L. c.

$$\alpha = \text{Gesamtzahl der } \alpha\text{-Partikelchen} = 3 \cdot 4 \cdot 10^{10} \times 0 \cdot 85 \times \\ \times E \times T;$$

$$N = \text{Gesamtionenzahl} = A \cdot i;$$

i = Ionenzahl pro α -Partikelchen;

$$M = \text{Zahl der gebildeten Ozonmoleküle} = 2 \cdot 69 \cdot 10^{19} \text{ pro } \\ 1 \text{ cm}^3 \text{ des Gases.}$$

Tabelle 2.

	A	B	C	
Durchmesser der Kügelchen	1 mm	2 mm	1.5 mm	
»Luftrange« » »	5.9 cm	5.0 cm	5.0 cm	
Emanationsmenge (im Anfang)	0.032 Curies	0.064 Curies	0.0685 Curies	
i {	Ra A	$1 \cdot 21 \cdot 10^5$	$0 \cdot 76 \cdot 10^5$	$1 \cdot 00 \cdot 10^5$
	Ra C ¹	$1 \cdot 25 \cdot 10^5$	$1 \cdot 28 \cdot 10^5$	$1 \cdot 50 \cdot 10^5$
	Emanation	$1 \cdot 34 \cdot 10^5$	$1 \cdot 08 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10 \cdot 10^5$
	Summe	$3 \cdot 80 \cdot 10^5$	$3 \cdot 12 \cdot 10^5$	$3 \cdot 60 \cdot 10^5$

Kugel- chen	Versuch	T	E	α	N	M	$\frac{N}{M}$
A {	1	$5 \cdot 67 \cdot 10^4$	0.0292	$4 \cdot 7 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 8 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 65 \cdot 10^{18}$	5.0
	2	$8 \cdot 64 \cdot 10^4$	0.0252	$6 \cdot 3 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 4 \cdot 10^{19}$	$9 \cdot 1 \cdot 10^{18}$	2.6
B {	3	$5 \cdot 00 \cdot 10^4$	0.0585	$8 \cdot 4 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 6 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 4 \cdot 10^{19}$	1.9
	4	$8 \cdot 67 \cdot 10^4$	0.0507	$1 \cdot 26 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 9 \cdot 10^{19}$	$6 \cdot 3 \cdot 10^{18}$	6.2
	5	$8 \cdot 6 \cdot 10^4$	0.0423	$1 \cdot 06 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 3 \cdot 10^{19}$	$9 \cdot 1 \cdot 10^{18}$	3.6
C {	6	$4 \cdot 0 \cdot 10^4$	0.0647	$8 \cdot 0 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 7 \cdot 10^{19}$	$4 \cdot 2 \cdot 10^{18}$	6.4
	7	$8 \cdot 3 \cdot 10^4$	0.0567	$1 \cdot 34 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 9 \cdot 10^{19}$	$4 \cdot 5 \cdot 10^{18}$	11.0
	8	$8 \cdot 6 \cdot 10^4$	0.0490	$1 \cdot 21 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 4 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 1 \cdot 10^{19}$	4.0
	9	$1 \cdot 4 \cdot 10^5$	0.0337	$1 \cdot 3 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 7 \cdot 10^{19}$	$4 \cdot 4 \cdot 10^{17}$	$107 \cdot 0$ ($\frac{1}{15}$ Atm. Ozon)
	10	$9 \cdot 4 \cdot 10^4$	0.0245	$6 \cdot 4 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 3 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 3 \cdot 10^{17}$	$100 \cdot 0$ (Luft)

9. Diskussion der Resultate.

In den Reihen, welche die Werte für N und M enthalten, fallen zwei Ergebnisse besonders ins Auge. Erstens sieht man, daß die Größenordnung von N und M im ganzen dieselbe

