

Stawronski Karłowicz

SPRAWOZDANIA I PRACE

POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO

TOM I : 1920—21

COMPTES RENDUS DES SEANCES

DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE

TOME I : 1920 — 21

W. Stawronski

WARSZAWA

WYDANE Z ZASIĘKU WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA W. R. i O. P.

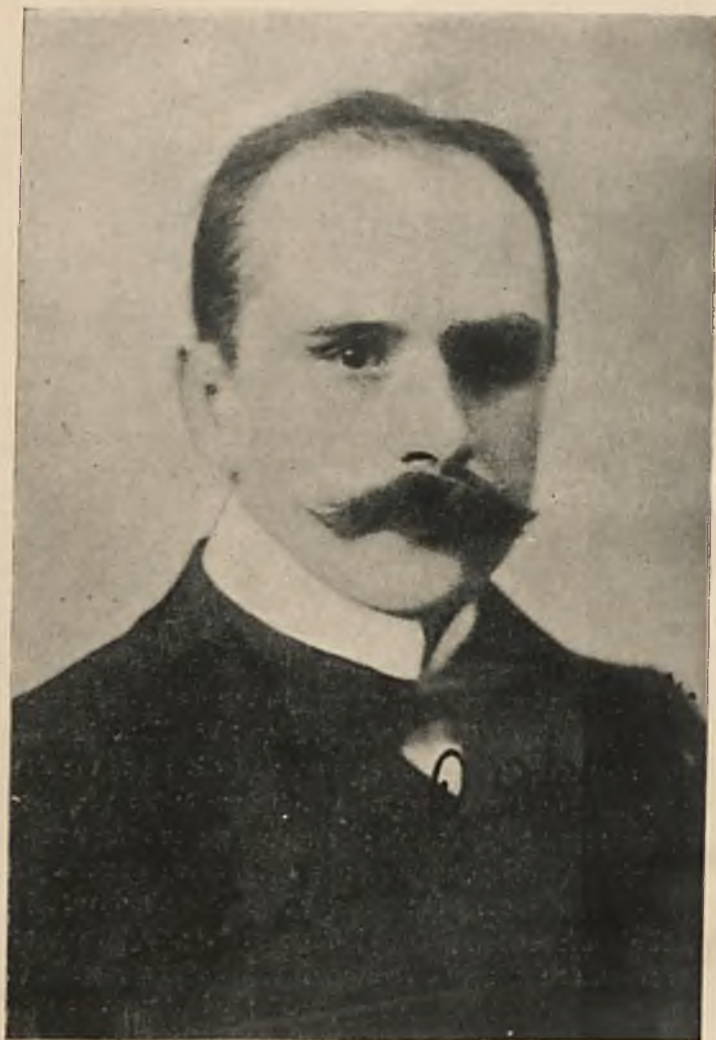
1923

BIBLIOTEKA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
22805
Warszawa, ul. J. Piłsudskiego 5

8. 173

SPIS RZECZY — TABLE DES MATIÈRES

	<i>Str.</i>
<i>Tadeusz Godlewski</i> (wspomnienia pośmiertne)	1
<i>Założenie Polskiego Towarzystwa Fizycznego i działalności jego Oddziałów</i>	5
KOMUNIKATY I REFERATY:	
<i>Cz. Białobrzęski</i> . Rozpraszanie światła i błękitny kolor wody	19
<i>J. Wierusz-Kowalski</i> . O wyładowaniach bezelektrodowych	39
<i>St. Kalinowski</i> . O anomalnym przebiegu linii izomagnetycznych na ziemiach polskich	40
<i>S. Landau-Ziemecki</i> . O wpływie dysocjacji na własności optyczne pary jodu	41
<i>L. Wertenstein i A. Muszkatówna</i> . O stosowaniu elektrometru do badań fluktuacyj promieniotwórczych	56
	<i>Page</i>
<i>Thadée Godlewski</i> . (Notice nécrologique)	59
<i>Fondation de la Société Polonaise de Physique: son activité dans la période 1920—1921</i>	61
RÉSUMÉ DES COMMUNICATIONS FAITES À LA SOCIÉTÉ:	
<i>Cz. Białobrzęski</i> . Sur la diffusion de la lumière et le bleu de l'eau	67
<i>J. Wierusz-Kowalski</i> . Sur la décharge dans les tubes sans électrodes	69
<i>St. Landau-Ziemecki</i> . La dissociation de la vapeur d'iode et les spectres de cet élément	70
<i>St. Kalinowski</i> . Sur l'anomalie magnétique en Pologne	72
<i>L. Wertenstein et A. Muszkat</i> . Sur l'application de l'électromètre à l'étude de fluctuations radioactives	72
<i>Witold Pogorzelski</i> . Equilibre d'une masse gazeuse rayonnante	78



ś P. TADEUSZ GODLEWSKI



TADEUSZ GODLEWSKI

URODZONY 4 STYCZNIA 1878 ROKU; — ZMARŁ 28 LIPCA 1921 ROKU

ŚMIERĆ ś. p. Tadeusza Godlewskiego wywołała wśród ogółu fizyków polskich uczucie głębokiego smutku, rozumiałe po stracie wybitnego uczonego i człowieka o wielkich zaletach charakteru. To uczucie żałobne było czemś więcej niż żalem po odejściu jednego z najlepszych, najbardziej kochanych towarzyszy pracy. Miało ono pierwiastek grozy, który z konieczności narzucał się każdemu, obejmującemu myślą dzieje fizyki polskiej w ciągu ostatnich lat dziesięciu. Droga skojarzenia odżywała w sercach tak niedawno utracona postać ś. p. Smoluchowskiego, poruszona wspomnieniem myśl zwracała się ku ś. p. Danyszowi, Witkowskiemu, Kernbaumowi; w tych wszystkich niezasłużonych, przedczesnych, niezrozumiałych zrzędzeniach losu dopatrywała się złej wróżby dla fizyki polskiej. Wrażenie potęgował jeszcze niezwykle, okrutny charakter śmiertelnej choroby ś. p. Tadeusza Godlewskiego.

Działalność naukową rozpoczął ś. p. Tadeusz Godlewski w Krakowie, jako dwudziestodwuletni asystent Uniwersytetu Jagiellońskiego. Wykonał tam pracę z dziedziny elektrochemji, której wyniki ogłosił w roku 1902 p. t. „O ciśnieniu osmotycznym niektórych roztworów, obliczonym na podstawie sił elektromotorycznych ogniw koncentracyjnych“. W pracy tej autor stawia sobie za zadanie wyliczenie, na podstawie danych elektrochemicznych, potencjałów termodynamicznych roztworów oraz ustalenie granic, w których ważne są dla roztworów prawa gazów doskonałych.

Następne lata poświęca Godlewski również elektrochemji. Wyjeżdża do *Upsali*, gdzie w laboratorium Arrheniusa wykonywa piękną, bardzo gruntowną pracę o dysocjacji elektrolitycznej roztworów alkoholowych. Wynikiem

pracy tej jest stwierdzenie ważności dla roztworów alkoholowych t. zw. prawa elektrolitów Ostwalda.

Po czterech latach studiów elektrochemicznych, zainteresowanie naukowe Godlewskiego w innym zwraca się kierunku. Pociągają go doniosłe odkrycia, dokonane w dziedzinie promieniotwórczości przez p. Curie i przez Rutherforda; Godlewski wyjeżdża do *Montrealu* do Rutherforda. Następstwem tej podróży są najważniejsze prace naukowe ś. p. Godlewskiego dotyczące aktynu.

Dla zrozumienia tych prac zaznaczyć należy, że transformacje promieniotwórcze pierwiastków szeregu aktynowego były w czasie, gdy Godlewski rozpoczynał badania nad aktynem, mało znane. Wiadomo, że z aktynu pozostaje emanacja, ta zaś zamienia się na osad promieniotwórczy. Lepiej nieco zbadany był już wtedy szereg torowy, który przedstawiał się w sposób następujący:

Tor — Tor X — emanacja — Tor A — Tor B

(Dzisiaj wiemy, że między torem i torem X istnieją jeszcze trzy pierwiastki, a osad promieniotwórczy składa się nie z dwu lecz z sześciu pierwiastków). Natomiast stan wiadomości o aktynie można było ująć za pomocą schematu następującego

Aktyn — emanacja — osad promieniotwórczy.

Godlewski, wiedziony przecuciem analogji w budowie szeregów promieniotwórczych, przecuciem, które następne badania w zupełności usprawiedliwiły, postanowił szukać w szeregu aktynowym krótkotrwałego pierwiastka podobnego do toru X . W tym celu zastosował do aktynu metodę, za pomocą której Rutherford i Soddy odkryli tor X . Do roztworu aktynu dodawał amoniaku: wtedy aktyn wypada, w przesączu zaś pozostaje substancja promieniotwórcza, produkująca emanację aktynu (gdy strąć traci na pewien czas zdolność wytwarzania emanacji), zanikająca do połowy w ciągu 11,5 dni. Substancją tą jest właśnie poszukiwany przez Godlewskiego aktyn X . Zaznaczyć przytem należy, że wartość stałej promieniotwórczej λ X , podana przez Godlewskiego, uważana jest ogólnie dziś jeszcze za bardzo dokładną, pomimo całego szeregu badań późniejszych.

Z innych ważnych wyników otrzymanych przez Godlewskiego w *Montrealu*, wymienić należy jego pracę poświęconą badaniu promieniowania β i γ aktynu. Stwierdził on mianowicie, że promienie β absorbowane są przez materję zgodnie z t. zw. prawem wykładniczem, które głosi, że stosunek, w jakim ulega redukcji natężenie promieni β po przejściu przez blaszkę absorbującej substancji, zależy wyłącznie od natury i grubości tej blaszki. Prawo wykładnicze prowadzi do pojęcia promieni β , jako zjawiska jednorodnego, wykazującego pewne analogie do światła jednobarwnego. Praca ta odegrała dużą

rolę w nauce o promieniotwórczości. Analogję do światła jednobarwnego rozumiano w ten sposób, że promienie β wysyłane przez określony pierwiastek promieniotwórczy są jednorodne, t. j. utworzone z elektronów o jednakowej prędkości. Obecnie wiemy, że tak nie jest; a do zmiany poglądów w tej dziedzinie przyczyniły się w znacznej mierze prace ś. p. J. Danysza. Wspomniana interpretacja prawa wykładniczego okazała się jednak bardzo pożyteczną jako hipoteza heurystyczna, doprowadziła bowiem do odkrycia całego szeregu nowych pierwiastków promieniotwórczych, których istnienia kazała się domyślać w przypadkach niestosowności prostego prawa wykładniczego. Dziś prawo wykładnicze nie ma znaczenia teoretycznego; niemniej obliczane na zasadzie prawa tego współczynniki absorpcji są bardzo ważnymi stałymi fizycznymi, za pomocą których możemy charakteryzować promienie β różnych pierwiastków promieniotwórczych.

Po powrocie z Montrealu, Godlewski osiadł we Lwowie, jako profesor Politechniki. Pierwsze lata na tem nowem polu jego działalności wypełnione były przeważnie pracami organizacyjnymi i pedagogicznymi. Zajął się stworzeniem pierwszej w Polsce pracowni do badań nad promieniotwórczością, co było rzeczą nader trudną ze względu na ograniczone środki materialne, uniemożliwiające nabycie większej ilości radu.

Z publikacyj naukowych spotykamy w tym okresie tylko opracowania prac dawniejszych, między innymi piękne studjum o aktynie, wydane w książce zbiorowej, poświęconej pamięci ś. p. Augusta Witkowskiego. Dopiero w r. 1912 ogłasza Godlewski wyniki badań swych, wykonanych na gruncie lwowskim. W krótkich odstępach czasu następują po sobie rozprawy drukowane po polsku, niemiecku, francusku, angielsku. Tematem tych rozpraw jest doświadczalne i teoretyczne uzasadnienie twierdzenia, że $Ra A$, B i C w roztworach wodnych znajdują się w stanie koloidalnym. Z punktu widzenia charakterystyki upodobań naukowych Godlewskiego prace te stanowią niejako łącznik między dziedziną, którą interesował się jako młodzieniec, a tą, która później pociągnęła go do Kanady, między chemją fizyczną a nauką o promieniotwórczości. Jako kryterjum stanu koloidalnego, obiera Godlewski zjawisko kataforezy, której istnienie w wodzie usiłuje wykazać w roztworach wspomnianych ciał promieniotwórczych. Znak kataforezy koloidów zależny jest, jak wiadomo, od substancji obcych rozpuszczonych w wodzie, jakoteż od ładunku istniejących w wodzie koloidów obcych. Koloidy dodatnie, wobec nadmiaru jonów ujemnych, w szczególności jonów OH' i anjonów wielowartościowych, ulegają w pewnej koncentracji tych jonów zobojętnieniu, w wyższej koncentracji znak ich ładunku się zmienia; jednocześnie zachodzi może strącenie (koagulacja) koloidu. W podobny sposób wpływają na koloidy dodatnie cząsteczki koloidalne o ładunku ujemnym. Koloidy ujemne zachowują się wobec jonów H' , katjonów wielowartościowych oraz koloidów dodatnich

tak samo jak koloidy ujemne wobec jonów i koloidów ujemnych. Zapomocą całego szeregu subtelnie pomyślanych doświadczeń Godlewski okazał, że kierunek wędrowania produktów radioaktywnych w wodzie zależy od obecności w wodzie obcych elektrolitów i koloidów tak samo jak znak kateforezy zwykłych roztworów koloidalnych.

Prace Godlewskiego o stanie koloidalnym pierwiastków promieniotwórczych znamionowały powrót jego do twórczej działalności naukowej i pozwalały żywić jaknajlepsze nadzieje rozwoju stworzonej przez niego pracowni w Politechnice lwowskiej. Niestety, okoliczności zewnętrzne nie pozwoliły na realizację tych oczekiwań.

Nastąpiły długie lata wojny europejskiej i narodowej, które Lwów tak dotkliwie odczuł na sobie. Godlewski nie przestał pracować: istnieją ciekawe przyczynki ogłoszone przez niego w okresie wojennym, między innymi praca o wnikaniu osadu radioaktywnego złożonego na powierzchni metalowej blaszki wgłąb metalu.

W roku 1920 w wydawnictwie zbiorowym Kasy Mianowskiego p. t. „Nauka Polska“ umieścił Godlewski artykuł, wyróżniający się, z pośród wielu referatów, wybitnie rzeczowem i głębokiem ujęciem potrzeb fizyki polskiej.

Gdy wrócił wreszcie pokój a z nim normalne warunki pracy, gdy Godlewski przystąpił znowu do badań na szerszą zakrojonych miarę, bezlitosna choroba przecięła pasmo Jego żywota.

L. WERTENSTEIN

ZAŁOŻENIE POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO I DZIAŁALNOŚĆ JEGO ODDZIAŁÓW W OKRESIE 1920/21

Zjazd organizacyjny Polskiego Towarzystwa Fizycznego zwolany został z inicjatywy Warszawskiego Towarzystwa Fizycznego. Zaproszenia rozesłane spotkały się naogół z gorącym oddźwiękiem, tak że Zjazd w dniu 11 kwietnia 1920 r. zgromadził przedstawiciele wszystkich skupień naukowych polskich: Warszawy, Krakowa, Lwowa, Wilna i Poznania. Po zagajeniu przez przewodniczącego Warszawskiego Towarzystwa Fizycznego prof. Stanisława Kalinowskiego, zaproszono do kierownictwa obradami prof. Władysława Natanson'a, który wygłosił przemówienie podane poniżej w całości:

Niechaj wolno mi będzie powitać Panów radośnie, Czcigodni Koledzy. Jeszcze niedawno tak liczne, tak piękne zebranie fizyków polskich mogło wydawać się niepodobieństwem. Że ono zgromadzi się w zjednoczonej i niepodległej Ojczyźnie, że pierwsze posiedzenie Towarzystwa naszego odbędzie się w męczeńskiej Warszawie, o tem długo roiliśmy tylko, o tem marzyliśmy w niewypowiedzianej tęsknocie.

Nie oddawajmy się dłużej bolesnym wspomnieniom; kierujmy raczej w przyszłość nasze spojrzenia; czeka nas droga daleka i trudna, droga znoonej pracy i nieprzerwanego wysiłku. Związani w tem Towarzystwie, postanawiamy gorliwie i wiernie służyć Narodowi naszemu. Powołanie każe nam poznawać i rozważać Naturę; od niej, od pramacierzy, od pierwowzoru wszystkiego, co jest, chcemy uczyć się myśleć ona bowiem karmi nas nie tylko chlebem codziennym, ona wznieca w nas wrażenia, ona budzi pojęcia, ona wytwarza całe nasze życie duchowe. Chcemy iść razem, iść naprzód z wielką nauką świata; chcemy korzystać ze wszystkich zdobyczy szerokiej myśli wszechludzkiej, chcemy uczestniczyć spółręcznie i czynnie w jej niepowstrzymanym i wspaniałym po-

chodzie. Pragniemy uczyć się nieprzerwanie i innym pomagać się uczyć, ażeby przyczynić się do postępu i, da Bóg, do rozkwitu Narodu, ażeby spełnić nasz obowiązek względem jego przyszłych pokoleń.

Rozpoczynając tę pracę, czy możemy zapomnieć o tych, którzy kładli pierwsze podstawy pod budowę Fizyki polskiej? W dzisiejszym dniu święta nauki naszej wspominamy ze czcią o Wojciechu Urbańskim, o Stefanie Kuczyńskim, o Babczyńskim, Żebrowskim, Prażmowskim, Przyszańskim, o Strzeleckim, Staneckim, o Edwardzie Skibie i Oskarze Fabianie, o Chlebowski, Tomaszewskim, Piotrowskim, Kwietniewskim, o Janie Nepomucenie Frankem, o Juljuszu Brühlu, o Janie Jędrzejewiczu, Eugeniuszu Dziewulskim, o Holewińskim, Abakanowiczu, o Stanisławie Kramsztyku, o Henryku Merczyngu, o Brunerze, Danyszu, Wiktorze Biernackim, Maurycym Rudzkim, o niezapomnianym i drogim Władysławie Gosiewskim, o świetnym Zygmuncie Wróblewskim, o wysoce zasłużonym Karolu Olszewskim, o umiłowanym gorąco przez wszystkich Augustie Witkowskim, o Marjanie Smoluchowskim, którego strata okryła nas głęboką żałobą. Do Nich zwraca się dzisiaj myśl nasza wdzięczna, nasza pamięć serdeczna. Od tych Zmarłych szczęśliwi, możemy dążyć ku nowym zadaniom, w zgoła nowych warunkach.

I

Postanawiamy iść ku tym celom w karnym szeregu. Fizycy, wiemy może najlepiej, jak istotna i silna jest zwartość i spójnia każdego zespołu, jak ona bezgranicznie góruje ponad anarchją i ponad chaosem. W fizyce jasno widzimy, jak dalece niezwykle są uporządkowane zjawiska; rozumiemy, że wyróżniają się one pośród zjawisk bezładnych, podobnie jak ponad szarą pospolitość życia wybiega legenda i wznosi się epos. W naszej nauce uzasadniony byłby może tylko ten podział, który odróżniałby fizykę zjawisk mało prawdopodobnych od fizyki zjawisk bardzo prawdopodobnych; lub może ten układ, który pozwoliłby uporządkować zjawiska według stopy ich prawdopodobieństwa, według miary zmian prawdopodobieństwa, niezbędnych w nich i dokonywanych. Proste, jednorodne i jednostkowe zjawiska, to fikcje, do których zbliżamy się może niekiedy, w wyjątkowych warunkach. Prozą codziennego życia Natury są tłumne zjawiska, które powstają z bezmiernego splątania niezliczonych, mniej lub bardziej sprzecznych, indywidualnych wydarzeń. W takich gromadnych splotach przebiegów, w takich bezładnych skupieniach zmienności, objawia się zwłaszcza charakter tego czegoś nieznanego i niezrozumiałego, co nazywamy *materją*.

II

Praw, rządzących materją, poszukuje myśl ludzka, na bardzo rozmaitych drogach, od wielu stuleci. Wiemy jednakże, że ogólna i dokładna teoria materji w fizyce nie istnieje dotychczas. W żadnej, właściwie mówiąc, prowincji nauki nie zdołano ściśle wyrazić ilościowego przebiegu zjawisk, odbywających się (albo układających się do równowagi) w łonie materjalnych ośrodków. Hydrodynamika i aerodynamika, teoria ciał stałych sprężystych oraz akustyka są rozwinięte i udoskonalone rachunkowo przepięknie, ale w założeniach, wywodach, twierdzeniach i wnioskach oddalają się od rzeczywistości, nieraz bardzo, bardzo daleko. Oderwana termodynamika wskazała wprawdzie fundamentalne prawa przemiany i równowagi energii; ale zastosowanie tych praw, choćby tylko w teorii fizycznych i chemicznych równowag, wymaga stopnia znajomości materji, którego nie osiągnęliśmy; dlatego doprowadza dotychczas do wyników niedostatecznych, niejednorodnych i w najlepszym razie tylko przybliżenie prawdziwych. Podobnie dzieje się w teorii magnetyzmu, w teorii zjawisk lepkości, dyfuzji, elektrolizy, w teorii przewodnictwa cieplnego, albo elektrycznego przewodnictwa metali. O ciałach stałych posiadamy nadzwyczaj mało wiadomości głębokich, ogólnych; nie opanowaliśmy dotychczas ich mechanicznych ani żadnych innych własności; poznaliśmy wprawdzie stosunkowo dość jasno niektóre cechy kryształów, ale i co do nich przechodzimy nieraz zbyt chętnie na pole abstrakcji. Elektrostatyka tylko w podręcznikach jest prosta; w rzeczywistości niemal nie istnieje. Nauka o kolloidach jest u swoich początków. Co powiedzieć o Promieniotwórczości, o przebogatej Chemji, która odsłania nam rozległe i nowe, tak często w fizyce milczeniem zbywane widoki materji? Śród zjawisk światła i promieniowania zdołaliśmy cośkolwiek zrozumieć tam tylko, gdzie bez pojęcia materji możemy się obejść lub gdzie możemy to pojęcie pewnym wybiegiem ominąć, naprzykład w elektromagnetycznej teorii próżni lub w termodynamice zrównoważonego promieniowania; zresztą losy tych obu nauk jeszcze się ważą. Ścisłego obrazu optycznych wydarzeń, które dzieją się w łonie materjalnych ośrodków, nie umiemy dziś podać. Jak mało jeszcze wiemy dotychczas o elektrycznym efekcie K e r r a, o (naturalnem zwłaszcza) skręcaniu płaszczyzny polaryzacji, o istocie extynkcji, o budowie linii spektralnych; jak niezmiernie zawile jest zjawisko Z e e m a n a, którego szczegółów nie możemy rozplątać. Do bardzo niedawna nie rozumieliśmy wcale mechanizmu, dzięki któremu fale elektromagnetyczne, ze zmienioną prędkością fazową i słabnąc, dążą naprzód w materjalnym ośrodku; wszystkie teorie załamania i rozpraszania światła były do niedawna tylko zręcznym wybiegiem, okrążającym istotę procesów, które miały tłumaczyć.

III

W takim stadium rozwoju naukowego poznania Natury przycho-
dzą nam w pomoc obrazy, modele, konstrukcje czyli wyobrażenia kon-
kretne, które pod rozmaitemi nazwami krzewią się bujnie w nauce, od
jej pierwszych w starożytności początków. Nie mogąc wiedzy ująć w for-
muły jednolite i proste, myśl zamiast faktów próbuje podstawić własne
swoje utwory, zamiast rzeczywistych zagadnień podsuwa domniemane.
Od bardzo dawnych czasów, od Demokryta a zapewne i wcześniej, w nie-
zliczonych molekularnych i atomistycznych teorjach, lub usiłowaniach
teoryj, próbowano zastąpić rzeczy niezrozumiałe przez hypotetyczne
wprawdzie, ale mniej niezrozumiałe lub może napozór mniej niezro-
zumiałe. Tak postępowano i dziś jeszcze postępujemy w różnych
szkicach i próbach teorii materji. Nasi poprzednicy próbowali stwo-
rzyć molekularną teorię kapilarności, sprężystości, lepkości; molekularną
mechanikę magnesów albo kryształów; atomistykę płynów, ga-
zów, nieważkiego cieplika lub powszechnego eteru. My usiłujemy dźwi-
gnąć kinetyczną teorię gazów, statystyczną mechanikę, teorię elektronów
oraz naukę o budowie chemicznego atomu. Każda z pomiędzy dawnych,
każda z pomiędzy nowoczesnych teoryj, niewątpliwie tłumaczyła lub
dziś jeszcze tłumaczy pewne zarysy zjawisk fizycznych; każda, niejako
w przenośni, ukrywa w sobie część prawdy i dzięki tej zawartości żywiła
lub dziś jeszcze żywi pewien postęp w pojmowaniu Natury. Lecz jakże
łatwo nam dostrzec sztuczność, dowolność, przypadkowość wszelkiej
konstrukcji, która ma sięgać istoty wszechrzeczy, zapożycza zaś swoje
pierwiastki z zakresu bezpośredniego zmysłowego poznawania. Takich
przypuszczeń nie powinniśmy przyjmować ani nawet pojmować dosłown-
nie. Musimy o tem pamiętać, że hipotezy są tylko narzędziem badania;
nie może nas zatem zajmować ich (zresztą nieuchwytna) prawdziwość,
lecz tylko ich pożyteczność, ich wartość chwilowa, przejściowa.

Treścią Nauki jest poznawanie rzeczywistości. To poznawanie jest
bodźcem nauki i powinno być jedyną jej troską; takie poznanie jest jej cał-
kowitą wartością. Schematy i wzory dynamicznych, hydrodynamicznych,
elastycznych, elektromagnetycznych czy „quantowych“ urządzeń są
przemijającą próbą i usiłowaniem, które wiedzie ku owemu celowi i służy
tej trosce.

Według Newtona mamy w nauce za zadanie i niejako za obowiązek:
rozpoznawać i wypowiadać *to wszystko*, ale *to tylko*, co może być wypro-
wadzone z dostrzeżeń, nie mniej i nie więcej. *Quicquid ex phaenome-
nis non deducitur*, mówi Newton (*Principia*, liber III, Scholium gene-
rale) *hypothesis vocanda est; et hypotheses... in Philosophia Experi-
mentali locum non habent. In hac Philosophia, dodaje, propositiones
deducuntur ex phaenomenis et redduntur generales per inductionem.*

IV

Żyjemy dzisiaj w epoce ponownego rozkwitu hipotez, które wykraczają daleko poza *Newtonowską* granicę nauki. Według tych hipotez, wszelka nasza bezpośrednia wiedza o materialnych zjawiskach jest nadzwyczaj powierzchowna i niedoskonała. Dostrzegamy naprzykład ciśnienie lub temperaturę pewnego gazu; mierzymy natężenie prądu elektrycznego lub promieniowania. Lecz to są tylko wypadkowe sumy lub średnie ogólnikowe wartości olbrzymiej liczby indywidualnych wielkości. W chaotycznym splocie niezmiernie mnogich, dla nas znikomych wydarzeń poruszamy się niejako niewypowiedzianie niezręcznie, nie umiejąc wpływać na elementarne przebiegi, działając tylko na wypadkowe, przeciętne. Ta hipoteza złożoności i wielokrotności pozornie prostych pojęć naszej nauki wydaje się istotnem i jest zapewne jedynem istotnem założeniem *statystycznych* (czyli multytudynarnych) teoryj fizycznych. Ta myśl, myśl James Clerk-Maxwella przeważnie, głęboka i płodna, jest i dziś jeszcze źródłem coraz nowych postępów w nauce.

Uwydatnilibyśmy rolę założenia Maxwella, gdybyśmy odrzucili od statystycznych teoryj wszelkie szczegóły i dodatki zbyt konkretne, a więc dowolne i sztuczne. Takie założenia bywają użyteczne w pierwszym okresie budowania teoryj; ale dojrzałszej i oderwanej myśli wydają się niepotrzebne i raczej ją odpychają. Przecież znikająco małe prawdopodobieństwo za tem przemawia, ażeby leżało w nich odgadnięcie rzeczywistych urządzeń Natury. Co powiedziałby Huygens, gdyby czytał spólczesne nasze usiłowania molekularnego i elektromagnetycznego pogłębienia i poprawienia jego undulacyjnej wielkiej zasady? zapewne wyrzekłby raz jeszcze, co mówi na str. 18 *Traité de la Lumière*: „tout cecy ne doit pas sembler estre recherché avec trop de soin et subtilité“. O wiele mocniej wyraża się (zawsze ostry i ponury) Pascal: „il faut dire en gros“ (mówi nam): „cela se fait par figure et mouvement; mais de dire quels et composer la machine, cela est ridicule; car cela est inutile et incertain et pénible“.

Nie mówiąc o kształcie, o rozmiarach i o budowie cząsteczki, nie używszy nawet ani razu wyrazu *molekula*, moglibyśmy wyłożyć istotną treść kinetycznej teoryj gazów i nie uronilibyśmy nic przytem z jej głębokiej wartości. Przy pomocy środków, których dostarczają stworzone przez Fouriera metody analizy, możemy wyłożyć optykę i teoryję promieniowania, jako zastosowanie nauki o rozkładaniu danego zaburzenia na nieskończoność elementarnych (jednakże nie całkiem niezależnych) wydarzeń. Jeżeli elementarne zjawiska składają się według praw przypadku, wstępuje w swe prawa zasada fundamentalna, odkryta niezależnie przez Lorda Rayleigh i przez Markowa, która w optyce ma-

terji, w kinetycznych teorjach i w całej wogóle fizyce statystycznej powinna odegrać rolę pierwszorzędną.

Jeżeli wolno mi posłużyć się hasłem dziś popularnem, powiem, że molekularne, kinetyczne, elektronowe i quantowe teorje materji nie są jeszcze dostatecznie relatywistyczne. Wyrażamy się zwykle w fizyce tak, jak gdybyśmy wierzyli w prymordjalne, niezależne i bezwzględne istnienie materji. Ale materja jest tylko skróceniem, które płacze się z innymi skróceniami; materja jest tylko pojęciem, które zahacza o inne pojęcia. W fizyce mieliśmy zawsze zbyt wiele głównych, podstawowych abstrakcyj.

V

Ażeby spróbować teraz wyrazić myśl, która mi się tutaj nasuwa, pozwólcie, Czcigodni Panowie, że przytoczę proste, elementarne (i zresztą znane) twierdzenie z kinematyki biegu fal. Wyobraźmy sobie oś z spółrzednych; w dodatnim kierunku tej osi rozłożone są dwa ciągi fal proste:

$$(1) \quad f_1(z, t) = A_1 \cos \Theta_1 \quad \text{gdzie } \Theta_1 = n_1(t - b_1 z)$$

$$(2) \quad f_2(z, t) = A_2 \cos \Theta_2 \quad \text{gdzie } \Theta_2 = n_2(t - b_2 z)$$

Tutaj A_1 i A_2 są amplitudy stałe; n_1 i n_2 są dwie bardzo bliskie sobie ale nierówne sobie częstości; przez t , jak zwykle, rozumiemy czas. Przez b_1 i przez b_2 rozumiemy wartości, które przybiera pewna funkcja skończona i ciągła $b(n)$, gdy do niej za n wstawimy n_1 i n_2 :

$$(3) \quad b_1 = b(n_1) ; b_2 = b(n_2)$$

Jeżeli ośrodek nie absorbuje, b_1 i b_2 są rzeczywiste.

Składając ze sobą ciągi (1) i (2), otrzymujemy t. zw. grupę fal

$$(4) \quad f(z, t) = A_1 \cos \Theta_1 + A_2 \cos \Theta_2$$

Wyobraźmy sobie obserwatora Ω , który porusza się wzdłuż osi z , w jej dodatnim kierunku, z pewną stałą prędkością V . Przypuśćmy, iż patrzymy na grupę wzrokiem obserwatora Ω ; chcemy poznać stan zaburzenia, które dostrzegalby Ω w kolejnych miejscach swego pobytu. Kładziemy

$$(5) \quad V = \frac{Dz}{Dt}$$

gdzie z teraz wyznacza miejsce obserwatora Ω , Dz zaś i Dt są związane ze sobą zmiany wartości z oraz t . Do równania (4) wprowadzamy te same z oraz t , jakie w danych warunkach przypisujemy obserwatorowi Ω . Załóżmy

$$(6) \quad \vartheta_1 = n_1(1 - b_1 V) \cdot Dt$$

$$(7) \quad \vartheta_2 = n_2(1 - b_2 V) \cdot Dt$$

Możemy poruszać obserwatora z różną prędkością; zależnie od wartości V , jaką go obdarzamy, zjawiska, odbywające się w grupie, przedstawiają się obserwatorowi *coraz inaczej*. Szczególnie interesująca, ale ostatecznie dowolna, jest wartość V następująca:

$$(8) \quad V = \frac{n_1 - n_2}{n_1 b_1 - n_2 b_2}$$

która sprawia, że

$$(9) \quad \vartheta_1 = \vartheta_2$$

Pisząc wówczas, na podobieństwo wzoru (4),

$$(10) \quad g(z, t) = A_1 \sin \Theta_1 + A_2 \sin \Theta_2$$

otrzymujemy natychmiast:

$$(11) \quad f(z + Dz, t + Dt) = f(z, t) \cos \vartheta - g(z, t) \sin \vartheta$$

gdzie przez ϑ rozumiemy wartość wspólną wielkości ϑ_1 i ϑ_2 . Wzór (11) jest bardzo pouczający. Widzimy tutaj, jak grupa, posuwając się naprzód, przeobraża się periodycznie; chwieje się ona wówczas istotnie w swojej budowie pomiędzy

$$(12) \quad \pm f(z, t) \quad \text{a} \quad \mp g(z, t)$$

Uogólnienie do przypadku dowolnej liczby ciągów fal elementarnych, których częstotliwości leżą między danymi ciasnymi granicami, jest bardzo łatwe; wartość (8) prędkości V staje się wówczas *prędkością grupy fal*, ową ważną prędkością, którą Sir G. G. Stokes pierwszy rozpoznał, którą zajmowali się później Osborne Reynolds, Lord Rayleigh, Sir A. Schuster, H. Lamb, Laue i inni. Dobrze znane są zastosowania, które to pojęcie znajduje, w hydrodynamice zwłaszcza i w optyce.

Zastanówmy się nad wynikiem, do którego doprowadzeni zostaliśmy. Zadaliśmy sobie dwa ciągi fal, określone przez (1) i (2); o takich ciągach tylko konwencjonalnie mówimy, że one dążą naprzód, że „postępują“. Ciągi (1) i (2) oczywiście nie biegną, nie poruszają się wcale; one są wszędzie i zawsze obecne, wypełniają wiekiwiec nieograniczony ośrodek. Nie one posuwają się; posuwa się wzdłuż osi z uwaga obserwatora Ω . Jeżeli obserwator dostrzega wyłącznie ciąg (1) i śledzi go wzrokiem, ślizgającym się wzdłuż osi z z prędkością $1/b_1$, zaburzenie to (1) wydaje mu się trwałe; jeżeli bada tylko ciąg (2) i posuwa uwagę wzdłuż osi z z prędkością $1/b_2$, zaburzenie (2) wydaje mu się trwałe. Ale teraz przypuśćmy, że obserwator Ω widzi obadwa naraz zaburzenia faliste i rezultat ich interferencji; przypuśćmy, że obserwator przegląda zjawisko, przenosząc spojrzenie coraz dalej wzdłuż osi z , z prędkością V , daną przez równanie (8); samo prawo wydarzeń zdaje mu się wówczas być

chwiejne, waha się w typie, w granicach, wskazanych przez wzory (12). Ażeby wytłomaczyć taką zmienność zjawiska, obserwator ucieknie się może, jeżeli nie jest doskonałym relatywistą, do śmiałych przypuszczeń. Bardzo prosty, naiwny nasz przypadek nie zasługuje na dalszą analizę; pozwoliłem sobie zatrzymać na nim na chwilę Panów uwagę, ponieważ jego rozbiór pomaga do zrozumienia, że postać, w jakiej dostrzegamy wszystkie wogóle przemiany Natury, może nieograniczenie zależeć od biegu strumienia naszej własnej świadomości, nieznanego nam i niepoznawalnego.

Wyrastaliśmy w założeniu milczącym, według którego zdarzenia dzielą się same przez się, jednakowo dla wszystkich, na teraźniejsze, przeszłe i przyszłe. Dla relatywistów założenie to jest wyrazem złudzenia, które, biorąc rzecz ściśle, nie ma nawet dokładnie określonego znaczenia. Relatywiści wyobrażają sobie, że nie wydarza się nic; przeszłość, teraźniejszość i przyszłość jednakowo istnieją; my, tylko my, posuwamy się wzdłuż koryta wypadków. Relatywizm odrzuca zatem nieodwracalność zjawisk fizycznych, ewolucyjny zaś determinizm dawniejszy, dynamiczny, petryfikuje w statykę, sztywną nieubłaganie. Czy taki sposób myślenia wystarcza w samej fizyce? tego jeszcze z pewnością nie wiemy. Ale podział zjawisk na fizyczne i niefizyczne polega przecież, w ostatniej instancji, na pewnego rodzaju umowie. Nasz stosunek do świata możemy wprawdzie układać w myśli bezmiernie rozmaicie, lecz z tego stosunku siebie samych nie możemy opuścić. „Jutro“ różni się od „wczoraj“; być może, iż różni się tylko biologicznie lub psychologicznie; ale *różni się*.

Świadomość każdego z pomiędzy nas ucieka i sływa do wspólnego, odwiecznego łożyska. To płynięcie jest niepowstrzymanem i nieodwracalnem zjawiskiem; jest może jedynem nieodwracalnem zjawiskiem, które odbywa się w świecie; jest może jedynem zjawiskiem, które odbywa się; ale w niem streszcza się *wszystko*.

Po wygłoszeniu przemówienia przez przewodniczącego, przyjęto z pewnemi zmianami statut, opracowany głównie przez fizyków krakowskich, a omówiony uprzednio na zebraniach fizyków w poszczególnych miastach uniwersyteckich i przystąpiono do wyboru Zarządu. Na przewodniczącego powołano prof. Władysława Natansona (z Krakowa), na zastępcę przewodniczącego prof. Stanisława Kalinowskiego (z Warszawy); na członków Zarządu głównego: prof. Czesława Białobrzeskiego (z Krakowa), prof. Tadeusza Godlewskiego (ze Lwowa), prof. Stefana Pićkowskiego (z Warszawy), prof. Mieczysława Pożaryskiego (z Warszawy) i prof. Marjana Grotowskiego (z Warszawy).

Po zamknięciu zebrania ogólnego Zarząd odbył posiedzenie, wybierając skarbnikiem prof. M. Pożaryskiego i sekretarzem prof. M. Grotow-

skiego. Zarząd, zgodnie ze statutem, powołał do swego grona przewodniczących oddziałów miejscowych; w listopadzie 1920 r. ustąpił z Zarządu p. M. Grotowski, stanowisko sekretarza pozostało jednak nie obsadzone.

Na powyższym posiedzeniu Zarządu głównego uchwalono jeszcze zorganizować w najbliższej przyszłości zjazd kierowników pracowni fizycznych w Polsce. Zjazd ten, zwołany na dzień 27 czerwca 1920 r., zgromadził przedstawicieli zakładów fizycznych Warszawy (Uniwersytet, Politechnika, pracownia przy Muzeum Przemysłu i Rolnictwa, obserwatorium magnetyczne, szkoła Wawelberga i Rotwanda, pracownia Radjologiczna T. N. W.), Krakowa (Uniwersytet), Wilna (Uniwersytet) i Poznania (Uniwersytet). Po dwudniowych rozprawach, w których toku omówiono potrzeby zakładów fizycznych i zaznajomiono się ze stanem prac naukowych w nich prowadzonych, zebrani powzięli uchwały, dotyczące: 1) wykładów Matematyki w szkołach wyższych, 2) t. zw. „wolności studjów“, 3) uposażenia mechaników, 4) stworzenia centrali zakupów. Trzy pierwsze wnioski zostały zakomunikowane przez przedstawicieli Zarządu głównego Dyrektorowi Departamentu Szkół Wyższych. Działania wojenne i następny okres, poświęcony reorganizacji zakłóconego biegu normalnej pracy naukowej, osłabiły działalność Zarządu głównego i przeniosły środek ciężkości do oddziałów miejscowych, utworzonych w Warszawie, Krakowie, Lwowie i Wilnie.

