

Über die Bildung von Jodwasserstoff durch stille Entladungen.

Von **E. Warburg** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 16. Januar 1924.)

1. Zur Aufklärung der Vorgänge bei der chemischen Wirkung stiller Entladungen sind quantitative Versuche erforderlich, durch welche der Betrag der chemischen Wirkung in seiner Abhängigkeit von den physikalischen Bedingungen gemessen wird. Nur wenige Fälle sind in dieser Weise untersucht (s. § 10); als weiteres Beispiel habe ich die Bildung von JH aus J_2 und H_2 gewählt. Dabei wurde ein mit Joddampf beladener Wasserstoffstrom durch eine Siemenssche Röhre geleitet und das Verhältnis des gebildeten JH zu dem in das Rohr eintretenden J_2 in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Jods, von der Geschwindigkeit des Gasstromes sowie von der angelegten Spannung und der Stromstärke gemessen.

2. Das Siemenssche Rohr hatte eine Dicke des Entladungsraumes von 1,54 mm und eine wirksame Länge von 138 mm. Es befand sich nebst einem U-förmigen, reines Jod enthaltenden Rohr von 10 cm Schenkellänge in einem stark gerührten Wasserbade, welches durch untergesetzte Flammen auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Ein Strom von Wasserstoff aus chemisch reinem Zink und verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelangte über Vorlagen von NaOH, $KMnO_3$, P_2O_6 in die Jodvorlage, alsdann in die Siemenssche Röhre und von dort in zwei außerhalb des Bades befindliche Absorptionsröhren, von denen die erste mit Wasser, die zweite mit KJ-Lösung beschickt war; jene nahm den gebildeten JH und einen Teil des unzersetzten Jods, diese den Rest des Jods auf. Aus dem KJ-Rohr trat das Gas über ein Kapillarrohr in eine $5\frac{1}{2}$ Liter haltende Flasche, die zu Anfang des Versuches ganz mit Wasser gefüllt war; indem man dieses durch einen Heber entleerte, saugte man das Gas mit regulierbarer Geschwindigkeit durch die Apparatur hindurch. Die momentane Geschwindigkeit wurde nach dem durch ein Wassermanometer gemessenen Druckabfall in dem Kapillarrohr beurteilt. Den Wechselstrom von der Frequenz 50 für das Siemenssche Rohr lieferte ein Transformator, gemessen wurde wie bei früheren Versuchen die effektive Stärke der Grundschiwingung der Frequenz 50, indem man den Effektivwert der Spannung an den Enden eines in die Erdleitung

der Röhre geschalteten Widerstandes R an einem Multizellularelektrometer beobachtete und dabei die Oberschwingungen durch eine zu R parallel geschaltete Kapazität von 0,1 bis $0,2\mu\text{F}$ von R abhielt¹⁾.

3. Nachdem der Strom eine passende Zeit lang gewirkt hat, mißt man die Jodmenge in den Absorptionsgefäßen, in dem Siemensschen Rohr und der aus ihm herausführenden Röhre durch Titrieren mit $n/100 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, in dem mit Wasser beschickten Absorptionsgefäß ohne Stärkezusatz und ohne Ansäuern; für die Jodmessung genügt das Ansäuern durch den gebildeten JH ; $\alpha \text{ Mol J}$ seien im ganzen gefunden. Hierbei ist das Wasser in dem ersten Absorptionsgefäß entfärbt worden und dessen Gehalt an JH wird durch Titrieren mit einer $n/100 \text{ CO}_2$ -freien Lösung von NaOH unter Anwendung von Methylorange als Indikator bestimmt. 1 cm^3 der Lösung entspricht 10^{-5} Mol JH ; $\beta \text{ Mol JH}$ seien gefunden. Im ganzen sind also $\alpha + \beta \text{ Mol J}$ in das Siemenssche Rohr eingetreten und davon $\beta \text{ Mol}$ in JH verwandelt, man erhält

$$x = \frac{\beta}{\alpha + \beta}. \quad (1)$$

Die mittlere Geschwindigkeit des Gasstromes in dem Siemensschen Rohr betrage $v \text{ cm}^3/\text{Minute}$. $V \text{ cm}^3$ sei das in der Flasche während der Versuchsdauer von t Minuten aufgefangene Gasvolumen, welches dem ausgeflossenen Wasservolumen gleich ist; p, θ Druck und Temperatur des Gases in der Flasche, p', θ_1 Druck und Temperatur in dem Siemensschen Rohr. Dann ist