¹ Bei Kügelchen A war eine zweite Korrektion für Radium C nötig, weil der Radius von Kugel K nur 5 cm betrug statt 6 cm wie bei späteren Versuchen.

bleibt und daß $\frac{N}{M}$ nach einem Minimalwert 2 strebt, welcher nie passiert wird. Zweitens merkt man ein Schwanken der Resultate, dessen Ursache in keiner Weise zu finden war. Durch Änderung der Versuchsanordnung wurde versucht, eine größere Regelmäßigkeit zu erreichen, doch ohne irgendwelches Resultat. Dieses Schwanken der Ozonisierung von Versuch zu Versuch ist besonders merkwürdig, weil sie unter den denkbar regelmäßigsten Bedingungen stattfindet und scheint mit keiner festzustellenden Versuchsbedingung in Zusammenhang zu stehen. Aus dem Umstand, daß M niemals größer als $\frac{N}{2}$ wird und nach diesem maximalen Wert zu streben scheint, bin ich geneigt, diesen als den theoretisch richtigen Wert anzusehen und die niedrigeren Werte durch Ozonverlust zu erklären.

Bei der IONENTHEORIE der Ozonisierung, welche später genau auseinandergesetzt werden wird, ist anzunehmen, daß Sauerstoffionen mit gewöhnlichen Sauerstoffmolekülen zusammentreffen, um Ozon zu bilden. Falls aber die Ionen unter sich statt mit Sauerstoffmolekülen sich kombinieren, wird möglicherweise Sauerstoff wieder gebildet, wie dies der Fall ist bei Stromdurchleitung, ehe Sättigungsstrom erreicht wird. Durch einen solchen Prozeß bekäme man selbstverständlich einen Verlust an Ozon. Es bleibt aber ebenso schwierig zu erklären, weshalb diese Wiedervereinigung einmal stattfindet und ein anderes Mal nicht. Die Schwierigkeit wird auch nicht geringer, wenn man annimmt, daß der Verlust an Ozon durch eine durch die Bestrahlung verursachte Deozonisierung stattfindet, weil man erstens nicht übersehen darf, daß die Ozonkonzentration nie über 1 zu 1000 hinausgeht, was gegen eine Deozonisierung spricht, und zweitens, weil nicht einzusehen ist, weshalb sie unter gleichen Bedingungen nicht immer gleichmäßig verursacht werden sollte. Es bleibt nur übrig, mögliche Fehler bei der chemischen Bestimmung des Ozons zu vermuten. Die Methode war die gewöhnliche, für Ozonbestimmung benutzte Absorption durch achtprozentige Lösung von KJ (Merck's), Ansäuern mit 1 N - H_2SO_4 -Lösung und Titrierung sofort mit $\frac{1}{200}$ N -Thiosulfatlösung. Die Bestimmung wurde immer unter

gleichen Bedingungen ausgeführt; deshalb findet man hier auch keine Erklärung des Schwankens.

Am Ende konnte ich nur konstatieren, daß ein unkontrollierbares, durch unbekannte Gründe verursachtes Schwanken der Ozonbildung nicht zu vermeiden war. Immerhin muß man zugeben, daß man durchaus die einfachste Erklärung der Versuchsergebnisse durch Annahme einer ionischen Theorie findet.