SPRAWOZDANIE ODDZIAŁU WARSZAWSKIEGO

Oddział Warszawski Polskiego Towarzystwa Fizycznego jest dalszym ciągiem Towarzystwa Fizycznego w Warszawie.

Towarzystwo Fizyczne w Warszawie, utworzone na zebraniu organizacyjnym dnia 13 stycznia 1919 r., zwołanem przez pp. M. Grotowskiego, St. Kalinowskiego i J. Kowalskiego, odbyło 9 posiedzeń naukowych i dwa poświęcone sprawom organizacyjnym i zawodowym. Zarząd T-wa stanowili pp. J. Kowalski (przewodniczący), St. Kalinowski (vice-przewodniczący), W. Dziewulski (sekretarz), M. Grotowski, M. Pożaryski (skarbnik). W ciągu roku sprawozdawczego na miejsce dwóch członków, którzy wyjechali z Warszawy (prof. Kowalski i Dziewulski) weszli zastępcy: p. W. Werner i p. Kowalczevska; przewodnictwo objął p. St. Kalinowski a sekretarstwo p. Z. Kowalczevska.

Na zebraniach T-wa wygłoszono następujące referaty:

1919 r. d. 4 lutego. P. J. Kowalski: O wyładowaniach bezelektrodowych w parach i gazach.

d. 14 marca. P. W. Pogorzelski: O pewnym zagadnieniu z teorii promieniowania.

P. F. J. Wiśniewski: O absorbcji wtórnych promieni *Röntgena*.

1919 r. d. 2 maja. P. St. Kalinowski: O anomalnym przebiegu linii izomagnetycznych na ziemiach polskich.

PP. L. Wertenstein i A. Muszkatówna: O zastosowaniu elektrometru do badań fluktuacyj promieniotwórczych.

d. 13 czerwca. P. Witoszyński: O laboratorjach aerodynamicznych.

d. 27 października. P. W. Pogorzelski: Przyczynek do teorii masy gazowej.

d. 1 grudnia. P. M. Pożaryski: O lampkach katodowych w zastosowaniu do radjotelegrafji.

1920 r. d. 10 stycznia. PP. St. Landau i E. Stenz: Wpływ dysocjacji na rezonancję optyczną w gazach.

d. 24 stycznia. P. W. Pogorzelski: Polaryzacja dielektryków.

P. F. J. Wiśniewski: Teorja ogólna budowy atomu.

d. 3 marca. P. L. Wertenstein: Prace Rutherforda o spotkaniu cząsteczek α z atomami lekkich pierwiastków.

Przeciętna frekwencja członków wynosiła po 27 osób na posiedzenie.

T-wo urządziło dwa posiedzenia z przedstawicielami T-wa Wiedzy Wojskowej oraz dwie wspólne wycieczki naukowe:

- 1) dla obejrzenia stacji lotniczej w Mokotowie,
- 2) dla obejrzenia radjostacji w Cytadeli.

Pozatem w lutym i marcu 1920 r. urządziło T-wo cykl 9-ciu odczytów publicznych pod ogólnym tytułem „*Budowa materji*“ o następującej treści:

- 1) P. M. Pożaryski: Jony i elektrony.
- 2) P. W. Werner: Doświadczalne podstawy atomistyki.
- 3) P. St. Kalinowski: Promienie *Röntgena*.
- 4) P. L. Wertenstein: Pierwiastki promieniotwórcze i ich promieniotwórcze.

wanie.

5) P. St. Sachs: Teorja promieniowania i kwanta energii.

6) P. S. Pieńkowski: Zjawiska optyczne w związku z budową materji.

7) P. Z. Kowalczevska: Jonizacja gazów w związku z budową atomu.

8) P. H. Lachs: Pierwiastki promieniotwórcze, ich własności chemiczne.

9) P. W. Pogorzelski: Dynamika elektronu i teorja względności.

Odczyty cieszyły się powodzeniem, frekwencja wynosiła przeciętnie po 300 osób na odczyt.

Na ostatniem posiedzeniu T-wa Fizycznego w Warszawie, dnia 5 maja 1920 roku, postanowiono jednogłośnie rozwiązać istniejące Towarzystwo, a na jego miejsce utworzyć Oddział Warszawski Polskiego Towarzystwa Fizycznego. Na temże zebraniu wybrano Zarząd Oddziału, do którego weszli: p. W. Werner jako przewodniczący, oraz jako członkowie Zarządu: pp. Landau, Kowalczevska, Pożaryski i Pogorzelski.

W ciągu roku sprawozdawczego na miejsce p. Kowalczewskiej, która podała się do dymisji, wybrany został p. W. Staszewski.

Oddział T-wa odbył w roku sprawozdawczym 1920/1921 jedenaście posiedzeń naukowych, w tem jedno wspólne z T-wem Chemicznem, na których wygłoszono następujące referaty:

- 1920 r. d. 7 czerwca. P. Świętosławski: 1) O rozbieżności pomiarów mechanicznego równoważnika ciepła,
2) O kalorymetrze adiabatycznym.
- „ d. 29 listopada. P. Świętosławski: O własnościach par nasyconych.
- „ d. 20 grudnia. P. Pawlikowski: O badaniu ogniw galwanicznych.
- 1921 r. d. 24 stycznia. P. Wiśniewski: Definicja cieczy, gazu i stanu krytycznego z punktu widzenia mechaniki.
P. Landau: O widmie jodu jedno- i dwuatomowego.
- „ d. 21 lutego. P. Wertenstein: O nowych postępach w otrzymywaniu próżni.
- „ d. 14 marca. P. Pogorzelski: O stosunku równań elektronowych Lorentza do makroskopowych równań dielektryków.
- „ d. 21 marca. P. Weysenhoff: O jonizacji przez zderzenie.
- „ d. 7 kwietnia. (Wspól. z T-wem Chemicz.) P. Świętosławski: O teorii roztworów.
- „ d. 18 kwietnia. P. Świętosławski: O nowych przyczynkach do termochemji.
- „ d. 23 maja. P. Groszkowski: O lampach katodowych.
- „ d. 13 czerwca. P. Kalinowski: O pewnem źródle błędów przy wyznaczaniu stałej Kerra.

W lutym i marcu 1921 roku Oddział Warszawski Pol. Tow. Fizycznego urządził cykl 8-iu odczytów popularnych pod tytułem: „*Zjawiska elektromagnetyczne i promieniowanie*“. Na cykl ten złożyły się następujące odczyty:

- 1) P. Wyczałkowski: Drgania i fale mechaniczne.
- 2) P. Werner: Pole elektromagnetyczne.
- 3) P. Pożaryski: Drgania i fale elektromagnetyczne.
- 4) P. Machcewicz: Telegraf iskrowy.
- 5) P. Landau: Fale świetlne w ciałach materjalnych.
- 6) P. Pęczalski: O naturze elektromagnetycznej światła.
- 7) P. Pogorzelski: Promieniowanie i teoria kwantów.
- 8) P. Weysenhoff: O niewidzialnych częściach widma.

Odczyty cieszyły się znowu wielką popularnością. Przeciętna frekwencja wynosiła po 350 osób na odczyt.

W czerwcu 1921 roku wybrano zarząd Oddziału na rok 1921/1922. Jako przewodniczący wszedł p. Biało-brzeski, jako członkowie Zarządu pp. Ko-

walczewska, St. Landau, W. Pogorzelski i W. Werner. Do dnia 1 stycznia 1922 r. odbyto 4 posiedzenia naukowe z następującymi referatami:

7, 22 i 28 listopada. P. Biało brzeski: Rozpraszanie światła i błękitny kolor wody. Część I-sza, II-ga, III-cia.

12 grudnia. P. Pogorzelski: Nowe badania nad zagadnieniem *Fou-riera*.

SPRAWOZDANIE ODDZIAŁU KRAKOWSKIEGO

Dnia 15 maja 1920 r. odbyło się posiedzenie konstytuujące Oddziału Krakowskiego, na którym wybrano zarząd w następującym składzie: przewodniczący — p. Konstanty Zakrzewski, sekretarz — p. Jan Weyssenhoff. Na członków zapisało się 21 osób.

Od dnia 15 maja 1920 roku do dnia 16 listopada 1921 r. odbyły się 24 posiedzenia oddziału, na których zostały wygłoszone referaty następujące:

P. Stock: O ogniwie grawitacyjnem.

P. Weyssenhoff: Ruchy *Browna* (w projekcji).

P. Szyszkowski: O modelu drobiny *Thomsona*.

P. Zakrzewski: O absorbcji fal głosowych.

P. Weyssenhoff: O izotopach (trzy referaty).

P. Stock: O zjawiskach molekularnych w związku z drugą zasadą termodynamiki (cztery referaty).

P. W. Natanson: O drugiej zasadzie termodynamiki.

P. Jeżewski: O pracach nad teorią stałej dielektrycznej płynów.

P. Biało brzeski: O przewodnictwie metali (referat z pracy własnej

P. Biało brzeski: O rozpraszaniu się światła i o błękitcie wody (trzy referaty).

P. Kroo: O książce *Sommerfelda* „*Atombau und Spektrallinien*“ (dwa referaty).

P. Jeżewski: O rezonancyjnej metodzie mierzenia stałej dielektrycznej (referat z pracy własnej).

Ks. Hortyński: O teorii względności.

P. Weydlich: Uwagi krytyczne o teorii *Einsteina*.

P. Jeżewski: O pracy *Herwega* nad stałymi dielektrycznymi płynów.

P. Weyssenhoff: O pracach *Borna* nad bezpośredniem mierzaniem drogi swobodnej i prędkości drobin.

P. S. Zaremba: Kilka uwag o teorii względności.

P. Jeżewski: O zależności stałej dielektrycznej i gęstości niektórych cieczy od temperatury. (Referat z pracy własnej).

P. Weyssenhoff: Prace *Debye'go* o pochodzeniu sił molekularnych

Staraniem Oddziału zostały urządzone odczyty publiczne w liczbie ośmiu, z których cztery, wygłoszone przez p. Weysenhoffa, miały za temat *Teorię Względności*, cztery zaś o telegrafii i telefonii bez drutu zostały wygłoszone przez p. Zakrzewskiego. Czysty dochód z odczytów, wynoszący 55469 marek, został przeznaczony na kupno książek i pism dla Zakładu fizycznego Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Na posiedzeniu w dniu 16 listopada sekretarz Oddziału p. Weysenhoff zrzekł się tej godności i na jego miejsce obrano p. Jeżewskiego.

SPRAWOZDANIE ODDZIAŁU LWOWSKIEGO

Oddział powstał w r. 1921; na przewodniczącego powołano prof. Tadeusza Godlewskiego.

Wspólnie z Oddziałem Lwowskim Polskiego Towarzystwa Chemicznego urządono odczyty, poświęcone wynikom nowszych badań nad budową materji. P. T. Godlewski wygłosił dnia 14 lutego i 14 marca 1921 r. dwa odczyty p. t. „Budowa atomu i widma promieni röntgenowskich“ (autoreferat w „Przemysle Chemicznym“ № 6, czerwiec 1921 r.).

P. Juljan Tokarski wygłosił d. 11 kwietnia 1921 r. odczyt p. t. „Budowa kryształów a promienie *Röntgena*“.

P. Stanisław Loria wygłosił dnia 28 listopada i 12 grudnia 1921 r. dwa odczyty p. t. „Kwantowa teoria seryj widmowych“.

SPRAWOZDANIE ODDZIAŁU WILEŃSKIEGO

Oddział Wileński powstał w dniu 31 marca 1920 r. jeszcze przed oficjalnym zorganizowaniem Polskiego Towarzystwa Fizycznego. Przewodniczącym oddziału został p. Wacław Dziewulski. Oddział urządził w Uniwersytecie Stefana Batoiego perjodyczne zebrania, na których były wygłoszone następujące referaty:

1920 r. p. Piwnikiewicz: O miękkich promieniach *Röntgena*.

„ p. J. Dziewulski: O rozbijaniu atomów azotu promieniami α .

1921 r. d. 3 lutego, p. J. Falkowska: O widmach charakterystycznych promieni *Röntgena*.

„ d. 10 lutego, p. S. Kempisty: O krzywych wypełniających kwadrat.

„ d. 17 lutego, p. Wacław Dziewulski: O jądrze atomu.

„ d. 24 lutego, p. J. Kadenacy: O zmianach oporu elektrycznego pod wpływem światła.

„ d. 3 marca, p. Władysław Dziewulski: O zależności prędkości gwiazdowych od ich widm.

- 1921 r. d. 21 kwietnia, p. J. Patkowski: O potencjale jonizacyjnym.
- „ d. 28 kwietnia, p. J. Patkowski: O potencjale rezonancji i jonizacji.
- „ d. 12 maja, p. Wacław Dziewulski: O pojęciu przypadku w zjawiskach fizycznych.
- „ d. 19 maja, p. J. Falkowska: O zakresie stosowalności prawa *Stokesa* dla ruchu kuli w ośrodku lepkim.
- „ d. 2 czerwca, p. J. Patkowski: O rozpraszaniu światła w gazach.
- „ „ „ p. Wacław Dziewulski: O metodzie interferencyjnej (*Michelsena*) mierzenia średnicy gwiazd.
- „ d. 9 czerwca, p. Władysław Dziewulski: O teorii *Rossela* ewolucji gwiazd.
- „ d. 22 czerwca, p. W. Staszewski: O rozpraszaniu promieni *Röntgena* przez ciała jednorodne.
- „ d. 30 czerwca, p. J. Falkowska: O poprawce prawa *Stokesa* dla ruchu kuli w ośrodku gazowym.
- „ d. 7 lipca, p. Bekier: Budowa cząsteczki i powinowactwo chemiczne.
- „ d. 20 października, p. W. Staszewski: O natężeniu promieni *Röntgena* odbitych od kryształów.
- „ d. 27 października, p. J. Kadnacy: O stałej dielektrycznej.
- „ d. 3 listopada, p. J. Patkowski: O potencjale jonizacyjnym.
- „ d. 17 listopada, p. S. Kempisty: O całkach *Lebesgue'a*.
- „ d. 24 listopada, p. W. Staszewski: O białem promieniowaniu rury *Coolidge'a*.
- „ d. 24 listopada, p. Wacław Dziewulski: O serji *L* w widmie pozafołkowym lekkich pierwiastków.
- „ d. 1 grudnia, p. J. Falkowska: O przepływie cieczy lepkiej przez otwór w ścianie płaskiej.
- „ d. 15 grudnia, p. M. Hłasko: Asocjacja cieczy a stała dielektryczna.

KOMUNIKATY I REFERATY

WYGŁOSZONE

NA POSIEDZENIACH ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

CZESŁAW BIAŁOBRZESKI

Rozpraszanie światła i błękitny kolor wody

W części pierwszej pracy niniejszej zamierzam naszkicować stan obecny teorii rozpraszania światła w ośrodkach materialnych, głównie gazowych, oraz zawierających rozsiane wewnątrz obce ciała. W części drugiej podam uwagi, dotyczące wytłumaczenia koloru błękitnego czystej wody i na końcu próbę klasyfikacji zjawisk rozpraszania.

I

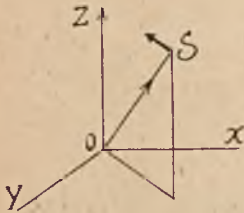
Rozpraszanie jest jednym z objawów oddziaływania materji na falę świetlną lub wogóle elektromagnetyczną. Gdy fala elektromagnetyczna z próżni albo jednego ośrodka materialnego wstępuje do drugiego, podlega ona rozmaitym przeobrażeniom. Tworzy się fala odbita, wracająca do pierwszego ośrodka, następnie fala załamana, która ze zmienioną prędkością rozchodzi się w drugim ośrodku. Część energii ruchu falowego podczas rozchodzenia się fali zostaje pochłonięta, zamieniając się na inne rodzaje energii, przedewszystkiem na ciepło. Prócz tego ośrodek często falę rozprasza, to znaczy w nim powstają fale wtórne, rozchodzące się na wszystkie strony. Na tworzenie się

tych fal wtórnych zużywa się energia fali pierwotnej, która więc stopniowo gaśnie; w tym przypadku wszakże absorbcji fali towarzyszy przemiana znów na ruch falowy, czyli forma energii zmianie nie ulega. Zjawisko rozpraszania będzie głównym przedmiotem naszych rozważań, absorbcję zaś, związaną z przeobrażeniem w inne rodzaje energii, pominiemy zupełnie.

Teorię rozpraszania podał najpierw lord Rayleigh w roku 1871.¹⁾ Była ona jednym z ulubionych tematów znakomitego uczonego, albowiem wracał do niej i uzupełniał ją kilkakrotnie. Opisał na początku zjawisko rozpraszania fal za pomocą obrazu mechanicznego, nie posługując się rachunkiem. Rozważania obrazowe, właściwe myśleniu fizycznemu, są często niebezpieczne i nawet Rayleigh w swej pierwszej pracy nie ustrzegł się niedokładności, na które zwrócę uwagę. Przypuśćmy więc, idąc za Rayleighem, że fala świetlna, jak

twierdziła dawniejsza teoria światła, przebiega w ośrodku wszechświatowym— eterze i w niej odbywają się drgania poprzeczne eteru. Rozważmy przypadek najprostsz, gdy fala płaska, prostoliniowo spolaryzowana, rozchodząca się w eterze, napotyka przeszkody w postaci ciałek, których rozmiary linjowe są małe w porównaniu z długością fali. Ciałka te obciążają eter, ich obecność jest równoważna powiększeniu bezwładności czyli masy w objętości, którą zajmują. Gdyby ciała nie było, fala świetlna przeszłaby bez zmiany; ale i w obecności ciała możemy zmianę pręzoń wywołaną usunąć, wyobrażając sobie, że na ciało, którego bezwładność opóźnia ruch fali, działa siła dodatkowa, kompensująca powiększenie bezwładności, pomagająca niejako fali przewyciężyć bezwładność. Ta siła oczywiście działać powinna w kierunku drgania świetlnego. Stąd wynika odrazu, że promieniowanie rozproszone jest takie, jakieby powstało skutkiem działania siły równej i przeciwnie skierowanej względem tej, która w każdym miejscu, gdzie znajduje się ciało, znosi jego wpływ na falę świetlną. Nadzwyczaj małe rozmiary ciała zezwalają na pominięcie różnicy sił, działających w rozmaitych punktach objętości, którą ciało wypełnia.

Charakter promieniowania rozproszonego łatwo rozpoznamy, wychodząc z dowiedzionego twierdzenia, iż jest wywołane przez siłę, mającą kierunek i okres drgania w fali niezaburzonej. Przypuśćmy, że promień niezaburzony jest skierowany wzdłuż osi X , drganie zaś wzdłuż Z . Ostatni kierunek jest osią symetrii promieniowania wtórnego czyli rozproszonego, które z O , gdzie znajduje się ciało, rozchodzi się na wszystkie strony. W kierunku Z niema promienia rozproszonego, albowiem drganie, będąc do promienia prostopadłe, nie miałoby kierunku określonego: wszystkie kierunki poprzeczne tu niczem się nie róż-



¹⁾ Scientific Papers, I, p. 86; Phil. Mag. 41, p. 107, 274, 447; 1871.

nią. Lord Rayleigh dalej wywodzi, że z powodu wspomnianej symetrii drganie w promieniu wtórnym leży w płaszczyźnie zawierającej promień i oś Z , tworząc z nią kąt najmniejszy, czyli, że fazy drgań w promieniu pierwotnym i wtórnym są zgodne. To rozumowanie jest nieściśle: właśnie w rozpatrywanym przez Rayleigha przypadku ten kąt będzie największy, ponieważ fazy drgania padającego i siły, znoszącej wpływ ciała, są jednakowe, drganie zaś wtórne wywołuje siła przeciwnie skierowana, czyli drgania pierwotne i wtórne będą miały fazy niezgodne. Dalej, jeśli staniemy na gruncie teorii elektronowej i przyrównamy cząstkę rozpraszającą do elektrycznego rezonatora, drgającego wzdłuż osi z , wtenczas siła magnetyczna w promieniu wtórnym będzie prostopadłą do płaszczyzny, przeprowadzonej przez ten promień i oś Z . Widzimy, że wymagania symetrii jednoznacznie kierunku drgania w promieniu wtórnym określić nie mogą.

Najważniejsze wielkości, dostępne badaniu doświadczalnemu, mianowicie stosunki natężeń i polaryzacji, rozumowanie obrazowe oddaje wiernie, przynajmniej w przypadku niezmiernie małego ciała. Patrząc w płaszczyźnie YZ prostopadłej do promieni pierwotnych, ujrzymy światło o natężeniu największym w kierunkach Y i $-Y$, w kierunkach Z lub $-Z$ znika ono zupełnie. Jeżeli promień pierwotny, mający kierunek X , nie jest spolaryzowany, wówczas światło rozproszone w kierunku Z istnieje, ponieważ wywołują je składowe drgań wzdłuż Y ; ten sam kierunek Y mają drgania w promieniu wtórnym, innemi słowy światło rozproszone w kierunku Z jest całkowicie spolaryzowane linjowo. Wszystkie promienie wtórne, leżące w płaszczyźnie YZ , są linjowo spolaryzowane, jak to łatwo zrozumieć, przyczem kierunki drgań znajdują się w tejże płaszczyźnie.

W innych kierunkach światło rozproszone jest częściowo spolaryzowane, coraz mniej w miarę zbliżania się do promienia padającego, wzdłuż którego polaryzacja nie istnieje. Zależność natężenia w świetle rozproszonym od długości fali można znaleźć natychmiast, rozważając wymiary wielkości, od których natężenie zależy. I tu rozumowanie nosi raczej charakter heurystyczny i wymaganiom ścisłości nie czyni zadość. Oznaczmy przez q stosunek amplitud ruchu świetlnego w promieniach rozproszonym i padającym. Gdy źródłem ruchu falowego rozproszonego jest ciało bardzo drobne w porównaniu z długością fali świetlnej, energia fali odniesiona do jednostki powierzchni ubywa odwrotnie proporcjonalnie do kwadratu odległości od ciała, amplituda zaś odwrotnie proporcjonalnie do odległości. Dalej założymy proporcjonalność amplitudy do objętości ciała: stanie się to jasnym, jeżeli wyobrazimy, sobie iż każda cząsteczka ciała jest rezonatorem czyli samodzielnym źródłem fal. Z powodu małości ciała fazy ruchów, wysłanych przez poszczególne cząsteczki, są zgodne i amplitudy dodają się.

Piszemy więc $q = C \cdot \frac{v}{r}$, w czym v oznacza objętość, r odległość punktu

obserwacji od ciała. Stosunek q ma wymiar zerowy, wobec czego C winno mieć wymiar — 2 względem długości, albowiem wymiarem v jest długość podniesiona do sześciannu.

Oprócz odległości r i objętości v amplituda wtórna może zależeć jeszcze tylko od długości fali światła padającego. Wnosimy stąd, że $q = \alpha \cdot \frac{v}{\lambda^2 r}$, w czem α jest nowym współczynnikiem proporcjonalności.

Energja ruchu falowego jest proporcjonalna do kwadratu amplitudy; zdobyliśmy ważne prawo: gdy światło lub wogóle ruch falowy jest rozproszony przez ciała o rozmiarach małych w porównaniu z długością fali, natężenie światła albo energja rozproszonego ruchu falowego, jest odwrotnie proporcjonalna do czwartej potęgi długości fali.

Jak dobrze wiadomo, lord Rayleigh zastosował to prawo do wytłumaczenia błękitnego koloru atmosfery ziemskiej, czyli błękitu nieba. Promienie słoneczne ulegają w atmosferze rozproszeniu; patrząc na niebo w rozmaitych kierunkach, odbieramy światło rozproszone, w którym przeważają krótkie fale. Jakież ciała powodują rozpraszanie w atmosferze? Rayleigh z początku przypisał tę rolę wyłącznie pyłkom rozmaitego pochodzenia, unoszącym się w powietrzu. Znacznie później dopiero wyraził myśl, że cząsteczki gazów powietrza biorą też wydatny udział w rozpraszaniu promieni świetlnych.

Wyżej podana zależność rozpraszania od długości fali została potwierdzona dla atmosfery przez liczne obserwacje, które rozszerzono i na promienie nadfioletowe. Polaryzacja światła nieba ma charakter dość skomplikowany, i tu udało się w dostatecznym stopniu uzgodnić teorię z obserwacją.

Rozpraszanie można badać eksperymentalnie, wytwarzając sztuczne obłoki w gazie lub drobne zawiesiny w cieczy przezroczystej. Doświadczenia Tyndalla i innych potwierdziły wywody, dotyczące natężenia i polaryzacji światła rozproszonego.¹⁾

Zjawisko rozważane łatwo okazać, jeżeli, za przykładem Rayleigha, do rozcieńczonego roztworu podsiarczanu sodu dodamy nieco takiegoż roztworu kwasu siarkowego. Wtedy powoli tworzy się osad siarki, który potężnie rozprasza światło, naprz. słoneczne albo łukowe, skoncentrowane z pomocą soczewki. Dodanie amoniaku, neutralizującego kwas, powstrzyma natychmiast proces osadzania się siarki.

Tutaj możemy obserwować zjawisko zauważone przez Tyndalla i nazwane przezeń *residual blue* — błękit pozostały. Widzieliśmy, że światło rozproszone pod kątem prostym względem wiązki promieni padających jest według teorii całkowicie prostolinjowo spolaryzowane, zakładając, iż światło padające jest naturalne. Można więc światło rozproszone zgasić z pomocą

¹⁾ Tyndall: Phil. Mag. XXXVIII, p. 156 and Philos. Trans. 1870.

odpowiednio ustawionego nikola. To się potwierdza, dopóki cząstki siarki, rosnąc, nie osiągną znaczniejszych rozmiarów. Wtenczas polaryzacja w kierunku prostopadłym nie jest już całkowita i przez nikol, nastawiony na minimum, widzimy niezwykle czysty i piękny błękit. Jestto *residual blue*. Zauważę, iż w kierunku nieco różniącym się od prostopadłego stopień polaryzacji jest większy, ale całkowita polaryzacja nie daje się zaobserwować.

Już w pierwszych pracach z r. 1871 lord Rayleigh podał dokładne wzory na amplitudę rozproszonego światła, opierając się na elastycznej teorii rozchodzenia się fal świetlnych. Obszerną teorię rozpraszania i zarazem wytłumaczenie owego „błękitu pozostałego“ znajdujemy w następnej jego pracy, napisanej w 10 lat później (w r. 1881) pod tytułem: *On the Electromagnetic Theory of Light*.¹⁾

Zadanie w niej postawione i rozwiązane da się sformułować w następujący sposób: w ośrodku przezroczystym rozchodzi się ciąg fal elektromagnetycznych płaskich i na drodze swej napotyka obszary o bardzo małych rozmiarach, różniące się stałymi dielektryczną i magnetyczną od otaczającego ośrodka. Zapytujemy, jakie fale wtórne powstaną w tych obszarach zaburzających. Badanie swoje Rayleigh przeprowadza całkowicie na gruncie elektromagnetycznej teorii światła, to znaczy, biorąc za podstawę równania pola elektromagnetycznego Maxwella. Metoda zastosowana przez Rayleigha stała się wzorem dla późniejszych prac; naprz. posługuje się nią Einstein w pracy, o której będzie mowa w dalszym ciągu. Rayleigh rozwiązuje zadanie w założeniu, że zmiany Δk i $\Delta \mu$ stałych dielektrycznej i magnetycznej w obszarach rozpraszających są małe w porównaniu z wartościami k i μ tych stałych w ośrodku otaczającym. Ograniczając się do pierwszej potęgi tych małych wielkości $\Delta \mu$ i Δk i odrzucając wyższe, otrzymuje wzory, którym odpowiada zjawisko o wyżej opisanym charakterze. Jeżeli zaś uwzględnimy drugie potęgi, wówczas pokaże się, iż ruch elektromagnetyczny rozproszony istnieje i w kierunku drgania elektrycznego, zachodzącego w spolaryzowanym promieniu padającym.

Przytem natężenie światła rozproszonego w tym kierunku jest odwrotnie proporcjonalne do 8-ej potęgi długości fali. Ten wynik zawiera wyjaśnienie pięknego błękitu pozostałego. Kierunek, w którym światło rozproszone ginie, istnieje, ale tworzy kąt rozwarty, mało różniący się od prostego, z kierunkiem promienia padającego.

W 16 lat później (r. 1897) spotykamy nową rozprawę Rayleigha,²⁾ której głównym tematem jest obliczenie rozpraszania, spowodowanego przez przeszkody, mające kształt kuli i elipsoidy, przyczem nie wprowadza się ogra-

¹⁾ Scient. Papers, I, p. 518; Phil. Mag. (V) 12, p. 81, 1881.

²⁾ Scient. Papers IV, p. 305; Phil. Mag. XLIV, p. 28, 1897.

niczenia, że Δk i $\Delta \mu$ są małe, lecz wartości k i μ , odpowiadające przeszkodom, mogą być dowolne.

Jednak powiodło się Rayleighowi rozwiązać zadanie tylko dla przypadku, gdy rozmiary przeszkód są niezmiernie małe, odległość zaś punktu obserwacyjnego wielka w porównaniu z długością fali. Metoda bardzo pomysłowa polega na rozpatrzeniu pola elektromagnetycznego w pewnym obszarze pośrednim, odległość punktów którego od środka przeszkody jest wielka w porównaniu z jej rozmiarami, lecz mała w porównaniu z długością fali. Możemy założyć, że w tym obszarze pole elektromagnetyczne różni się nieznacznie od pola statycznego, które będziemy mieli, umieszczając przeszkodę w polu jednostajnym.

Otóż zadanie statyczne w przypadku elipsoidy (i co za tem idzie kuli) jest rozwiązane.

Stąd, jak wykazuje Rayleigh, łatwo przejść do pola elektromagnetycznego w znacznej odległości od przeszkody.

Nadmienię, że J. J. Thomson w znanym swoim dziele: *Recent Researches on Electricity and Magnetism* podał dokładny rachunek, odnoszący się do rozpraszania fal elektromagnetycznych przez doskonale przewodzącą kulę, wychodząc z równań Maxwella i warunków granicznych, które winny być spełnione na powierzchni doskonałego przewodnika.¹⁾

Ostatnie dwie rozprawy stały się punktem wyjścia dla szeregu nowszych prac, z których przytoczę tylko niektóre. W r. 1906 Maxwell Garnett obliczył absorbcję światła, wywołaną przez wielką ilość niezmiernie małych kulek, rozsianych w ośrodku przezroczystym. Tego rodzaju układ przedstawiają roztwory kolloidalne metali.²⁾

Dalej Mie w r. 1908. opracował teorię rozpraszania przez ciało kuliste, nie wprowadzając żadnych ograniczeń, dotyczących rozmiarów i stałych elektromagnetycznych, cechujących materiał kuli.³⁾ Teoria Mie'go została sprawdzona przez Steubinga z pomocą doświadczeń nad roztworami kolloidalnymi metali, przyczem zgodność z doświadczeniem okazała się naogół dobrą. Śród ciekawych wyników teorii zasługują na uwagę następujące.

Już J. J. Thomson we wspomnianej wyżej pracy wykazał, że w przypadku kuli doskonale przewodzącej o bardzo małych rozmiarach światło rozproszone przez kulę, jeżeli pada na nią fala płaska światła naturalnego, jest całkowicie spolaryzowane w kierunkach, pochyłonych pod kątem 120° względem kierunku promieni padających. Największe natężenie światła rozproszo-

¹⁾ Rec. Researches, p. 437, 1893.

²⁾ Phil. Trans. 203, p. 385, 1904; 205, p. 237, 1906.

³⁾ Annalen d. Ph. 25, p. 377, 1908.

nego znajdujemy w kierunku wstecznym względem kierunku ruchu fali pierwotnej. Mie znalazł, że w przypadku niezmiernie drobnej kulki z materiału nie doskonale przewodzącego lub izolującego, całkowita polaryzacja odpowiada, w zgodzie z Rayleighem, kierunkom prostopadłym do promieni pierwotnych. Gdy atoli kulka rozpraszająca ma średnicę mało różniącą się od długości fali, kierunek największej polaryzacji, która już nie jest całkowita, tworzy kąt ostry z kierunkiem rozchodzenia się fali pierwotnej. Zarazem maximum energii rozproszonej idzie w ostatnio wymienionym kierunku, minimum — w kierunku wstecznym.

Nadmienię jeszcze, że ogólna ilość energii rozproszonej wzrasta proporcjonalnie do kwadratu objętości kulistego ciała rozpraszającego, jeżeli jego promień jest mały w porównaniu z długością fali. W miarę powiększania się rozmiarów kulki energia rozproszona wzrasta coraz powolniej i w końcu osiąga maximum, gdy promień kulki wynosi od $\frac{\lambda}{8}$ do $\frac{\lambda}{6}$ (według rachunku Mie'go o w przypadku kulek złota). Zarazem prawo Rayleigha odwrotnej proporcjonalności do 4-ej potęgi λ przestaje być słuszne i w świetle rozproszonym przez większe kulki rozmaite barwy są reprezentowane bardziej równomiernie.

Rozpraszanie przez cząstki mające kształt elipsoidy obrotowej badał R. Gans, opierając się na pracy Rayleigha z r. 1897.¹⁾

Dotychczas rozpatrywaliśmy rozpraszanie spowodowane obecnością w ośrodku przezroczystym ciałek obcych, zakłócających bieg fali świetlnej. Mamy w tych warunkach do czynienia z ośrodkiem mętnym, za przykład którego może służyć atmosfera z unoszącym się w niej pyłem oraz roztwory koloidalne. Powstaje bezpośrednio nasuwające się pytanie: czy sam ośrodek przezroczysty nie jest zdolny do rozpraszania światła? Czy naprz. w rozpraszaniu oświetlających ziemię promieni słonecznych nie biorą udziału cząsteczki gazów powietrza?

Roztrząsanie tego pytania jest przedmiotem rozprawy Rayleigha z roku 1899.²⁾ Uważając cząsteczki powietrza za drobnutki przeszkody na drodze rozchodzenia się fali świetlnej, Rayleigh zastosowuje do nich wyprowadzone w poprzednich pracach wzory i dostaje znany wzór na współczynnik rozpraszania h . Oznaczmy przez ϵ_0 energję fali padającej na powierzchnię ciała. Jeżeli oznaczymy przez ϵ energję tejże fali po przebyciu warstwy o grubości x , natenczas

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{-xh} \quad \text{i} \quad h = \frac{32 \pi^3 (\mu - 1)^2}{3 n \lambda^4}, \quad (1)$$

gdzie n oznacza liczbę cząsteczek w jednostce objętości, μ zaś współczynnik załamania powietrza.

¹⁾ Annalen d. Ph. 37, p. 881, 1912; 47, p. 270, 1915.

²⁾ Rayleigh: Phil. Mag. (5), 47, p. 375, 1899; Scientific Papers IV, p. 397.

Porównanie tego wzoru z wynikami pomiarów przezroczystości powietrza doprowadziło Rayleigha do konkluzji, że mniej więcej czwarta część rozproszonego przez atmosferę światła przypada na cząsteczki gazów powietrza, i że „światło rozproszone przez cząsteczki wystarczyłoby do utworzenia błękitu nieba, niezbyt ciemniejszego od tego, jakim cieszymy się w rzeczywistości“. Obecnie z obserwacji natężenia światła atmosfery w miejscowościach wysoko położonych, gdzie wpływ pyłu staje się nieznacznym, obliczają za pomocą wzoru (1) ilość n cząsteczek powietrza w 1 cm^3 , to znaczy zakłada się, iż w tych warunkach czynne jest wyłącznie rozpraszanie cząsteczkowe. Wyniki pomiarów naogół dobrze zgadzają się z innymi sposobami wyznaczania liczby n .

Omówiona rozprawa lorda Rayleigha stała się punktem wyjścia badań nad rozpraszaniem ośrodków, w zwykłym znaczeniu wyrazu jednolitych. Tutaj uwzględnić należy przede wszystkim prace Plancka,¹⁾ drukowane w sprawozdaniach Akademii Berlińskiej od r. 1902 do r. 1905. Planck zakłada, że cząsteczka gazowa zachowuje się względem fali świetlnej jak rezonator linjowy Hertza. Najprostszy model takiego rezonatora składa się z elektronu, mającego w cząsteczce położenie równowagi stałej. Gdy elektron w nim się znajduje, cząsteczka jest neutralną. Na wyprowadzony z położenia równowagi elektron działa siła proporcjonalna do odchylenia. Jeżeli oznaczymy odchylenie elektronu przez l i nabój przez e , cząsteczka nabywa momentu elektrycznego $p = el$. Podczas drgań elektronu około położenia równowagi układ staje się źródłem fal elektromagnetycznych, których charakter wyjaśnił Hertz. Wskutek emisji fal wyczerpuje się energia rezonatora, drgania elektronu powoli gasną. Planck pisze równanie ruchu swobodnego rezonatora w postaci następującej: $Kp + L\ddot{p} - \frac{2}{3c^3}\ddot{\ddot{p}} = 0$ (2), kropki oznaczają pochodne względem czasu, K i L stałe, z których pierwsza gra rolę sprężystości, druga — bezwładności układu. Trzeci wyraz lewej strony jest właśnie uwarunkowany stratą energii przez promieniowanie i znika w przypadku niegasnących drgań. Jeżeli rezonator jest pobudzany do drgań siłą Z , w prawej części równania powinniśmy umieścić Z .

Wychodząc z podanego wzoru Planck zbudował teorię dyspersji i absorpcji fal świetlnych, poruszających się wśród zbiorowiska rezonatorów. Podkreślam, że absorpcja nie jest tu spowodowana przemianą energii falowej na ciepło, lecz rozpraszaniem fal przez rezonatory. Wobec tego współczynnik absorpcji, wynikający z metody Plancka, wzorowanej zresztą na teorii dyspersji Lorentza, musi być identyczny ze współczynnikiem h , który daje wzór (1), co też istotnie zachodzi.

¹⁾ Sitz. Berichte d. Königl. Preussischen Akad. d. Wissenschaften, 1902 — 1905.

Teoria Plancka dała powód do krytyki, podważającej jej podstawy. Tu wystąpił ze szczególną jasnością zasadniczy problem siły pobudzającej. Rezonator jest pobudzany do drgań siłą Z : jaka to jest siła i jak się wyraża? Zakładamy, że w materji gazowej, zawierającej rezonatory, rozchodzi się fala świetlna. Pierwsze przypuszczenie, jakie się nasuwa, jest to, że na rezonatory działa siła elektryczna tej fali i nic więcej. Na tem poprzestał Drude w swojej teorii, która jest wyłożona w *Lehrbuch der Optik*. Lorentz i za nim Planck uwzględnili, iż na dany rezonator wywierają wpływ otaczające go drgające rezonatory. Droga zawilego i nie dość przejrzystego rachunku Planck obliczył tę dodatkową siłę, która pochodzi od otaczających rezonatorów. Wypadło, że wynosi ona $\frac{4}{3} \pi P$, w czem oznaczyliśmy przez P polaryzację w danem miejscu, odniesioną do jednostki objętości. Siła więc pobudzająca $Z = E + \frac{4}{3} \pi P$, oznaczając przez E siłę elektryczną fali świetlnej. Przypomnę, że P według definicji jest to suma momentów rezonatorów w objętości niezmiernie małej w porównaniu z długością fali, dzielona przez tęż objętość. Otóż Mandelstam i później Oseen wyrazili opinię, że rachunek Plancka jest błędny i że poprawienie jego daje w prawej części równania dodatkowy wyraz $-\frac{2}{3} \frac{P}{c^2}$, który znosi taki sam wyraz znajdujący się w lewej części.¹⁾

Stąd zaś dalej wypływa, że niema wcale rozpraszania, uzależnionego właśnie od tego wyrazu. Jeśli uznamy słuszność wyводу Mandelstama, teoria Plancka upada i rozproszenie przez cząsteczki gazu jest zakwestjowane. Gans i Happel odparli zarzut Mandelstama, wykazując błąd w jego rozumowaniu.²⁾ Do jądra kwestji dotarł dopiero Lorentz,³⁾ który wypowiedział myśl, że ciała zbudowane z cząsteczek prawidłowo ułożonych, jak naprz. kryształy, nie rozpraszają światła, a więc rozpraszanie jest związane z bezładnem ugrupowaniem cząsteczek: jako typowy przykład może służyć gaz, w którym panuje ruch bezładny. Tym sposobem zagadnienie rozpraszania światła przez ośrodki przezroczyste weszło na tory statystyczne. Około tego czasu, w końcu 1907 r., Smoluchowski ogłosił swą znakomitą pracę nad opalescencją w stanie krytycznym.⁴⁾ Wskutek bezładnego ruchu cząsteczek gazowych ilość cząsteczek znajdujących się w jakiejbądź małej objętości, wydzie-

¹⁾ Mandelstam, *Annalen d. Physik*, 23, p. 626, 1907; *Physik. Zeitschr.* 8, p. 608, 1907; 9, p. 308 i 641, 1908.