$$v = \frac{V}{t} \cdot \frac{p}{p'} \cdot \frac{1 + \alpha\theta_1}{1 + \alpha\theta}, \quad (2)$$

und es sei

$$i = \frac{I \cdot 10^5}{v}, \quad (3)$$

wo I die Stromstärke in Ampere. p_1 sei der Dampfdruck des J_2 in dem Siemensschen Rohr. Es ist

$$\frac{\alpha + \beta}{2} = V \cdot \frac{p}{p'} \cdot \frac{1 + \alpha\theta_1}{1 + \alpha\theta} \cdot \frac{1}{22410} \cdot \frac{p_1}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha\theta_1},$$

woraus

$$p_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha + \beta}{V} \cdot \frac{p'}{p} \cdot (1 + \alpha\theta) \cdot 760 \cdot 22410. \quad (4)$$

4. Ergebnisse. Es wurden bei drei Temperaturen θ_1 des Wasserbades, nämlich bei Zimmertemperatur, bei 30° und bei 40° , Beobachtungen angestellt. Die nach (4) berechneten Dampfdrucke des

¹⁾ E. Warburg, ZS. f. techn. Phys. 4, 450, 1923.

Jods ergeben sich etwas kleiner als nach den Messungen von Baxter und Genossen¹⁾ nämlich

θ_1	p_1	Nach Baxter und Genossen
19° 62	0,173	0,211
30°	0,425	0,469
40°	0,947	1,025

Für Dampfdruckmessungen des Jods, die ich nicht beabsichtigte, ist es offenbar nicht vorteilhaft, den größten Teil des Jods, wie es hier geschehen mußte, als JH zu messen.

5. Aus den Versuchen geht hervor, daß x , d. h. der Bruchteil des in das Siemenssche Rohr eintretenden J, der in JH verwandelt wird, mit wachsender Stromstärke und abnehmender Geschwindigkeit des Gasstromes, also mit wachsendem i (Gleichung 3) wächst, aber bei einem Grenzwert kleiner als 1, ungefähr 90 Proz., stehen bleibt. Hieraus folgt, daß der Strom nicht nur JH bildend, sondern auch JH zersetzend wirkt und daß der erwähnte Grenzwert von x dann eintritt, wenn beide Wirkungen sich kompensieren. Um sie voneinander zu trennen, ist es nötig, den Vorgang theoretisch zu verfolgen.

6. Die Ozonbildung im Siemensschen Rohr zeigt, daß die stille Entladung O_2 in $O + O$ spaltet. Da die Wärmetönung bei der Reaktion $O + O = O_2$ größer ist als bei der Reaktion $H + H = H_2$, so ist anzunehmen, daß H_2 leichter als O_2 durch den Strom gespalten wird. Ferner bedenkend, daß der Dampfdruck des Jods bei den Versuchen höchstens wenig größer als 1 Prom. des Gesamtdruckes war, nehme ich als primäre Wirkung des Stromes die Reaktion $H_2 = H + H$ an und betrachte die JH-Bildung als sekundäre Reaktionen, $H + J_2 = JH + J$ und $J + H = JH$. Setzt man so reichliche H-Bildung voraus, daß um so mehr H-Atome zur JH-Bildung gelangen, als J_2 -Molekeln vorhanden sind, so ist die einfachste Annahme, daß die JH-Bildung der J_2 -Konzentration proportional ist. Diese Annahme will ich machen und die weitere hinzufügen, daß die JH-Zersetzung der JH-Konzentration proportional ist. Diese Annahmen führen auf den Ansatz

$$\frac{\partial (q dz \cdot c')}{\partial t} = \frac{\partial (q dz \cdot c')}{\partial z} \cdot w = a \cdot c_2 \cdot \frac{Idz}{l} - bc' \cdot \frac{Idz}{l} \quad (5)$$

¹⁾ G. P. Baxter, Ch. H. Hickey, W. Ch. Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 127, 1907.