10. Ionische Theorie der Ozonisierung.

Im vorigen Paragraphen wurde bemerkt, daß die Gesamtzahl der während der Versuchsdauer gebildeten Ozonmoleküle M nach einem Grenzwert $M = \frac{N}{2}$ zustrebt, wo N die Zahl der in demselben Zeitintervall entstehenden Ionen darstellt. Falls die Annahme richtig ist, daß dieses Verhältnis der theoretischen Ozonisierung entspricht, wäre der Prozeß in folgender einfacher Weise zu erklären. Die eine Hälfte der Sauerstoffionen (vielleicht die positiv geladenen) treffen mit einer gleichen Zahl von Sauerstoffmolekülen zusammen, welche in großem Überschuß vorhanden sind, um Ozonmoleküle zu bilden. Die Ladung wird dann durch die andere in entgegengesetztem Sinne geladene Hälfte, eventuell durch Elektronen, neutralisiert. Ob die Neutralisierung direkt nach oder vor der Ozonbildung stattfindet, war natürlich nicht festzustellen. Der Mechanismus der Reaktion kann auch ein ganz anderer sein, aber der hier gegebene scheint der wahrscheinlichste, der sich aus den Versuchsdaten ergibt. Zwar ist die Kenntnis der Sauerstoffionen im allgemeinen nicht eine vollkommene, doch hat man guten Grund zu glauben, daß das positive Ion ein geladenes Sauerstoffatom ist, das bei Atmosphärendruck mit einer Gruppe von Sauerstoffmolekülen umringt oder assoziiert ist.

Nach der hier besprochenen Theorie ist es dann nur das Zentralion, das die Fähigkeit besitzt, Ozon zu bilden.

In Versuch 9 (Tabelle 2) sieht man deutlich den Einfluß von reduziertem Druck auf die Ozonisierung. Bei dem Druck $\frac{1}{5}$ Atm. entspricht die ganze Sauerstoffschicht zwischen Kugeln und äußerer Kugelwand nur $\frac{6}{5}$ cm Sauerstoff bei Atmosphärendruck. Der größte Teil der Energie der α -Partikelchen

geht dann in der Kugelwand verloren und die Ionisierung sollte stark zurückgesetzt werden. Durch Vergleich mit den vorigen Versuchen sieht man, daß dies der Fall ist, was eine wesentliche Unterstützung für die ionische Theorie bildet. In Versuch 10, wo man mit Luft bei Atmosphärendruck arbeitet, wurde es nicht versucht, zwischen Ozon und Stickstoffoxyd zu unterscheiden; beide waren ionimetrisch zusammen bestimmt, doch ist es interessant zu beobachten, daß die Wirkung auf die Luft, als Ozon berechnet, ungefähr denselben Wert gibt, den man für $\frac{1}{5}$ Atm. Sauerstoff in Versuch 9 gefunden hat.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß die ionische Theorie der Ozonisierung eine ganze Reihe von interessanten Fragen stellt, welche man erst untersuchen kann, nachdem man ein Mittel findet, Regelmäßigkeit und Reproduzierbarkeit des Reaktionsverlaufes zu erzielen. Zum Beispiel der Vergleich der Ozonisierung von Luft und von Sauerstoff und die Bestimmung der relativen Mengen von Ozon und Stickstoffoxyden vom Standpunkt der relativen Aktivität von Sauerstoff- und Stickstoffatomen würden großes Interesse bieten. Wieder eine interessante Frage wäre folgende: Wenn man einen Teil der in einem gegebenen Raume gebildeten Sauerstoffionen elektrisch entladet, würde man dadurch die Ozonisierung entsprechend zurücksetzen? In anderen Worten, kann ein Sauerstoffion gleichzeitig elektrisch leitend und ozonisierend wirken? Wegen der schon erwähnten Schwierigkeit, reproduzierbare Resultate zu bekommen, wäre es vorläufig nicht praktisch, die Lösung von solchen Fragen zu unternehmen. Könnte man aber diese Schwierigkeit umgehen, so wäre man imstande, nicht nur derartige Probleme zu untersuchen, sondern auch die direkte Messung von starker α -Strahlung auf chemischem Wege zu unternehmen. Wie es wohl bekannt ist, wäre es sehr wünschenswert, eine Methode zu besitzen, um reichliche α Bestrahlung direkt zu messen. Nach obigen Versuchen scheint es nicht ganz aussichtslos, unter den chemischen Wirkungen der α Strahlen, möglicherweise durch ihr Ozonisierungsvermögen, eine passende Methode für ihre Messung zu finden.