²⁾ Gans und Happel, *Annalen d. Physik*, 29, p. 291, 1909.

³⁾ *Proceed. Amsterdam*, 13, p. 92, 1910.

⁴⁾ *Bullet. de l'Acad. de Cracovie*, A. p. 1057, 1907; *Annalen d. Phys.* 25, p. 205, 1908.

lonej w gazie, bezustannie waha się, wciąż tworzą się lokalne zgęszczenia i rozrzedzenia. W pobliżu stanu krytycznego substancja odznacza się niepomiarową ściśliwością; stany ciekły i gazowy niedostrzeżenie w siebie przechodzą, chociaż gęstości cieczy i gazu znacznie się różnią, nawet w bezpośrednim sąsiedztwie stanu krytycznego. Łatwo zrozumieć, że w tych warunkach lokalne zgęszczenia przybierają daleko większe wartości, substancja staje się ziarnistą, zamaconą i opalizuje, rozpraszając światło.

Po tej pracy Smoluchowskiego stanęło na porządku dziennym zadanie obliczenia, jaką ilość światła rozprasza gaz na skutek zmian gęstości, wywołanych ruchem bezładnym jego cząsteczek. To zadanie rozwiązał Einstein w rozprawie z r. 1910:¹⁾ rachunek, o którym mowa, nie jest łatwy, ponieważ rozkład gęstości w gazie jest w każdej chwili nader skomplikowany. Einstein przedstawił go w postaci szeregu Fouriera i, biorąc za punkt wyjścia zależność między entropją i prawdopodobieństwem, wyrażoną w słynnym wzorze Boltzmannna $S = k \log W$ (S — entropja układu w danym stanie, W — prawdopodobieństwo tegoż, k — stała powszechna), obliczył średnie statystyczne wartości współczynników szeregu. Wahaniom gęstości towarzyszą wahania stałej dielektrycznej. Wynikające stąd rozpraszanie fal świetlnych znalazł Einstein z pomocą równań Maxwella drogą wskazaną przez Rayleigha w rozprawie z r. 1881. Wzór na współczynnik rozpraszania, przezeń uzyskany, jest w przypadku małych zmian gęstości identyczny ze wzorem Rayleigha. Można uczynić pewne zastrzeżenia co do sposobu przeprowadzenia rachunku przez Einsteina. Mianowicie wybiera on dowolne, bardzo małe elementy objętościowe i uważa je jako obszary rozpraszające: każdemu z nich odpowiada określona ΔK , zmiana stałej dielektrycznej. W rzeczywistości niema w gazie takich nieciągłości: raczej K zmienia się w sposób ciągły.

W związku z temi wynikami Oseen znów zakwestjonował teorię rozpraszania Plancka, wskazując, że gdyby była słuszną, mielibyśmy rozpraszanie podwójne, w połowie wynikające ze zmian gęstości, w połowie — z emisji rezonatorów cząsteczkowych Hertza-Plancka. Podwójna wartość rozpraszania nie zgadza się jednak z doświadczeniem.²⁾ Wprawdzie Lorentz przypuścił, że właściwie emisja rezonatorów jest związana ze zmianami gęstości, lecz tę myśl należało udowodnić.

Dalszy postęp w rozważanej kwestji przyszedł wraz z nowem postawieniem teorii zjawisk, zdawało by się już definitywnie wyjaśnionych, mianowicie odbicia, załamania i dyspersji fal elektromagnetycznych. Wymienione zjawiska tłumaczymy tem, że fala, poruszając się w ośrodku, którego cząsteczki

¹⁾ Annalen der Physik 33, p. 1275, 1910. Patrz również Lorentz: Les théories statistiques en Thermodynamique, p. 86. Teubner, 1916.

²⁾ Oseen: Phys. Zeitschr. 17, p. 233, 1916.

zachowują się jak rezonatory, wprawia je w drgania, oddziaływające znów na falę. Skutkiem oddziaływania rezonatorów, prędkość ruchu fali ulega zmianie mniejszej lub większej zależnie od różnicy okresów drgania elektromagnetycznego fali i swobodnego drgania rezonatorów. Gdy okresy mało się różnią, zaburzenie ruchu fali pierwotnej jest bardzo znaczne.

Zastanówmy się na chwilę nad metodą, jakiej używa się do uzyskania wzorów dyspersyjnych. Pisze się równanie ruchu rezonatora; jedną z postaci tego równania podaliśmy wyżej. Następnie zakłada się, że w ośrodku, napełnionym rezonatorami, rozchodzi się fala inna, niż padająca: okres drgań w niej pozostaje ten sam, prędkość rozchodzenia się jest zmieniona. Wskutek tego ulega zmianie i pierwotny kierunek, zachodzi załamanie się fali na granicy ośrodka. Nieznana prędkość rozchodzenia się fali (albo jej współczynnik załamania) znajdujemy z równań Maxwella, do których wprowadzamy polaryzację, określoną z pomocą równania ruchu elektronu. Jeżeli w tym ostatnim jest wyraz sprawiający gaśnięcie drgań, otrzymamy we wzorze na prędkość zarazem współczynnik absorpcji. Ta metoda postępowania ma charakter fenomenologiczny, albowiem nie wyjaśnia mechanizmu, który wytwarza falę załamaną na miejscu pierwotnej. Energję fal załamanej i odbitej znajdujemy z warunków granicznych, które też właściwego mechanizmu tworzenia się tych fal nie wyjaśniają.

W stuleciu dwudziestem panuje dążność do atomizacji fizyki, ujęcia zjawisk, jako współdziałania cząsteczek, atomów lub wreszcie elektronów. Ostatnie lata zaznaczyły się usiłowaniem konsekwentnego przeprowadzenia tej dążności w dziedzinie przez nas omawianej. Zakładamy, że oddziaływanie materji na falę świetlną wynika stąd, że fala pobudza rezonatory do drgań współokresowych: każdy rezonator staje się więc źródłem, z którego na wszystkie strony rozchodzi się fala elementarna. W każdym punkcie, zarówno ciała jak otaczającej przestrzeni, możemy utworzyć sumę wszystkich ruchów elementarnych, pochodzących od rezonatorów ciała, posilkując się zasadą interferencji. Musimy też dodać do tej sumy ruch, zachodzący w fali padającej wszędzie, gdzie ona się rozchodzi. Pokazuje się, iż w tym ruchu zbiorowym odnajdujemy falę załamaną, rozchodzącą się w ciele, falę odbitą, wracającą do otaczającej przestrzeni oraz światło rozproszone w rozmaite strony; uzyskamy również zwykłe wzory na dyspersję i absorpcję.

Na tę drogę metodyczną konsekwentnie wstąpił Ewald, który w rozprawie z r. 1912¹⁾ zbadał matematycznie rozchodzenie się fali w nieograniczonym ośrodku krystalicznym, uważając ją za sumę elementarnych ruchów falowych, wychodzących ze wszystkich punktów węzłowych siatki krystalicz-

¹⁾ Dissertation, München 1912.

nej. W roku 1913 Esmarch podjął metodę,¹⁾ naszkicowaną w kilku wierszach przez Rayleigha w pracy z roku 1899. Wkrótce potem w Biuletynie Akademii Krakowskiej ukazały się dwie rozprawy prof. Natanson'a,²⁾ w których znajdujemy dokładniejsze rozwinięcie tej metody. Przypuśćmy, że fala elektromagnetyczna płaska postępuje w kierunku określonym. W ośrodku wydzielamy niezmiernie ciekłą warstwę, ograniczoną płaszczyznami I i II, prostopadłymi do kierunku fali: fala tę warstwę przenika. Esmarch i Natanson obliczają, jaki wpływ na falę wywrą rezonatory, w warstwie zawarte. Rezonatory wysyłają ruchy elementarne naprzód w kierunku ruchu fali i wstecz. Z pierwszych tworzy się fala załamana (w tym przypadku nie zmieniająca kierunku), z drugich—fala odbita. Ruchy wysyłane w innych kierunkach znoszą się. Wzory na dyspersję oraz amplitudę fal odbitej i postępującej naprzód otrzymują się z łatwością. Uderzającym w tej interpretacji zjawisk optycznych jest to, że fala odbita tworzy się przy udziale nie tylko granicznych warstw ciała, lecz i głębiej położonych: amplituda jej oblicza się bez posługiwania się warunkami granicznymi.

Później Ewald rozszerzył swoją teorię³⁾ na ośrodek krystaliczny ograniczony, wykazując, jak tworzy się fala załamana i odbita, i wyprowadził zarazem wzór Fresnela na powierzchnię fali. Teoretyk szwedzki Oseen udowodnił, że ruch elektromagnetyczny, utworzony z fal elementarnych, daje się rozdzielić na części, z których jedna znosi falę padającą.⁴⁾ Ten wynik wiąże się z rozważaniami Sommerfelda, wedle których fala wstępująca w ciało jakiegokolwiek rozchodzi się w nim początkowo jak w próżni, nim rezonatory ciała nabiorą niejako rozpędu pod działaniem fali; gdy drganie rezonatorów ustali się, fala pierwotna znika i pozostaje zbiorowy ruch elektromagnetyczny rezonatorów w postaci fal załamanej i odbitej.

Należy jeszcze wspomnieć o pracach w tym kierunku Reiche'go i Buchwalda.⁵⁾

Nakoniec uczeń Oseena Lundblad w obszernej rozprawie datowanej z roku 1920⁶⁾ przedsięwziął systematyczny rozbiór ruchu fal świetlnych w ośrodkach niekrystalicznych z atomistycznego punktu widzenia. Pragnę w kilku słowach odtworzyć bieg rozumowań Lundblada odnośnie do zajmującej nas kwestji rozpraszania światła. Pod względem optycznym ciała materialne różnią się od próżni tem, że w nich znajdują

¹⁾ Annalen d. Physik, 42, p. 1257, 1913.

²⁾ Bulletin Intern. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, A. p. 1 et 335, 1914; p. 221, 1916; Phil. Mag. (VI), 38, p. 269, 1919.

³⁾ Annalen d. Phys. 49, p. 117, 1916.

⁴⁾ Ann. d. Phys., 48 p. 15, 1915; Phys. Zeitsch. 16, p. 404, 1915.

⁵⁾ Buchwald: Annalen d. Phys. 52, p. 775, 1917; Reiche: Ann. der Phys. 50, p. 1 u. 121, 1916.

⁶⁾ Untersuchungen u. die Optik dispergierender Medien, Uppsala, 1920.

się rezonatory. Moment p_k rezonatora, pobudzonego do drgań harmoniczy-nych siłą Z o częstości ω spełnia równanie: $H_k(\omega) \cdot p_k = Z$, w czym funkcja $H_k(\omega)$ otrzymuje się z równania (2) ruchu rezonatora przez podstawienie $\ddot{p}_k = -\omega^2 p_k$, $\dot{p} = -i\omega^3 p_k$, zakładając, że p_k i Z są proporcjonalne do $e^{i\omega t}$. Natężenie γ pola elektrycznego, którego źródłem jest drgający rezonator, wy-

raża się wzorem Hertz a $\gamma = \text{rot}_A \text{rot}_A \frac{p_k \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r}$ (A oznacza punkt, w którym poszukujemy wartości γ). Całkowite pole wyrazi się wzorem

$E_0 + \sum_k \text{rot}_A \text{rot}_A \frac{p_k \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r}$, w czym E_0 oznacza siłę elektryczną źródeł zewnętrznych, naprz. fali padającej.

Jednym z głównych zadań rozprawy *Lundblada* jest rozstrzygnięcie postawionego przez *Oseena* pytania, o którym wyżej mówiliśmy. Czy rozpraszanie, dajmy na to gazu, jest wynikiem dwu przyczyn: emisji rezonatorów według *Plancka* z jednej strony i przypadkowych zmian gęstości z drugiej, czy też obie przyczyny sprowadzają się do jednej, mianowicie do zmian gęstości? *Lundblad* w celu udowodnienia drugiej alternatywy przeprowadza następujący rachunek. W obszarze, zajęтым przez gaz, wyodrębniamy niewielką objętość w postaci sześcianu. Zakładamy, iż w gazie rozchodzi się fala płaska. Jeżeli gaz światło rozprasza, wtenczas rezonatory, mieszczące się wewnątrz sześcianu, wytwarzają w jakimkolwiek punkcie A , znajdującym się na zewnątrz, pole elektromagnetyczne różne od zera. Siłę elektryczną E , działającą w tym

punkcie, obliczymy ze wzoru $E = \text{rot}_A \text{rot}_A \sum \frac{p_k \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r}$. Gdy wprowadzimy

wartości przeciętne momentu p oraz liczby cząsteczek — rezonatorów w jednostce objętości, będzie wolno sumę zastąpić całką $N_0 \text{rot}_A \text{rot}_A \int \frac{p \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r} d\tau$,

w czym $d\tau$ oznacza element objętościowy, N_0 zaś wielkość stałą, wyrażającą ilość cząsteczek w jednostce objętości; przypuszczamy, innymi słowy, w tym rachunku, że materja gazowa jest jednorodna. Otóż *Lundblad* wykazuje, że w tych założeniach ruch świetlny w A istnieje wyłącznie jako światło ugięte przez sześcian, rozproszonego zaś światła, opalescencji niema wcale. Ciało jednolite światła nie rozprasza. Dopiero, gdy do wzoru na E wprowadzimy przypadkowe zmiany gęstości, wywołane ruchem cieplnym, pojawia się pole elektromagnetyczne światła rozproszonego. *Lundblad* więc pisze

$E = \text{rot}_A \text{rot}_A \int \frac{p \left(t - \frac{r}{c} \right)}{r} N d\tau$, przyczem N podlega w obszarze wydzielonym

fluktuacjom. Wzorując się na Einsteinie, rozwija on rozkład gęstości

w szereg Fouriera: $N = N_0 \left\{ 1 + \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} B_{mnp} e^{i \frac{\pi}{L} (mx + ny + pz)} \right\}$,

w którym L oznacza krawędź sześciangu, B_{mnp} współczynnik stały. Natężenie światła rozproszonego jest proporcjonalne do E^2 ; według statystycznych rozważań Einsteina średnie wartości współczynników B_{mnp} i kwadratów tychże

są $B_{mnp} = 0$ i $B_{mnp}^2 = \frac{1}{8 N_0 L^3}$.

Rachunek Lunda błada doprowadza do wzoru następującego na współczynnik rozpraszania:

$$h = \frac{8 \pi^3 (n_0 - 1)^2}{3 N \lambda^4 n_0}, \text{ w czem } n_0 \text{ oznacza średnią}$$

wartość współczynnika załamania gazu; ten wzór w przypadku n_0 mało różniącego się od 1 jest zgodny ze wzorem lorda Rayleigha. Pomimo pewnych uproszczeń w rachunku wydaje się, że problemat Oseena został przez Lunda błada rozstrzygnięty.

Analogiczny przypadek mamy w uginaniu promieni X przez kryształy. Debye w znanej pracy¹⁾ wykazał, że bezładny ruch cieplny cząsteczek kryształu około ich położenia równowagi wywiera wpływ na zjawisko Lauego: kierunki wiązek ugiętych zmianie nie ulegają, ale natężenie ich jest zmniejszone z tej przyczyny, że część energii promieni padających zostaje rozproszona przez cząstki na wszystkie strony. Analogja z rozpraszaniem światła przez ośrodek gazowy jest wyraźna.

W zakres niniejszego szkicu nie wchodzi analiza prac doświadczalnych. Wspomnę tylko, iż w ostatnich latach udowodnionem zostało w sposób przekonywający istnienie rozpraszania światła przez gazy czyste. Zacytuję tu niedokończoną pracę Smoluchowskiego, w której autor wykazał, że powietrze, dokładnie oczyszczone od pyłu, rozprasza światło o zabarwieniu błękitnem spolaryzowane linjowo, jeżeli patrzymy w kierunku prostopadłym do promienia padającego.²⁾ Zaledwie widoczne rozpraszanie okazuje wodór i znacznie silniejsze chlorek etylu. Obszerne badania, prowadzące do wyników analogicznych, wykonał Strutt, terazniejszy lord Rayleigh.³⁾ Doświadczenia jego wykazały, iż polaryzacja w kierunku prostopadłym do promieni padających

¹⁾ Annalen d. Ph. 43, p. 49, 1914.

²⁾ Bull. Int. de l'Acad. de Cracovic, série A, p. 218, 1916.

³⁾ Proc. Roy. Soc. p. 155, 1918; p. 453, 1918; XCVII, p. 135; XCVIII, p. 57, 1920.

nie jest zupełna. Lord Rayleigh (starszy) przypisał to niedoskonale symetrycznej budowie cząsteczek i podał teorię rozpraszania przez zbiorowisko cząsteczek o symetrii elipsoidy obrotowej i trójosiowej.¹⁾ W tymże kierunku zdążyła interesująca, świeżo ogłoszona rozprawa J. J. Thomsona: O rozpraszaniu światła przez niesymetryczne atomy i cząsteczki.²⁾ Niezależnie od poprzednich badaczy i częściowo wcześniej zbadał rozpraszanie w gazach J. Cabannes, uzyskując zgodność ze wzorem lorda Rayleigha.³⁾

II

Pobudką do studjów nad teorią rozpraszania światła była u mnie chęć zrozumienia przyczyny, powodującej błękitny kolor morza. Śród geofizyków panuje tutaj niemały zamęt pojęciowy. Ażeby wytworzyć należyte pojęcie o przedmiocie, powinniśmy zapoznać się z faktami, zaczerpniętymi z obserwacji. Niekrytyczna obserwacja zdaje się prowadzić do wniosku, że kolor wody morskiej ulega nieustannym zmianom, zależnie od stanu atmosfery. Te piękne gry kolorów są w rzeczywistości wywoływane wyłącznie odbijaniem się światła. Morze posiada naturalną barwę, która zostaje po usunięciu refleksów. Jeżeli obserwacja w cieniu nie daje zadawalających wyników, należy zanurzyć w morzu rurkę zaczernioną wewnątrz i przez nią spoglądać. Przekonano się, że odcienie barwy mór są naogół zawarte między linjami *E* i *F* Fraunhofera, co odpowiada długościom fal w granicach 530^{mμ} — 478^{mμ}. Skrajne kolory wody morskiej są więc zielony i mocny błękit, przechodzący w zabarwienie fioletowe. Śród tych dwu odcieni skrajnych przeważa stanowczo drugi. Słynny limnolog Forel sporządził skalę kolorów, mieszając błękitny roztwór siarczanu miedziowego i żółty roztwór soli potasowej obojętnej kwasu chromowego. Na tej skali linji *F* odpowiada № 2, linji *E*. . . № 20. Największe obszary morskie, obejmujące strefę gorącą i przylegające części mórz strefy umiarkowanej, mają czysty kolor błękitny, zawarty między numerami 0 i 2 skali Forelowskiej. Tylko w pobliżu brzegów, w częściach płytszych oceanów i w niektórych morzach zamkniętych śród lądów występuje wybitnie kolor zielony. Naprz. Bałtyk należy do mórz tej kategorii.

Najmocniejszy błękit z odcieniem fioletowym mają części oceanów, gdzie świat organiczny, żyjący w wodzie morskiej, jest słabo rozwinięty, gdzie woda jest niemal idealnie czysta. Za przykład służyć może tak zwane morze *Sargasso*, część Atlantyku w obrębie obszernego antycyklonu podzwrotnikowego, jakoteż analogicznie położone obszary Pacyfiku i oceanu Indyjskiego. Ciepły prąd morski *Golfström*, pełniący na zachodnich brzegach Europy funkcje wod-

¹⁾ Phil. Mag. VI, 35, p. 373, 1918.

²⁾ Phil. Mag. VI, 40, p. 393, 1920.

³⁾ Journal de Phys. VI, p. 129, 1920; Thèse Paris, 1921.

nego ogrzewania, też posiada mocny kolor błękitny, który wyróżnia się wśród otaczających wód zimniejszych o zielonkawym odcieniu. Na morzu Śródziemnym najczystszy błękit występuje we wschodniej, *Lewantyńskiej* jego części.

Zupełnie różne od błękitu lub zieleni zabarwienia, napotykanne w niektórych morzach, pochodzą z domieszek, najczęściej organicznych. Podobne przyczyny wywołują rozmaite kolory wody jezior, ale tutaj domieszki zwykle są pochodzenia mineralnego. Jeziora górskie o wodzie bardzo czystej są błękitne lub zielonkawe. Zauważyć wypada, że zawartość soli w morzach wpływa dodatnio na czystość wody, albowiem męty osiadają tem prędzej, im bardziej słona jest woda.

Woda destylowana w grubej warstwie ma wybitne zabarwienie błękitne. Ażeby wytworzyć pojęcie zupełne o własnościach optycznych wody, trzeba uwzględnić absorpcję w wodzie promieni widzialnych. Otóż woda znacznie lepiej przepuszcza fale krótsze, niż dłuższe i, jak wiadomo, w części podzerwonej widma posiada potężne prążki absorbcyjne. Z tego powodu żywa barwa błękitna występuje tam, gdzie dno niezbyt płytkie silnie odbija światło: po przejściu dwukrotnem grubszej warstwy wodnej promienie słoneczne tracą składniki długofalowe. Za przykład może służyć grota lazuruwa na *Capri* w pobliżu *Neapolu*.

Dodam parę słów o przezroczystości morza. Miarą jej w oceanografji jest głębokość, w której przestaje być widoczny zanurzony krążek biały. Na morzu Śródziemnym w oddaleniu od brzegów ta głębokość sięga 40 — 60 metrów. Mniej więcej w dziesięciokrotnej głębokości ustaje dostrzegalne działanie światła na płytę fotograficzną zanurzoną w morzu.

Przechodząc w stan stały, woda nie utraci koloru błękitnego. W krainach wysokogórskich łatwo obserwować piękny błękit lodu w szczelinach lodowców lub w grotach lodowcowych, znajdujących się u dolnego końca lodowca, skąd wypływają potoki albo rzeki.

Jeżeli teraz po tym przeglądzie danych faktycznych zapytamy, czem należy tłumaczyć błękitny kolor wody, nie znajdziemy ogólnie przyjętej odpowiedzi. W znanym podręczniku Supana *Grundzüge der physischen Erdkunde* wyraża się autor, że fizyczna przyczyna koloru wody morskiej jest kwestją sporną. Liczni badacze upatrywali w absorpcji długofalowych promieni widma widzialnego przyczynę wystarczającą do wytłumaczenia, że światło, powracające ku nam z głębi morza, posiada nadwyżkę promieni krótkofalowych. Zbyttno polegając na tym fakcie przezroczystości wody dla błękitnych i fioletowych promieni, nie zwracali uwagi na to, że właściwe zagadnienie wymaga, abyśmy zdali sprawę z tego, jakim sposobem promieniowanie wstępujące do morza wraca zeń. Światło odbite na powierzchni wody nie wchodzi tu w grę. Niektórzy sądzą, że odbicie światła zachodzi w głębszych warstwach morza. Zapomina się przytem, że odbicia niema w ośrodku, którego własności,

naprz. gęstość, temperatura zmieniają się stopniowo. W znakomitej skądinąd „Fizyce ziemi“ Rudzkiego znajdujemy niezbyt jasne uwagi, dotyczące zabarwienia morza. Według niego „zabarwienie morza pochodzi od promieni, które dotarły do pewnej głębokości, tam odbiły się i powróciły na powierzchnię“. Z dalszego ciągu można przypuszczać, że autor przypisuje odbijanie światła ciałkom obcym w morzu pływającym. Pogląd ten nie da się utrzymać: jeżeli grube męty mogą odbijać światło, to ciała obce, istniejące w czystych wodach mórz zdala od brzegów, nie odbijają światła, lecz je rozpraszają, albowiem z pewnością rozmiary tych ciałek są tego samego rzędu wielkości, co długość fali świetlnej. Soret znalazł,¹⁾ że światło powracające z wody czystych jezior górskich jest spolaryzowane przeważnie w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny padania promieni słonecznych; to samo potwierdził Tyn d a l l²⁾ z obserwacji czynionych na morzu Śródziemnem. Te obserwacje Soreta i Tyn d a l l a można uważać za decydujące; Soret z nich wywnioskował, że w morzu i jeziorach zachodzi rozpraszanie światła słonecznego. Pozostaje jednak dotychczas otwartem pytanie, jaka przyczyna sprawia rozpraszanie; nie wiemy, co rozprasza. W tym kierunku zamierzam poczynić uwagi, mające na celu przyczynienie się do wyświeetlenia kwestji.

Nie da się zaprzeczyć, że w najczystszej wodzie morskiej z okolic, gdzie życie organiczne prawie nie istnieje, mogą znajdować się w minimalnej ilości domieszki rozpraszające światło. Biorąc wszakże na uwagę, że błękit morza nie traci na natężeniu, zyskując na czystości, gdy woda coraz mniej domieszek zawiera, wnosimy, że kolor błękitny jest wywołany raczej rozpraszaniem światła w samej wodzie, tak samo, jak obecnie nie wątpimy, że błękit nieba wynika, przynajmniej częściowo, z rozpraszania przez cząsteczki powietrza. Niektórzy geofizycy, jak naprz. v. A u f s e s s w swej książce „*Die physikalischen Eigenschaften der Seen*“, w tym fakcie, że nawet „optycznie próżna woda“ zachowuje barwę błękitną, upatrują powód do zaprzeczenia, że ten błękit pochodzi z rozpraszania światła. Nie mamy powodu wątpić, że ośrodki ciekłe bezwzględnie czyste rozpraszają światło, choćby w stopniu słabszym, aniżeli gazy. Pragnę wskazać, że woda wśród licznych wyróżniających ją własności fizyczno-chemicznych posiada taką, która sprawia wzmożone rozpraszanie światła. Mam na myśli asocjację cząsteczek wody, to znaczy hipotezę, że cząsteczki H_2O tworzą grupy, kompleksy cząsteczkowe, na podobieństwo luźnych związków chemicznych. Niektórzy uczeni, pracujący w dziedzinie kolloidów, wypowiedali tak daleko idący pogląd, że woda i lód są ośrodkami kolloidalnymi. Wtenczas zagadnienie wytłumaczenia koloru błękitnego tych ciał nie nastęrczałoby trudności. My nie będziemy jednak łączyć kwestji nas interesującej z tym

1) Comptes rendus de l'Acad de Paris, 58 p. 911; 59, p. 1192.

2) Proc. Roy. Society XVII, p. 223.

poglądem zbyt krańcowym. Poprzestaniemy na stwierdzeniu, że asocjacja cząsteczek wody jest hipotezą, cieszącą się powszechnem uznaniem chemików fizycznych.

Przyjmijmy, że średni stopień asocjacji wody wynosi cztery. Jestto średnia liczba cząsteczek, połączonych w grupę; w rzeczywistości istnieją grupy o rozmaitej ilości cząsteczek. Należy wyobrazić sobie, że grupy nieustannie tworzą się i rozpadają, innemi słowy, substancja w stosunku do asocjacji znajduje się w równowadze dynamicznej.

Asocjacja cząsteczek powinna wzmacniać rozpraszanie światła przechodzącego przez wodę. Nader łatwo z tego zdać sobie sprawę. Niech N cząsteczek, zawartych w jednostce objętości, znajduje się w stanie ruchu bezładnego. Według wyżej rozpatrzonej teorii zjawisk rozpraszania energia I światła rozproszonego jest proporcjonalna do N : $I = kN$. To prawo słuszne jest w założeniu, że w ośrodku ciekłym lub gazowym niema asocjacji. Przypuśćmy, iż z pośród N cząsteczek jest $N - n$ pojedynczych, zaś n są połączone w grupy, z których każda zawiera p cząsteczek. Grupa związanych ze sobą cząsteczek rozprasza inaczej, aniżeli swobodne cząsteczki. Załóżmy jeszcze, że rozmiary linjowe grupy są małe w porównaniu z długością fali światła rozpraszanego. Wtedy siły elektryczne i magnetyczne, pochodzące od poszczególnych cząsteczek, uważanych jako rezonatory, dodają się algebraicznie w oddalonym punkcie obserwacyjnym, ze znacznem w każdym razie przybliżeniem. Dalej ze względu na małość wymiarów linjowych grupy w stosunku do fali świetlnej fazy drgań rezonatorów są bliskie zgodności. Stąd wnioskujemy, że dodawanie algebraiczne pól elementarnych przechodzi w dodawanie arytmetyczne. Energia rozproszona przez grupę — proporcjonalna do kwadratu siły elektrycznej w punkcie obserwacyjnym — będzie proporcjonalna do p^2 .

Mamy $\frac{n}{p}$ grup, z których każda rozprasza samodzielnie, czyli ogólna ilość energii rozproszonej przez cząsteczki zasocjowane jest proporcjonalna do $\frac{n}{p} \cdot p^2 = np$. Reasumując, otrzymujemy na energję rozproszoną wzór: $I' = k(N - n + np) = k(N + n(p - 1))$. Jeżeli wszystkie cząsteczki tworzą grupy jednakowe, $n = N$ i $I' = kpN$; wówczas rozpraszanie jest powiększone p razy odnośnie do substancji niezasocjowanej.

Z tych uwag wynikałoby, że rozpraszanie światła przez wodę powinno czterokrotnie przewyższać rozpraszanie w powietrzu, jeżeli będziemy porównywali jednakowe ilości cząsteczek wody i powietrza oraz założymy, że do cieczy można stosować te rozważania o ruchu fal świetlnych, jakie zostały wyżej przeprowadzone dla gazów. Zgruba rzecz biorąc, warstwa wody czystej o grubości $2\frac{1}{2}$ metra miałaby rozpraszać światło w stopniu takim samym, jak atmosfera wolna od pyłu.

Niemal z pewnością można twierdzić, że wskutek asocjacji nastąpiłoby rozpraszanie światła i w ośrodku, którego cząsteczki nie mają swobody ruchów właściwej gazom. Nieregularne skupienia cząsteczek, wciąż powstające i rozpadające się w różnych miejscach, wytwarzają warunki odpowiadające beładnemu ruchowi cieplnemu cząsteczek gazowych. Przypadkowość skupień i rozkładów powoduje nieregularną zmienność faz elementarnych ruchów, których źródłem są cząsteczki-rezonatory. Dzięki temu w oddalonym punkcie obserwacyjnym ruchy nie znoszą się całkowicie, lecz pozostaje pewna reszta, stanowiąca energję rozproszoną.

Ażeby wytworzyć jasny i możliwie wszechstronny obraz zjawisk rozpraszania, będzie pożyteczną rzeczą przeprowadzić ich klasyfikację. Spróbujemy to uczynić, poprzestając na zarysie ogólnikowym. Nie chodzi tu o próbę racjonalnej klasyfikacji, której stoi na przeszkodzie przede wszystkim brak danych doświadczalnych. Głównym celem poniższego szkicu jest takie ugrupowanie zjawisk, któreby uwydatniło zadania doświadczalne w nich tkwiące.

Rozpraszanie, jak zauważyliśmy na początku, jest jednym z objawów oddziaływania materji na falę elektromagnetyczną. Powinniśmy więc wskazać cechy, wyróżniające rozpraszanie wśród innych objawów. Widzieliśmy, iż szereg zjawisk, wśród których znajduje się i rozpraszanie, polega na współdziałaniu fal elementarnych, które wydają cząsteczki-rezonatory, pobudzone do drgań przez falę padającą. W ten sposób powstają fale odbita i załamana oraz wiązki promieni ugiętych w licznych i różnorodnych objawach uginania się fal. Rozpraszanie odróżnia się tem, że energia promienista nie skupia się w określonych kierunkach, jak to zachodzi w zjawiskach wymienionych, lecz rozchodzi się na wszystkie strony, wyjąwszy niekiedy kierunki szczególne.

Z tego punktu widzenia zjawiska rozpraszania dadzą się podzielić w następujący sposób.

1) Ciała jednolite stałe o budowie prawidłowej, to znaczy kryształy, rozpraszają nieznacznie krótkie fale, mianowicie promienie X, na skutek drgań cieplnych cząsteczek dokoła położeń równowagi w węzłach siatki krystalicznej. Teorię tego rozpraszania opracował Debye.¹⁾

2) Ciała o budowie nieregularnej, niezależnie od stanu skupienia, rozpraszają promienie X, przyczem w przypadku ciał stałych, składających się z nagromadzenia drobnych kryształków, występują pewne odrębne właściwości tego zjawiska, nie objęte wyżej naszkicowaną teorią. Badanie rozpraszania czy interferencji w tym przypadku zapoczątkowali Debye i Scherer.²⁾

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Phys. Zeitschr. 17, p. 227, 1916 i szereg prac późniejszych.

Powinna też zachodzić, jak wskazał Debye, interferencja atomowa, komplikująca prawo zależności energii rozproszonej od kierunku.¹⁾ Promienie o dłuższej fali, naprz. świetlne, nie zdają się ulegać rozpraszaniu cząsteczkowemu w ośrodkach stałych tego typu. Zastrzec należy, iż ta kwestja ani doświadczalnie ani teoretycznie nie jest wyświetlona. Ciała stałe bezpostaciowe o zupełnie nieprawidłowem rozmieszczeniu cząsteczek powinny rozpraszać fale rozmaitej długości. Nie mówimy tu zresztą nigdzie o falach bardzo długich, t. j. o falach Hertza.

3) Ciało stałe rozprasza fale świetlne, jeżeli znajdują się w niem obce domieszki rozsiane nieprawidłowo w stanie nadzwyczaj rozdrobionym i nikłej ilości. Za przykład może służyć błękitna sól kamienna. Zjawiska rozpraszania tego rodzaju nie są zbadane.

4) Jednorodne ośrodki gazowe niezasocjowane rozpraszają energję promienistą dzięki ruchowi cieplnemu, powodującemu bezładne zmiany gęstości. Prawdopodobnie to samo stosuje się do ośrodków jednorodnych ciekłych, ale dostatecznego sprawdzianu doświadczalnego nie mamy.

5) Gazy i ciecze zasocjowane powinny ujawniać rozpraszanie wzmożone. Zachodziłoby ono nawet w przypadku, gdyby ciecze niezasocjowane wcale nie rozpraszały światła.

6) Ciała w stanie krytycznym lub w pobliżu tego stanu ujawniają spoutęgowane rozpraszanie wskutek znacznie powiększonych wahań gęstości. To samo zachodzi w pobliżu temperatury krytycznej mieszanin.

7) Grupę osobną stanowią ośrodki mętne w znaczeniu potocznem i roztwory koloidalne; dzięki temu, że cząstki koloidalne przedstawiają skupienia cząsteczkowe, zdolność rozpraszająca roztworów koloidalnych jest znaczna. To samo da się powiedzieć o ośrodkach mętnych, których typowym przedstawicielem jest powietrze w pobliżu stałej powierzchni ziemskiej.

8) Rozpraszanie fal wyjątkowo potężne mamy w zjawiskach rezonansu, których badanie zostało zapoczątkowane przez R. Woda. Typowemi przykładami są rezonansowe promieniowania par sodu, rtęci, jodu oraz helu, który nabiera zdolności rozpraszania, gdy w nim przepływa prąd wysokiego napięcia. Prawdopodobnie do tej samej kategorii zjawisk odnieść należy emisję charakterystycznych promieni X.

¹⁾ Ann. der Ph. 46, p. 809, 1915.

JÓZEF WIERUSZ KOWALSKI

O wyładowaniach bezelektrodowych

Wyładowania bezelektrodowe okazały się doskonałym narzędziem do badań spektroskopowych nad gazami. Zwykły sposób pobudzania gazów do świecenia w rurach bezelektrodowych jest następujący. Kulę szklaną, zawierającą gaz badany, otacza się pierścieniem metalowym, w którym wytwarzane są silne prądy oscylujące. P. Kowalski w kilku swoich pracach stosował tę metodę. Badał więc widma cynku, kadmu i rtęci i znalazł w parach tych metali, prócz dawniej już znanych linii widmowych, wielkie bogactwo nowych. Metoda wyładowań w rurach bezelektrodowych nadaje się też doskonale do badań nad fosforescencją gazów. Fosforescencja gazów jest zjawiskiem do tej pory mało zbadanym i obserwowanym dotąd tylko w niewielu przypadkach. Jedną z piękniejszych fosforescencji wykazuje azot. Zjawisko to zauważył pierwszy J. J. Thomson i od tego czasu szereg badaczy, jak: Strutt, Lewis, Koenig i Elöd, Tiede i Domke zajmowali się tą sprawą. P. Kowalski również badał wyładowania w azocie w rurach bezelektrodowych i badania jego w zupełności potwierdzają stanowisko Strutta. Przypuszcza on nadto, że widmo tej fosforescencji jest zupełnie identyczne z widmem smugowem tak zw. drugiej dodatniej grupy Deslandres'a. Pewną niezgodność tych dwu widm w badaniach Strutta przypisuje p. Kowalski szybkości zanikania niektórych części widma. Należałoby tak prowadzić badania, żeby można było fotografować fosforescencję azotu w różnych, ale możliwie krótkich czasach, po jej pojawieniu się. W ten sposób zbadać by można szybkość zanikania linii w widmie fosforescencji azotu. Praca ta jest w toku.

Prócz fosforescencji azotu, p. Kowalski wykrył nadzwyczaj efektywną fosforescencję pary jodu, którą pod koniec swego referatu zademonstrował uczestnikom posiedzenia. Eksperyment urządzony był w następujący sposób: w bocznej odnodze kuli bezelektrodowej, pobudzonej do świecenia w wyżej wymieniony sposób, znajdował się jod. Powietrze z kuli usunięto zupełnie, tak że znajdowały się w niej tylko pary czystego, kilkakrotnie przedestylowanego jodu. Pod pewnym ciśnieniem, które normowano, oziębiając odnogę z jodem za pomocą stałego dwutlenku węgla, występowała silnie fosforescencja o kolorze żółto-zielonawym.

Na zakończenie p. Kowalski wspomniał jeszcze o technicznym zastosowaniu wyładowań w rurach bezelektrodowych do telegrafji bez drutu.

ST. KALINOWSKI

O anomalnym przebiegu linii izomagnetycznych na ziemiach polskich

W latach 1910—13 autor dokonał szeregu planowych pomiarów w b. Kongresówce, zmierzając do ułożenia mapy magnetycznej ziem polskich. Ponieważ w braku podówczas własnego Obserwatorium Magnetycznego należało posługiwać się, w celu redukcji pomiarów, danymi Obserwatorium Poczdamskiego, przeto wypadło zacząć od punktów jaknajbardziej do tego obserwatorium zbliżonych. Tem się tłumaczy, że pierwsza sieć pomiarów objęła północno-zachodnią część b. Kongresówki. W celu zorientowania się co do dalej na południe położonych punktów, dokonane zostały pomiary w szeregu miejscowości wzdłuż toru linii Warszawsko-Wiedeńskiej. Zaznaczyć należy, iż Zarządowi prywatnej wtedy kolei Warszawsko-Wiedeńskiej należy się wielka wdzięczność za okazaną tym badaniom pomoc w postaci biletów wolnej jazdy dla autora niniejszej notatki oraz jego asystentki p. W. Drège. Pomiary zostały dokonane ogółem w 47 miejscowościach; z tych do bardzo wielu należało udawać się parokrotnie z powodu niepomyślnych warunków atmosferycznych, uniemożliwiających wyznaczenie zboczenia (w niektórych miejscach wypadło być pięciokrotnie!). Z badaniami temi nie łączę szeregu pomiarów dokonanych w Tatrach po XI Zjeździe Przyrodników i Lekarzy w Krakowie, a to z powodu, iż warunki redukcji były tu całkiem odmienne i nie sposób byłoby podać rezultatów z tą samą dokładnością co dla pomiarów w Kongresówce.