Hierbei ist die z -Achse in die Achse des Siemensrohres gelegt, q ist der Querschnitt des Entladungsraumes, l dessen Länge, c' die molekulare Konzentration des JH, c_2 die des J_2 , w die Geschwindigkeit des Gasstromes in Zentimeter/Minute. Die Gleichung (5) besagt, daß die pro Minute in dem Raumelement qdz gebildeten und zerstörten Mol JH dem Strom durch dasselbe und bzw. den molekularen Konzentrationen des J_2 und des JH proportional sind. Sei c_2^0 die molekulare Konzentration des J_2 beim Eintritt in das Siemensrohr ($z = 0$), c_1' die molekulare Konzentration des JH beim Austritt aus demselben ($z = l$), bedenkt man ferner, daß

$$2c_2^0 = 2c_2 + c', \quad (6)$$

$$w \cdot q = v, \quad (7)$$

so entsteht

$$\frac{\partial c'}{\partial z} = \frac{I}{l \cdot v} \left(a c_2^0 - \left(\frac{1}{2} a + b \right) \cdot c' \right), \quad (8)$$

woraus durch Integration unter den Bedingungen $z = 0$ $c' = 0$ und $z = l$ $c' = c_1'$

$$c_1' = -\frac{a}{b + \frac{1}{2}a} \cdot c_2^0 \left(1 - e^{-\frac{I}{v} \left(b + \frac{1}{2}a \right)} \right).$$

Nach (1) ist $x = c_1'/2c_2^0$. Setzt man noch

$$\lambda = \left(b + \frac{1}{2}a \right) \cdot 10^{-5}, \quad (9)$$

$$x_0 = -\frac{\frac{1}{2}a}{b + \frac{1}{2}a}, \quad (10)$$

so entsteht mit Rücksicht auf (3)

$$x = x_0 (1 - e^{-i \cdot \lambda}), \quad (11)$$

x_0 ist der oben erwähnte Grenzwert, dem x mit wachsendem i zustrebt. Aus einer Versuchsreihe, durch welche x als Funktion von i bestimmt ist, kann man x_0 und λ und aus diesen Werten a und b berechnen, indem sich aus (9) und (10) ergibt

$$\frac{b}{a} = \frac{1 - x_0}{2x_0} \quad (12)$$

$$a = 2x_0\lambda \cdot 10^5. \quad (13)$$

Soweit diese Theorie zutrifft, ist die beabsichtigte Trennung der JH bildenden und zerstörenden Wirkung vollzogen, jene wird durch die Konstante a , diese durch die Konstante b gekennzeichnet. (5) läßt sich schreiben, wenn $c' = 0$ gesetzt wird:

$$\frac{\partial (Vc')}{\partial t_{(c'=0)}} = a c_2 I.$$

Hieraus folgt, daß, indem v in $\text{cm}^3/\text{Minute}$, I in Ampere ausgedrückt ist,

$$Q = ac_2^0/60 = 10^5 \cdot x_0 \cdot \lambda \cdot c_2^0/30 \quad (14)$$

Mol JH in dem Rohr beim Durchgang von 1 Cb durch dasselbe gebildet werden, wenn c_2^0 Mol J_2 sich im Kubikzentimeter befinden.

7. Die folgende Tabelle 1 enthält das Beobachtungsmaterial. R ist der in die Erdleitung der Röhre eingeschaltete Widerstand, E die Spannung zwischen den Elektroden des Siemensrohres unter Berücksichtigung des Spannungsabfalls in R . Unter J stehen die unverwandelt gebliebenen Mol J (α), unter JH die gebildeten Mol JH (β).

Tabelle 1.

Nr.	Datum	R	E	$I \cdot 10^3$	v $\text{cm}^3/\text{Min.}$	i	t Min.	$J \cdot 10^5$	JH $\cdot 10^5$	x	p_1
$\theta_1 = 19^\circ 6'$											
1	7. 6. 21	110 000	9760	1,27	264	0,481	15	0,80	6,79	0,895	0,174
2	8. 6. 21	160 000	6480	0,821	239	0,344	16	0,74	6,70	0,901	0,177
3	8. 6. 21	160 000	6390	0,764	213	0,359	17	0,62	6,19	0,909	0,168
										Mittel	0,173
$\theta_1 = 30^\circ$											
4	5. 9. 21	393 520	4600	0,277	247	0,112	17	8,92	9,89	0,526	0,424
5	6. 9. 21	393 520	4600	0,327	235	0,139	18	6,77	12,25	0,644	0,425
6	3. 9. 21	393 520	4600	0,301	203	0,148	21	6,75	13,20	0,662	0,443
7	6. 10. 21	333 520	4600	0,394	103	0,383	39	2,76	15,27	0,847	0,424
8	4. 10. 21	150 000	5920	0,852	229	0,372	18	3,20	15,10	0,825	0,419
9	7. 9. 21	100 000	9530	0,900	228	0,394	18	2,40	15,90	0,869	0,422
10	8. 9. 21	100 000	9530	0,890	218	0,412	19	2,26	16,22	0,878	0,421
										Mittel	0,425
$\theta_1 = 40^\circ$											
11	2. 9. 21	393 520	4530	0,304	231	0,133	18	26,78	12,32	0,315	0,920
12	7. 7. 21	233 520	4530	0,494	311	0,159	13	29,03	11,10	0,277	0,971
13	10. 10. 21	233 520	4530	0,586	260	0,225	16	34,89	12,30	0,261	1,104
14	6. 7. 21	233 520	4530	0,560	230	0,243	19	26,34	14,68	0,358	0,918
15	12. 10. 21	233 520	4530	0,721	287	0,251	15	28,02	11,63	0,293	0,923
16	4. 7. 21	233 520	4530	0,469	104	0,451	38	14,29	25,11	0,637	0,973
17	8. 7. 21	160 000	6400	0,582	302	0,193	13	19,55	18,59	0,487	0,948
18	1. 9. 21	160 000	6400	0,703	217	0,323	20	13,87	25,42	0,647	0,931
19	30. 6. 21	160 000	6400	0,719	190	0,378	21	13,03	25,40	0,661	0,938
20	1. 7. 21	160 000	6400	0,682	157	0,434	25	8,77	28,44	0,764	0,925
21	9. 9. 21	100 000	9600	0,889	238	0,374	17	9,43	29,34	0,757	0,936
22	27. 6. 21	100 000	9600	1,14	298	0,382	13,8	7,90	30,52	0,794	0,914
23	28. 6. 21	100 000	9600	1,03	195	0,530	22	6,05	36,40	0,857	0,966
24	29. 6. 21	100 000	9600	0,989	177	0,558	24	5,66	35,70	0,863	0,948
25	12. 9. 21	100 000	9600	0,922	80,7	1,143	50	4,57	32,52	0,877	0,897
										Mittel	0,947

Die Versuche lassen manches zu wünschen übrig. Mit wachsendem i sollte x stets zunehmen, was bei Nr. 12 bis 16 nicht immer der Fall ist. Auch fällt das Schwanken der Stromstärke bei gleicher Spannung auf.

8. Die Messungen bei $\theta_1 = 19^\circ$ mit einem Joddampfdruck von 0,173 mm Hg eignen sich nicht für die Anwendung der Theorie, da der Grenzwert x_0 von x (ungefähr 0,9) hier überall bereits erreicht ist (Nr. 1 bis 3). Wir werden auch für die beiden höheren Temperaturen θ_1 diesen Grenzwert annehmen, von welchem Nr. 10 ($\theta_1 = 30^\circ$) und Nr. 25 ($\theta_1 = 40^\circ$) nicht weit abliegen; übrigens kommt auf den genauen Wert von x_1 nicht viel an. Aus (4) folgt mit $x_0 = 0,9$

$$\frac{b}{a} = 0,056,$$

d. h. daß bei irgend einer molekularen Konzentration des J_2 18 mal so viele JH-Molekeln gebildet, als bei derselben molekularen Konzentration des JH zerstört werden.

9. Die folgende Tabelle enthält die Berechnung der Versuche Nr. 4 bis 7, 11 bis 16, 17 bis 20, 21 bis 24 nach der Theorie des

§ 6, nämlich die aus (11) folgenden Werte von $\lambda = -\frac{\log\left(1 - \frac{x}{x_0}\right)}{i \log e}$

und die aus den Mittelwerten von λ rückwärts berechneten Werte von x/x_0 . Benutzt man bei der Berechnung von λ für jede Reihe die Mittelwerte von I , so erhält man beinahe dieselben Mittelwerte für λ .

Tabelle 2.

Nr.	i	λ	x/x_0 ber.	x/x_0 beob.	Nr.	i	λ	x/x_0 ber.	x/x_0 beob.
$\theta_1 = 30^0 E = 4600$					$\theta_1 = 40^0 E = 6400$				
4	0,112	7,84	0,606	0,584	17	0,193	4,03	0,533	0,541
5	0,139	7,06	0,685	0,716	18	0,323	3,93	0,720	0,719
6	0,148	8,99	0,708	0,736	19	0,378	3,50	0,775	0,734
7	0,383	8,49	0,959	0,941	20	0,434	4,31	0,822	0,849
	Mittel 8,32					Mittel 3,34			
$\theta_1 = 40^0 E = 4530$					$\theta_1 = 40^0 E = 9600$				
11	0,133	3,24	0,260	0,350	21	0,374	4,90	0,871	0,841
12	0,159	2,39	0,294	0,308	22	0,382	5,59	0,876	0,882
13	0,225	1,53	0,399	0,290	23	0,530	5,73	0,945	0,952
14	0,243	2,08	0,423	0,398	24	0,558	5,71	0,953	0,959
15	0,251	1,57	0,434	0,326		Mittel 5,48			
16	0,451	2,73	0,638	0,708					
	Mittel 2,26								