Do badań posługiwałem się magnetometrem typu *Kew* firmy *The Cambridge Scientific Instrument Company* oraz inklinatorem *Dowera* tejże firmy. Z przyrządami temi udawałem się trzykrotnie do Poczdamu w celu dokonania pomiarów porównawczych (byłem również raz w tym samym celu w Pawłowsku: niestety, nie uzyskawszy z Obserwatorium tego niezbędnych danych liczbowych, wysyłane tam bowiem listy pozostawały bez odpowiedzi, opracować rezultatów pomiarów nie mogłem). Do wyznaczania poprawek dla dwu chronometrów (*Nardin* i *Dent*), które mi służyły przy pomiarach, jako też do wyznaczania szerokości geograficznej posługiwałem się najpierw wypożyczonym mi uprzejmie przez firmę *G. Gerlach* w Warszawie teodolitem, później zaś własnym teodolitem niemagnetycznym *Hildebranda*. Pomimo trudności, jakie przedstawiają w polu pomiary okresu wahań magnesu, okres ten był zawsze wyznaczany; odchylenia były wywoływane po kolei przy pomocy czterech magnesów, z których jeden był używany do wahań. Wyniki pomiarów zo-

stały opublikowane w oddzielnej broszurze, stanowiącej № 1 publikacji czynnego od paru lat i włączonego do sieci międzynarodowej Obserwatorium Magnetycznego w Świdrze.

Zestawienie otrzymanych wyników pozwala wyciągnąć ciekawe wnioski o anomalnym przebiegu linii izomagnetycznych na zbadanym terenie. Daje się nie tylko zauważyć bardzo nieraz zawiły kształt tych linii, ale — co jest bardzo charakterystyczne — w poszczególnych miejscach zarysowują się wyraźne maxima i minima, otoczone wartościami mniejszemi wzgl. większemi. Dla przykładu przytoczyć można maximum dla składowej poziomej w okolicy Wyszogrodu lub minimum dla zboczenia w okolicy Płocka. Utrudnia to wykreślenie mapy magnetycznej nawet dla zbadanej części Polski; trzeba będzie w tym celu zagęścić znacznie sieć pomiarów. Nie mniej wynik jest z tego względu ciekawy, że wiąże się harmonijnie z wnioskami prof. Ad. Schmidta co do sąsiadujących z tym terenem Prus. Tam również została stwierdzona bardzo wyraźna anomalja; moje pomiary wskazują, że teren zakłócony rozciąga się dalej na południe. Na razie trudno podać wyraźne granice tego terenu; rozstrzygnięcia tego pytania oczekiwać należy od tych pomiarów, które u nas w najbliższym czasie będą dokonane o własnym już punkcie podstawowym, jakiego dostarcza Obserwatorium w Świdrze.

STANISŁAW LANDAU-ZIEMECKI

O wpływie dysocjacji na własności optyczne pary jodu

TREŚĆ: 1. Cel pracy. 2. Dysocjacja pary jodu. 3. Niektóre szczegóły, dotyczące strony eksperymentalnej. 4. Badania nad fluorescencją pary jodu. 5. Badania nad elektroluminescencją. 6. Wyniki.

1. Cel pracy

Wielkie postępy, dokonane w dziedzinie teorii zjawisk spektralnych w ciągu ostatniego lat dziesiątka, wywołały nowe zainteresowanie się spektroskopją; ukazała się ogromna ilość prac poświęconych zagadnieniom widmowym. Między innymi wielokrotnie poruszana była sprawa, jakie widma lub też części widm należy przypisać atomom, a jakie — cząsteczkom pierwiastków. Wydaje się jednak, że długie dyskusje teoretyczne na ten temat okazały się dość bezcelowe. Przesądzać cokolwiek z góry jest rzeczą niebezpieczną, jak pokazuje chociażby przykład pary rtęciowej, która, będąc jednoatomową, daje mimo to kilka widm różnych, między innymi — smugowe.

Postanowiłem wobec tego poddać to zagadnienie *bezpośredniej* próbie doświadczenia. Za przedmiot badań obrałem parę jodu, której dysocjacja jest dobrze znana i stosunkowo łatwa do osiągnięcia. Kwestją tą zajmowałem się w ciągu kilku ostatnich lat, przyczem badania nad fluorescencją były przeze mnie dokonane przy cennej współpracy p. Edwarda Stenza. Obecnie, dla braku odpowiednich przyrządów spektralnych i dla licznych zajęć pedagogicznych, zmuszony jestem zaprzestać na czas dłuższy dalszej pracy w tej dziedzinie. Wydawało mi się celowem zebrać osiągnięte wyniki w jedną całość.¹⁾

2. Dysocjacja pary jodu

Dysocjacja pary jodu była przedmiotem licznych prac. W nowszych czasach najgruntowniejsze badania doświadczalne nad jej przebiegiem przeprowadzili Bodenstein i Starck.²⁾ Autorowie ci okazali, że zjawisko rozpadu cząsteczki pary jodu na jej atomy może być ujęte we wzór

$$\frac{p_1^2}{p_2} = K; \log K = -\frac{7762}{T} + 1.75 \log T - 0.000416 T + 0.422,$$

gdzie p_1 oznacza prężność pary jodu jednoatomowego wyrażoną w atmosferach, p_2 — prężność pary jodu dwuatomowego, również w atm., K — stałą równowagi, T — temperaturę bezwzględną; logarytmy są dziesiętne. Wzór ten, wysnuty z doświadczeń i z doświadczeniami zgodny, pokazuje, że stopień dysocjacji zależy tak od temperatury, jak i od ciśnienia. Stosując ten wzór, otrzymujemy następującą tabelkę zależności od tych czynników stopnia dysocjacji t. j. stosunku liczby cząsteczek zdysocjowanych do liczby cząsteczek, któreby w danych warunkach mogły zajmować tę samą objętość, gdyby nie było dysocjacji.

T A B E L K A I

	Stopień dysocjacji w zależności od temperatury i ciśnienia					
	$t = 500^\circ C$	600°	700°	800°	900°	960°
$p = \frac{1}{4}$ mm sł. rt.	0.1	0.36	0.76	0.95	0.99	1
$p = 1$ „	0.05	0.19	0.52	0.83	0.94	1
$p = 10$ „	0.02	0.06	0.19	0.42	0.68	0.81

¹⁾ Były one ogłaszane częściowo w językach obcych: The dissociation of iodine vapour and its fluorescence, *Philosophical Magazine*, 1920, t. XL, s. 189 (rzecz wykonana przy współpracy p. E. Stenza); Sur le spectre d'émission de la vapeur d'iode monoatomique et diatomique, *Biuletyn Polskiej Akademji Nauk*, Serja A, 1921, s. 36; On the emission spectrum of monatomic iodine vapour, *Phil. Mag.*, 1922, t. XLIV, s. 651.

²⁾ *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. XVI, 1910, s. 961.

Ta tabelka pozwalała mi orjentować się co do stopnia dysocjacji we wszystkich przypadkach konkretnych, z jakimi miałem do czynienia w ciągu badań doświadczalnych.

3. Niektóre szczegóły, dotyczące strony eksperymentalnej

W doświadczeniach, które będą opisane w dalszych rozdziałach, chodziło częstokroć o zjawiska nowe, jeszcze w literaturze nieopisywane. Jasnym jest, iż warunek zasadniczy stanowiła bezwzględna czystość preparatu i usunięcie wszelkich ciał, któreby podczas doświadczenia mogły dawać związki z jodem. Jod oczyszczano wielokrotną sublimacją, dbając w ostatnich stadiach o powolność procesu; doświadczenia przeważnie były dokonywane w naczyniach kwarcowych. Przy konstruowaniu rurek Geisslerowskich nie stosowano nigdy elektrod wewnętrznych, które naogół, prócz węgla, są nadgryzane przez parę jodu przy przechodzeniu wyładowań, prócz tego zaś zawsze wydzielają gazy. Opiszemy tu przygotowywanie rurki Geisslerowskiej kwarcowej, zawierającej jod; we wszystkich innych przypadkach postępowano w sposób analogiczny.

Jod kupny, chemicznie czysty, przesublimowano z początku w próżni w odpowiednio wygiętych rurkach szklanych. Kryształy w ten sposób otrzymane były następnie używane w dalszych doświadczeniach; posługiwałem się preparatami różnego pochodzenia, by sprawdzić, czy ta okoliczność nie wpływa na wyniki. Przy napełnianiu rurki, jej część kwarcową łączono z częścią szklaną na szlif.¹⁾ Część szklaną przylutowywano do pompy rtęciowej Gaedego. Część szklana (fig. 1-sza) składała się z rurki w kształcie litery U, która była zanurzona w stałym dwutlenku węgla. Tym sposobem wymrażano parę rtęci i parę jodu, unikając zanieczyszczenia pompy i rurki Geisslerowskiej. W tej ostatniej nigdy nie zauważyliśmy ani śladów pary rtęciowej; natomiast na ściankach rurki U stałe można było dostrzec silny nalot czerwonego jodu rtęciowego. Za rurką U szło przewężenie P_1 , dalej dolutowana część szklana R_1 , zaopatrzona w szereg rozszerzeń kulkowych, zawierająca na dnie pewien zapas kryształków jodu, które tam wrzucano przez szlif przy ścisnięciu zachowaniu

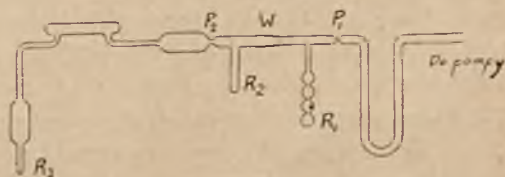


Fig. 1.

¹⁾ W braku szlifów kwarcowych bierze się rurkę szklaną większej, niż kwarcowa, średnicy; odstęp pomiędzy szkłem a kwarcem utożsamia się najstaranniej przemytą i wyżarzoną watą azbestową, uszczelnia się następnie to połączenie, zalewając je zzewnątrz lakiem. Wata azbestowa utrudnia zetknięcie pary jodu z lakiem.

czystości. Szlif kwarcowy W zalewano zewnątrz lakiem; tym sposobem zetknięcie pary jodu z lakiem było minimalne, a dyfuzja ewentualnych produktów rozkładu laku zredukowana. Gdyby zresztą nawet powstawały jakieś lotne produkty rozkładu, nie pozostałyby one w rurce Geisslerowskiej, jak się okaże z dalszego opisu. Połączywszy przyrząd z kwarcu i szkła z pompą ręczną, pompowano w ciągu dwu godzin; działanie pompy kontrolowano za pomocą wyładowań w umieszczonej równolegle do powyższego aparatu rurce próżniowej. W czasie pompowania wygrzewano rurkę kwarcową, stosując w tym celu z początku płomień palnika Bunsenowskiego, a potem płomień dmuchawki gazowej. Rozumie się samo przez się, że rurka kwarcowa i część szklana były uprzednio starannie oczyszczane chemicznie; stosowano w tym celu z początku eter i alkohol, dalej mieszaninę kwasu siarkowego stężonego z dwuchromianem potasowym, amonjak, wreszcie przemywano rurkę wielokrotnie wodą destylowaną. Czasem stosowano dodatkowo wodę królewską i wodę bromową.

Po dwu godzinach pompowania i wygrzewania, odcinano za pomocą płomienia lewą część przyrządu w P_1 od pompy, zanurzano probówkę kwarcową R_2 w stałym dwutlenku węgla i pozostawiano przyrząd w tym stanie na kilkanaście godzin. Jod drogą sublimacji osiadał na ściankach probówki R_2 . Następnie wyjmowano R_2 z dwutlenku i zanurzano R_3 bądź w dwutlenku, bądź częstokroć w powietrzu ciekłym; zanurzenie w powietrzu ciekłym jest niewątpliwie konieczne, gdy część kwarcowa posiada pośrodku dłuższe przewężenie włoskowate; w tym przypadku niezbędna jest większa różnica temperatur, by spowodować przechodzenie pary jodu w dostatecznej ilości. Gdy w R_3 powstawała dość wydatna skorupa kryształów, łączono z powrotem część szklaną z pompą. Tym razem pompowano naogół krócej, 30 — 45 minut; podczas pompowania ogrzewano energicznie płomieniem gazowym część kwarcową, unikając oczywiście silniejszego działania ciepła na koniec probówki R_3 , gdzie były zebrane kryształy jodu. Gdy już można było stwierdzić okiem, że znaczna część kryształów ulotniła się, odcinano część kwarcową płomieniem tlenowo-gazowym w przewężeniu P_2 ; pompę utrzymywano, rozumie się, w ciągłym biegu. Łatwo sprawdzić, że sporządzona rurka jest wolna od szkodliwych domieszek obcych ciał po żywej fluorescencji, jaką powinny wywoływać promienie lampy łukowej; wiadomo, że nawet niewielkie zanieczyszczenia niszczą fluorescencję.

4. Badania nad fluorescencją

Fluorescencja pary jodu, odkryta przez Wiedemanna i Schmidta, została zbadana przez R. W. Wooda; wykrył on w tej dziedzinie szereg niezmiernie interesujących faktów, których jednak teoretycznie dotychczas nie

udało się opanować. O tem, jak skomplikowane są fakty i jak subtelne muszą być środki badania, świadczą najlepiej dane zdobyte przez Wooda¹⁾ w ostatnich latach. W części widzialnej zawiera widmo absorbcyjne pary jodu do 50000 linii absorbcji. Rodzaj światła wysyłanego przy fluorescencji zależy od tego, jakie prążki absorbcji pokrywa światło bodźca. Tak np. linja zielona, wysyłana przez łuk rtęciowy w lampie szklanej, pokrywa tylko jeden prążek absorbcji i wzbudza fluorescencję, składającą się z szeregu regularnie rozmieszczonych linii dwójkowych, z których jedna zbiega się z linią bodźca (promieniowanie rezonancyjne). Jeżeli zamiast lampy o powłoce szklanej użyjemy lampy o powłoce kwarcowej (*Westinghouse, Cooper-Hewitt*), otrzymujemy zamiast linii dwójkowych skomplikowane grupy linii. Jak się okazało, zależy to od poszerzenia linii zielonej, która w tym przypadku pokrywa większą liczbę linii absorbcji.

Czy ten niewątpliwie nader skomplikowany aparat optyczny, odpowiadający absorbcji i fluorescencji, należy do atomu, czy też do cząsteczki jodu, oto pytanie, które starałem się rozstrzygnąć, wywołując dysocjację pary jodu. Dysocjacja zupełna może być wywołana tylko przez znaczne podniesienie temperatury; w tych warunkach trudno oddzielić wpływ obydwu tych czynników. Wpływ samej tylko temperatury można badać poniżej 400° C, gdy liczba cząsteczek zdysocjowanych jest nader nikła.

A) *Doświadczenia poniżej 400° C.* R. W. Wood i W. P. Speas²⁾ pierwsi podjęli badanie zależności fluorescencji pary jodu od temperatury pomiędzy —30 a +75° C. Autorowie ci znaleźli, że fluorescencja osiąga maksimum intensywności pomiędzy 20 a 25° C; w temperaturach wyższych fotometr pokazuje szybki spadek; w 75° świecenie jest niedostrzegalne. Doświadczenia Wooda i Speasa były wykonane przy użyciu pary nasyconej o zmiennej prężności i gęstości. W tych warunkach niepodobna wyciągać żadnych wniosków co do wpływu samej temperatury, gdyż o przebiegu zjawiska decyduje szybko rosnąca gęstość pary; gęsta para zatrzymuje tak światło pobudzające, jak i światło wysyłane przy fluorescencji; niepodobna w tych okolicznościach orzec, jaka jest rola temperatury jako samodzielnego czynnika.

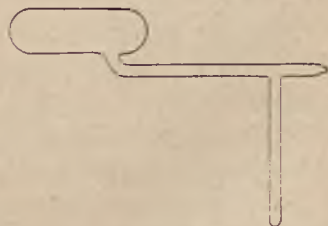


Fig. 2.

W doświadczeniach, wykonanych przez p. E. Stenza i przez piszącego te słowa, gęstość pary jodu zmieniała się nieznacznie, gdyż przy obserwacjach

¹⁾ R. W. Wood: Resonance spectra of iodine. *Philosophical Magazine*, marzec 1918 str. 236.

²⁾ *Philosoph Magazine*, 1914, t. XXVII, str. 531.

zawsze pozostawiano niezmiennem bądź ciśnienie, bądź też objętość. Do obserwacji służyły rurki szklane o kształcie, pokazanym na fig. 2-ej. Były one zrobione ze szkła jenajskiego marki „*durobax*“ (czerwony pasek wyróżnia ten gatunek szkła). Zwyczajnie szkło w wyższych temperaturach szybko jest nadgryzane przez parę jodu; szkło wymienionej marki jest znacznie odporniejsze. Zbiornik *A*, o średnicy około 35 mm, długości około 90 mm, był umieszczony w piecyku i ulegał naświetlaniu; probówka *B* zawierała zapas kryształów jodu i była umieszczona w kąpeli wodnej o określonej temperaturze. Tym sposobem prężność pary nasyconej pozostawała niezmienną, i wielkość jej odpowiadała temperaturze kąpeli.

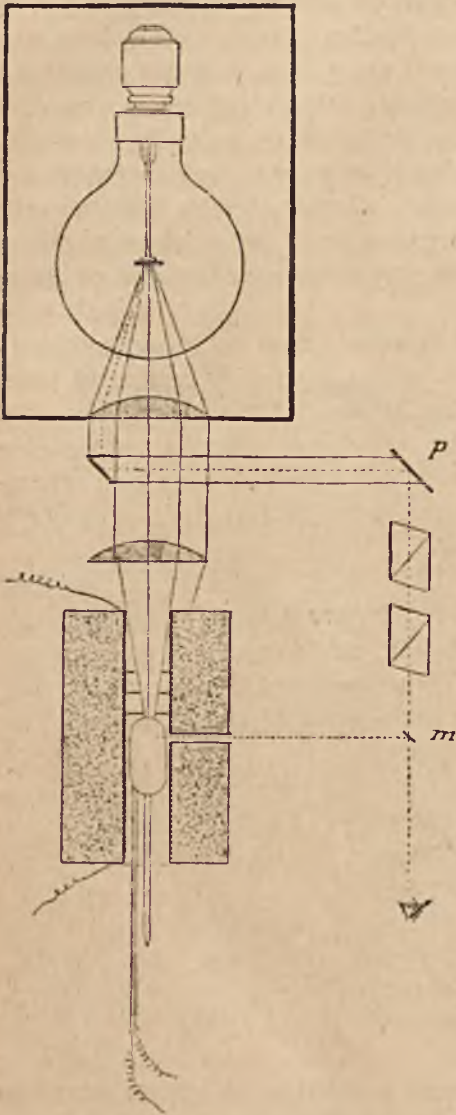


Fig. 3.

Wprawdzie, zaopatrzonym w okienka z cieniutkiej miki. Szereg wyczernionych zastonek zatrzymywał promienie światła rozproszonego. Temperaturę mierzono termoelementem. Fotometr był urządzony w sposób następujący. Zwier-

prawda, że po umieszczeniu części *A* w piecyku musiała w przyrządzie zachodzić stała cyrkulacja pary; jednak wobec znacznej średnicy rurki, łączącej obie części, nie mogły tu istnieć żadne większe różnice prężności. W doświadczeniach z parą nienasyconą odcinano probówkę z kryształkami od części, służącej do obserwacji optycznych.

Używano fotometru, skonstruowanego analogicznie do fotometru polaryzacyjnego Wooda i Speasa, wprowadzając jednak kilka małych ulepszeń. Układ przyrządów jest pokazany na fig. 3-ej. Źródłem światła była wielka projekcyjna żarówka pięćsetwattowa o silnie skupionych drutach promieniujących. Soczewki kondensora, odpowiednio rozstawione, zbierały światło wewnątrz podłużnego zbiornika z parą jodu (ob. wyżej). Zbiornik ten był umieszczony w piecyku elektrycznym bądź gazo-

ciadełko płaskie m (był to właściwie odłamek zwierciadełka galwanometru) odbijało ku oku obserwatora światło fluorescencji; jednocześnie obserwator widział przez nikole powierzchnię P , oświetloną przez promienie, idące od źródła. Tym sposobem środek pola widzenia zajmowało światło fluorescencji, a część obwodową światło powierzchni porównawczej; urządzenie przypominało fotometr *Lummera-Brodhuna*. Ważny warunek dokładnego fotometrycznego stanowi identyczność barw obu światel. Osiągnano to, pokrywając powierzchnię P farbami pastelowymi, dopóki odcień nie był ten sam jak odcień światła fluorescencji. Oświetlanie ekranika barwnego zapomocą promieni, idących od źródła, wzbudzającego fluorescencję, było nader celowe; drobne wahania napięcia w sieci elektrycznej, powodujące zmiany w natężeniu świetlnym żarówki, nie mogły już mieć żadnego wpływu na przebieg pomiarów.

Wykonano też szereg pomiarów przy użyciu łukowej lampy rtęciowej (*Westinghouse, Cooper-Hewitt*). W tym przypadku obraz łuku koncentrowano

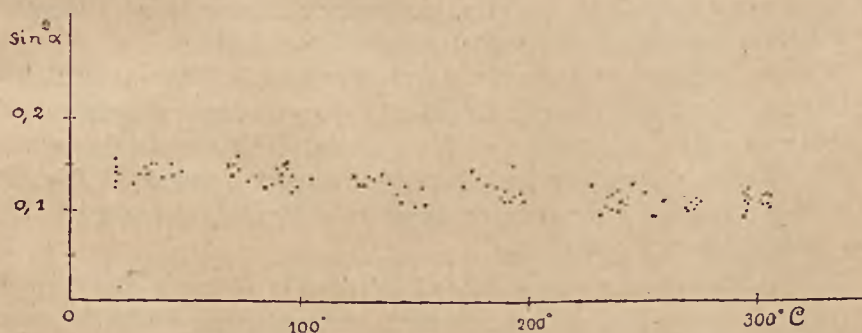


Fig. 4.

wzdłuż osi rurki A (fig. 2-ga), rzucając promienie przez szklany płaszcz cylindryczny i obserwując fluorescencję wzdłuż osi, przez co, dzięki sumowaniu się światła, zyskuje się na intensywności (ten sposób obserwowania angielscy autorowie nazywają „end on“). Ekranik P pokrywano wówczas farbą czerwono-pomarańczową, a nie zielonkavo-żółtą, jak przy użyciu światła białego. Ze względu na brak promieni czerwonych w świetle łuku rtęciowego nie można już było użyć światła źródła głównego do oświetlania ekranika porównawczego. Wypadło oświetlać go zapomocą malej żarówki, kontrolując stale natężenie prądu, przez nią przepływającego, i napięcie na jej zaciskach.

Wyniki otrzymane przy obserwacjach fotometrycznych ilustruje fig. 4. Na odciętych wzięte są temperatury, na osi rzędnych — $\sin^2 \alpha$, gdzie α oznacza dopełnienie kąta pomiędzy odpowiadającymi sobie przekrojami nikoli. Na tej figurze zaznaczono punktami wyniki otrzymane przy wzrastaniu temperatury,

krzyżyki dotyczą temperatur odpajających. Ze względu na małą intensywność światła fluorescencji w warunkach doświadczenia, nie można było osiągnąć dużej dokładności w pomiarach. Wykres na fig. 4 odpowiada naświetlaniu rurki szklanej światłem łuku rtęciowego; zachowywano wewnątrz rurki z jodem stałe ciśnienie = 0.25 mm rt. , odpowiadające temp. 20° C kąpieli wodnej, w której była zanurzona probówka z kryształami.

Krzywe tego samego typu dały doświadczenia, wykonane przy użyciu pary nienasyconej, gdy zachowywano niezmienną objętość. Analogiczne wyniki dało też naświetlanie światłem białym z żarówki projekcyjnej. Jak widać z wykresu, intensywność świecenia rzeczywiście maleje ze wzrostem temperatury, znacznie mniej jednak, niżby można było oczekiwać na podstawie doświadczeń *Wooda* i *Speasa*. Obserwacje sięgały naogół 360° C ; w tej temperaturze intensywność świecenia jest jeszcze nader wydatna.

W wyższych temperaturach obserwuje się zmianę barwy fluorescencji. Zmiana jest szczególnie wyraźna przy użyciu światła białego jako bodźca. Przy ogrzewaniu zielonkawe światło fluorescencji żółknie wcięż, i ta okoliczność w dużym stopniu utrudnia spostrzeżenia fotometryczne.

W kilka miesięcy po ogłoszeniu tych wyników w *Philosophical Magazine*, ukazała się praca *P. Pringsheima*,¹⁾ dotycząca tegoż zagadnienia. Obserwacje tego autora są zupełnie zgodne z naszymi. Używał on do naświetlania tylko światła białego i stwierdził, że w granicach pomiędzy 20° a 350° C intensywność fluorescencji zmniejsza się tylko o 8%; potwierdza też *Pringsheim* zmianę barwy fluorescencji.

B. *Doświadczenia powyżej 400° C .* Wydawało się zrazu rzeczą niemożliwą dokonać obserwacyj w temperaturach, przewyższających 550° C , a to ze względu na nieuchronne promieniowanie ścianek piecyka, które przyćmiewałoby zupełnie słabe światło fluorescencji. Tę trudność udało się nam przezwyciężyć, stosując zamiast piecyka płomień gazowy. Świecenie płomienia gazowego przy należytych dopływie powietrza jest tak słabe, że poprzez płomień można jeszcze wyraźnie dostrzegać fluorescencję wzbudzoną przez lampę łukową. Aby otrzymać płomień gazowy dostatecznej wielkości stosowaliśmy pompę ssąco-tłoczącą olejną *Gaedege*.¹⁾ Tą pompą można ssąć gaz świetlny z rur; z pompy gaz idzie do wielkiej 20—30 litrowej butli, która usuwa pulsujący charakter strumienia gazowego; z butli przechodzi gaz następnie do wielkiego palnika *Méker'a*. Otrzymuje się tym sposobem łatwo płomień gazowy długości 25, a szerokości 4 *cm*; dolna część palnika mékerowskiego trzeba przytem koniecznie zaopatrzyć w pierścień, któryby pozwalał regulować dopływ powietrza.

¹⁾ Peter Pringsheim. Über die Polarisation und die Intensität von Joddampffluorescenz in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. *Zeitschrift für Physik*, 1921, t. IV, str. 52.

Zamiast szkła używano w tych doświadczeniach kwarcu.¹⁾ Kulka kwarcowa o średnicy $3\frac{1}{2}$ cm była połączona rurką z probóweczką kwarcową, zawierającą zapas kryształków jodu. Utrzymując zbiornik z kryształami jodu w niezmienniej temperaturze, zapewniano sobie stałą prężność pary jodu w przyrządzie.

Na kolbkę kwarcową skierowywano intensywne światło lampy łukowej. Podstawiając wyżej opisany palnik gazowy, obserwowano stale, że w płomieniu fluorescencja stopniowo zanika, kulka staje się wreszcie optycznie próżną; jeżeli wówczas usuniemy płomień palnika, fluorescencja wraca stopniowo do pierwotnej intensywności. To zjawisko występuje tak przy użyciu światła białego lampy łukowej węglowej, jak i przy zastosowaniu światła łuku rtęciowego (promieniowanie rezonancyjne). Temperatura płomienia z pewnością przewyższa 1000° C; w tej temperaturze dysocjacja jodu była kompletna, nawet gdy temperatura zbiornika z kryształkami jodu wynosiła 40° C, co odpowiada 1.16 mm rt. ciśnienia nasyconej pary jodu.

Należało jednak pomyśleć o trochę dokładniejszym wyznaczeniu temperatury zanikania fluorescencji. Użyliśmy do tego celu rury z blachy żelaznej, długiej na 70, szerokiej na 8 cm. Tę rurę ustawiliśmy pionowo. W jej dolny wyłot wstawialiśmy palnik Mékera, zasilany pompą Gaedego; palnik swą górną połową znajdował się wewnątrz rury; u góry zakrywano rurę kawałkiem tektury azbestowej, zaopatrzonej w mniejszy lub większy otwór. Tym sposobem regulowano ciąg, a zarazem i temperaturę w różnych częściach rury. Ścianki rury zaledwie się czerwieniły, choć po jej środku, na osi, temperatura dochodziła do 800 — 900° C. Ta środkowa część rury była ochroniona zzewnątrz grubą warstwą azbestu; chodziło o to, by zmniejszyć wypromieniowywanie. W części tej zrobiono cztery otwory. Dwa, naprzeciw siebie, miały po 9 mm średnicy; przez nie przechodziło światło, wzbudzające fluorescencję wewnątrz kolbki; trzeci, duży otwór, umieszczony nieco wyżej, niż dwa tamte, miał 36 mm średnicy; czwarty mały otwór pozwalał wprowadzać do środka termoelement $Pt - Pt/Rh$. Trzy większe okienka były zakryte cienkimi listkami mikowemi. Spojenie termoelementu było umieszczone w pobliżu miejsca, gdzie wychodziły z kolbki promienie, wzbudzające fluorescencję. Probóweczka z kryształami jodu znajdowała się w kąpielu wodnej; dzięki przepływowi wody temperatura wynosiła niezmiennie 20° C, co odpowiada prężności pary nasyconej = $\frac{1}{4}$ mm rt.

Posługując się światłem małej lampy łukowej o elektrodach węglowych, mogliśmy stwierdzić, że fluorescencja jest jeszcze nader wyraźna w tempera-

¹⁾ Wszystkie przyrządy kwarcowe były robione w Warszawie, po części przez p. Szymańskiego (Polna 70), który między innymi sporządził mi normalny szlif kwarcowy, po części przez p. Kosiarza, szklarza pracowni Radiologicznej Tow. Nauk. Warsz.

turze 700°C ; słaby przebłysk światła fluorescencji mogliśmy dostrzec jeszcze w 780°C , gdy liczby cząsteczek zdysocjowanych musiała wynosić przeszło $\frac{9}{10}$.

Z doświadczeń tych wynika jasno, że fluorescencja zanika wraz ze wzmożoną dysocjacją. Nasuwa się tu myśl, że przy obserwacjach w objętości niezmienniej wpływ temperatury powinien być mniej wydatny, gdyż dysocjacja ze względu na przyrost ciśnienia jest w tej samej temperaturze mniejsza. Daje się to zresztą łatwo obliczyć. Biorąc za punkt wyjścia, że para posiada pierwotnie w temperaturze 20°C prężność $\frac{1}{4}$ mm rt. i że następnie jest ogrzewana w objętości niezmienniej, co w kolbce kwarcowej jest spełnione z wielkim stopniem dokładności, otrzymujemy na mocy wyżej podanych wzorów następującą tabelkę, w której x oznacza stosunek liczby cząsteczek zdysocjowanych do tej liczby cząsteczek, która zajmowałaby daną objętość, gdyby nie było dysocjacji.

Temperatura	500° C	600°	700°	800°	900°
x pod stałym ciśnieniem	0.1	0.36	0.76	0.95	0.99
x w objętości niezmienniej	0.06	0.20	0.47	0.76	0.90

Próbowaliśmy znaleźć potwierdzenie doświadczalne decydującej roli dysocjacji. Kolbka kwarcowa, zawierająca parę jodu, została odcięta zapomocą płomienia tleno-gazowego od zbiornika z kryształkami; przylutowano do niej następnie laseczkę kwarcową i umieszczono w wyżej opisanej rurze żelaznej. Tym razem obserwowaliśmy fluorescencję jeszcze w 825°C . Ponieważ jednak dokładność doświadczeń, wykonywanych w wyżej wskazanych warunkach nie jest zbyt wielka, wydaje się nam, że ostateczny sąd w tej kwestji możnaby wydać dopiero na mocy doświadczenia różnicowego.

5. Badania nad elektroluminescencją

Najgruntowniejsze badania nad widmami emisyjnymi pary jodu wykonał H. Konen.¹⁾ Pomijając szczegóły, można powiedzieć, że rozrzedzona para jodu daje w rurkach Geisslerowskich pod wpływem wyładowań elektrycznych o wysokim napięciu naogół dwa widma: widmo smugowe i widmo linjowe. W rurkach szerokich, przy przechodzeniu słabych wyładowań, obserwuje się widmo smugowe; w rurkach wąskich, przy wyładowaniach skondensowanych, otrzymuje się widmo linjowe, składające się w części widzialnej i nadfioletowej z wielu setek linii.

¹⁾ H. Konen. Über die Spectren des Jod. *Annalen der Physik*, t. LXV, 1898 s. 265.

Co dotyczy widma smugowego, K o n e n odróżnia dwie jego części, które są oddzielone od siebie ciemną smugą w części zielonkawo niebieskiej. Część mniej łamliwą oznacza on przez B_R , część bardziej łamliwą—przez B_1 . Wysyłanie tej części bardziej łamliwej widma smugowego przypisuje K o n e n atomowi jodu, gdyż ta część ukazuje się uporczywie w wielu przypadkach, gdy B_R zanika.

Hypotetyczny charakter i zupełna dowolność tego rodzaju orzeczeń nie dadzą się zaprzeczyć; postanowiłem przeto bezpośrednio na drodze doświadczalnej rozstrzygnąć, które z widm jodu wysyłane jest przez atom, a które przez cząsteczkę. Plan postępowania był bardzo prosty; chciałem dążyć do otrzymania w rurce Geisslerowskiej pary jodu jednoatomowego, by następnie stwierdzić, jakie widmo wysyłane jest przez atomy. Ponieważ należało operować w temperaturach bliskich 1000°C , więc trzeba było liczyć się z intensywnym promieniowaniem pieca w obrębie widzialnej części widma; wobec tego w obserwacjach nad emisją pary jodu wypadło poprzestać na widmie fioletowym i nadfioletowym, dokąd promieniowanie piecyka nie sięga.

Tak w doświadczeniach przedwstępnych, jak i w doświadczeniach ostatecznych, używałem zawsze rurek Geisslerowskich kwarcowych bezelektrodowych, napełnionych jodem wielokrotnie sublimowanym w próżni; sposób otrzymywania tych rurek został już szczegółowiej opisany w rozdziale III-cim tej pracy. Końce rurki (ob. np. tab. I w końcu niniejszej rozprawy) były oklejone cynfolją; tę ostatnią naklejało się zapomocą proszku grafitowego rozrobionego w niewielkiej ilości wody (lub, lepiej jeszcze, piwa), na gęstą maź. Przy elektrodach wewnętrznych, które opisuje np. W. Steubing,¹⁾ można się obawiać zanieczyszczeń; w pracy takiej, jak niniejsza, gdzie chodziło przede wszystkim o ustalenie pewnych faktów, należało unikać wszelkich komplikacji.

Pobudzałem rurki do świecenia, łącząc je bądź bezpośrednio z obwodem wtórnym cewki *Ruhmkorffa*, bądź też umieszczając je w obwodzie transformatora do otrzymywania prądów wysokiego napięcia i wielkiej częstości drgań, jak pokazuje fig. 5-ta. W tym przypadku iskiernik transformatora przyłączano do obwodu wtórnego cewki *Ruhmkorffa*; transformator był konstrukcji *Oudina*. Cewka *Ruhmkorffa* zawierała w obwodzie głównym przerywacz *Wehnelta*, czasami, przy bezpośrednim łączeniu rurki Geisslerowskiej z obwodem wtórnym cewki, posługiwałem się przerywaczem młotkowym; cewka *Ruhmkorffa* była niewielka, o iskrze 15 — 20 cm.

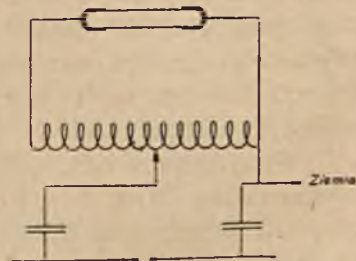


Fig. 5.

¹⁾ W. Steubing. Temperatur und Bandenspektrum, *Phys. Ztschrift*, 1921, s. 507.

W moich doświadczeniach zająłem się przede wszystkim fotografowaniem widma smugowego w części fioletkowej i nadfioletkowej. Ta część widma, o ile można sądzić z literatury, jest dotąd mało jeszcze zbadana. Tak np. Kayser w swem wielkiem dziele *Handbuch der Spectroscopie* (t. V, str. 578, Lipsk, 1910) pisze: „Das Bandenspectrum ist oft beschrieben, aber noch nicht eingehend untersucht worden“. Konen w swej wyżej cytowanej pracy pisze (str. 263) „B_v (t. j. widmo smugowe w części fioletowej i nadfioletkowej) besteht aus einer verhältnissmässig lichtstarken continuirlichen Bande mit mehreren ganz diffusen Maximis“. Tym maximom przypisuje Konen długości fali = 4760, 4520, 4270, 3300 Å. W przeciwieństwie do tych wskazań znalazłem, że to widmo smugowe posiada zupełnie wyraźną strukturę (ob. np. tab. I w końcu zeszytu) i okazuje szereg maximów nadzwyczajnie regularnie rozmieszczonych, nadających temu widmu wygląd niezmiernie charakterystyczny. Tę postać widma odnajdywałem stale, w różnych rurkach Geisslerowskich; w rurkach o dużej średnicy (rzędu 8–10 mm) otrzymuje się widmo smugowe nawet przy intensywnych wyładowaniach, w rurkach zwężonych można je otrzymać (używając elektrod zewnętrznych) przy słabych, nieskondensowanych wyładowaniach. Wydatne maxima znalazłem w okolicy $\lambda = 422, 404, 395, 387, 380, 373, 368, 363, 340, 325, 323, 320, 319, 312, 310, 306, 304, 302$ i $299 \mu\mu$; były one wyraźnie widoczne i dalej jeszcze, w obrębie fal krótszych, jednak zbyt słabe dla dokonania pomiarów; ciągnęły się poza 2573 Å.

Wydaje mi się, że niema sprzeczności pomiędzy obserwacjami prof. Konena a mojemi. O ile można sądzić z pracy Konena, dokonywał on zdjęć przy długich czasach ekspozycji, wtedy jednak, jak się przekonałem bezpośrednio, wszystkie szczegóły struktury widma zacierają się na kliszy, i dostrzega się istotnie jakby jedną tylko smugę ciągłą. Moje ekspozycje były krótkie; trwały 1–2 minuty, a nigdy ponad 5 minut.

W moich badaniach widmowych posługiwałem się spektrografem kwarcowym, który dawał dużą intensywność świetlną widm przy niezbyt wielkiej dyspersji (przedział od 382 do 275 $\mu\mu$ odpowiadał na kliszy 34 mm). Dokładne zbadanie szczegółów struktury widma było w tych warunkach oczywiście niepodobieństwem.

Wydaje się wszakże, iż nawet to przybliżone określenie charakteru widma smugowego w ultrafiolecie nie było całkiem niepożyteczne. Tak niedawno jeszcze W. Steubing¹⁾ opisywał widmo smugowe pary jodu w części fioletkowej jako pasmo ciągłe, a J. Franck,²⁾ wychodząc z tego faktu i wprowadzając pewne hipotezy dodatkowe, obliczał na tej podstawie powinowactwo

¹⁾ W. Steubing. Temperatur und Bandenspektrum. *Phys. Ztschr.*, 1921, s. 507.

²⁾ J. Franck. Über eine optische Messung der Elektronenaffinität. *Zeitschrift für Physik*, 1921, t. V, s. 428.

elektronów względem atomów jodu. Idąc śladem Francka, czynił to samo Angerer¹⁾ dla atomów chloru, choć w tym przypadku na zdjęciach widmowych nie widać wcale ostrej granicy widma ciągłego po stronie fal długich, co stanowiło istotny punkt w rozumowaniu Francka. O ile można wnioskować z ogłoszonej w *Physikalische Zeitschrift*²⁾ dyskusji nad referatem Steubinga²⁾ na zjeździe fizyków niemieckich w Lipsku, podany przez autora niniejszego dokładniejszy opis widma pary jodu w części nadfioletowej, skłonił po części Francka do zarzucenia hipotezy o wysyłania widma „ciągłego“ przy łączeniu się atomu obojętnego z elektronem.