Die Schwankungen in den Werten von λ , welche für jede einzelne Reihe konstant sein sollten, sind teilweise, besonders bei Nr. 11 bis 16, groß, entsprechend die Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Werten von x/x_0 ; doch zeigt sich kein Gang in diesen Abweichungen.

10. Nach (13) ist $a = 2 x_0 \lambda 10^5 \frac{\text{cm}^3}{\text{Amp.}/\text{Min.}} = \frac{1}{30} \cdot x_0 \lambda \cdot 10^5 \frac{\text{cm}^3}{\text{Cb}}$
und mit $x_0 = 0,9$

$$a = 3 \lambda \cdot 10^3 \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{Cb}}. \quad (15)$$

Nach (14)

$$Q = 3 \lambda c_2^0 \cdot 10^3 \frac{\text{Mol}}{\text{Cb}}. \quad (16)$$

Ferner ist

$$c_2^0 = \frac{p_1}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha \theta_1} \cdot \frac{1}{22410} \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}. \quad (17)$$

Nach diesen Formeln ist die folgende Tabelle berechnet.

Tabelle 3.

E	$I \cdot 10^3$	λ	a	$Q \cdot 10^4$
$\theta_1 = 30^\circ \quad p_1 = 0,425 \quad c_2^0 = 2,25 \cdot 10^{-8}$				
4600	0,325	8,32	$24,96 \cdot 10^3$	5,62
$\theta_1 = 40^\circ \quad p_1 = 0,947 \quad c_2^0 = 4,86 \cdot 10^{-8}$				
4530	0,522	2,26	$6,78 \cdot 10^3$	3,30
6400	0,672	3,94	$11,82 \cdot 10^3$	4,63
9600	0,994	5,48	$16,44 \cdot 10^3$	9,01

a bzw. Q nehmen mit wachsender Stromstärke bzw. Spannung bedeutend zu, weit mehr als im Fall der Ozonbildung.

Mit diesen Ergebnissen mögen diejenigen verglichen werden, welche man über die Wirkung der stillen Entladung auf andere Gase in Siemensschen Röhren erhalten hat¹⁾. In der Tabelle 4 bedeutet j die Stromdichte im Entladungsraum, dessen Oberfläche bei den Versuchen dieses Aufsatzes $52 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ betrug.

Tabelle 4.

Wirkung	d (mm)	j Amp./m ²	$Q \cdot 10^4$ Mol/Cb
JH-Bildung ²⁾	1,54	0,100	3,30
		0,129	4,63
		0,191	9,01
O ₃ -Spaltung bei O ₃ -Bildung	1,4	0,134	15,5
NH ₃ -Spaltung	2,0	0,081	4,23
CO ₂ -Spaltung	2,3	0,084	4,42

¹⁾ E. Warburg, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron. 6, 219, 1909.

²⁾ Wenn man, den Anschauungen des § 5 folgend, Q auf die H₂-Spaltung bezöge, so wären die für JH gegebenen Werte von Q zu halbieren.

Die beim Durchgang von 1 Cb durch das Gas zersetzten Mol sind also überall von der gleichen Größenordnung. Dieses beachtenswerte Ergebnis ermutigt zu einigen theoretischen Betrachtungen.

11. Wenn man von der Annahme ausgeht, daß die chemische Wirkung der stillen Entladung von dem Stoß der Ionen auf die Gasmolekeln herrührt, so führt jenes Ergebnis auf die Frage, wieviel Stöße S zwischen Ionen und Gasmolekeln erfolgen, während 1 Cb durch das Gas geht. Wir nehmen dabei eine Platte vom Querschnitt f und von der Dicke d an. Die Stromstärke ist

$$I = f(u_a n_a + u_k n_k) \cdot e_{e.st} \cdot 10/c \frac{\text{Cb}}{\text{sec}}. \quad (18)$$

Die Ladung der Ionen ist hier gleich dem elektrischen Elementarquantum gesetzt, u , n sind bzw. Geschwindigkeit der Ionen und ihre Zahl im Kubikzentimeter, c ist die Lichtgeschwindigkeit. Die Zahl der Zusammenstöße von Anionen und Kationen mit Gasmolekeln in der Zeit, in welcher 1 Cb durch das Gas geht, sei bzw. S_a und S_k , es ist

$$\left. \begin{aligned} S_a &= \frac{n_a \cdot v_a / l_a}{I} \cdot V, \\ S_k &= \frac{n_k \cdot v_k / l_k}{I} \cdot V, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

wo l die mittlere Weglänge, v die mittlere Agitationsgeschwindigkeit der Ionen in cm/sec und n_a , n_k Mittelwerte bedeuten. Es ist $e_{e.st} = 4,74 \cdot 10^{-10}$, $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec und $V = f \cdot d$. Bei unserer Unkenntnis der Vorgänge bei der selbständigen elektrischen Entladung in Gasen kann es sich nur um Schätzungen handeln. Wir wollen daher annehmen — was keineswegs überall in dem stromdurchflossenen Gase stattfindet, daß $n_a = n_k$. Damit ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} S_a &= 6,33 \cdot 10^{18} \cdot d \cdot \frac{v_a / l_a}{u_a + u_k}, \\ S_k &= 6,33 \cdot 10^{18} \cdot d \cdot \frac{v_k / l_k}{u_a + u_k}. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Ferner wollen wir die Annahme machen, daß die Anionen Elektronen sind und daß die Gasmolekeln durch Elektronenstoß ionisiert, aber nicht chemisch in Atome gespalten werden, daß letzteres vielmehr nur durch die Stöße der Kationen bewirkt wird, welchen wir dieselbe Maße und dieselbe Weglänge wie den Gasmolekeln beilegen; jene Annahme wird im besten Fall nur annäherungsweise zutreffen.

Die Ionen erlangen ihre Geschwindigkeiten u in der Feldrichtung auf den freien Wegen. Ist E_d die auf den Entladungsraum wirkende

Spannung, so entfällt auf die Enden des freien Weges die Spannung $E_d \cdot l/d$, und setzt man u im Anfang des freien Weges gleich Null, so wird $1/2 \cdot m u^2 = E_d l \cdot e/d$ oder

$$u^2 = 2 E_d \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{e}{m}, \quad (21)$$

wo m die Masse der Ionen. Setzen wir beispielsweise $E_d = 5000$ Volt $= 5 \cdot 10^{11}$, $d = 0,2$ cm, so wird

$$u^2 = 5 \cdot 10^{12} \cdot l \cdot \frac{e}{m}. \quad (22)$$

Indem es sich um Sauerstoff von Atmosphärendruck handeln soll, setzen wir für die Gasmolekeln $l = 10^{-5}$ cm. Für Elektronen ist $e/m = 1,76 \cdot 10^7$, $l = 4 \sqrt{2} \cdot 10^{-5}$, und man erhält

$$u_a = 7,06 \cdot 10^7 \text{ cm/sec}, \quad (23)$$

für die Kationen des Sauerstoffs ist $e/m = 1,76 \cdot 10^7/1849 \cdot 32$, $l = 10^{-5}$, und man erhält

$$u_k = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ cm/sec}, \quad (24)$$

u_k ist beinahe dreimal so groß als die thermische Agitationsgeschwindigkeit der Sauerstoffmolekeln bei der Zimmertemperatur ($44 \cdot 10^3$ cm/sec). Obgleich also v_k möglicherweise größer ist als dieser Wert, so wollen wir ihn doch für die beabsichtigte Schätzung beibehalten. Mit $v_k = 44 \cdot 10^3$, $l_k = 10^{-5}$, und indem u_k gegen u_a zu vernachlässigen ist, ergibt sich aus (20)

$$S_k = 7,9 \cdot 10^{19}. \quad (25)$$

Während nun 1 Cb durch das Gas hindurchgeht, werden nach Tabelle 4 $15,5 \cdot 10^{-4}$ Mol oder $15,5 \cdot 10^{-4} \cdot 6,1 \cdot 10^{23} = 92 \cdot 10^{19}$ Molekeln O_2 gespalten, was mit S_k der Größenordnung nach übereinstimmt.

Selbstverständlich ist diesen auf teilweise willkürlichen und ungenauen Annahmen beruhenden Betrachtungen nur orientierende Bedeutung beizulegen.

Die Versuche habe ich in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt als Gast derselben ausgeführt.

Im Januar 1924.