Myśl, że część fioletowa i nadfioletowa widma smugowego pary jodu są wysyłane przez atom, była naogół często wypowiediana w ostatnich latach. Tak np. Steubing, któremu zawdzięczamy szereg prac, częstokroć wartościowych, nad własnościami optycznymi pary jodu, pisze między innymi: ³⁾ „Wie zu erwarten war, zeigte dieser Teil des Spektrums, da er mit den Molekülen des Jods nichts zu tun hat, mit der Temperaturänderung nur insofern einen Einfluss, als mit wachsender Dissoziation seine Intensität stark zunahm“...

Niewątpliwie jednak sąd tego autora był zbyt pośpieszny. Obserwował on emisję pary jodu w temperaturach wzrastających, nie przekroczył jednak 450° C ze względu na to, iż używał rur szklanych, które w temperaturach wyższych miękły. Wiemy wszakże z powyższego, że w tych warunkach liczba cząsteczek zdysocjowanych jest nader nieznaczna i nie przewyższa w żadnym razie kilku odsetek.

Aby rozstrzygnąć sprawę doświadczalnie, użyłem rurki kwarcowej kształtu pokazanego na tab. I, 1. Jej część środkowa, umieszczona w piecyku elektrycznym, miała 12 cm długości i około 1 cm średnicy; części końcowe, oklejone cynfolją, miały ok. 3 cm średnicy i ok. 9 cm długości. Probóweczka, zanurzona w wielkiej zlewce z wodą, zawierała kryształki jodu. Termoelement mierzył temperaturę piecyka w tej okolicy, gdzie się zaczynał słup światła, którego promienie koncentrowano na szparze spektroskopu za pomocą soczewek kwarcowych *L*. Wewnętrzna ścianka piecyka była miedziana; powierzchnia jej pokrywała się tlenkiem, który, padając na rurkę, stapał się w wysokiej temperaturze z kwarcem, co powodowało miejscami zanieczyszczenie wewnętrznej powierzchni rurki. Aby uniknąć wytwarzanego matowienia powierzchni kwarcu, osłaniałem główkę rurki, wysyłającej światło, rodzajem daszka z blachy platynowej.

W tych warunkach otrzymywałem w temperaturze pokojowej widmo smugowe z jego charakterystycznymi, wyżej podanymi maximami. Przy pod-

¹⁾ E. v. Angerer. Spektroskopische Messung der Elektronenaffinität von Chlor. *Zeitschrift für Physik*, 1922, t. XI, zeszyt 3-ci, str. 167.

²⁾ *Physikalische Zeitschrift*, 1922, s. 431 (№ 20—21)

³⁾ W. Steubing. Temperatur und Bandenspektrum. *Phys. Zeitschrift*, 1921, s. 507.

noszeniu temperatury, w miarę dysocjacji, zaczyna się ono zacierać i przy dysocjacji kompletnej (około $960^{\circ} C$) znika zupełnie. Jednocześnie wszakże na miejscu zanikającego widma smugowego ukazuje się widmo linjowe. Nie jest to wszakże skomplikowane widmo linjowe, opisane przez Konena i innych badaczy, ukazujące się przy silnych wyładowaniach w przewężeniach rurek Geisslerowskich. Fotografowane przezemnie widmo odznacza się stosunkowo prostą strukturą; szczególnie rzucają się w oczy dwie intensywne linje na początku ultrafioletu: 3384; 3281 Å. Te linje wyłaniają się stopniowo z zanikającego widma smugowego. W temperaturze $550^{\circ} C$ mamy jeszcze widmo smugowe; w $650^{\circ} C$ pojawia się linja 3281; linja 3384 ukazuje się dopiero później; w $800^{\circ} C$ była ona jeszcze nader słaba. Sposób pobudzenia pary zda się tu nie grać istotnej roli: te same naogół zjawiska obserwowałem, pobudzając rurkę do świecenia zapomocą cewki Ruhmkorffa, zaopatrzonej w przerywacz młotkowy, jak i przy pobudzaniu zapomocą transformatora wysokiego napięcia i wielkiej częstości, przy użyciu w obwodzie głównym cewki przerywacza Wehnelta.

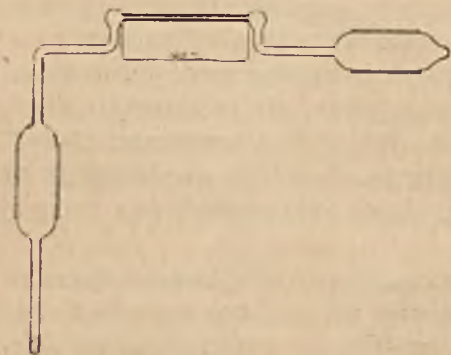


Fig. 6.

Określiłem długość fali ważniejszych linii tego widma i znalazłem w jednostkach Angström'a: 4868, 4769, 4680, 4640, 4414, 4324, 4217, 4132, 4100, 3576, 3384, 3281, 3081, 2879, 2593, 2583, 2566, 2528, 2524, 2516, 2507. Dokładność tych liczb nie jest jednako-
wa. Szczególnie duże błędy są możliwe w fioletowej części widma, gdzie spektrograf kwarcowy daje nader małą dysper-

sję. Błąd w wyznaczeniu długości fali linii nadfioletowych nie powinien przewyższać 2—3 jednostek Angströma dla linii słabszych i 1 Å dla silnych linii charakterystycznych.

Na podstawie tych pomiarów trudno orzec, czy niektóre z pomiędzy tych linii nie należą też do skomplikowanego zwykłego widma linjowego jodu; co dotyczy linii 3281 Å, można twierdzić już na zasadzie dokonanych pomiarów, że jest to linja nowa, gdyż w jej okolicy niema linii w widmie zwykłym pary jodu. Wydaje się z drugiej strony pewnem z wejrzenia, że niektóre z pomiędzy linii najkrótszej fali są spotykane w obydwu widmach linjowych.

Mogłem stwierdzić, że i skomplikowane widmo linjowe jest wysyłane przez atomy, a nie przez cząsteczki. W tym celu użyłem rurki kwarcowej, której środkowa część była kapilarna (fig. 6). Okazało się, że i przy dysocjacji kompletnej, w temp. $1000^{\circ} C$, wysyłane są te same linje jak w zwykłych warunkach temperatury. Potwierdza się tu dawno wypowiedane przypuszcze-

nie, że w przewężonych miejscach rurek Geisslerowskich, przy wyładowaniach intensywnych, zachodzi rozpad cząsteczek gazu na atomy, które są wówczas źródłem energii promienistej.

6. Wyniki

Wyżej opisane doświadczenia stwierdzają:

- 1) że zdysocjowana para jodu wysyła w odpowiednich warunkach widmo linjowe prostej struktury, odmienne od dotychczas znanego widma linjowego;
- 2) że znane widmo wielolinjowe jodu jest również wysyłane przez atomy;
- 3) że widmo smugowe pary jodu posiada zupełnie określoną charakterystyczną strukturę w części fiołkowej i nadfiołkowej, wbrew mniemaniu dotychczasowemu;
- 4) że tak widmo smugowe, jak i fluorescencja, zanikają stopniowo, w miarę wzrastania dysocjacji; że jednak w $550^{\circ} C$ widmo smugowe występuje jeszcze w swej zwykłej postaci, a słaba fluorescencja może być dostrzegana jeszcze w temperaturze $800^{\circ} C$. Przy dysocjacji zupełnej niema ani fluorescencji, ani widma smugowego.

Te dane doświadczalne pozwalają wnioskować, że tak widmo smugowe, jak i fluorescencja, biorą swój początek nie w atomie, lecz w cząsteczce. Wspólność podłoża tych zjawisk wydawała się *a priori* nader prawdopodobną, chociażby ze względu na to, że widmo fluorescencji, wzbudzonej przez światło białe i widmo smugowe emisyjne w części mniej łamliwej są identyczne. Interesujące a tak wielce skomplikowane zjawiska rezonancji optycznej w parze jodu również należą do cząsteczki, nie zaś do atomu, jak widać z wyżej opisanych doświadczeń.

Fakt ten zgadza się doskonale z całokształtem innych zjawisk w tej dziedzinie. Tak Dunoyer¹⁾ dowiódł, że wykryta przez Wooda rezonancja optyczna pary sodu nie należy bynajmniej do atomu sodu, lecz do cząsteczek, które powstają przez połączenie atomów sodu z zanieczyszczeniami, prawdopodobnie węglowodorami. Czysta para sodu daje w promieniowaniu rezonancyjnym tylko linje pomarańczowe; podobnie czysta para rtęci daje w oddźwięku optycznym jedną tylko linję 2536 Å. Jakkolwiek będziemy sobie wyobrażali budowę atomu i cząsteczki, wyda się nam zrozumiałem, że atom posiada stosunkowo prostsze własności optyczne niż cząsteczka.

Niewątpliwem jest, że i absorbcja, z którą promieniowanie rezonancyjne pary jodu jest tak ściśle związane, również zależy od cząsteczki, a nie od

¹⁾ L. Dunoyer *Le Radium*, 1912, s. 177.

atomu. Dotychczasowe badania doświadczalne¹⁾ nie dały jednak w tym względzie dość trwałych podstaw do wydawania kategoriycznego sądu.

Badania doświadczalne, których wyniki podaliśmy powyżej, były wykonywane w trudnych warunkach materialnych, przy braku zasadniczych przyrządów do badania widm i mierzenia wysokich temperatur. Urzeczywistnienie ich stało się możliwe tylko dzięki pomocy w aparatach, udzielonej przez inne instytucje, a w pierwszym rzędzie przez Zakłady Fizyczne Uniwersytetów Warszawskiego i Wileńskiego. Nie mniej doniosłe znaczenie miały zapomogi pieniężne Kasy im. *Mianowskiego*, które umożliwiły zdobycie należytego zapasu rurek kwarcowych.

Warszawa, w grudniu 1922.

Pracownia Fizyczna Państwowej Szkoły
Budowy Maszyn i Elektrotechniki
imienia H. Wawelberga i S. Rotwanda.

L. WERTENSTEIN i A. MUSZKATÓWNA

O stosowaniu elektrometru do badań fluktuacyj promieniotwórczych

(Streszczenie komunikatu zgłoszonego dnia 2 maja 1919 roku, w Warszawie).

Autorowie badają zagadnienie ruchów elektrometru, odbierającego prąd nieregularnie wahający się. Źródłem prądu jest substancja promieniotwórcza; fluktuacje jej promieniowania α powodują fluktuacje dopływającego naboju.

Bezwładność i tarcie igły sprawiają, że położenie igły nie odpowiada, ogólnie biorąc, jej chwilowemu naboju. Fluktuacje naboju wyrażają się wzorem

$$\Delta Q^2 = N e^2 n^2 t, \quad (1)$$

gdzie N liczba cząsteczek α na sekundę, e nabój elementarny, n liczba jonów, wytworzona przez jedną cząsteczkę α , ΔQ średnia fluktuacja w czasie t . Fluktuacje odchylenia α igły są zależne, oprócz fluktuacji naboju, również od stałych ruchu.

Zagadnienie sprowadza się do rozwiązania równania różniczkowego

$$I \alpha'' + v \alpha' + C \alpha = \Delta Q, \quad (2)$$

¹⁾ Ob. np. E. J. Evans. The absorption spectrum of iodine vapour at high temperatures. *Astrophysical Journal*, 1910, t. 32, s. 1.

przy uwzględnieniu warunku (1). Równanie to autorowie całkują przy pomocy odpowiednio zmodyfikowanej metody Langevina-Smoluchowskiego równań różniczkowych dla wielkości przeciętnych.

Wyniki są następujące: dla dostatecznie długich okresów czasu τ , w ciągu którego bada się fluktuację, średni kwadrat fluktuacji wynosi $\overline{\Delta \alpha^2} = A \tau - B$. Stała B jest zawsze dodatnia dla elektrometru perjodycznego, dla elektrometru z wahaniami tłumionymi jest dodatnia, o ile współczynnik tłumienia jest dostatecznie duży. Dla bardzo małych odstępów czasu mamy $\overline{\Delta \alpha^2} = C \tau^2$. Wtedy ujawnia się wpływ ciągłości ruchu: fluktuacja, nie zaś jej kwadrat, jest proporcjonalna do czasu.

Wzór ogólny ma postać

$$\overline{\Delta \alpha^2} = L e^{\beta_1 \tau} + M e^{\beta_2 \tau} + A \tau - B, \quad (3)$$

β_1 i β_2 są stałymi ruchu elektrometru i są wielkościami rzeczywistymi w elektrometrze aperiodycznym, zaś zespolonymi w przypadku wahań tłumionych.

Wzór (3) został sprawdzony doświadczalnie przez autorów w obu wspomnianych przypadkach.

Teorja powyższa daje się zastosować do ruchu Brownowskiego i prowadzi do ogólnienia wzoru Langevina na średni kwadrat przesunięcia cząsteczki

$$\overline{\Delta \alpha^2} = 2 k T \left[\frac{\tau}{\mu} + \frac{m}{\mu} \left(e^{-\frac{\mu}{m} \tau} - 1 \right) \right], \quad (4)$$

μ jest współczynnikiem tarcia w cieczach dla kulistej cząsteczki o promieniu r ; w ruchu postępowym $\mu = 6 \pi \eta a$.

Dla bardzo krótkich czasów mamy z tego wzoru $\overline{\Delta \alpha^2} = \frac{k T}{\mu} \tau^2 = \overline{v^2} \tau^2$ ta zależność uwidocznia ciągłość ruchu, gdyż według niej dostatecznie małe przesunięcia są proporcjonalne do czasu.

Wzór (4) mógłby być sprawdzony przez badanie ruchów Brownowskich w ciągu czasów rzędu wielkości $\frac{m}{\mu}$, czyli w najlepszym przypadku rzędu 10^{-4} sek.



THADÉE GODLEWSKI

NÉ LE 4 JANVIER 1878, DÉCÉDÉ LE 28 JUILLET 1921

THADÉE GODLEWSKI débuta dans la carrière scientifique à l'âge de vingt-deux ans alors qu'il était assistant à l'Université de Cracovie. Il y exécuta un travail du domaine de l'électrochimie publié en 1902 sous le titre: „Sur la pression osmotique de quelques dissolutions calculée d'après les forces électromotrices des piles de concentration“. Dans ce travail l'auteur essaie de calculer, à partir des potentiels électrochimiques, les pressions osmotiques des solutions constituant les piles étudiées et d'évaluer les limites dans lesquelles on peut appliquer à ces solutions les lois des gaz parfaits.

Peu de temps après, Godlewski part à Uppsala, au laboratoire d'Arrhénius où il exécute un travail très soigné sur la dissociation électrolytique des solutions alcooliques. Dans ce travail il établit pour les solutions alcooliques la validité de la loi de dilution d'Ostwald.

En 1904, Godlewski attiré par les brillants résultats obtenus dans le domaine de la radioactivité par Rutherford et par M-me Curie, quitte l'Europe pour aller à Montréal chez Rutherford. C'est au laboratoire de Rutherford qu'il accomplit la partie la plus importante de son oeuvre scientifique. Parmi ces travaux il convient de citer en premier lieu la découverte de l'actinium X. A cette époque on ne connaissait, entre l'actinium et son émanation, aucun élément radioactif. Par contre l'existence du thorium X était déjà établie par Rutherford et Soddy. Mu par le pressentiment de l'analogie étroite entre les séries radioactives — pressentiment qui fait honneur à son intuition scientifique — Godlewski applique à l'actinium la méthode de précipitation par l'ammoniaque et obtient dans la liqueur filtrée le corps cherché. Il détermine la période de l'actinium X et établit quelques unes de ses proprié-

tés. Une autre étude importante est celle du rayonnement β et γ de l'actinium ou plutôt de son dépôt actif. Godlewski établit la loi exponentielle de l'absorption valable pour les rayons β de l'actinium *B* (aujourd'hui appelé actinium *C*) avec une grande précision. Ce résultat fut souvent cité dans les mémoires très nombreux et parfois contradictoires qui furent consacrés à l'élucidation du problème, resté compliqué jusqu'à nos jours, du rayonnement β des substances radioactives.

De retour en l'Europe, Godlewski fut nommé professeur à l'École Polytechnique de Lwów (Léopol). Les premières années de son séjour à Lwów ont été remplies de travaux d'ordre didactique. Les publications relatives à cette époque se rapportent principalement aux recherches faites à Montréal. Au nombre de ces publications se trouve une monographie remarquable sur l'actinium publiée dans le volume consacré à la mémoire du professeur Witkowski.

Ce n'est qu'en 1912 que Godlewski commença à publier ses nouveaux résultats obtenus au laboratoire de l'École Polytechnique de Lwów. Dans un intervalle de temps relativement court (de 1912 à 1914) Godlewski publie dans des revues françaises, polonaises, allemandes et anglaises des mémoires importants sur l'état colloïdal de *Ra A*, *B*, *C* dans l'eau.

Le point de départ de ces travaux est le suivant. Le sens de migration de *Ra A*, *B*, *C* dans l'eau est différent pour les différents produits radioactifs et il dépend essentiellement de la nature et de la concentration des ions et aussi des colloïdes contenus dans l'eau. Godlewski émet, indépendamment de Paneth, la très intéressante hypothèse que les éléments radioactifs se trouvent dans l'eau à l'état colloïdal, malgré leur dilution extrême. Il arrive à démontrer par des expériences ingénieuses que le sens de migration et la quantité de produits déposés sur les électrodes varie lorsqu'on ajoute à l'eau des ions *H* ou *OH'*, des cations et des anions polyvalents, des colloïdes positifs ou négatifs. Les phénomènes observés sont semblables dans tous les cas à ceux qu'aurait présentés dans les mêmes conditions une véritable solution colloïdale.

La guerre mondiale et celle que la Pologne fut obligée de mener, immédiatement après, pour son indépendance a forcé Godlewski de suspendre ses travaux, ce qu'on comprend d'autant plus facilement que Lwów s'est trouvé à plusieurs reprises au centre même des actions militaires. Les conditions normales de travail à peine rétablies, Godlewski reprit des recherches très intéressantes qu'une destinée cruelle n'a pas permis d'achever. Atteint par une maladie terrible, Godlewski mourut en 1921.

FONDATION DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE; SON ACTIVITÉ DANS LA PÉRIODE 1920—1921

La Société de Physique de Varsovie, fondée le 13 janvier 1919, reconnaissant la nécessité de créer une Société qui embrasserait les divers centres universitaires de la Pologne, a organisé une assemblée générale ayant pour but de fonder une Société Polonaise de Physique. Cette assemblée s'est réunie le 11 avril 1920 à Varsovie; les physiciens polonais des diverses villes universitaires ont envoyé leurs représentants.

Le statut de la nouvelle Société ayant été agréé, l'Assemblée a procédé à l'élection du Conseil. Celui-ci a été constitué comme il suit:

M. Ladislas Natanson, Président de la Société;	
M. Stanislas Kalinowski, Vice-président de la Société;	
M. Tscheslas Białobrzeski,	} membres du Conseil de la Société
M. Thadée Godlewski,	
M. Stefan Pieńkowski,	
M. Mieczysław Pożaryski,	
M. Marjan Grotowski	

Elu Président de la Société Polonaise de Physique, M. Ladislas Natanson prononce une allocution dans laquelle il tâche de mettre en lumière quelques-uns des problèmes dont le progrès de la Science ne cesse de nous inquiéter. Parmi l'infinité de voies qui s'offrent au théoricien, les systèmes atomistiques ou cinétiques, rigoureusement mécaniques ou quasi-mécaniques se succèdent, depuis plus d'un siècle, avec une ampleur admirable, s'efforçant de ramener, à l'unité de quelques principes généraux, la désespérante complexité des propriétés de la matière. Tout en reconnaissant la beauté et la fécondité de ces doctrines, M. Natanson se plaît à espérer que, dégagées d'hypothèses par-

ticulières par trop définies et par là difficilement acceptables, elles viendront un jour se fondre en une théorie statistique *abstraite* qui fournira l'explication cohérente de l'Univers matériel.

Dans l'infini tumulte des apparences, nous saisissons certains aspects du monde, plus ou moins susceptibles de devenir l'objet d'une analyse rigoureuse. Mais comme nous ne percevons les choses que par les impressions qu'elles évoquent en nous-mêmes, les aspects sous lesquels nous apparaît la Nature dépendent surtout des lois qui régissent les fonctions de notre entendement. Cette vérité qui apparaît comme un lieu-commun évident de lui-même à un esprit philosophique, entraîne quelquefois en Physique des conséquences assez inattendues. M. Natanson cite à l'appui quelques exemples tirés de la Théorie purement cinématique de la propagation des ondes dans un milieu homogène indéfini. Il importe de ne pas perdre de vue cette même vérité lorsqu'il s'agit de répondre à la question: les modifications naturelles sont-elles réversibles? qui sollicite depuis longtemps l'attention des physiciens. La Mécanique reconnaît la réversibilité intrinsèque des phénomènes naturels. Cette supposition (que le Relativisme moderne vient de pousser à l'extrême) n'apparaît à M. Natanson que comme une illusion résultant du choix du point de vue, simplifié et provisoire, auquel se place la Physique mécanique, représentation beaucoup trop sommaire de la Réalité.

Des Sections de la Société Polonaise de Physique ont été formées à Varsovie, à Cracovie, à Léopol (Lwów), à Wilno et à Poznań.

Les présidents des diverses sections appartiennent au Conseil à titre de membres non-résidents.

On trouvera plus loin un aperçu de l'activité de ces diverses sections.

SECTION DE VARSOVIE

Lorsque la Société Polonaise de Physique a été fondée, la Société de Physique de Varsovie est devenue la section de Varsovie de la Société Polonaise de Physique. On trouvera ci-dessous un aperçu sommaire des communications présentées à la Société de Physique de Varsovie.

1919; le 4 février, M. J. Kowalski: Les décharges sans électrodes dans les gaz.

le 14 mars, M. W. Pogorzelski: Un problème de la théorie du rayonnement.

M. F. J. Wiśniewski: Sur l'absorption des rayons secondaires de *Röntgen*.

- 1919; le 2 mai, M. S. Kalinowski: Sur l'anomalie magnétique en Pologne.
 M. L. Wertenstein et M-lle A. Muszkat: Sur l'application de l'électromètre à l'étude des fluctuations radioactives.
- „ le 13 juin, M. Witoszyński: Sur les laboratoires aérodynamiques.
- „ le 27 octobre, M. W. Pogorzelski: Contribution à la théorie d'une masse gazeuse rayonnante.
- „ le 1 décembre, M. M. Pożaryski: Sur l'application des lampes cathodiques dans la radiotélégraphie.

1920; le 10 janvier, M. M. S. Landau et E. Stenz: Influence de la dissociation sur la résonance optique des gaz.

- „ le 24 janvier, M. W. Pogorzelski: Sur la polarisation des corps diélectriques.

M. F. J. Wiśniewski: Théorie générale de la structure d'un atome.

- „ le 3 mars, M. L. Wertenstein: Les travaux de *Rutherford* sur les chocs des particules α avec les atomes de masse peu considérable.

La Société de Physique de Varsovie a aussi organisé neuf conférences publiques sur la structure de la matière:

1) M. Pożaryski: Les ions et les électrons.

2) M. Werner: Les bases expérimentales de l'atomisme.

3) M. Kalinowski: Rayons de *Koentgen*.

4) M. Wertenstein: Les corps radioactifs.

5) M. Sachs: La Théorie du rayonnement et des quanta.

6) M. Pieńkowski: Les phénomènes optiques et la structure de la matière.

7) M-lle Kowalczevska: Ionisation des gaz et la structure de l'atome.

8) M. Lachs: Les corps radioactifs.

9) M. Pogorzelski: La dynamique de l'électron et la théorie de la relativité

Le 5 mai 1920 le Conseil de la Section de Varsovie pour l'année 1920/21 a été constitué de la manière suivante: M. W. Werner (président), M. Landau, M-lle Kowalczevska, M. Pożaryski, M. Pogorzelski (membres du Conseil).

Dans les 11 séances de la Section en 1920/21 on a présenté les communications suivantes:

1920; le 7 juin, M. Świętosławski: 1) Sur la discordance des résultats des mesures de l'équivalent mécanique de la calorie,

2) Sur un calorimètre adiabatique.

- „ le 29 novembre, M. Świętosławski: Sur les propriétés des vapeurs saturées.

- „ le 20 décembre, M. Pawlikowski: Etudes sur les piles galvaniques.
 M. Pogorzelski: La théorie des quanta de Poincaré.

- 1921; le 24 janvier, M. Wiśniewski: La définition mécanique d'un liquide, d'un gaz et de l'état critique.
- „ le 21 février, M. Wertenstein: Sur les nouvelles méthodes de la technique du vide.
- „ le 24 mars, M. Pogorzelski: Les équations de Lorentz et les équations macroscopiques des corps diélectriques.
- „ le 21 mars, M. Weyssenhoff: Ionisation par le choc.
- „ le 7 avril, M. Świętochowski: Sur la théorie des dissolutions.
- „ le 18 avril, M. Świętochowski: Contribution à la thermochimie.
- „ le 23 mai, M. Groszkowski: Sur les lampes cathodiques.
- „ le 13 juin, M. Kalinowski: Sur la constante de Kerr.
- La Section a organisé en février et mars les conférences publiques suivantes:

- 1) M. Wyczałkowski: Vibrations et ondes mécaniques.
- 2) M. Werner: Le champs électromagnétique.
- 3) M. Pożaryski: Ondes électromagnétiques.
- 4) M. Machcewicz: Télégraphie sans fil.
- 5) M. Landau: Ondes lumineuses dans la matière.
- 6) M. Pęczalski: Nature électromagnétique de la lumière.
- 7) M. Pogorzelski: Le rayonnement et la théorie des quanta.
- 8) M. Weyssenhoff: Les domaines invisibles du spectre.

En juin 1921 le Conseil de la Section a été constitué pour l'année 1921/1922 de la manière suivante: M. Białobrzski (président), M^{lle} Kowalczewska, M. Werner, M. Landau, M. Pogorzelski (membres du Conseil). Les communications suivantes ont été faites:

Les 7, 22 et 28 novembre, M. Białobrzski: La diffusion de la lumière et la couleur bleue de l'eau.

Le 12 décembre, M. Pogorzelski: Nouvelles recherches sur le problème de *Fourier*.

SECTION DE CRACOVIE

La section de Cracovie a été constituée le 15 mai 1920. M. Konstanty Zakrzewski a été élu président de la section et M. Weyssenhoff secrétaire. L'activité de la Section depuis le 15 mai 1920 jusqu'au 16 novembre 1921 est caractérisée par l'aperçu suivant des communications présentées:

- M. Stock: Une pile de gravitation.
- M. Weyssenhoff: Mouvements browniens.
- M. Szyszkowski: Modèle d'un atome de *Thomson*.
- M. Zakrzewski: Absorption des ondes sonores.

M. Weysenhoff: Sur les isotopes.

M. Stock: Les phénomènes moléculaires et le second principe de la thermodynamique.

M. Lad. Natanson: Sur le second principe de la thermodynamique.

M. Jeżewski: Sur la théorie des propriétés diélectriques des liquides.

M. Białobrzski: Sur la conductibilité électrique des métaux.

M. Białobrzski: Sur la diffusion de la lumière et le bleu de l'eau.

M. Kroo: Sur l'ouvrage de *Sommerfeld*: „Atombau und Spektrallinien“

M. Jeżewski: Mesure de la constante diélectrique par la méthode de résonance.

M. Hortyński: Sur la théorie de la relativité.

M. Weydlich: Remarques sur la théorie de *M. Einstein*.

M. Jeżewski: Les recherches d'*Herweg* sur les constantes diélectriques des liquides.

M. Weysenhoff: Les recherches de *Born* sur la mesure directe du libre parcours et de la vitesse des molécules.

M. Zaremba: Quelques remarques sur la théorie de la relativité.

M. Jeżewski: Sur la variabilité de la constante diélectrique et de la densité des liquides avec la température.

M. Weysenhoff: Les recherches de *Debye* sur l'origine des forces moléculaires.

La Section a organisé des conférences publiques concernant la théorie de la relativité (M. Weysenhoff) et la télégraphie et téléphonie sans fil (M. Zakrzewski).

SECTION DE LEOPOL

La section de Léopol a été fondée en 1921. M. Thadée Godlewski a été élu président de la Section.

La Section a organisé, avec le concours de la Section locale de la „Société Polonaise de Chimie“, des conférences concernant les nouvelles recherches sur la structure de la matière. Le 14 février et le 14 mars 1921 M. T. Godlewski a traité la question suivante: „Structure d'un atome et les spectres de *Roentgen*“. Le 11 avril 1921 M. J. Tokarski a fait une conférence sous le titre: „La structure des cristaux et les rayons de *Roentgen*“. Le 28 novembre et le 12 décembre 1921 M. St. Loria a fait les conférences: „Les séries spectrales et la théorie des quanta“.

SECTION DE WILNO

La section de Wilno a été fondée le 31 mars 1920. Dans les conférences de la Section organisées à l'Université de Stefan Batory, on a exposé les problèmes suivants:

- 1920; M. Piwnikiewicz: Les rayons „moux“ de *Roentgen*.
 M-me Dziewulska: Sur les chocs des molécules α avec les atomes d'azote.
- 1921: le 3 février, M-lle Falkowska: Les spectres caractéristiques des rayons de *Roentgen*.
 „ le 10 février, M. Kempisty: Courbes qui remplissent une aire plane.
 „ le 17 février, M. Wacław Dziewulski: Sur le noyau d'un atome.
 „ le 24 février, M. Kadenacy: Influence de la lumière sur la résistance électrique.
 „ le 3 mars, M. Ladislas Dziewulski: Sur la dépendance entre les spectres correspondants.
 „ le 21 avril, M. Patkowski: Sur le potentiel d'ionisation.
 „ le 28 avril, M. Patkowski: Sur le potentiel de résonance et d'ionisation.
 „ le 12 mai, M. Wacław Dziewulski: Conception du hasard dans les phénomènes physiques.
 „ le 19 mai, M-lle Falkowska: Sur la loi de *Stokes* relative au mouvement d'une sphère dans un milieu visqueux.
 „ le 2 juin, M. Patkowski: Sur la diffusion de la lumière dans les gaz.
 „ le 2 juin, M. Wacław Dziewulski: Sur la mesure du diamètre des étoiles par la méthode d'interférence (de *Michelson*).
 „ le 9 juin, M. Ladislas Dziewulski: La théorie de *Rossel* de l'évolution des étoiles.
 „ le 30 juin, M-lle Falkowska: Sur la correction de la loi de *Stokes* pour le mouvement d'une sphère dans un milieu gazeux
 „ le 7 juillet, M. Bekier: La structure d'une molécule.
 „ le 20 octobre, W. Staszewski: Sur l'intensité de rayons de *Roentgen* réfléchis par les cristaux.
 „ le 27 octobre, M. Kadenacy: Sur la constante diélectrique.
 „ le 3 novembre, M. Patkowski: Sur le potentiel d'ionisation.
 „ le 17 novembre, M. Kempisty: Sur les intégrales de *Lebesgue*.
 „ le 24 novembre, M. Staszewski: Sur le rayonnement continu du tube *Coolidge*.
 „ le 24 novembre, M. Wacław Dziewulski: Sur la série *L* dans le domaine ultraviolet du spectre des corps légers.
 „ le 1 décembre, M-lle Falkowska: Sur l'écoulement d'un liquide visqueux par une ouverture dans une plaque.
 „ le 15 décembre, M. Hłasko: Association des liquides et constante diélectrique.

RÉSUMÉ DES COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉES A LA SOCIÉTÉ

CZESŁAW BIAŁOBRZESKI

Sur la diffusion de la lumière et le bleu de l'eau

L'objet du mémoire est en premier lieu de caractériser l'état actuel de la théorie qui vise l'explication de la diffusion des ondes électromagnétiques, de la lumière en particulier, et aussi de présenter quelques considérations sur la cause de la couleur bleue de l'eau pure.

Lord Rayleigh en 1871 a donné la théorie du phénomène de diffusion en se basant encore sur la théorie élastique de la lumière. Il l'attribua à l'éparpillement des ondes lumineuses par des grains de poussière contenus dans l'atmosphère; l'intensité de la lumière ainsi éparpillée est inversement proportionnelle à la quatrième puissance de la longueur d'onde. Dans son mémoire de 1881, lord Rayleigh a développé la théorie électromagnétique du même phénomène.

L'illustre savant est revenu sur ce sujet plusieurs fois jusque dans les dernières années de sa vie. Dans l'important mémoire de 1899 il démontre que les molécules des gaz de l'atmosphère sont en partie responsables de l'éparpillement des ondes lumineuses et que „la lumière diffusée par les molécules suffit pour produire le bleu du ciel peu différent en ce qui concerne l'intensité de celui dont nous jouissons effectivement“. Dans le texte polonais plusieurs travaux récents de divers auteurs sur le même sujet sont discutés.

M. Planck en 1903 a établi une théorie de la dispersion et de l'extinction des ondes lumineuses basée sur l'émission des ondes élémentaires par des résonateurs, présents dans les molécules, dont les vibrations sont excitées par les ondes incidentes. Cette émission produit l'éparpillement de

la lumière. MM. Mandelstam et Oseen ont critiqué la théorie de Planck, doutant que l'émission des résonateurs puisse conduire à la diffusion des ondes incidentes, si les molécules sont disposées régulièrement ce qui a lieu par exemple dans les cristaux.

La question a été éclaircie grâce aux travaux de Smoluchowski et de M. Einstein sur l'opalescence près de l'état critique. Ce phénomène est dû au mouvement moléculaire qui produit des variations accidentelles de la densité dans des éléments de volume. Ces changements sont particulièrement grands quand la compressibilité de la substance est accrue ce qui a lieu au voisinage du point critique. Dans les conditions ordinaires de pression et de température le même phénomène devient très faible : il faut des couches épaisses du gaz pour diffuser une quantité appréciable de lumière.

Depuis 1912 se développe une théorie du mouvement des ondes lumineuses (ou en général électromagnétiques) dans la matière, basée sur la conception suivante: les ondes réfractée et réfléchie sont formées par la superposition des ondes élémentaires émises par les molécules qui jouent le rôle de résonateurs. Les premiers travaux dans cette voie sont dus à MM. Ewald, Esmarch, Lad. Natanson et Oseen. M. Lundblad, dans une dissertation substantielle, a étudié la propagation de la lumière au point de vue atomique. Il a démontré en particulier que, si le nombre des molécules dans l'unité de volume reste constant, il n'y a point de diffusion. Le mouvement moléculaire produit des variations du nombre des molécules dans les éléments de volume occupés par le gaz et le calcul montre que la diffusion qui en résulte est exprimée par la formule de Lord Rayleigh confirmée par les observations faites sur le bleu du ciel.

Dans la deuxième partie du mémoire l'auteur discute l'origine de la couleur propre de l'eau pure prise en grande quantité. L'eau de mer a cette couleur sur presque toute l'étendue des océans terrestres.

En ce qui concerne l'explication du bleu de l'eau, il existe une diversité considérable d'opinions sur ce sujet. Les observations de Soret et de Tyndall sur la polarisation de la lumière qui vient des lacs purs et de la mer Méditerranée semblent décisives en faveur de l'hypothèse de diffusion des ondes lumineuses par l'eau de mer. On peut douter si les milieux liquides sont capables d'éparpiller la lumière au même degré que les gaz. En réalité la diffusion de la lumière qui produit le bleu de l'eau doit être plus intense que la diffusion dans l'atmosphère dont dépend le bleu du ciel.

L'auteur est d'avis que l'association des molécules d'eau joue ici un rôle important. De nombreux faits suggèrent la conclusion que les molécules d'eau forment des groupes contenant en moyenne quatre molécules. Si un groupe contient p molécules-résonateurs, la diffusion de la lumière par ce groupe devient proportionnelle à p^2 , l'intensité étant proportionnelle au carré du champ

(électrique ou magnétique) de l'onde, tandis que les champs des ondes émises par chaque molécule du groupe s'ajoutent arithmétiquement dans un point éloigné.

Ainsi la diffusion de la lumière dans l'eau serait environ 4 fois plus grande que celle dans l'atmosphère, en faisant le calcul pour le même nombre de molécules.

A la fin l'auteur essaie de donner une classification provisoire des phénomènes dont le caractère commun consiste en un éparpillement des ondes dans toutes les directions en exceptant parfois quelques directions particulières.

1) Les corps homogènes ayant une structure régulière, les cristaux en premier lieu, éparpillent les ondes les plus courtes, à savoir les rayons X .

2) Les corps solides amorphes ou formés par l'agglomération irrégulière de petits cristaux éparpillent également les rayons X ; les ondes lumineuses sont probablement éparpillées par ces corps, mais l'étude théorique et expérimentale du phénomène est encore à faire.

3) Un corps solide contenant des grains de substance étrangère disséminés irrégulièrement (du sel gemme bleu par exemple) doit éparpiller la lumière.

4) Les substances gazeuses homogènes éparpillent la lumière grâce au mouvement thermique produisant des variations de densité. Le même phénomène se produit probablement dans des liquides purs.

5) Les gaz et liquides associés doivent manifester la diffusion accrue en comparaison des corps non associés.

6) Au voisinage du point critique il y a un éparpillement intense produit par de grandes variations de densité dans les éléments de volume.

7) Les substances colloïdales et les milieux troubles en général éparpillent considérablement la lumière.

8) Une diffusion puissante se manifeste dans les phénomènes de résonance, étudiés par M. Wood dans les vapeurs de sodium, de mercure etc.

L'émission des rayons X homogènes appartient probablement à la même classe de phénomènes.

JÓZEF WIERUSZ-KOWALSKI

Sur la décharge dans les tubes sans électrodes

Le conférencier a traité des phénomènes que l'on observe en plaçant une ampoule sphérique dans le champ d'un courant circulaire de haute fréquence. Il a appliqué cette méthode à l'étude du spectre des vapeurs de Zn , Cd , Hg et

a pu mettre en évidence des raies inconnues jusqu'à présent. La même méthode se prête tout particulièrement à l'étude de la luminescence persistante après la décharge. Une luminescence éclatante de l'azote actif apparaît dans ces conditions. M. J. Kowalski a pu mettre en évidence dans ses expériences l'existence d'une luminescence persistante dans la vapeur d'iode.

ST. LANDAU-ZIEMECKI

La dissociation de la vapeur d'iode et les spectres de cet élément¹⁾

L'origine des spectres multiples des éléments est une des questions les plus discutées de la spectroscopie. On a souvent attribué tel ou autre spectre aux molécules dissociées en atomes. Cette explication paraît discutable. Il est établi que la vapeur du mercure, quoique monatomique, présente quelques spectres différents; l'hypothèse de la dissociation est impuissante à expliquer ce phénomène à moins que l'on n'invoque la dissociation des atomes en particules moindres, douées du pouvoir émissif. Mais alors il faudrait supposer une dissociation spéciale pour chaque nouveau spectre. C'est dans cet ordre d'idées que jadis *Lockyer* cherchait l'explication des faits de la spectroscopie; ce point de vue fut vite abandonné.

Il semblait donc important de prouver *directement* l'influence de la dissociation sur l'émission des spectres. Dans ce but l'auteur choisit la vapeur d'iode à dissociation facile et bien étudiée.

Le calcul montre²⁾ que la vapeur d'iode prise sous pression constante d'un millimètre de mercure subit à une température de 960° C une dissociation pratiquement complète. J'ai cherché à réaliser l'émission du spectre de la vapeur prise dans les conditions mentionnées. Je me suis arrêté au dispositif que représente la fig. 1 de la planche I (à la fin de ce recueil).

Un tube *Geissler*, tout en quartz, est pourvu d'électrodes extérieures *A*, en papier d'étain. La partie moyenne du tube *B* est placée en un petit four électrique; un couple thermoélectrique (*Pt — Pt/Rh*) permet de déterminer la

¹⁾ Les détails de ce travail ayant été publiés dernièrement dans le *Philosoph. Magazine* (Septembre 1922, p. 651), on se borne ici à exposer le principe des expériences et les résultats obtenus. Depuis cette publication, une nouvelle expérience a été exécutée concernant le spectre ordinaire de lignes; l'auteur espère qu'elle contribuera à éclaircir le problème considéré.

²⁾ l. c p. 652.

température. Le tube est employé „end on“; deux lentilles en quartz concentrent la lumière sur la fente d'un spectrographe, également en quartz. Un prolongement du tube, plongé dans un bain d'eau, contient les cristaux d'iode. La température du bain variant de 15 à 20° C, la pression de la vapeur saturée d'iode n'excédait jamais $\frac{1}{4}$ mm de mercure.

L'émission de la lumière était provoquée par l'excitation au moyen d'une bobine de *Ruhmkorff* soit directement, soit par l'intermédiaire d'un transformateur de haute fréquence et tension du type *Oudin*. Les résultats étaient indépendants du mode d'excitation; l'emploi du transformateur est commode, puisqu'il augmente l'intensité lumineuse.

Dans les tubes *Geissler* on rencontre principalement deux spectres d'iode: un spectre de bandes et un spectre de lignes; ce dernier est d'une structure très compliquée et comprend des centaines de lignes. Le spectre de bandes apparaît dans les décharges faibles passant par des tubes larges; le spectre de lignes accompagne les décharges condensées dans les tubes capillaires. Dans le cas présenté dans la fig. 1 de la planche, le tube central était d'un diamètre de 10 mm environ et l'on obtenait un spectre de bandes dont la reproduction est donnée dans la fig. 2 de la planche. Ce spectre, obtenu dans les conditions ordinaires de température, changeait complètement lorsque, en élevant la température, on produisait une dissociation de la vapeur. Peu à peu, le spectre de bandes faiblissait; à dissociation complète il est remplacé par un spectre de lignes de structure très simple qui ne ressemblait nullement au spectre de lignes bien connu (planche I, fig. 2). Les lignes de ce spectre ont été mesurées; on trouva les longueurs d'onde suivantes: 4868, 4769, 4680, 4640, 4414, 4324, 4217, 4132, 4100, 3576, **3384**, **3281**, 3081, 2879, 2593, 2583, 2566, 2528, 2524, 2516, 2507 Å.

L'exactitude de ces données est médiocre, vu la dispersion insuffisante du spectrographe. Pour les deux fortes lignes l'erreur ne saurait dépasser 1 Å; pour les autres 2 — 3 Å, sauf la partie violette du spectre où la dispersion de l'appareil est très faible.

On décrit généralement le spectre de bandes dans la partie ultraviolette comme une bande continue. En considérant la reproduction de ce spectre (pl. I, fig. 2) on reconnaît sans peine qu'il possède une structure très nette avec des maxima distincts. Cette structure a échappé aux observateurs précédents, ce qui s'explique aisément par la durée du temps d'exposition. Je n'exposais jamais plus de 3 à 5 minutes, tandis que M. *Konen* par exemple¹⁾ employait 2 à 3 heures. En déterminant approximativement la position des maxima, j'ai obtenu les nombres suivants: 422, 404, 395, 387, 380, 373, 368, 363, 340, 325, 323, 320, 319, 312, 310, 306, 304, 302, 209 $\mu\mu$.

¹⁾ Über die Spectren des Jod. *Annalen d. Physik*, 1898, t. 65, p. 265.

En remplaçant le tube en question par un autre tube dont la partie moyenne était formée par un capillaire, j'obtenais à la température ordinaire le spectre ordinaire de lignes. En chauffant à 1000° C, j'obtenais toujours les mêmes lignes tout à fait distinctes.

L'iode monatomique est donc capable de donner deux spectres de lignes: l'un, relativement très simple, vient d'être décrit; l'autre, compliqué, à lignes extrêmement nombreuses, est connu depuis longtemps. Le spectre de bandes appartient évidemment à l'iode moléculaire, diatomique.

ST. KALINOWSKI

Sur l'anomalie magnétique en Pologne

Les mesures magnétiques exécutées par l'auteur, en 1910 — 1913, dans es divers endroits de la région Nord Ouest de l'ancienne partie de la Pologne connue sous le nom du Royaume du Congrès, permettent de conclure que la marche des lignes isomagnétiques dans cette région de l'Europe n'est pas régulière. Si l'on marque sur la carte les valeurs des éléments magnétiques réduites à la valeur moyenne de l'année 1912, on aperçoit des points avec une valeur maxima ou minima entourés de points auxquels correspondent des valeurs plus petites ou plus grandes. Ces conclusions sont en accord avec celles qu'a obtenues M. Ad. Schmidt sur la marche des isogones en Prusse. La région étudiée par l'auteur forme une prolongation du territoire sur lequel l'anomalie magnétique avait été constatée par M. Ad. Schmidt.

L. WERTENSTEIN ET A. MUSZKAT

Sur l'application de l'électromètre à l'étude de fluctuations radioactives

1. La vérification expérimentale, apportée à la théorie de Schweidler par les travaux de Meyer et Regener, de Kohlrausch et de Geiger, si brillante qu'elle soit en apparence, devient illusoire lorsqu'on songe que les auteurs en question se sont basés, pour leurs calculs, sur des valeurs fausses des constantes telles que la charge atomique e et le nombre d'ions produits par une particule α .

En examinant la question de plus près, on trouve à ces recherches deux lacunes principales:

a) On a travaillé généralement avec un rayonnement α non homogène. Or, toute hétérogénéité tend à donner des fluctuations plus fortes que celles exigées par la théorie.

b) On n'a pas tenu un compte suffisant du fait que la lecture d'un électromètre ne nous renseigne sur son état électrique, au moment de la lecture, que si l'équilibre est atteint. Il y a ici à distinguer deux cas différents suivant qu'on emploie un système électrique isolé ou bien réuni au sol par l'intermédiaire d'une très grande résistance (méthode de Bronson). Dans les deux cas, on s'arrange pour compenser la partie principale, constante, du courant d'ionisation et on n'observe que sa crête, c'est-à-dire les fluctuations autour de la valeur moyenne. Dans le premier cas, l'excès de charge due aux irrégularités va en s'accumulant, tout en oscillant autour du zéro, et la déviation moyenne de l'électromètre ou plutôt son carré moyen croît indéfiniment en fonction du temps. Dans le deuxième cas, il s'établit un état de régime, caractérisé par une valeur constante du carré moyen de la déviation. La théorie de ces phénomènes a été traitée par Campbell.¹⁾ La méthode de Campbell permet de traiter d'une manière complète la théorie des fluctuations „stationnaires“, c'est-à-dire mesurées à l'aide d'un électromètre réuni à une résistance de Bronson. Mais cette méthode ne suffit plus dans le cas de l'électromètre isolé, car dans ce cas l'amplitude des fluctuations croît constamment sans tendre vers une limite. Nous employons pour résoudre le problème la méthode des équations différentielles „moyennes“ appliquée avec tant de succès à l'étude du mouvement brownien par Langevin et par Smoluchowski. Nous écrivons l'équation du mouvement de l'électromètre sous la forme:

$$I\alpha'' + v\alpha' + C\alpha = AQ \quad (6)$$

Le terme AQ représente le couple provenant de la charge électrique Q irrégulière de l'électromètre. L'équation (6) est identique, quant à la forme, à l'équation du mouvement brownien d'une particule soumise à une force élastique $C\alpha$. Cependant le calcul doit être conduit ici d'une manière différente. En effet, la valeur moyenne de $Q\alpha$ n'est pas nulle, comme dans le mouvement brownien, car la déviation est en général du même signe que la force électrique. Pour obtenir l'équation moyenne, nous écrivons l'équation

$$I\alpha''_0 + v\alpha'_0 + C\alpha_0 = A Q_0 \quad (6')$$

équation relative à un instant t_0 assez éloigné de l'instant initial de l'observation pour qu'on puisse admettre qu'un état de régime se soit établi. Nous admettons que l'équation (6) se rapporte à un temps $t > t_0$. En retranchant (6') de (6) et en arrangeant les termes, on obtient une équation que nous écrivons, après l'avoir élevée au carré, de la manière suivante:

¹⁾ Campbell. *Proc. Camb., Phil. Soc.*, 1909, t. xv.

$$[I\alpha'' + v\alpha' + C(\alpha - \alpha_0)]^2 = [A(Q - Q_0) + I\alpha''_0 + v\alpha'_0]^2;$$

ce qui donne

$$I^2\alpha''^2 + v^2\alpha'^2 + C^2(\alpha - \alpha_0)^2 + 2IC\alpha''(\alpha - \alpha_0) + 2vC\alpha'(\alpha - \alpha_0) + 2Iv\alpha'\alpha'' \\ = A^2(Q - Q_0)^2 + I^2\alpha''_0{}^2 + v^2\alpha'_0{}^2 + 2IA(Q - Q_0)\alpha''_0 + 2vA(Q - Q_0)\alpha'_0.$$

Pour aller plus loin, nous ferons les remarques suivantes:

1° La valeur moyenne de $(Q - Q_0)^2$ que nous écrivons $\overline{(Q - Q_0)^2}$ est proportionnelle à la durée de l'intervalle $t - t_0 = \tau$. Nous écrivons $A^2\overline{(Q - Q_0)^2} = E\tau$.

2° A l'état de régime, les carrés moyens de la vitesse et de l'accélération ont des valeurs fixes, indépendantes du temps.

On a donc:

$$\alpha''^2 = \alpha''_0{}^2 = K''_1; \quad \alpha'^2 = \alpha'_0{}^2 = K_2.$$

3° Ce qui nous intéresse, c'est la manière dont varie la fluctuation $\Delta\alpha = \alpha - \alpha_0$ en fonction de la durée τ de l'intervalle $t - t_0$. On a:

$$\frac{d\alpha^0}{d\tau} = \frac{d\alpha'_0}{d\tau} = \frac{d\alpha''_0}{d\tau} = 0.$$

$$\alpha' = \frac{d(\alpha - \alpha_0)}{d\tau} = \frac{d\Delta\alpha}{d\tau}$$

et, par conséquent,

$$2\alpha'(\alpha - \alpha_0) = 2\alpha'\Delta\alpha = \frac{d(\Delta\alpha)^2}{d\tau}$$

$$2\alpha''(\alpha - \alpha_0) = 2\alpha''\Delta\alpha = \frac{d^2(\Delta\alpha)^2}{d\tau^2} - 2\alpha'^2.$$

4° Le gain de charge de $Q - Q_0$ de l'électromètre ne peut dépendre de α'_0 ni de α''_0 . On a donc

$$\overline{(Q - Q_0)\alpha'_0} = \overline{(Q - Q_0)\alpha''_0} = 0.$$

Grâce à ces remarques, l'équation moyenne s'écrit de la manière suivante

$$I\frac{d^2(\Delta\alpha)^2}{d\tau^2} + v\frac{d(\Delta\alpha)^2}{d\tau} + C(\Delta\alpha)^2 = \frac{E\tau}{C} + 2IK_2.$$

Nous sommes arrivés à une équation différentielle dont le membre gauche est identique à celui de l'équation du mouvement de l'électromètre. On voit donc que la solution dépendra essentiellement des constantes du mouvement. Il y aura deux cas à distinguer, suivant que ce mouvement sera apériodique avec les coefficients d'amortissement β_1 et β_2 ou bien périodique avec la fréquence ω et le coefficient d'amortissement σ .

L'intégrale générale s'écrira, dans le premier cas,

$$(\Delta\alpha)^2 = A_1 e^{\beta_1\tau} + A_2 e^{\beta_2\tau} + \frac{E\tau}{C^2} - \frac{Ev}{C^3} + \frac{2I}{C} K_2; \quad (7)$$

dans le deuxième cas,

$$\overline{(\Delta \alpha)^2} = e^{-\sigma \tau} (L_1 \cos \omega \tau + L_2 \sin \omega \tau) + \frac{E \tau}{C^2} - \frac{E v}{C^3} + \frac{2 I}{C} K_2. \quad (7')$$

Pour un temps τ suffisamment long, les deux solutions se réduisent aux termes linéaires en τ . Le terme constant ne disparaît pas, en général, et la proportionnalité du carré moyen de la fluctuation au temps ne peut pas être affirmée, comme dans le cas du mouvement brownien ou bien dans celui des fluctuations radioactives enregistrées par un appareil idéal, sans inertie ni friction.

Cependant il est intéressant de se demander ce que signifierait la disparition de ce terme. On aurait alors

$$\frac{E}{C^2} = \frac{2 I}{v} K_2 \quad (8)$$

Or $\frac{E}{C^2}$ signifie ici l'accroissement du carré moyen de la fluctuation dans l'unité de temps; K_2 est le carré moyen de la vitesse. On reconnaît sans peine l'analogie parfaite qui existe entre la relation (8) et la formule fondamentale du mouvement brownien.

On en conclut que, dans le cas hypothétique en question, le mouvement de l'aiguille serait absolument du type „brownien“. Il va de soi qu'avec un électromètre à inertie et frottement non négligeables, ce cas n'est pas réalisé.

Pour trouver K_2 , différentions l'équation de mouvement (6) par rapport au temps:

$$I \alpha''' + v \alpha' + C \alpha = A \frac{dQ}{d\tau}.$$

On peut appliquer à cette équation, sans plus de difficultés, la méthode de Langevin. On a en effet, en multipliant par α et prenant les moyennes,

$$\frac{dQ}{d\tau} \alpha = 0 \quad \text{et aussi} \quad \overline{\alpha'''\alpha} = 0,$$

$$\text{car} \quad \alpha'''\alpha = \frac{d\alpha''\alpha}{d\tau} - \alpha''\alpha' = \frac{d}{d\tau} \left[\frac{d^2(\alpha^2)}{2 d\tau^2} - \frac{3}{2} \alpha'^2 \right];$$

à l'état de régime, $\overline{\alpha'^2} = K_2$ est constant et $\overline{\alpha^2}$ est une fonction linéaire du temps τ de sorte que notre expression est nulle en moyenne. L'application du mode de calcul de M. Langevin fournit la relation

$$\frac{E}{C^2} = \frac{d \overline{(\Delta \alpha)^2}}{d\tau} = \frac{d \overline{(\alpha^2)}}{d\tau} = \frac{2v}{C} \overline{\alpha'^2} = \frac{2v}{C} K_2. \quad (9)$$

Moyennant cette relation, la partie linéaire des intégrales (7) ou (7') s'écrit

$$\frac{E}{C^2} \left(\tau - \frac{v}{C} + \frac{I}{v} \right) \dots$$

Cette expression est inférieure ou supérieure à $\frac{E}{C^2} \tau$, suivant que $v^2 > IC$ ou $v^2 < IC$. La première condition est toujours vérifiée dans le cas du mouvement apériodique ($v^2 < 4 IC$). Dans le cas des oscillations amorties $v^2 < 4 IC$, cette condition n'est vérifiée que pour un amortissement suffisamment grand.

Il nous reste à déterminer les constantes A_1 et A_2 , ou L_1 et L_2 . Nous observons que l'on doit avoir

$$(\Delta \alpha)^2_{\tau=0} = 0; \quad A_1 + A_2 + \frac{E}{C^2} \left(-\frac{v}{C} + \frac{I}{v} \right) = 0 \quad (10)$$

$$\frac{d}{d\tau} (\Delta \alpha)^2_{\tau=0} = 0; \quad A_1 \beta_1 + A_2 \beta_2 + \frac{E}{C^2} = 0 \quad (11)$$

En effet, pour un intervalle suffisamment petit, la fluctuation moyenne, et non plus son carré, doit être proportionnelle au temps : ceci résulte de la continuité des mouvements de l'électromètre. Les équations (10) et (11) et des relations analogues valables dans le cas du mouvement périodique amorti, nous permettront d'écrire la solution complète du problème

$$\begin{aligned} (\Delta \alpha)^2 &= \frac{E}{C^2} \left[\tau + \frac{\beta_2^2}{\beta_1 (\beta_1^2 - \beta_2^2)} e^{\beta_1 \tau} + \frac{\beta_1^2}{\beta_2 (\beta_2^2 - \beta_1^2)} e^{\beta_2 \tau} + \frac{\beta_1^2 + \beta_1 \beta_2 + \beta_2^2}{\beta_1 \beta_2 (\beta_1 + \beta_2)} \right] \\ &= \frac{E}{C^2} f(\beta_1, \beta_2, \tau) \end{aligned} \quad (12)$$

pour un électromètre apériodique et

$$\begin{aligned} (\Delta \alpha)^2 &= \frac{E}{C^2} \left[\tau + \frac{3\sigma^2 - \omega^2}{(\sigma^2 + \omega^2) 2\sigma} (1 - e^{-\sigma\tau}) \cos \omega\tau - \frac{5\sigma^2 + \omega^2}{2\omega(\sigma^2 + \omega^2)} e^{-\sigma\tau} \sin \omega\tau \right] \\ &= \frac{E}{C^2} \varphi(\sigma, \omega, \tau) \end{aligned} \quad (13)$$

pour un électromètre à mouvement périodique amorti.

On vérifie aisément que, pour τ suffisamment petit, on a

$$(\Delta \alpha)^2 = K_2 \tau^2 = \alpha'^2 \tau^2,$$

conformément à notre hypothèse de continuité. Il y a lieu de rappeler que pour un électromètre sans frottements ni inertie

$$(\Delta \alpha)^2 = \frac{E}{C^2} \tau = \frac{A^2}{C^2} (\Delta Q)^2 = s^2 (\Delta Q)^2,$$

s étant la sensibilité de l'électromètre à la charge.

II. En possession des formules de correction (12) et (13) nous nous sommes proposés de reprendre les mesures de fluctuations du rayonnement α , en évitant les causes d'erreur signalées dans la première partie de ce travail. Pour produire, aussi bien que pour mesurer les fluctuations nous avons employé la méthode de Geiger. Le principal perfectionnement, apporté par nous à cette méthode, consistait à employer des faisceaux canalisés des rayons α , et à recueillir les ions produits sur un trajet défini aussi exactement que possible, dans des conditions où le courant est très voisin du courant de saturation.

Le carré moyen de la fluctuation du spot était défini par la relation bien connue :

$$\overline{\Delta \delta^2} = \frac{\sum_1^n (\Delta \delta_i)^2}{n+1}$$

D'autre part, on calculait la valeur qu'aurait pris le carré moyen $\overline{\Delta \delta_a^2}$ de la fluctuation du spot, dans le cas idéal où l'équilibre de l'électromètre serait instantanément atteint.

On aurait, pour ce cas là, d étant la distance de l'échelle au miroir,

$$\overline{\Delta \delta_a^2} = 4 d^2 \frac{E}{C^2} \tau = 4 d^2 s^2 \overline{\Delta Q^2}.$$

D'après notre théorie

$$\overline{\Delta \delta^2} = 4 d^2 \frac{E}{C^2} f(\beta_1, \beta_2, \tau), \quad \text{ou} \quad \overline{\Delta \delta^2} = 4 d^2 \frac{E}{C^2} \varphi(\sigma, \omega, \tau).$$

On doit donc avoir

$$\frac{\overline{\Delta \delta^2}}{\overline{\Delta \delta_a^2}} = \frac{f(\beta_1, \beta_2, \tau)}{\tau} \quad \text{ou bien} \quad \frac{\overline{\Delta \delta^2}}{\overline{\Delta \delta_a^2}} = \frac{\varphi(\sigma, \omega, \tau)}{\tau}$$

suivant que le mouvement de l'électromètre est aperiodique ou periodique.

On étudiait successivement les deux cas discutés dans la partie théorique, en mesurant les fluctuations : 1° avec un électromètre aperiodique; 2° avec un électromètre à oscillations amorties.

En réalité, c'était toujours au même appareil qu'on avait affaire, l'on ne faisait, pour passer de l'aperiodicité à la periodicité, que substituer au fil très fin de la suspension un fil un peu plus fort. Le coefficient de torsion était égal, dans le premier cas, à 0,0087, dans le deuxième cas, à 0,033. Les constantes correspondant au fil fin étaient (en C. G. S.) :

$$\beta_1 = 0,2985 \quad \beta_2 = 0,6615.$$

Les constantes du mouvement periodique étaient

$$\sigma = 0,48 \quad \omega = 0,59 \quad \text{C. G. S.}$$

La sensibilité de l'électromètre dans le premier montage était de 0,6625 radian par unité électrostatique de charge; dans le deuxième cas, de 0,103 radian par unité électrostatique de charge. Dans l'étude du premier cas, on cherchait à réaliser les conditions où l'effet de l'inertie et du frottement était aussi grand que possible, c'est-à-dire où le quotient $\frac{f(\beta_1, \beta_2, \tau)}{\tau}$ était nettement inférieur à l'unité. Dans ce cas, l'intervalle τ était égal à 5 sec, on en tirait la valeur de $\frac{f(\beta_1, \beta_2, \tau)}{\tau} = 0,442$.

Pour obtenir la valeur expérimentale du même quotient, on a fait six séries d'expériences qui comprenaient en tout 800 mesures de déviation; ces séries ont donné les valeurs 0,477; 0,5375; 0,414; 0,465; 0,280; 0,377; la moyenne de tous ces nombres est égale à 0,4250, nombre qui est en très bon accord avec le nombre théorique.

Dans le deuxième cas, on s'astreignait à obtenir des conditions où l'effet des résistances était aussi petit que possible, c'est-à-dire où la valeur du quotient $\frac{\varphi(\sigma, \omega, \tau)}{\tau}$ était très voisine de l'unité.

Avec un intervalle $\tau = 7,5$ s, on calculait

$$\frac{\varphi(\sigma, \omega, \tau)}{\tau} = 0,922.$$

Dans le montage périodique, on a fait 4 séries d'expériences, comprenant environ 800 mesures de fluctuations relatives à cet intervalle; ces séries ont donné les nombres 1,15; 0,63; 0,855; 1,297 dont la moyenne 0,983 est encore en accord avec le nombre exigé par notre théorie. Il serait intéressant d'étendre ces expériences au cas où la théorie exige une valeur de $\frac{\varphi(\sigma, \omega, \tau)}{\tau}$ supérieure à l'unité, c'est-à-dire au cas où les oscillations propres ont pour effet d'augmenter l'amplitude des fluctuations.

WITOLD POGORZELSKI

Equilibre d'une masse gazeuse rayonnante

Les problèmes que présente l'Astrophysique et la Physique des couches supérieures de l'atmosphère demandent l'étude de l'équilibre d'une masse gazeuse où l'on tiendrait compte du rayonnement intérieur, dont l'influence est prépondérante à cause de la conductibilité insignifiante d'un gaz. Cette étude fera l'objet de ce travail. Rappelons d'abord quelques notions de la théorie

du rayonnement. Au point intérieur O d'un milieu considérons un élément de surface ds avec la normale on ; le flux d'énergie rayonnante dans le temps dt , par la surface ds dans la direction or , correspondant au domaine du spectre $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ (λ désignant la longueur d'onde) s'exprime par

$$X \cdot d\lambda \cdot ds \cdot dt \cdot d\omega \cdot \cos \theta \quad (1)$$

θ étant l'angle que fait la normale on avec la direction or et $d\omega$ étant un angle solide élémentaire. On appelle X l'intensité du rayonnement λ au point considéré dans la direction or . Soit dv un élément de volume du milieu rayonnant; l'énergie émise grâce au rayonnement λ par l'élément dv dans la direction d'un angle solide $d\omega$ et dans le temps dt a pour valeur

$$E \cdot dv \cdot d\omega \cdot d\lambda \cdot dt \quad (2)$$

La quantité E est l'intensité d'émission λ au point considéré. Soit $\alpha(A, \lambda)$ le coefficient de l'absorption des rayons λ ; c'est une fonction de la longueur d'onde et des coordonnées du point A . D'après la loi généralisée de *Kirchhoff*, nous avons, à un facteur près:

$$\frac{E}{\alpha} = J(\lambda, T) \quad (3)$$

J étant une fonction universelle de λ et de la température absolue T qui, d'après la théorie des quanta de *Planck*, a pour expression

$$J(\lambda, T) = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \quad (4)$$

J est une fonction monotone et croissante de T . En s'appuyant sur les lois de l'absorption et de l'émission dans un milieu continu, on montre que la fonction X varie dans la direction correspondante Ar suivant la loi différentielle

$$\frac{\partial X}{\partial r} = -\alpha(X + E) \quad (5)$$

ou

$$\frac{\partial X}{\partial r} = -\alpha(X - J) \quad (6)$$

On montre dans la théorie du rayonnement que la quantité d'énergie absorbée par l'élément dv dans le temps dt correspondant au rayonnement $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ s'exprime comme il suit

$$dv \cdot dt \cdot d\lambda \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \alpha X \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi \quad (7)$$

θ et φ désignant l'angle polaire et l'azimut au point considéré. En étendant la sommation au spectre tout entier $(0, \infty)$ on arrive à la condition suivante de l'équilibre de rayonnement:

$$4\pi \int_0^{\infty} \alpha J(\lambda, T) d\lambda = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \alpha X \sin \theta d\theta d\varphi d\lambda \quad (8)$$

Posons maintenant le problème de l'équilibre d'une masse gazeuse. Étant donné un domaine limité par les plans parallèles $x=0$ et $x=a$ dans lequel existe un champ de forces $q(x)$ parallèles à l'axe des x , étant données en outre les valeurs des intensités de rayonnement X aux bornes du domaine ($x=0$, $x=a$), nous nous proposons de déterminer une distribution de température $T(x)$ et de densité $\rho(x)$ du gaz donné dans la couche $0 \leq x \leq a$ telle que le gaz soit en équilibre sous l'action simultanée des forces $q(x)$ et du rayonnement. En tenant compte des forces $q(x)$, on a la condition d'équilibre

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = -q(x) \quad (9)$$

où la pression p est liée à la densité et la température par la relation

$$p = R \rho T \quad (10)$$

R étant la constante des gaz parfaits. A la relation (9) correspond une infinité de distributions $\rho(x)$ et $T(x)$; nous profiterons de cette indétermination et nous allons déterminer une distribution de la densité et de la température qui satisferait en outre à la condition d'équilibre (8). Nous admettons encore la proportionnalité entre le coefficient de l'absorption α et la densité ρ

$$\alpha = \nu(\lambda) \cdot \rho \quad (11)$$

$\nu(\lambda)$ étant une fonction positive, donnée a priori, de la longueur d'onde λ . On sait, d'après l'expérience, que la fonction $\nu(\lambda)$ admet des valeurs considérables seulement pour les intervalles particuliers du domaine $0 < \lambda < \infty$ qu'on appelle bandes d'absorption. Considérons dans notre couche deux points A et B situés à une distance x resp. x' du plan $x=0$; soit D la distance AB et θ l'angle que fait le vecteur AB avec la normale aux plans ($x=0$, $x=a$). Désignons encore par P le point où le prolongement du vecteur AB traverse le plan $x=a$ resp. $x=0$. D'après l'équation différentielle (6), l'intensité du rayonnement X_A au point A s'exprime comme il suit:¹⁾

$$X_A = X_P \cdot e^{-\int_0^{AP} \alpha dr} + \int_0^{AP} \alpha_B \cdot J_B \cdot e^{-\int_0^D \alpha dr} dD \quad (12)$$

r désigne la distance du point A d'un point arbitraire pris sur le vecteur AP , X_P est une fonction donnée de la longueur d'onde λ et de l'angle θ . En substituant l'expression (12) dans la condition (8), nous aurons

¹⁾ Nous négligeons la réfraction des rayons.

$$4\pi \int_0^{\infty} \alpha_A J(\lambda, T_A) d\lambda = 2\pi \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \alpha_A X_p e^{-\int_0^{\lambda} \alpha dr} \sin \theta d\theta d\lambda +$$

$$+ 2\pi \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \alpha_A \alpha_B J_B e^{-\int_0^{\lambda} \alpha dr} \sin \theta d\theta dD d\lambda.$$

ou

$$2 \int_0^{\infty} \nu(\lambda) J(\lambda, T) d\lambda = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} X_p(\lambda, \theta) \nu(\lambda) e^{-\int_0^{\lambda} \cos \theta \int_0^x \rho dx} \sin \theta d\theta d\lambda +$$

$$+ \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\infty} X_{p'}(\lambda, \theta') \nu(\lambda) e^{-\frac{\nu}{\cos \theta'} \int_0^x \rho dx} \sin \theta' d\theta' d\lambda +$$

$$+ \int_0^a \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\infty} \nu^2(\lambda) \rho(x') J[\nu, T(x')] e^{-\frac{\nu(\lambda)}{\cos \theta} \int_0^x \rho dx} \operatorname{tg} \theta d\theta dx' d\lambda. \quad (13)$$

La relation (13) a la forme d'une équation intégrale

$$F[T(x)] = f_1 \left[\int_0^a \rho dx \right] + f_2 \left[\int_0^x \rho dx \right] +$$

$$+ \int_0^a \Phi \left[T(x'), \int_0^x \rho dx \right] \cdot \rho(x') dx'$$

où les fonctions déterminées F, f, Φ ont les expressions

$$F(T) = 2 \int_0^{\infty} \nu(\lambda) J(\lambda, T) d\lambda. \quad (15)$$

$$f_1(u) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\infty} X_p(\lambda, \theta) \nu(\lambda) e^{-\frac{\nu(\lambda)}{\cos \theta} u} \sin \theta' d\theta' d\lambda \Bigg|$$

$$f_2(u) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\infty} X_{p'}(\lambda, \theta') \nu(\lambda) e^{-\frac{\nu(\lambda)}{\cos \theta'} u} \sin \theta' d\theta' d\lambda \Bigg| \quad (16)$$

$$\Phi(u, v) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\infty} \nu^2(\lambda) J(\lambda, u) e^{-\frac{\nu(\lambda)}{\cos \theta} \cdot v} \operatorname{tg} \theta d\theta d\lambda. \quad (17)$$

On a désigné par θ' l' angle $\pi - \theta$ et par X_p , l'intensité du rayonnement donné aux points du plan $x = 0$.

Il est nécessaire de supposer l'existence des intégrales $\int_0^\infty J d\lambda$ et $\int_0^\infty X_p d\lambda$; les fonctions $\nu(\lambda)$ et $\rho(x)$ d'après la nature du problème, sont positives et bornées.

Les fonctions d'une seule variable (15) et (16) qui figurent dans l'équation intégrale (14) sont bien déterminées, bornées, positives et dérivables pour toute valeur *positive* de la variable indépendante T ou u . Les dérivées des fonctions f_1 et f_2 augmentent *logarithmiquement* lorsque u tend vers zéro. La fonction de deux variables (17) est déterminée, positive et dérivable pour toute valeur *positive* de u (y compris zéro) et pour toute valeur de v excepté $v = 0$; si v tend vers zéro, la fonction Φ elle même et sa dérivée par rapport à u augmentent *logarithmiquement* et sa dérivée par rapport à v augmente comme $\frac{1}{v}$. A cause de la singularité logarithmique de la fonction Φ pour $v = 0$, la fonction sous l'intégrale (14) augmente logarithmiquement si x' tend vers x , l'intégrale a donc encore un sens déterminé.

D'après les équations (9) et (10), les deux fonctions ρ et T à l'état d'équilibre doivent satisfaire à la relation intégrale

$$\rho(x) = \frac{p_0 - \int_0^x q(x) \rho(x) dx}{R \cdot T(x)} \tag{18}$$

p_0 étant la valeur de la pression donnée pour $x = 0$. Le problème d'équilibre d'une couche gazeuse rayonnante consiste donc dans l'étude d'un système de deux équations intégrales (14) et (18) non linéaires et singulières à deux fonctions inconnues $T(x)$ et $\rho(x)$.

La relation intégrale (18) entre deux fonctions ρ et T est équivalente à la relation suivante:

$$\rho(x) = \frac{p_0 T_0}{T(x)} e^{-\int_0^x \frac{q(x)}{R T(x)} dx} \tag{18'}$$

Pour résoudre le système d'équations (14) et (18), nous formons deux suites infinies de fonctions

$$\left. \begin{aligned} \rho_0(x), \rho_1(x), \dots \rho_n(x), \dots \\ T_0(x), T_1(x), \dots T_n(x), \dots \end{aligned} \right\} \tag{19}$$

à l'aide des relations de récurrence

$$\begin{aligned}
 F[T_n(x)] &= f_1 \left[\int_x^a \rho_{n-1} dx \right] + f_2 \left[\int_0^x \rho_{n-1} dx \right] + \\
 &+ \int_0^a \Phi \left[T_{n-1}(x'), \int_x^{x'} \rho_{n-1} dx \right] \rho_{n-1}(x') dx' \\
 \rho_n(x) &= \frac{\rho_0 T_0}{T_n(x)} e^{-\int_0^x \frac{q(x)}{R - T_n(x)} dx}
 \end{aligned} \tag{20}$$

$T_0(x)$ est une fonction arbitraire bornée et *positive*.

La fonction $F(T)$ donnée par l'intégrale (15) est monotone et croissante de zéro à l'infini, si T varie entre zéro et l'infini; donc à la fonction $T_{n-1}(x)$ correspond toujours une et une seule fonction suivante $T_n(x)$ qui est bornée et positive dans l'intervalle $(0, a)$. La formation de fonctions de la suite (19) peut donc en effet être prolongée indéfiniment et d'une façon unique.

Supposons que la fonction positive $T_{n-1}(x)$ remplisse dans l'intervalle $0 < x \leq a$ la condition

$$N < T_{n-1}(x) < M \tag{21}$$

M et N étant deux constantes positives différentes de zéro. D'après la seconde relation (20), la fonction $\rho_{n-1}(x)$ sera comprise entre les limites suivantes :

$$\frac{\rho_0 T_0}{M} e^{-\frac{ac}{N}} < \rho_{n-1}(x) < \frac{\rho_0 T_0}{N} \tag{22}$$

c étant une constante.

On aurait ensuite, d'après la relation (20),

$$\begin{aligned}
 f_1 \left(\frac{a \rho_0 T_0}{N} \right) + f_2 \left(\frac{a \rho_0 T_0}{N} \right) &< F[T_n(x)] < f_1(0) + f_2(0) + \\
 + \frac{\rho_0 T_0}{N} \int_0^a \Phi [T_{n-1}(x'), \int_x^{x'} \rho_{n-1} dx] dx'
 \end{aligned} \tag{23}$$

Supposons que les valeurs des constantes M et N soient telles que les inégalités (23) entraînent les conditions :

$$F(N) < F[T_n(x)] < F(M) \tag{23'}$$

il résultera

$$N < T_n(x) < M \tag{24}$$

dans l'intervalle $(0, a)$ quel que soit n , pourvu que la première fonction $T_0(x)$ remplisse la condition (24). Ce résultat aurait toujours lieu, si a est suffisamment petit. En effet, M et N étant telles que la condition nécessaire

$$F(N) < f_1(0) + f_2(0) < F(M)$$

soit remplie, les valeurs extrêmes (23) seront comprises entre les valeurs $F(M)$

et $F(N)$, si a est suffisamment petit; cela résulte de la propriété évidente des fonctions f_1 et f_2 .

Les fonctions des suites (19) étant bornées

$$\left. \begin{aligned} N < T_n(x) < M \\ m' < \rho_n(x) < m'' \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

quel que soit n , nous allons démontrer maintenant la convergence des suites (19).

Soient T_1 et T_2 deux valeurs quelconques dans l'intervalle (NM) qui satisfont aux relations

$$F(T_1) = l_1; F(T_2) = l_2;$$

d'après la propriété de la fonction F , sa dérivée ne s'annule pas dans l'intervalle (N, M) , N étant différent de zéro; nous pouvons donc choisir une constante positive k , ne dépendant que de l'intervalle (N, M) , telle qu'on ait

$$|T_1 - T_2| < k |l_1 - l_2| \quad (26)$$

La méthode habituelle des approximations successives pour l'étude des différences entre les éléments des suites (19) éprouve dans notre problème une modification intéressante à cause des singularités des fonctions f et Φ . Considérons d'abord la différence

$f_1 \left| \int_x^a \rho_n dx \right| - f_1 \left| \int_x^a \rho_{n-1} dx \right|$ et remarquons que les deux arguments $\int_x^a \rho_n dx$; $\int_x^a \rho_{n-1} dx$ sont, d'après les conditions (25), supérieurs quel que soit n à $(a-x)m'$; mais nous avons vu que la fonction $f_1(u)$ augmente logarithmiquement si u tend vers zéro, donc nous pouvons choisir des constantes positives k'_1, k'_2 telles qu'on ait

$$\left| f_1 \left| \int_x^a \rho_n dx \right| - f_1 \left| \int_x^a \rho_{n-1} dx \right| \right| < |k'_1| \left| \log(a-x) \right| + |k'_2| \left| \int_x^a \rho_n dx - \int_x^a \rho_{n-1} dx \right|. \quad (27)$$

Nous aurons la même condition pour la fonction f_2 .

Passons maintenant à la fonction Φ ; on sait que la fonction $\Phi(u, v)$ et sa dérivée $\Phi'_u(u, v)$ augmentent comme $\log |v|$ si v tend vers zéro et la dérivée $\Phi'_v(u, v)$ comme $\frac{1}{v}$. Donc, en remarquant encore l'inégalité

$$\left| \int_x^a \rho_n dx \right| > (a-x)m'$$

nous aurons la condition suivante :

$$\left| \Phi [T_n(x'), \int_x^{\infty} \rho_n dx] \rho_n(x') - \Phi [T_{n-1}(x'), \int_x^{\infty} \rho_{n-1} dx] \rho_{n-1}(x') \right| < \\ < [\delta_1 |\log|x-x'| + \delta_2] \cdot [|T_n - T_{n-1}| + |\rho_n - \rho_{n-1}|] + \\ + \frac{\delta_3}{|x-x'|} \left| \int_x^{x'} \rho_n dx - \int_x^{x'} \rho_{n-1} dx \right| \quad (28)$$

$\delta_1, \delta_2, \delta_3$ étant des constantes positives déterminées pour toute la suite (19).

D'après la relation de récurrence (20) et les propriétés exprimées par les inégalités (26), (27) et (28), les fonctions $T_n(x)$ satisferont, quel que soit n , à l'inégalité:

$$|T_n - T_{n-1}| < k [k_1' |\log(a-x)| + k_2'] (a-x) |\rho_{n-1} - \rho_{n-2}| + \\ + k [k_1'' |\log x| + k_2''] \cdot x \cdot |\rho_n - \rho_{n-1}| + \\ + \int_0^a [\delta_1 |\log|x-x'| + \delta_2] [|T_{n-1} - T_{n-2}| + |\rho_{n-1} - \rho_{n-2}|] dx' + \\ + \int_0^a \delta_3 \cdot \text{borne sup. } |\rho_{n-1} - \rho_{n-2}| dx. \quad (29)$$

Mais les bornes supérieures des produits $(a-x) \log(a-x)$; $x |\log x|$ et de l'intégrale $\int_0^a |\log|x-x'|| dx'$ tendent vers zéro avec a , nous aurons donc

$$|T_n - T_{n-1}| < \Omega \cdot \text{borne sup. } [|T_{n-1} - T_{n-2}| + |\rho_{n-1} - \rho_{n-2}|] \quad (30)$$

Ω étant une constante positive qui peut être choisie aussi petite que l'on veut, pourvu que a soit suffisamment petit. Or, d'après la seconde relation (20) et la propriété (25), nous pouvons choisir une constante μ telle que

$$|\rho_{n-1} - \rho_{n-2}| < \mu \cdot \text{borne } |T_{n-1} - T_{n-2}| \quad (31)$$

donc

$$|T_n - T_{n-1}| < \Omega \cdot (\mu + 1) \cdot \text{borne sup. } |T_{n-1} - T_{n-2}| \quad (32)$$

Nous voyons donc, d'après la propriété de la constante a , que la série

$$T_0 + \sum_{i=1}^{\infty} (T_i - T_{i-1}) \quad (33)$$

sera uniformément convergente si a est suffisamment petit.

La limite de la série (33) est précisément la fonction $T(x)$ qui représente la solution du problème proposé. On pourra démontrer en outre l'unicité de la solution.

Nous avons donc démontré rigoureusement l'existence d'une distribution de la masse gazeuse qui ne sera pas troublée sous l'action simultanée des forces de gravitation et du rayonnement polychromatique. Le résultat obtenu est important pour la Physique de la stratosphère.

ST. LANDAU-ZIEMECKI: SPECTRES D'IODE

Fig. 1.

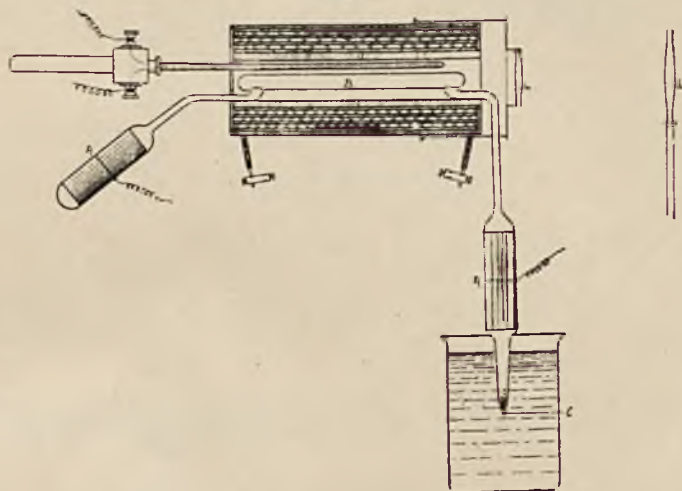


Fig. 2.

Partie ultraviolette

Partie violette



3281 Å 3384 Å

Température ord.
Spectre de bandes.
Exposition: 3 min.

Tempér. 920° C. Lumière
émise par le four électrique.

Tempér. 940° C. Spectre
simple d'iode monoatomique;
exposition: 5 min.

Temp. 550° C. Spectre de bandes. Quelques faibles
lignes apparaissent dans l'ultraviolet.

Temp. 940° C. Spectre de lignes servant de compar.

SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO

TOM II : 1921—22

(zeszyt 1)

*COMPTES RENDUS DES SÉANCES
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE*

TOME II : 1921—22

(fascicule 1)

WARSZAWA
WYDANE PRZY CZĘŚCIOWYM ZASIŁKU WYDZIAŁU NAUKI
MINISTERSTWA W. R. i O. P.

1924

SPRAWOZDANIA I PRACE

POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYKÓW

Tom II, 1920 - 22

(Część II)

WYDAWCA: WYDZIAŁ FIZYKI

WARSZAWA, 1922

Wydrukowano w Warszawie

(Część II)

SPIS RZECZY—TABLE DES MATIÈRES

	<i>Str.—Page</i>
<i>S. Pieńkowski.</i> Potencjał przy wyładowaniu przez krótkie iskry.—Différence des potentiels dans les décharges par les étincelles courtes	1
<i>K. Zakrzewski.</i> Uwagi dotyczące helu i jego zastosowań. — Remarques sur l'hélium et ses applications	8
<i>Marja Asterblum.</i> Zmiany trwałe przy fluorescencji cieczy. — Les modifications permanentes dans les liquides fluorescents	12
<i>W. Świętosławski.</i> O prawie A. Doroszewskiego. — Sur la loi de A. Doroszewski	19
<i>C. Fawłowski.</i> Stosowalność prawa Beera do ośrodków mętnych.—Sur l'application de la loi de Beer aux milieux troubles	21
<i>J. Falkowska.</i> O przepływie cieczy lepkiej przez otwór w ścianie płaskiej.—Sur l'écoulement d'un liquide visqueux par une ouverture dans une plaque	27
<i>Cz. Białobrzewski.</i> Uzupełnienie do artykułu „Rozpraszanie światła i błękitny kolor wody“. — Supplément à l'article „Sur la diffusion de la lumière et le bleu de l'eau“	29
<i>L. Wertenstein i H. Dobrowolska.</i> O dyfuzji pierwiastków promieniotwórczych w metalach. — Sur la diffusion de corps radioactives dans les métaux	31

S. PIENKOWSKI

Potencjał przy wyładowaniu przez krótkie iskry

Différence de potentiels dans les décharges par les étincelles courtes

Résumé.

On a étudié le rôle et le caractère des couches brillantes qui apparaissent dans les étincelles au voisinage des électrodes. Les mesures des différences de potentiels dans la décharge de 950 étincelles par seconde env, donnant le courant efficace de 24 mA env, ont montrées que, pour des étincelles très courtes, le gradient de potentiel est beaucoup plus grand que pour des étincelles plus longues. Les courbes de la fig. 3 p. 3 montrent la variation des indications de l'électromètre avec la longueur des étincelles.

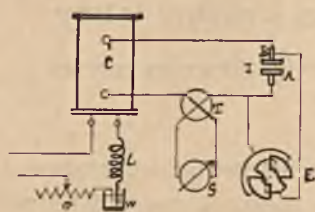
La valeur du gradient de potentiel dépend, avant tout, de la nature des électrodes, qui également influe considérablement sur l'épaisseur de la couche dans laquelle se manifeste une chute importante du potentiel. Dans cette couche sont excitées à l'émission les vapeurs du métal; au delà n'apparaît que le spectre du gaz. L'épaisseur de la couche déterminée par la longueur des raies du spectre du métal et par la mesure de la distance à laquelle se manifeste le fort gradient de potentiel a été trouvée la même.

Il est établi que c'est à la présence de vapeurs du métal des électrodes qu'est due l'élévation du gradient de potentiel au voisinage des électrodes.

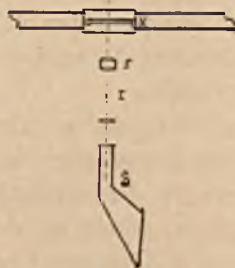
§ 1. Wstęp. W iskrze elektrycznej nieskondensowanej występuje świecenie gazu na całej długości iskry, w pobliżu zaś elektrod widoczne są warstwy świecące o wiele silniej. W związku z badaniami nad widmem iskry zwróciłem uwagę na charakter i rolę tej warstwy. Pomiarы elektryczne wykazały, że, szczególnie przy wyładowaniu przez szybko po sobie następujące krótkie iskry, potencjał zmienia się w sposób charakterystyczny.

Guy i Monasch ¹⁾ zauważyli, że w łuku prądu przemiennego, pomiędzy elektrodami metalowymi, występuje anormalny wzrost siły elektromotorycznej i przypisywali to powstaniu nowych drgań elektrycznych. Badając to zjawisko, Merkel ²⁾ potwierdził obserwacje wyżej wymienionych autorów i wykazał, że drgania, których istnienie oni przypuszczali, w rzeczywistości nie występują. Wskazał natomiast rolę potencjału zapalania łuku i potencjału wyładowania; anomalje dotyczą, według Merkela, tylko pierwszego. Danych dotyczących iskry literatura nie zanotowała. Wykażę poniżej, że i w iskrze istnieje w pobliżu elektrod znaczny spad potencjału.

§ 2. Metoda i wyniki pomiaru różnicy potencjałów. Rysunek 1-szy



Rys. 1.



Rys. 2.

przedstawia ogólny układ przyrządów. Iskra I przebiegała pomiędzy krążkami metalowymi o średnicy 3—4 cm. ustawionymi poziomo. Odległość pomiędzy nimi mogła być zmieniana za pomocą śruby mikrometrycznej maszyny dzielniczej. Krążki były połączone z uzwojeniem wtórnym cewki indukcyjnej C, której obwód pierwotny zawierał przerwacz *Wehnelta* W, samoindukcję L i opornicę O. Prąd skuteczny w iskrze mierzony był za pomocą ogniwa termoelektrycznego T połączonego z galwanometrem G. Do mierzenia różnicy potencjałów służył elektrometr kwadrantowy E specjalnie zbudowany, od którego odjęto 2 kwadranty, a pozostałe rozsunięto tak, aby móc mierzyć znacznie większe różnice potencjałów. Elektrometr ten można było cechować za pomocą przyrządu *Kelvina* znanego typu *Siemens i Halske*.

Aby zmierzyć ilość wyładowań na sekundę rzucano obraz iskry I (Rys. 2) za pomocą obiektywu F na kliszę K, przesuwaną ze znaną prędkością na odpowiednim wózku. Licząc ilość obrazów na długości kliszy, z łatwością oznaczmy częstotliwość bicia iskier.

Widmo otrzymano, rzucając obraz iskry na równoległą do niej szklaną linę spektrografu S.

Z wielkiej ilości danych liczbowych przytoczę tylko kilka seryj.

¹⁾ Eclairage électr. 34 s 305, 35 s 18, 1903.

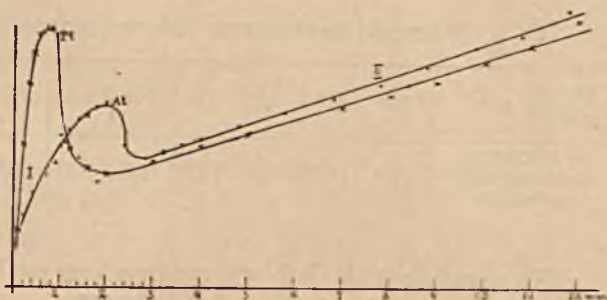
²⁾ Ann. der Phys. 43 s. 725-748 1913.

TABLICA I.

Płytki Pt; prąd skut. 24,2 mA; 952 wyład. na sek.

Długość iskry mm	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0	1,1	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0		
Wychylenie elektrometru podziałek	6,5	15,0	21,5	24,0	26,8	27,0	28,0	29,0	16,0	15,3	14,7	13,7	12,5	11,0	12,0		
Długość iskry mm	3	4	5	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Wychylenie elektrometru podziałek	13,3	14,8	16,2	19	20,3	21,8	23,8	25,6	28,3	29,8	31	32,3	34,4	36	38,2	39,6	40,7

Na podstawie tych liczb wykreślono krzywą Pt na rys. 3; wykazuje ona przebieg interesujący. Występują jakgdyby trzy różne obszary. W pierwszym, dla iskier bardzo krótkich, stwierdzamy wzrost różnicy potencjałów ze zwiększeniem długości iskry; w drugim wzrost ten jest wiele powolniejszy, wreszcie w obszarze przejściowym różnica potencjałów zmniejsza się pomimo zwiększania długości iskry.



Rys. 3.

Zupełnie analogiczne wyniki otrzymamy, jeśli zmienimy elektrody, jak to wykazuje tablica II-ga.

TABLICA II

Płytki Al; prąd skut. 24,4 mA; 946 wyład. na sek.

Długość iskry mm	0,2	0,4	0,6	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	3,2	3,6	4,8	4,8	5,8
Wychylenie elektrometru podziałek	7,6	9,9	11,8	13,2	14,8	16,6	17,7	18,1	19,0	19,3	18,0	15,0	14,2	15,0	15,6	17,0	18,6
Długość iskry mm	6,8	7,8	9,8	10,8	11,8	12,8	13,8	14,8	15,8	16,8							
Wychylenie elektrometru podziałek	20,0	21,5	25,5	26,7	29,5	30,7	32,6	33,8	36,0	39,0							

Na podstawie tych liczb wykreślono krzywą *Al* na rys. 3; wykazuje ona ten sam charakter co i krzywa *Pt*.

§ 3. **Zapóźnienie.** Wiemy, że w szeregu iskier trudniej przebiega pierwsza aniżeli następne; po przejściu pierwszych iskier, możemy dość znacznie wydłużyć następne, przy użyciu tego samego źródła siły elektromotorycznej. Analogiczne zjawisko występuje przy przejściu iskry z obszaru I-go do następnego.

Pomiary zebrane w tablicy II-ej były robione przy stopniowym wydłużaniu iskry. Tablica III-cia daje wyniki, otrzymane przy zmniejszaniu długości iskry.

TABLICA III

Warunki takie same jak wskazane w tablicy II.

Długość iskry <i>mm</i>	5,0	4,0	3,0	1,8	1,6	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7	0,5
Wychylenie elektrometru podziałek	15,3	14,8	12,4	15,8	16,3	16,7	16,1	14,6	14,0	13,3	12,0	10,3

Na zasadzie tych liczb wykreślono krzywą B (rys. 4); krzywa A jest wykreślona na podstawie danych tablicy II-ej.

Inna para pomiarów, wykonana w innych warunkach dała liczby zebrane w tablicach IV i V.

TABLICA IV

Długość iskry jest stopniowo zmniejszana.

Długość iskry <i>mm</i>	2,5	2,1	1,9	1,7	1,5	1,3	1,1	0,9	0,7	0,5
Wychylenie elektrometru podziałek	11,9	13,4	16,5	17,9	18,8	17,9	16,0	14,4	12,6	11,2

TABLICA V

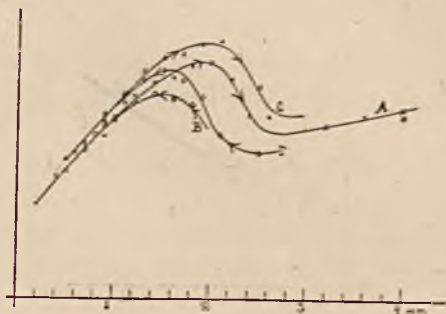
Długość iskry jest stopniowo zwiększana.

Długość iskry <i>mm</i>	0,5	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,8	2,1	2,5	3,0
Wychylenie elektrometru podziałek	11,3	15,0	16,7	18,6	19,7	20,0	20,8	21,0	17,4	15,6

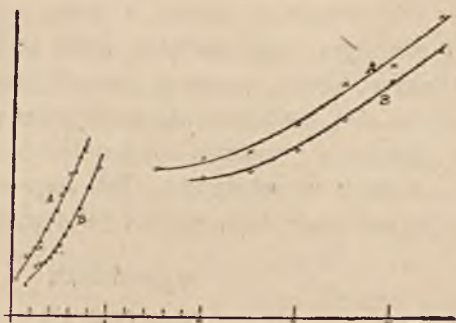
Zmiany wykazane przez te liczby są zobrazowane na krzywych *D* i *C* (rys. 4). Krzywe *A* i *B*, jak również *C* i *D* wskazują zupełnie wyraźnie na zwiększenie obszaru pierwszego przy iskrach rosnących. Można by to scharakteryzować mówiąc, że położenie granicy obszaru o znacznym spadzie potencjału zapóźnia się w stosunku do zmian długości iskry.

§ 4. Obszar przejściowy.

Przy pracy, zwraca uwagę niestabilność isker w fazie przejściowej, kiedy różnica potencjałów zmniejsza się pomimo wydłużania iskry. Tak wskazania elektrometru, jak i dźwięk wydawany przez iskry, zdają się wskazywać, że występują tutaj dwa różne rodzaje isker. W celu bliższego zbadania tego faktu, zmieniono cokolwiek elektrometr, nadając większą ruchliwość płytce ruchomej pomiędzy kwadrantami przez zmniejszenie tłumienia jej ruchów i znaczne zredukowanie jej momentu bezwładności. Okazało się wówczas, że o ile w obszarze I-szym i II-gim pomiary można wykonywać poprawnie, w obszarze przejściowym, elektrometr wykazuje tak nagłe i częste wahania, że żaden pomiar nie jest możliwy.



Rys. 4.

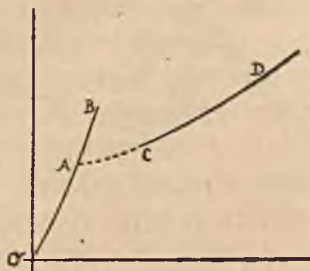


Rys. 5.

Nie przytaczając liczb, wskażę tylko wykresami te części krzywych, dla których pomiary mogły być wykonane (Rys. 5). Krzywe te odnoszą się do elektrod miedzianych. Składają się one z dwóch różnych części, przedzielonych obszarem, w którym typ wyładowania ciągle się zmienia. Ta ustawiczna chwiejność stanu wyładowania każe wnioskować, że w tym obszarze nie mamy swoistego, charakterystycznego typu wyładowania, a tylko mieszaninę isker dwóch różnych rodzajów.

(Zmiana kształtu krzywych *A* i *B* w stosunku do odnośnych części krzywych *Pt* i *Al* na rys. 3, jest spowodowana zmianą skali elektrometru).

§ 5. Rola metalu elektrod. Z powyższego wynikałoby, że w rzeczywistości mamy do czynienia z dwoma typami iskier, odpowiadającymi czę-



Rys. 6.

elektrod, przy długich — gaz, w którym zachodzą wyładowania.

Wynikałoby zatem z powyższego, że w pobliżu elektrod tworzy się warstwa pary metalu; para ta bierze udział w przenoszeniu prądu w iskrze. Skoro, w miarę zmniejszania długości iskry, dwie warstwy par zetkną się, wyładowanie następuje w lwiej części w parze metalu. Jak to wykazują pomiary, spad potencjału w tej parze jest o wiele znaczniejszy aniżeli w powietrzu. Tak naprz. z pochylenia krzywych otrzymamy w jednostkach dowolnych i jako wielkości orientacyjne:

w powietrzu	16	podz./cm iskry
w parach Al	89	" "
" Pt	180-200	" "

Istnienie znacznego pola elektrycznego w pobliżu elektrod w łuku elektrycznym, wynika również z danych optycznych, dotyczących tej warstwy. Jak to stwierdzili *Nagaoka* i *Sygiura* ¹⁾ w cienkiej warstwie, w pobliżu bieguna łuku żelaznego, występuje zjawisko *Starka*. Jest to zupełnie zgodne z wynikami przedstawionymi tutaj, na co też zwróciłem uwagę na innym miejscu ²⁾.

Jak można wnioskować z długości iskier 1-go rodzaju, grubość warstwy par metalu zależy przede wszystkim od jego natury. W założeniu, że grubość jej F jest jednakową na obydwóch elektrodach, byłaby ona dana przez połowę największej długości l iskry o nośnikach par metalowych. Oto kilka liczb dających wartości przybliżone:

¹⁾ Nature № 2787. 1923.

²⁾ Nature.

	<i>l</i>	<i>d</i>
<i>Pt</i>	0,8 mm	0,4 mm
<i>Al</i>	1,5-2 "	0,7-1,0 "
<i>Cu</i>	0,8 "	0,4 "

Odległość, na jaką mogą przechodzić cząsteczki pary metalu, zależy musi również od warunków wyładowania; ta kwestja jest jednak dopiero w opracowaniu.

§ 6. **Analiza widmowa wyładowania.** Analiza widmowa potwierdziła w zupełności wnioski, wyprowadzone z formy wyżej przytoczonych krzywych. Obraz iskry pionowej był rzucony na równoległą do niej szczelinę spektrografu w ten sposób, aby otrzymać widmo całej iskry aż do powierzchni elektrod.

Iskry dłuższe (obszar II) dają na całej długości pasma azotu nie słabnące w żadnym punkcie. Prążki metalu są zarysowane tylko w bezpośrednim sąsiedztwie elektrod; przedłużają się na bardzo nieznaczną odległość wzdłuż iskry.

Iskry krótsze, o znacznym spadzie potencjału, (obszar I) dają prążki metalu na całej długości iskry, bez osłabienia. W obszarze przejściowym prążki metalu też przebiegają wzdłuż całego widma, jednakże są one o wiele słabsze, aniżeli w obszarze pierwszym. Potwierdza to pogląd, że w obszarze przejściowym mamy do czynienia z iskrami o nośnikach metalowych (obszar I-y) i z iskrami o nośnikach gazowych (obszar II-gi). Pierwsze występują w mniejszej liczbie i dlatego prążki metalowe są słabsze. Jednocześnie widmo iskry typu I-go wykazuje bardzo silne osłabienie pasm azotu; zaledwie główce pasm występują wyraźnie, wówczas gdy dalsze prążki można otrzymać tylko po wielokrotnie dłuższej ekspozycji.

Jeśli jednak świecenie par metalu jest związane ze zwiększonym spadem potencjału, grubość warstwy wyróżniającej się optycznie, winna być taka sama, jaka jest wskazana przez dane elektryczne. Oczywiście nie może być mowy o ścisłym pomiarze: z jednej strony, nie urywają się nagle, a gasną na pewnej długości, z drugiej strony, obszar iskiek I-go typu też nie może być wyznaczony ze znaczną ścisłością. Porównanie to zrobiłem dla platyny. Mierzac na kliszy długość prążków metalu i znając zmianę wymiarów, jaką wprowadza układ optyczny spektrografu, możemy określić grubość warstwy w jakiej świecą atomy metalu. W trzech różnych warunkach otrzymano

0,91 0,85 0,65 mm.

Jeśli przypomnimy, że krzywa na rys. 3 daje grubość tej warstwy określoną elektrycznie równą

0,7 — 0,8 mm

stwierdzimy dość znaczną zgodność.

Bezwątpienia, zatem, anormalną zmianę potencjału powodują pary metalu elektrod, co jest w związku z wielkością pola elektrycznego, koniecznego do ich jonizacji.

Trudniejszym jest do wyjaśnienia istnienie spadku potencjału po rozdzielaniu dwóch warstw par metalu. Wymagałoby to obecności specjalnych ładunków przestrzennych na granicy pary i gazu; dzięki czemu zbierałyby się tam one? Nie jest wykluczonem, że znaczną rolę odgrywa tutaj zapóźnienie, o którym była mowa w § 3.

Sądzę, że prace rozpoczęte wyjaśnią wiele punktów ciemnych w tych zjawiskach.

§ 7. Wyniki. 1) Stwierdzono, że przy wyładowaniu przez iskry krótkie i częste, spad potencjału wzrasta znacznie w cienkich warstwach w pobliżu elektrod.

2) Wielkość tego spadku zależy przedewszystkiem od natury metalu elektrod.

3) W warstwie tej są pobudzone do świecenia pary metalu, poza nią tylko gaz otaczający.

4) Grubość tej warstwy, przy danych warunkach wyładowania, zależy znacznie od natury metalu.

5) Przy stopniowym wydłużaniu iskry obserwujemy większą grubość warstwy par metalowych, aniżeli tę, jaką otrzymamy zmniejszając tę odległość.

*Zakład Fizyczny
Uniwersytetu Warszawskiego.*

Kwiecień 1923 r.

K. ZAKRZEWSKI

Uwagi dotyczące helu i jego zastosowań

Remarques sur l'hélium et ses applications

1. On sait que l'hélium trouve dans les procédés cryogéniques une application importante. A l'aide d'un cycle d'hélium on peut obtenir les plus basses températures, jusqu'à -272° C. environ, auxquelles jusqu'à présent nous sommes parvenus. Voici cependant une observation qui ne sera, pas, peut-être, dénuée d'intérêt: on pourrait également se servir d'hélium dans des recherches dans lesquelles le froid ne doit pas être poussé aussi loin, par exemple, lorsqu'on désire atteindre les températures au dessous de celles qui sont réalisables à l'aide de l'air liquéfié. L'air liquide bouillant sous la pression atmosphérique donne -190° C. environ. Pour aller plus

loin, on réduit la pression, mais on se heurte bien vite à une difficulté insurmontable qui résulte de la solidification de l'azote et de l'oxygène. Pour atteindre les températures inférieures on peut avoir recours à des gaz moins facilement liquéfiables: le néon et l'hydrogène. Le néon cependant est rare et très cher. Quant à l'hydrogène, son emploi comporte des dangers sérieux; et c'est pourquoi dans la pratique on se sert rarement de l'un ou de l'autre. Pour obtenir des températures au dessous de -200°C ., on pourrait évidemment faire usage de mélanges gazeux contenant de l'hélium. L'hélium ajouté p. ex. à l'azote ou à l'oxygène réduira la température critique, ainsi que les points d'ébullition du mélange. La limite de température que l'on peut réaliser à l'aide d'un mélange donné, dépend de l'abaissement du point de solidification de l'azote et de l'oxygène dans le mélange liquide. Des mélanges contenant l'hydrogène au lieu de l'hélium pourraient également servir, mais le danger d'une explosion subsiste dans ce cas.

2. Depuis que l'on sait que l'hélium est un des produits de la désintégration des corps radioactifs, on incline à supposer que tout l'hélium a son origine dans les procès radioactifs. Cette hypothèse conduit cependant à des difficultés. La quantité de l'hélium dans la Nature étant très considérable, on serait forcé d'admettre aussi l'existence de quantités considérables de corps radioactifs; leur présence ne se manifeste en aucune manière. Il semble donc probable qu'à part l'hélium produit par la désintégration radioactive, il existe de l'hélium „fossile“ ou primitif qui a été transporté du soleil à la terre lorsque celle-ci s'était détachée de ce corps céleste. On suppose parfois que l'hélium fossile n'a rien de commun avec la radioactivité. On sait en effet que les spectres du soleil et des astres manifestent les raies de l'hélium, mais ils ne contiennent aucunement les raies qui appartiendraient à des substances radioactives. Cette circonstance en toute probabilité est extrêmement importante; on peut dire qu'elle n'a pas trouvé dans la théorie de radioactivité l'attention qu'elle mérite. Tout s'expliquerait, si l'on pouvait supposer que la durée moyenne de la vie des corps radioactifs, aux températures très élevées des corps célestes, fusse beaucoup plus courte qu'elle ne l'est à la surface de notre planète. Les phénomènes et les procès radioactifs pourraient déjà être accomplis sur le soleil, ayant laissé seulement les produits définitifs: l'hélium et le plomb. Dans cette hypothèse, même s'il était prouvé que l'hélium fossile existe, on ne saurait affirmer que cet hélium n'ait son origine dans des procès radioactifs. D'après *R. B. Moore*, la question de l'origine de l'hélium peut être attaquée de la manière suivante. On sait que le spectre du soleil contient des raies qui jusqu'à présent ne sont pas identifiées. On suppose quelquefois qu'elles révèlent l'existence d'éléments inconnus. En l'admettant il faut bien reconnaître que ces éléments sont plus légers non seulement que l'hélium mais

même que l'hydrogène. Si l'hélium provenant directement du soleil existe il doit contenir aussi des traces des éléments auxquels nous venons de faire allusion. *M. Moore* nous annonce qu'il se prépare à les isoler; si ce but était atteint, une grande découverte aurait été faite qui modifierait profondément nos théories de la structure des atomes. On y trouverait peut-être la preuve que le noyau d'hydrogène est composé de parties encore plus petites.

Dans cette discussion une autre question s'impose: les isotopes de l'hélium existent-ils? Nous savons que l'atome d'hélium ordinaire se compose d'un noyau équivalent à quatre atomes d'hydrogène avec deux électrons à l'intérieur; d'autre part il possède encore, à l'état neutre, deux électrons périphériques. Une fois ionisés, les atomes de l'hélium, par rapport à l'hydrogène, sont caractérisés par les valeurs $m = 4, e = 1, \frac{m}{e} = 4$;

lorsqu'ils sont ionisés deux fois on a: $m = 4, e = 2, \frac{m}{e} = 2$; ces atomes constituent alors des particules α . Dans les procès radioactifs qui comportent une variation de masse, ces particules sont projetées au dehors des atomes donnant origine à des atomes d'hélium. Il s'ensuit que l'hélium provenant de la désintégration radioactive a toujours une masse égale à 4. Si seulement cet hélium existe, il n'y a pas d'isotopes. Pourtant on peut imaginer qu'ils existent; par exemple un isotope ayant seulement trois noyaux élémentaires. Pour un atome de cet isotope, une fois ionisé, la masse serait égale à 3 et l'on aurait: $e = 1, \frac{m}{e} = 3$. Dans le cas d'une ionisation

double nous aurions $m = 3, e = 2, \frac{m}{e} = 1,5$; un atome pareil serait ana-

logue à une particule α . Un isotope avec $m = 2$ serait impossible pour l'hélium; il serait au contraire possible pour l'hydrogène qui pourrait avoir aussi un isotope avec une masse 3. Si celui-ci, était ionisé, nous aurions, ainsi que dans le cas de l'hélium, $\frac{m}{e} = 3$. Jusqu'à présent les isotopes de

l'hélium sont inconnus. Il est vrai que Sir *Ernest Rutherford* interprétant ses expériences célèbres concernant les effets du choc des particules α sur l'azote et l'oxygène, a signalé l'existence d'un isotope d'hélium de masse 3; mais il a ensuite retracté cette hypothèse.

Par une voie différente MM. *Bourget, Fabry et Buisson* ont également signalé l'existence d'une particule de masse 3. Ces savants ont observé et mesuré la largeur des raies spectrales 3726 — 3729, et 5006 A° dans le spectre de la nébuleuse d'Orion. Lorsque cette largeur est connue ainsi que la température, on peut en déduire la masse de la particule lumineuse. On

trouve de cette manière $m = 3$ pour les particules qui émettent la raie double ultraviolette et $m = 2$ pour celles qui donnent la raie verte. Ces particules paraissent donc être, peut être, des isotopes d'hélium et d'hydrogène; mais il faudrait admettre dans ce cas que ces gaz à des températures très élevées puissent émettre des spectres jusqu'à présent totalement inconnus.

Sir *J. J. Thomson* a démontré, d'autre part, que, dans les faisceaux de rayons positifs, les particules, dont la masse est 3, se manifestent quelquefois. Malheureusement les expériences faites jusqu'à présent ne permettent pas de déterminer de plus près leur nature. Sir *J. J. Thomson* supposait tout d'abord que ces molécules auraient une composition indiquée par le symbole H_3 ; elles seraient donc analogues aux molécules O_3 de l'ozone. Sir *J. J. Thomson* a ensuite proposé une autre hypothèse: la substance constituée de ces particules X_3 se comporterait comme un gaz monoatomique, malgré qu'elle paraisse un peu plus active dans ses propriétés chimiques. Il ne paraît pas impossible que cette substance soit un isotope de l'hélium, d'autant plus que l'on constate la présence de particules X_3 dans le résidu léger de la distillation fractionnée de l'air liquide et aussi dans les gaz qui se dégagent avec l'hélium de quelques métaux sous l'action des rayons cathodiques.

L'existence d'isotopes de l'hélium une fois démontrée, on aurait par là-même la preuve qu'il existe de l'hélium n'ayant pas son origine dans les procès radioactifs; soit encore que d'autres phénomènes aient eu lieu ou aient peut-être lieu encore dans lesquels, au lieu de particules α , des particules différentes prennent naissance. Il semble donc qu'il y aurait intérêt à chercher ces isotopes dans tous les cas où l'on n'a pas la certitude que l'hélium provienne de corps radioactifs, c'est à dire dans le cas de l'hélium atmosphérique, de celui qui provient des sels de potassium etc.

Contrairement aux autres cas connus jusqu'à présent, les isotopes de l'hélium, grâce à la variation considérable de la constante de *Rydberg*, auraient des spectres sensiblement différents de celui de l'hélium ordinaire. D'autre part, les différences considérables de leurs densités permettraient sans doute de les isoler facilement l'un de l'autre.

3. On sait que la Pologne possède de riches sources de gaz naturels. Il était intéressant de savoir si ces gaz contiennent l'hélium en une quantité suffisante pour l'exploitation industrielle. Les expériences faites à ce sujet en Amérique n'autorisent pas, là dessus, à des espérances démesurées; les couches géologiques qui en Europe sont riches en gaz naturels contiennent en Amérique, à l'exclusion de quelques cas exceptionnels, seulement de petites quantités d'hélium. Et réellement on les pays de l'ancienne Allemagne et de l'Autriche on n'a pas trouvé de quantités d'hélium dépassant 0,01%. (Exception faite d'une source en Alsace contenant 0,38%). Cependant une

exploitation d'hélium paraît possible seulement dans les cas où beaucoup de sources liées par une même conduite fournissent du gaz contenant au moins 0,25% d'hélium. Pour aborder ces problèmes par l'expérience directe, on a construit au Laboratoire de Physique de l'Université de Cracovie un appareil destiné à l'analyse des gaz et particulièrement à la détermination de l'hélium. Jusqu'à présent on a exécuté l'analyse du gaz pris à la conduite de *Krosno*. On a constaté la présence d'hélium en quantité beaucoup moindre que 0,25%.

MARJA ASTERBLUM

Zmiany trwałe przy fluorescencji cieczy

Les modifications permanentes dans les liquides fluorescents

Résumé.

Ce travail a pour but d'étudier les modifications permanentes dans les liquides fluorescents. On a étudié surtout les solutions de la fluoresceïne dans la glycérine. La solution, en couche mince entre deux lames parallèles, était exposée à la lumière d'une lampe à mercure en quartz. Elle était ensuite examinée dans l'ultramicroscope de *Cotton et Mouton*.

Les couches couvertes pendant l'éclairage par une lame de quartz subissent des modifications permanentes, comme l'a observé *M. Perrin*. L'interposition d'une mince lame en verre ou même en verre uviol empêche complètement la production des modifications; néanmoins la fluorescence de ces liquides persiste sans être accompagnée d'une modification permanente quelconque. Cette dernière n'est donc pas une conséquence nécessaire de la fluorescence. En ajustant un spectrographe à l'ultramicroscope je suis parvenue à photographier les spectres d'absorption ainsi que les spectres de fluorescence des solutions intactes et des solutions modifiées par la lumière. Avant même d'effectuer les mesures photométriques précises on peut dès à présent constater que: 1) les spectres de la solution modifiée, en comparaison des spectres de la solution intacte ne contiennent aucune bande nouvelle; 2) la bande qui est visible dans le spectre d'absorption ainsi que celle du spectre de fluorescence sont plus étendues vers les courtes longueurs d'onde dans la solution modifiée que dans la solution intacte.

On a constaté que les solutions étudiées ne se prêtent pas toutes avec la même facilité aux modifications permanentes; ces dernières ne sont pas en rapport direct avec l'intensité de la fluorescence de nos liquides.

Les faits ci-dessus ne confirment pas la théorie de *M. J. Perrin*.

Nie umiemy powiedzieć nic pewnego o tem, co dzieje się ze złożoną cząsteczką fluoryzującego ciała organicznego, w chwili wysyłania światła.

Stara teoria fluorescencji *Voigt'a* (zaczepnięta jeszcze z hipotezy *Wiedemann'a* i *Schmidt'a*), oparta jest na założeniu, że promienie padające przeprowadzają pewną ilość cząsteczek ze stanu A w stan B, a dopiero w czasie powrotu do pierwotnego stanu A następuje wysyłanie wzbudzonego światła fluorescencji. Obraz promieniowania rezonancyjnego par i gazów, przedstawiony przy pomocy atomu *Bohra* i teorii kwantów, również każe przypuszczać, że świecenie odbywa się podczas powrotu atomu ze stanu pobudzenia do stanu normalnego. I dlatego już na pierwszy rzut oka wydaje się nam dziwną teoria *Perrin'a*¹⁾, która głosi, że świecenie występuje podczas przejścia cząsteczki ze stanu normalnego w jakiś nowy stan i w nim już pozostaje, mogąc w ten sposób tylko jeden raz brać udział w świeceniu. *Perrin*, badając w cienkich warstwach fluorescencję roztworów różnych ciał organicznych, zauważył, że ciała te po bardzo krótkim czasie tracą zdolność fluoryzowania, przyczem tem prędsiej im silniej fluoryzują. W niektórych wypadkach fluorescencja przy wciąż słabnącem natężeniu, zachowuje pierwotną barwę, w innych zaś najpierw zmienia barwę, by później zniknąć zupełnie. Na podstawie tych spostrzeżeń *Perrin* dochodzi do wniosku, że zjawisku fluorescencji towarzyszy zawsze rozpad cząsteczki fluoryzującej i że właśnie ten rozpad jest koniecznym warunkiem świecenia. Cząsteczka rozpadając się wysyła jakby błyskawice w postaci światła fluorescencji.

W celu przekonania się, czy możliwym jest by istotnie przyczyną fluorescencji był rozpad cząsteczki i na czem polega zmiana zachodząca w ciałach fluoryzujących, podczas ich świecenia, rozpoczęto bliższe badania tych zjawisk.

Pierwsze próby, wykonane w warunkach opisanych przez *Perrin'a*, nie dały żadnych wyników. Światło lampy łukowej, rzucone przez soczewkę kwarcową i również kwarcowy kondensator ultramikroskopu, silnie oświetlało cienką warstwę roztworu fluoresceiny w glicerynie, zawartą między płytkami kwarcowymi; wzbudzoną fluorescencję obserwowano w ciemnym polu mikroskopu. Roztwory różnych stężeń w wodzie i glicerynie, przez dłuższy czas w ten sposób badane, nie przestawały świecić, a i barwa fluorescencji pozostawała bez zmiany, więc jak zwykle zielona z lekkim żółtawym odcieniem. Natomiast te same roztwory poddane kilkuminutowemu działaniu światła silnie skondensowanych iskier, przebiegających między elektrodami aluminiowymi, cynkowymi i kadmowymi, fluoryzowały niebieskawo, dłużej naświetlane, wyraźnie niebiesko, a czasem udawało się fluorescencję znacznie osłabić i wreszcie zupełnie zgasić. W ten sposób zmienione roztwory nie powracały już do swej pierwotnej postaci. Po upływie kilku dni posiadały w dalszym ciągu własności fluorescencyjne roztworów

¹⁾ J. Perrin. *La fluorescence*. Ann. de Phys. 1918 r. X 133 str. 5

odkształconych, nie zaś zwykłej fluoresceiny. Zmiany te można więc uważać za trwałe. Zupełnie takie samo okazało się działanie światła rtęciowej lampy kwarcowej, typu *Heraeus*; w dalszych doświadczeniach posługiwano się więc jedynie tą lampą, ponieważ jest w użyciu o wiele wygodniejsza niż iskry.

Otrzymywane zmiany były zupełnie podobne do opisanych przez *Perrin'a*, ale występowały znacznie wolniej; czas potrzebny do ich wywołania trudno było dokładnie określić, ponieważ światło fluorescencji można było badać tylko po i przed odkształceniem roztworu, a nigdy podczas naświetlania. Używano do tego celu ultramikroskopu *Mouton* i *Cotton*, podsuwając pod obiektyw kolejno roztwory, poprzednio naświetlane lampą kwarcową, oraz świeże. Wielokrotnie powtórzone doświadczenia wykazały, że omawiane zmiany mogą być wywołane jedynie przy pomocy promieni nadfioletowych, nieprzenikających przez uviol, więc o długości fali niewiększej niż 2,537 Å. Warstwa roztworu fluoresceiny w glicerynie przykryta do połowy płytką kwarcową, a do połowy uwiolową, badana w ultramikroskopie po dłuższym naświetlaniu lampą kwarcową, fluoryzowała pod kwarcem wyraźnie niebiesko, a pod uwiolem zielono i niczem nie różniła się od zupełnie świeżego roztworu. Doświadczenie to wykazuje, że niezawsze zjawisku fluorescencji towarzyszy rozpad cząsteczki, względnie zmiana ciała fluoryzującego. Tu w obu wypadkach, pominąwszy pochłaniające działanie uwiolu, były jednakowe warunki wzbudzenia fluorescencji: to samo źródło światła, to samo stężenie roztworu, ta sama grubość warstwy i ten sam rozkład w pasmie fluorescencji wzbudzonej; bo wiadomo, że fluoresceina nie tylko w naczyniach uwiolowych, ale nawet i w szklanych świeci tak samo jak w kwarcowych. (Mowa tu jest o fluorescencji widzialnej, ponieważ tylko ta dziedzina była naszym badaniom dostępna). Wygląda więc tak jakby inne promienie fluorescencję wzbudzały, a inne niszczyły cząsteczkę, co świadczy o niezależności tych zjawisk. Fotografując w jednakowych warunkach widmo rtęci, po przejściu promieni przez płytki używane do przykrywania roztworów, określono długo - falową granicę promieni niszczących fluorescencję. Chemiczne działanie tych promieni na różne ciała, znane jest już oddawna. Między innymi i gliceryna rozkłada się pod ich wpływem. Okoliczność ta bardzo utrudniała badania, ponieważ zawsze tworzyły się pęcherzyki gazu, będącego produktem rozkładu gliceryny i przeszkadzały w obserwacjach. Aby się przekonać, czy zauważone zmiany fluorescencji nie są zależne od zmian rozpuszczalnika, naświetlano kilkanaście godzin czystą glicerynę, a następnie zbadano światło fluorescencji roztworu fluoresceiny w tej naświetlanej glicerynie; okazało się, że niczem nie różniło się ono od światła świeżego roztworu w nienaświetlanej glicerynie.

W międzyczasie ukazała się praca Wood'a ¹⁾, w której popiera on tezę Perrin'a.

Ostatecznym dowodem słuszności tej teorii ma być doświadczenie z eozyną. Nie jest ono jednak zbyt przekonujące, ponieważ na różnicę w zachowaniu się badanych roztworów mogło wpłynąć silniejsze pochłanianie w roztworach bardziej stężonych. Możliwym jest, że w wypadku silnie stężonego roztworu, światło było już w tak znacznym stopniu pochłonięte w cienkiej warstwie, w pobliżu powierzchni cieczy, że wcale nie dotarło do głębi.

Doświadczenia Perrin'a i Wood'a skłoniły Pringsheim'a do zajęcia się temi zjawiskami. W pracy ²⁾ ogłoszonej pod koniec roku zeszłego, dochodzi do wniosku, że teoria Perrin'a nie jest słuszna.

Ponieważ Pringsheim do odkształcania badanych roztworów używał światła niewielkiej lampy łukowej, zbieranego jak w doświadczeniach Wood'a, soczewką szklaną i otrzymywał większe ilości zmienionych cieczy, powtórzono doświadczenia jego metodą. Nie otrzymano jednak żadnych wyników; jedynie przy użyciu kwarcowej optyki udawało się odkształcać roztwory różnych stężeń, dwu badanych preparatów fluoresceiny. Przy czym oba gatunki fluoresceiny, pod względem barwy roztworu i własności fluorescencyjnych, zachowywały się zupełnie jednakowo. Wodne roztwory fluoresceiny, naświetlane w szklanych rurkach, brunatniały czasem, podobnie jak o tem wspominają Wood i Pringsheim, ale światło ich fluorescencji pozostawało bez zmiany; zaś zmiana barwy roztworu była prawdopodobnie skutkiem parowania wody, ponieważ na ściankach rurki w bliskości kropli roztworu, widać było wyraźnie ślady rosy. Ponieważ skutkiem szybkiego parowania wody zmieniało się stężenie roztworu w czasie naświetlania, więc używano gliceryny jako rozpuszczalnika. I znów cały szereg prób potwierdził poprzednie spostrzeżenia. Roztwory zmieniały się tylko wtedy, gdy światło działało poprzez kwarc; zarówno szkło, jak uviol pochłaniały promienie potrzebne do otrzymania cieczy o niebieskawej barwie światła florescencji. Przytem zmiana zachodziła tem szybciej, im cieńsza była warstwa kwarcu, przedzielająca źródło światła od naświetlanego roztworu. Warstwa cieczy między płytkami kwarcowymi, umieszczona bezpośrednio nad lampą rtęciową, zmieniała się znacznie szybciej niż w ognisku grubej soczewki kwarcowej. Cieńsza soczewka nadawała się lepiej do tego celu, choć zawsze najszybciej zachodziły zmiany bezpośrednio nad lampą.

W celu dokładnego zbadania własności tych odkształconych cieczy, więc przedewszystkiem porównania ich widm fluorescencji i absorpcji z widmami nienaświetlanych roztworów, dorobiono małą komorę

¹⁾ R. W. Wood. *Phil. Mag.* 1922 r. № 256. str. 757.

²⁾ P. Pringsheim. *Zs. für Phys.* 1922 r. X. 176 str.

fotograficzną do mikroskopowego spektroskopu. W ten sposób można było fotografować widma fluorescencji wzbudzonej za pomocą ultramikroskopu *Cotton'a* i *Mouton'a*, w bardzo małych ilościach cieczy. Aby fotografować widma absorbcyjne, umieszczałam na stoliku mikroskopu małą 2-voltową żarówkę; do obiektywu mikroskopu przytwierdzałam płasko-równoległą blaszkę metalową, grubości 0,36 mm, opatrzoną okrągłym otworkiem o średnicy 4 mm; gdy z dwu stron blaszki zasłaniałam otwór przykrywkowymi szkiełkami, miałam rodzaj naczynka absorbcyjnego, które mieściło maleńkie ilości cieczy w warstwie o dokładnie określonej grubości. Stosowanie tej miniaturowej aparatury było konieczne ze względu na trudności związane z odkształcaniem większych ilości cieczy. Przeszkadzało tu przede wszystkim silne pochłanianie promieni nadfioletowych w roztworach fluoresceiny, a następnie tworzenie się pęcherzyków w glicerynie. Gdy bowiem roztwory naświetlano w cienkich warstwach między płytkami kwarcowymi, lub w wąziutkich rurkach kwarcowych, pęcherzyki te wypychały ciecz z tych miejsc, gdzie najlepiej dochodziło światło lampy. Najpraktyczniejsze okazało się naświetlanie cieczy w przykrytej kwarcową płytką miseczce, umieszczonej pod lampą rtęciową; ale i tu trzeba było nieraz kilkanaście godzin naświetlać kroplę cieczy, aby ją odkształcić.

Już na matówce widać było, że widmo fluorescencyjne fluoresceiny odkształconej jest wydłużone w kierunku krótkich fal, w stosunku do widma fluoresceiny świeżej. Wydłużenie jest tem większe, im dłużej ciecz była naświetlana.

Rysunek 1 jest fotografią, wykonaną na ortochromatycznej kliszy



Rys. 1.

Flavin-Hauff. Zdjęcie I jest widmem fluorescencji, naświetlanego 11½ godzin, 0,5% roztworu fluoresceiny w glicerynie; czas ekspozycji wynosił 3 godziny. Zdjęcie II wykonano w tych samych warunkach co I-e, więc to samo ustawienie aparatu i taki sam czas ekspozycji; tylko cieczą fluoryzującą był uprzednio nienaświetlany 0,5% roztwór fluoresceiny w glicerynie. Zdjęcia III-e i IV-te dają widmo światła białego (eksp. 5 i 8 minut), widmo linjowe — widmo helu (z jakąś domieszką).

Na pierwszy rzut oka wydaje się jakgdyby w widmie fluorescencji fluoresceiny odkształconej występowało nowe pasmo¹⁾ w okolicy 471 $\mu\mu$ prawdopodobnie jest to jednak tylko rozszerzenie pasma fluorescencji zwykłej,

¹⁾ Omawiane pasmo, prawie niedostrzegalne na zamieszczonej odbitce, na negatywie oryginalnym występuje b. wyraźnie.

wraz z przesunięciem maximum natężenia w kierunku krótkich fal. Osłabienie w widmie może być skutkiem niedostatecznej czułości klisz na zielone dziedziny widma. Na zdjęciach III i IV, które powinny dawać ciągłe widma, mamy z powodu zbyt krótkiego czasu ekspozycji, wyraźne osłabienie w tem samym miejscu widma. Osłabienie to występuje i po dłuższem fotografowaniu widma światła białego, ale w znacznie słabszym stopniu. Brak ten posiadają wszystkie próbowane przezemnie klisze, więc ortochromatyczne Ernemann'a, Agfa-Chromo, Agfa-Chromo-Isorapid oraz ortochromatyczne S. E. Lumière i Jougle ¹⁾).

Na rysunku 2 mamy widma pochłaniania tych samych cieczy, których widma fluorescencyjne znajdują się na rysunku 1. Więc zdjęcie II-e, jest widmem absorbcyjnym cieczy świeżej; III-te — odkształconej. Dla porównania sfotografowano również widmo pochłaniania czystej gliceryny (zdjęcie I-e), oraz widmo samej żarówki (zdjęcie IV-te). Widmo linjowe należy, jak poprzednio, do helu z jakąś domieszką. Tu również, jak na rysunku 1, widać osłabienie w zielonej dziedzinie, ale już mniej wyraźne, ponieważ światło było znacznie silniejsze. Następnie widzimy, że czysta gliceryna nic nie pochłania w dziedzinie widzialnej; zdjęcie I-e niczem nie różni się od IV-go. Natomiast świeży roztwór fluoresceiny posiada pasmo absorbcyjne w okolicy niebiesko-fioletkowej. Na zdjęciu III-em, które jest widmem pochłaniania odkształconego roztworu, pasmo to jest jakby trochę szersze i cała dziedzina fioletkowa występuje słabiej niż na zdjęciu II-em. O własnościach pochłaniania fluoresceiny odkształconej można więc powiedzieć to samo co o jej własnościach fluorescencyjnych: w widmie absorbcyjnym cieczy odkształconej występuje w stosunku do widma fluoresceiny zwykłej, prawdopodobnie tylko rozszerzenie, względnie przesunięcie pasma w kierunku fal krótkich. Narazie więc zdjęcia te nie mówią nam nic o tem, że fluoresceina odkształcona jest jakimś chemicznie zupełnie innym produktem niż fluoresceina zwykła; zmiany jakie zaszły w tych cieczach mogą być równie dobrze natury fizycznej jak fotochemicznej.

Podczas tych doświadczeń zauważono, że naogół roztwory fluoresceiny zachowują się dość kapryśnie pod działaniem światła. Nieraz ty-



Rys. 2.

¹⁾ Możliwe, że błąd ten da się usunąć przez specjalne uczulenie klisz na zielony kolor, przy pomocy pinaflavol'u.

godniami nie mogłam otrzymać takiego roztworu, któryby się łatwo zmieniał, nietylko w ilości potrzebnej do ściślejszych badań, ale nawet w cienkich warstwach. (Zaznaczam, że używane przezemnie fluoresceina i gliceryna były stale z tego samego zapasu). Bezwarunkowo stężenie wywiera tu duży wpływ; bardzo stężone roztwory np. zupełnie nie dają się odkształcać, ale nie można tu ustalić żadnej prawidłowości. Często-kroć dokładnie mianowane roztwory jednakowych stężeń, zachowywały się w tych samych warunkach w różny sposób. Jedne zmieniały się bardzo szybko, inne wolniej lub wcale; jedne ciemniały, inne blakły, przytem różnice te były zupełnie niezależne od światła fluorescencji tych roztwo-rów. O tych różnicach w zachowaniu się roztworów wspomina też coś *Pringsheim*, twierdzi, że zależą one od zanieczyszczeń i że można je usu-nąć myjąc starannie naczynia. Widocznie jednak wpływają tu bardzo drobne i zupełnie przypadkowe zanieczyszczenia, ponieważ w naszych doświadczeniach zawsze jednakowo staranne czyszczenie naczyń dawało różne wyniki. ¹⁾

Opisane tu doświadczenia odmawiają słuszności teorii *Perrin'a*; bo już sam fakt, że zmiany cieczy otrzymano jedynie przez kwarc, i w dodatku niezawsze, a wszystkie roztwory fluoryzowały doskonale na-wet w szkłe, dowodzi, że fluorescencja może zachodzić jednocześnie z od-kształceniem cieczy, ale bynajmniej nie jest z niem ściśle związana; przed-wczesne jest określenie natury tego odkształcenia, ale w żadnym razie nie można go uważać za bezpośrednią przyczynę fluorescencji. Otrzymywa-nie przez *Pringsheim'a* i *Wood'a* podobnych zmian przy pomocy optyki szklanej, tłumacząc sobie tem, że widocznie były jakieś drobne różnice che-miczne w badanych ciałach organicznych (co jest bardzo prawdopodobne ze względu na olbrzymią ilość odmian fluoresceiny), które nie wpływały na zdolności fluoryzowania, ale bardzo zwiększały czułość na działanie światła, co jest jeszcze jednym dowodem niezależności tych zjawisk.

Z otrzymanych fotografii ściślejsze wnioski będzie można wycią-gnąć dopiero po dokładnem sfotometrowaniu klisz. Narazie powiedzieć możemy tylko tyle, że prawdopodobnie mamy tu jedynie rozszerzenie, względnie przesunięcie pasm poprzednio istniejących, nie zaś powstawa-nie nowych. Możliwem więc jest, że tu nie zachodzi żadna istotniejsza przemiana ciała fluoryzującego, a tylko jakieś drobne zmiany warunków świecenia, coś w rodzaju zmian zależnych od stężenia czy temperatury. A jeżeli nawet światło padające zmieniło chemicznie cząsteczkę fluoryzu-jącą i posiada ona teraz inne widmo fluorescencyjne, lub zupełnie straciła

¹⁾ W ostatnich doświadczeniach wszystkie roztwory dawały się w krótszym lub dłuższym czasie odkształcać.

zdolność fluoryzowania, to fakt ten również nie zdoła nas przekonać o słuszności teorii *Perrin'a*, skoro wiemy, że fluorescencja zachodzi niezależnie od trwałych zmian fluoryzującej cieczy.

W Y N I K I.

1. Przy naświetlaniu glicerynowych roztworów fluoresceiny stwierdzono, że zachodzą w nich trwałe zmiany.

2. Powyższe zmiany można było wywołać w badanych przez nas roztworach, jedynie przy pomocy promieni nadfioletowych o długości fali niewiększej niż 2537 Å.

3. Zmiany trwałe glicerynowych roztworów fluoresceiny nie są związane z wysyłaniem przez nie światłem.

4. Na zasadzie otrzymanych widm absorpcji i fluorescencji, świeżych i odkształconych roztworów można przypuszczać, że:

a) w widmach cieczy odkształconej, w stosunku do widm cieczy świeżej, nie występują żadne nowe pasma.

b) Zarówno w absorbcyjnym jak i w fluorescencyjnym widmie cieczy odkształconej, pasmo jest szersze i bardziej przesunięte w kierunku fal krótkich, niż w widmie cieczy świeżej.

5. Nie wszystkie fluoryzujące roztwory z jednakową łatwością ulegają odkształceniom.

6. Powyższe fakty nie potwierdzają teorii *Perrin'a*.

Pragnę na tem miejscu serdecznie podziękować P. Prof. *Pieńkowskiemu* za łaskawe wskazanie mi tematu, oraz za stałą pomoc i cenne wskazówki, których nie szczędził mi nigdy podczas trwania mej pracy.

Zakład Fizyczny
Uniwersytetu Warszawskiego.

Kwiecień 1923 r.

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

O prawie A. Doroszewskiego

Sur la loi de A. Doroszewski

Suivant la loi de A. Doroszewski, le dissolvant se partage parmi les substances dissoutes proportionnellement aux nombres des molécules de chacun des composants. Une propriété physique, examinée dans un mélange liquide de deux substances dissoutes *A* et *B* et d'un dissolvant *C*, peut être calculée si l'on suppose que ce mélange est composé de

deux solutions indépendantes, dont (I) contiendrait n_1 mol. A et $\frac{n_1 N}{n_1 + n_2}$ mol. du dissolvant C et (II) contiendrait n_2 mol. de B et $\frac{n_2 N}{n_1 + n_2}$ mol. de dissolvant C . Une nombreuse série de mesures exécutées par M. A. *Doroszewski*, a démontré une concordance parfaite entre les résultats des calculs et des mesures immédiates.

Après la mort de M. *Doroszewski* nous avons commencé à Varsovie, au laboratoire de Chimie physique de l'École Polytechnique, de nouvelles recherches, ayant pour but la vérification de la loi de *Doroszewski*. Particulièrement nous désirions trouver les extrêmes de concentration, dans lesquels la loi présente encore une concordance satisfaisante entre les calculs et les mesures immédiates. Pour rendre plus facile la comparaison des calculs avec les résultats obtenus des expériences, j'ai proposé une interprétation graphique de la loi de A. *Doroszewski*, qui simplifie considérablement la vérification des calculs exécutés. On obtient facilement cette expression graphique, si l'on dé coupe sur l'axe des abscisses les concentrations $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ et sur deux lignes verticales tracées par les points $\frac{n_1}{n_1 + n_2} = 0$ et $\frac{n_1}{n_1 + n_2} = 1$ (c'est-à-dire par les points où le mélange contient 0 0/0 et 1 0 0/0 de la substance A), les valeurs Z_A et Z_B représentant les valeurs de la propriété physique qui correspond à deux solutions: I composée d'un mol de la substance B et de N mols du dissolvant, et II composée d'un mol de la substance A et de N mols du dissolvant. Par conséquent:

$$Z_A = (m_1 + NM)_{Z_A}$$

$$Z_B = (m_2 + NM)_{Z_B}$$

où m_1 , m_2 et M expriment les poids moléculaires de nos trois substances, z_A et z_B les valeurs de la propriété physique examinée calculée pour 1 gr. de chaque solution. Une ligne droite qui joint les deux points obtenus $\left(Z_B; \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 0 \right)$ et $\left(Z_A; \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 1 \right)$ exprime le changement de la propriété physique d'un mélange quelconque de nos deux solutions, une seule condition étant admise: le nombre total des molécules du dissolvant doit rester invariable dans ce mélange ($N = \text{const.}$) et la somme des molécules des substances A et B doit toujours être égale à 1 ($n_1 + n_2 = 1$).

En effet, la propriété physique d'un mélange peut être calculée suivant la loi de *Doroszewski* de la manière suivante:

$$Z = Z_A \frac{n_1}{n_1 + n_2} + Z_B \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Il est donc clair que la valeur Z se laisse exprimer graphiquement par la longueur d'une ligne perpendiculaire à l'axe des abscisses, tracée par le point $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ et allant de l'axe des abscisses à la ligne droite $Z_A Z_B$.

CEZARY PAWŁOWSKI

Stosowalność prawa Beera do ośrodków mętnych

Sur l'application de la loi de Beer aux milieux troubles

Le but de ce travail est d'étudier le changement de l'absorption de la lumière dans les milieux troubles en fonction de l'épaisseur du milieu traversé.

On a utilisé la méthode [colorimétrique et la méthode spectro-photométrique. Les mesures colorimétriques ont été effectuées à l'aide du colorimètre de *Dubosque*, en comparant l'absorption dans la matière colorante dite „extra rouge“. Il est facile de s'assurer que, si la loi de *Beer* s'applique aux deux milieux, le rapport $\frac{d_1}{d_2}$ des épaisseurs de la couche du milieu trouble d_1 et de la couche de la matière colorante d_2 reste constant pour toutes les épaisseurs, donnant l'égalité d'éclairement dans le colorimètre. Les graphiques donnant d_2 en fonction de $\frac{d_1}{d_2}$ (p. 25 du mémoire polonais) montrent la constance remarquable de ce rapport pour des milieux troubles suffisamment stables, comme les émulsions d'eau de Cologne dans l'eau, de la colophane, l'émulsion de *Lippmann*.

Au contraire, le lait et l'émulsion photographique donnent lieu à une variation de ce rapport causée, sans doute, par la sédimentation partielle des grains. C'est pour ces deux milieux que l'on a employé la méthode spectrophotométrique. Devant les fentes du spectrophotomètre de *Koenig-Martens* était placé une cuve absorbante cunéiforme partagée en deux compartiments; dans un compartiment on introduisait l'eau, — dans l'autre le milieu

étudié. En déplaçant la cuve, on introduit dans le chemin de faisceau de lumière sensiblement monochromatique (485 — 495 $m\mu$) les épaisseurs variables du milieu. Le graphique (fig. 3) montre que la quantité $\lg \operatorname{tg} \alpha$ (en désignant par α l'angle de rotation du nicol) est proportionnelle à l'épaisseur d comme l'exige la loi de Beer.

Wobec istnienia w ośrodkach mętnych zjawisk dyfuzji i dyfrakcji światła, pochłanianie energii świetlnej w tych ciałach znacznie się komplikuje i trudno jest przewidzieć, czy do nich stosuje się klasyczne prawo Beer'a.

Dla ciał barwnych stwierdzono, że pochłanianie światła zależy od grubości d warstwy absorbującej i od stężenia c . Zależność ta jest ujęta wzorem:

$$J = J_0 e^{-\beta c d},$$

znanym pod nazwą prawa Beer'a¹⁾. W tym wzorze β jest wewnętrznym współczynnikiem absorbcji i zależy, według określenia Zoellner'a²⁾, od natury ciała i długości fali światła padającego.

Wzór Beer'a daje się zastosować do ośrodków mętnych; tylko w tym wypadku nie może być mowy o stężeniu ośrodka, lecz należy wprowadzić pojęcie o optycznej gęstości³⁾. Z dwu ośrodków optycznie gęstszym nazywamy ten, który pochłania więcej energii świetlnej. Pochłanianie światła w ośrodkach mętnych zależy nie tylko od ilości substancji rozproszonej, ale też i od rodzaju tego rozproszenia. Wielkość ziaren i ilość ich w 1 cm^3 charakteryzują optyczną gęstość mętnego ośrodka⁴⁾.

Badania nad pochłanianiem światła w ośrodkach mętnych mogą być prowadzone w dwóch kierunkach: 1) w zależności od zmian c i 2) od zmian d . Za cel mojej pracy obrałem ustalenie wpływu grubości warstwy absorbcyjnej na pochłanianie światła.

Do pomiarów, które polegały na porównywaniu pochłaniania energii świetlnej w ośrodku mętym z pochłanianiem w barwniku „extra rouge“, zastosowałem kolorometr Dubosq'a⁵⁾. Naczynia absorbcyjne tego przyrządu były prześwietlane promieniami jednobarwnymi (485—495 $m\mu$). Światło monochromatyczne otrzymałem przez użycie szeregu filtrów optycznych: siarczanu miedzi, farby „extra rouge“, folji żelatynowej, zawierającej

¹⁾ G. Rudolf, Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissoziationstheorie, 1904.

²⁾ Zoellner, Pogg Ann., 109, 244—275.

³⁾ Trabert, Meteorolog. Zeitschr. 18, 1901.

⁴⁾ Cheneveau et Audubert, Ann. de Phys. 9—13; 134—161; 1920; Werner, Ann. der Phys. 70, 480, 1923.

⁵⁾ G. Krüss u. H. Krüss, Kolorim. und quant. Spektralanalyse § 2 (1891).

dwa barwniki (Patentenblau i Phenosafranin). Przech filtrów w drodze promieni było wstawione matowe szkło w celu otrzymania światła rozproszonego.

Oznaczając przez I_0 natężenie wiązki padającej, przez I_1 — natężenie promieni po przejściu przez warstwę d_1 badanego ośrodka, a przez I_2 — natężenie promieni po przejściu warstwy d_2 barwnika, mamy na zasadzie prawa Beer'a:

$$I_1 = I_0 e^{-\beta_1 c_1 d_1} \text{ i } I_2 = I_0 e^{-\beta_2 c_2 d_2}.$$

Przymianach d_1 i d_2 można otrzymać $I_1 = I_2$, wówczas $\beta_1 c_1 d_1 = \beta_2 c_2 d_2$, czyli dla różnych wartości d_1 i d_2 , dających $I_1 = I_2$, mamy

$$\frac{d_1}{d_2} = \text{Const.}$$

Praktycznie wybierano różne grubości d_1 i mierzono odpowiednie d_2 . Pomiaru dokonano dla emulsji wody kolońskiej, kalafonji, dla emulsji Lippmann'a i fotograficznej, oraz dla wodnego roztworu mleka. Stężenia tych mętnych ośrodków są zaznaczone w tabl. I. Emulsje badane były bardzo rozcieńczone; gęstość optyczna ich odpowiadała stężeniu barwnika 0,03%

TABLICA I.

Stężenie mętnych ośrodków.

Emulsja wody kolońskiej	8 kropeł na 100 cm^3 wody dyst.
Emulsja kalafonji	3 kr. słabego roztworu kalafonji w spirytusie na 100 cm^3 w. d.
Emulsja Lippmanna	1% roztwór
Emulsja mleka	1 cz. mleka na 30 cz. wody
Emulsja fotograficzna	0,3% roztworu + $\frac{1}{2}$ cz. gliceryny.

Wyniki pomiarów kolorymetrycznych podane są w tabl. II.

(Tabl. II patrz na następnej stronie).

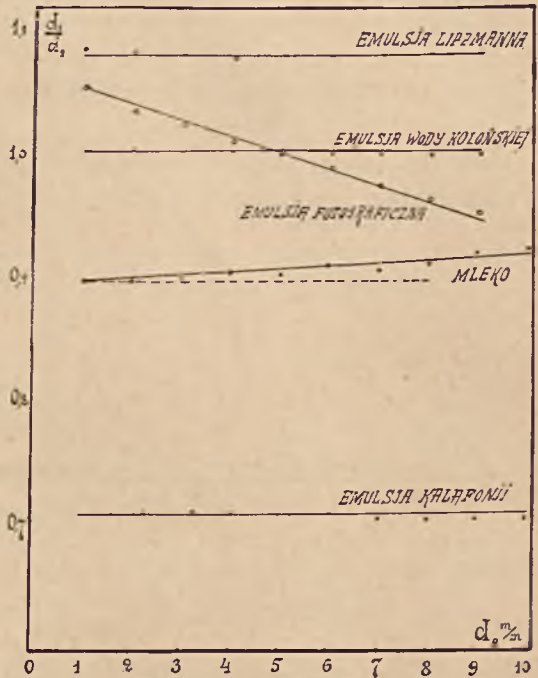
Robiąc wykresy wartości $\frac{d_1}{d_2}$ zależnie od d_2 , otrzymujemy dla każdej emulsji krzywą (rys. 1). Krzywe mleka i emulsji fotograficznej nie wykazują stałości $\frac{d_1}{d_2}$. Niezgodność wyników z prawem Beer'a powstaje wskutek nie trwałości tych mętnych ośrodków, którą można usunąć przez zagęszczenie ośrodka gliceryną i przez częste mieszanie.

Urządzenie kolorimetru nie pozwalało wprowadzić mieszadła do naczynia absorbcyjnego, wobec czego dla zbadania mleka i emulsji fotogra-

TABLICA 2

Nazwa mętnego ośrodka	Grubość warstwy w mm		Stosunek tych grubości	Średnia wartość stosunku	Odchylenie od średniej wartości
	barwnika	emulsji			
EMULSJA WODY KOLONSKIEJ	1	1,0135	1,0135	1,00377	± 0,06
	2	2,015	1,0075		
	3	3,009	1,003		
	4	4,0124	1,0031		
	5	5,0075	1,0015		
	6	6,0162	1,0027		
	7	7,0196	1,0028		
	8	8,0096	1,0012		
	9	9,0108	1,0012		
	10	10,0125	1,00125		
EMULSJA KALAFONJI	1	0,725	0,725	0,71165	± 0,009
	2	1,425	0,7125		
	3	2,1375	0,7125		
	4	2,85	0,7125		
	5	3,5625	0,7125		
	6	4,2625	0,7104		
	7	4,9625	0,7089		
	8	5,6625	0,7078		
	9	6,3625	0,7069		
	10	7,075	0,7075		
EMULSJA LIPPMANNA	1	1,0875	1,0875	1,08324	± 0,003
	2	2,1675	1,08375		
	3	3,25	1,083		
	4	4,3255	1,08125		
	5	5,4125	1,0825		
	6	6,5	1,083		
	7	7,575	1,08215		
	8	8,6625	1,0828		
M L E K O	1	0,9	0,9	Staly wzrost	
	2	1,8	0,9		
	3	2,7108	0,9036		
	4	3,6252	0,9063		
	5	4,5295	0,9059		
	6	5,4672	0,9112		
	7	6,3665	0,9095		
	8	7,3144	0,9143		
	9	8,2773	0,9197		
	10	9,195	0,9195		
EMULSJA FOTOGRAFICZNA	1	1,0565	1,0565	Staly spad	
	2	2,0750	1,0375		
	3	3,0816	1,0272		
	4	4,0528	1,0132		
	5	5,0310	1,0062		
	6	5,8878	0,9813		
	7	6,8481	0,9783		
	8	7,7480	0,9685		
	9	8,5986	0,954		

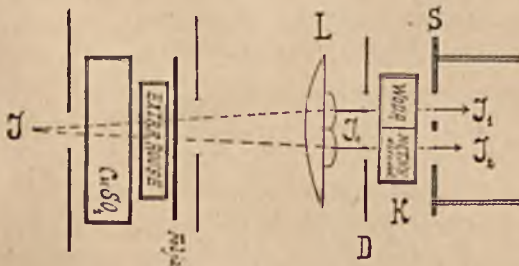
ficznej użyłem metody spektrofotometrycznej, posiłkując się spektrofotometrem *Koenig-Martens'a*¹⁾. Naczynie absorbcyjne w postaci klina (o kącie łamiącym $4^{\circ} 31'$) było przedzielone na dwie części przegrodą mikiową; do jednej połowy nalewano mętnego ośrodka, do drugiej wody, (rys. 2). Przesuwając klin przed szczelinami spektrofotometru za pomocą śruby mikrometrycznej, wprowadzano w wiązkę promieni warstwy mętnego ośrodka o różnych grubościach. Zastosowanie klina podwójnego miało wielkie zalety, ponieważ do pomiarów fotometrycznych korzystano z jednego źródła światła. Ustawiając przed klinem szparę *D* (o szerokości 1 m/m) można było prześwietlać płaską wiązką promieni warstwę mętnego ośrodka o zupełnie określonej grubości.



Rys. 1.

Natężenie I_0 światła, padającego na klin, po przejściu przez warstwę wody nie ulegnie zmniejszeniu; wówczas, gdy mętny ośrodek częściowo światło pochłonie. Natężenie I_1 promieni, przepuszczonych przez ośrodek mętny powinno ulec prawu *Beer'a* $I_1 = I_0 e^{-\beta c d}$; zgodnie ze wzorem, stosowanym do wszystkich przyrządów polaryzacyjnych, pomiędzy natężeniami I_1 i I_0 promieni, oświetlających szczeliny spektrofotometru, istnieje związek

$$\frac{I_1}{I_0} = \operatorname{tg}^2 \alpha,$$



Rys. 2.

¹⁾ *Wied. Ann*, 53, 785, 1894.

przyczem α jest kątem skreńcenia nikola. Przyjmując pod uwagę wartość I_1 , otrzymujemy wzór

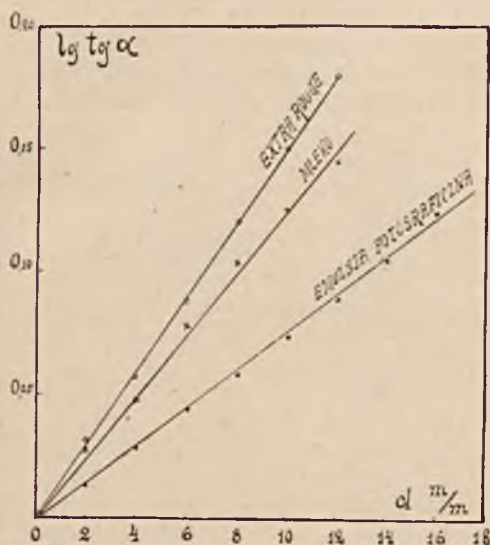
$$e^{-\beta l c d} = \operatorname{tg}^2 \alpha,$$

lub

$$d = h \lg \operatorname{tg} \alpha,$$

gdzie h jest współczynnikiem proporcjonalności. Z tego równania wynika, że kąt skreńcenia nikola jest proporcjonalny do grubości warstwy mętnego ośrodka. Pomiary pochłaniania światła w barwniku „extra rouge“ metodą spektrofotometryczną wykazały, że błąd doświadczalny nie przekraczał 0,85%.

Liczby otrzymane dla $\lg \operatorname{tg} \alpha$ z pomiarów nad mlekiem i emulsją fotograficzną podane są w tabl. III.



Rys. 3.

TABLICA III.

Nazwa mętnego ośrodka	d mm	α	$\lg \operatorname{tg} \alpha$
Emulsja fotograficzna	2	45° 55' 51" 6	0,014175
	4	46° 55' 51" 6	0,029294
	6	47° 55' 51" 6	0,04513
	8	48° 56' 38" 4	0,05997
	10	49° 56' 38" 4	0,07532
	12	50° 55' 51" 5	0,09056
Mleko	14	51° 51' 38" 4	0,106316
	16	52° 55' 51" 6	0,121793
	2	46° 54' 51" 4	0,02889
	4	48° 15' 32" 2	0,04952
	6	50° 14'	0,07978
	8	51° 59' 35" 2	0,10769
	10	53° 8' 39" 4	0,12516
	12	54° 25' 46" 5	0,14560
	14	55° 33' 20" 0	0,16377

Wykreślając krzywą (rys. 3) na zasadzie liczb, podanych w tej tabelicy, dla mleka i emulsji fotograficznej otrzymujemy linje proste, które wskazują na proporcjonalność $\lg \operatorname{tg} \alpha$ do grubości d warstwy absorbującej.

Dwa wskazane sposoby pomiarów stwierdzają, że pochłanianie światła w ośrodkach mętnych stosuje się do wykładniczego prawa *Beer'a*.

Wpływ grubości warstwy na pochłanianie światła w ośrodkach mętnych był badany przez T. Isnardi¹⁾, Chéneveau i Audubert'a²⁾ sposobem Beer'a, opartym na zastosowaniu wzoru $cd = \text{Const.}$ Niedogodność tego sposobu polega na jednoczesnych zmianach grubości warstwy i stężenia mętnego ośrodka.

Na zakończenie czuję się w obowiązku złożyć serdeczne podziękowanie mojemu kierownikowi prof. St. Pieńkowskiemu za uwagi, zrobione przy pisaniu tej pracy.

*Zakład Fizyczny
Uniwersytetu Warszawskiego.*

Kwiecień 1923 r.

J. FALKOWSKA

O przepływie cieczy lepkiej przez otwór w ścianie płaskiej

Sur l'écoulement d'un liquide visqueux par une ouverture dans une plaque

Résumé.

On expose ici les résultats de recherches qui avaient pour but la vérification expérimentale de la formule de Sampson (Phil. Trans. A. 182. 1891)

$$F = \frac{a^3 \Delta p}{12 \mu}$$

concernant l'écoulement d'un liquide visqueux par un diaphragme; on a désigné par F la vitesse d'écoulement, par a le rayon du diaphragme, par Δp la différence des pressions de deux côtés du diaphragme, par μ le coefficient de viscosité du liquide.

On a constaté une concordance avec la formule théorique à un facteur numérique près.

W pracy *Sampson'a* „On Stokes Current Function“ (Phil. Trans. A. 182, 1891) została szczegółowo opracowana analityczna teoria funkcji wypływowej *Stokes'a*. Jako jeden ze szczególnych przypadków zjawisk objętych przez tę funkcję rozważa *Sampson* ruch powolny cieczy lepkiej przez otwór w ścianie płaskiej i ustala dla tego przypadku wzór następujący:

¹⁾ Ann. der Phys. 62, 573, 1920.

²⁾ Ann. de Phys. 9 — 13, 134 — 161, 1920.

$$F = \frac{a^3 \Delta p}{12\mu}$$

gdzie F oznacza szybkość przepływu przez diafragmę;
 a — promień diafragmy;
 Δp — różnicę ciśnień w cieczy po obu stronach diafragmy;
 μ — współczynnik lepkości cieczy.

Wzór ten wyprowadzony teoretycznie był badany doświadczalnie przemennie metodą następującą:

Pomiędzy 2-ma częściami szerokiej rury była ustawiona diafragma. Wypływ z przyrządu zachodził pod stałym ciśnieniem przez wąską rurkę o wymiarach, dla których stosowało się prawo *Poiseuille'a*. Stąd szybkość przepływu przez rurkę, a więc i przez diafragmę była określona przez prawo *Poiseuille'a*.

$$F = \frac{R^4 \pi P}{8\mu l}$$

gdzie F oznacza szybkość przepływu;
 R — promień rurki;
 l — długość rurki;
 P — ciśnienie powodujące wypływ;
 μ — współczynnik lepkości cieczy.

Z zestawienia tego wyrażenia ze wzorem *Sampsona* wynika:

$$\Delta p = \frac{3}{2} \frac{R^4 \pi P}{a^3 l}$$

W ten sposób do stwierdzenia słuszności wzoru *Sampsona* nie była bezpośrednio potrzebna znajomość F i μ .

Jako materiał była używana mieszanina kalafonji z terpentyną o różnym składzie %, a tem samem o różnych współczynnikach lepkości.

Pomiary wykonano z 5 różnemi cieczami o lepkości 12 — 10⁴ gr. cm./sek. dla diafragm o promieniu $a = 1,02$ mm., 2,06 mm. i 3,04 mm. i dla rurek wypływowych o promieniu $R = 1,31$ mm. i 2,925 mm., oraz długości $l = 18,2$ cm. i 18,5. cm pod ciśnieniem od 90 do 190 gr./cm².

W tych warunkach szybkości wypływu wynosiły od 2.10⁻³ do 1,8.10⁻² cm.³/sek.

Wyniki dotychczasowych pomiarów nie potwierdziły wzoru *Sampsona*, dając stale na Δp wartość mniejszą od obliczonej z warunków pomiaru. Stosunek Δp obliczonego teor. : Δp dośw. waha się w granicach od 3,46 do 3,86, przyczem odchylenia od wartości średniej (3,6) nie wykazują żadnej regularności w zależności od zmiennych parametrów.

Z wyników dotychczasowych można wnioskować, iż wzór empiryczny różni się od teoretycznego o stały czynnik liczbowy.

CZESŁAW BIAŁOBRZESKI

Uzupełnienie do artykułu „Rozpraszanie światła i błękitny kolor wody“

Supplément à l'article: „Sur la diffusion de la lumière et le bleu de l'eau“
(voir Comptes rendus des Séances de la Société Polonaise de Physique, T. I, 1920-1).

R é s u m é.

Dans le *Philosophical Magazine* (45, p. 113, 213, 625, 1923) ont paru trois articles du professeur R a m a n et de ses collaborateurs sur la diffusion de la lumière dans des milieux denses. Les auteurs trouvent qu'on peut appliquer à la diffusion dans les liquides une formule d'Einstein pour le rapport de l'énergie diffusée dans l'unité de volume à l'énergie incidente; ce rapport est égal à $\frac{8\pi^3 R T \beta (\mu - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2}{27 N \lambda^4}$, où β désigne la compressibilité, μ — l'indice de réfraction, T — température absolue, λ — longueur d'onde, R — constante des gaz parfaits relative à une gramme-molécule, N — le nombre d'Avogadro. M. Einstein croyait que cette formule n'ait été applicable qu'aux gaz éloignés du point critique.

Les expériences des auteurs cités sur plusieurs liquides ont donné les résultats en bon accord avec la formule ci dessus.

On peut donc présumer que l'association des molécules ne joue pas un rôle principal dans le mécanisme de la diffusion des ondes lumineuses dans les liquides.

W zeszytach tegorocznych *Philosophical Magazine* ukazały się rozprawy uczonych hinduskich, prof. R a m a n a i jego współpracowników, o rozpraszaniu światła w cieczach¹⁾. Jak zaznaczyłem w swym artykule, to zagadnienie nie było dotychczas poddane dokładnemu badaniu.

Prace wymienione mogą stanowić podstawę do dalszych studjów zarówno w kierunku teoretycznym jak doświadczalnym.

Wynik ich potwierdza pogląd, że przyczyną błękitnego koloru morza jest rozpraszanie światła słonecznego.

Autorowie na początku stwierdzają, że prawo rozpraszania R a y l e i g h a (patrz wzór (1) mego artykułu), nie stosuje się do cieczy z powodu, który zauważył już sam R a y l e i g h, że fazy fal elementarnych wysłanych przez cząsteczki nie można uważać za przypadkowe wobec wzajemnego wpływu cząsteczek. Ale, jak wykazują dalej autorowie, do rozpraszania w cieczach

¹⁾ *Phil. Magazine*, (VI) 45, p. 113, 213, 625, 1923.

daje się zastosować teoria opalescencji, rozwinięta przez Smoluchowskiego i Einsteina w postaci termodynamicznej (str. 9 i 10 mego artykułu). Einstein wyprowadził wzór następujący na stosunek energii promienistej rozproszonej w jednostce objętości do całkowitej energii wstępującej do ośrodka: $\frac{8\pi^3 R T \beta (\mu - 1)^2 (\mu^2 + 2)^2}{27 N \lambda^4}$, gdzie β oznacza ściśliwość, μ — współ-

czynnik załamania, T — temperaturę bezwzględną, λ — długość fali, R — stałą gazową odniesioną do cząsteczki gramowej, N — liczbę Avogadry.

Sam Einstein uważał, że jego wzór może się stosować do ośrodków rozrzedzonych, to znaczy do gazów w oddaleniu od punktu krytycznego. Uczeni hinduscy udowodnili z pomocą doświadczeń, iż wzór Einsteina wyraża równie dobrze rozpraszanie cieczy jednorodnych. W pierwszej ich rozprawie znajdujemy interesującą, chociaż niezupełnie przekonywującą, próbę uzasadnienia tego wzoru z punktu widzenia teorii kinetycznej.

Światło rozproszone przez ciecze w kierunku poprzecznym nie jest całkowicie spolaryzowane. Autorowie przypisują to nieregularnej budowie cząsteczek, która powoduje dodatkowe rozpraszanie, przyczem światło w ten sposób rozproszone jest niespolaryzowane. W pobliżu punktu krytycznego natężenie promieniowania rozproszonego jest bardzo znaczne z powodu ogromnej ściśliwości i polaryzacja jest prawie zupełna, co zgadza się z doświadczeniem.

Autorowie wykonali doświadczenia nad szeregiem cieczy i znaleźli dość dobrą zgodność wyników ze wzorem Einsteina.

Wobec tego stanu rzeczy należy stwierdzić, że wskazany przezemnie wpływ asocjacji nie odgrywa prawdopodobnie roli głównej w mechanizmie rozpraszania światła przez ciecze. Być może jednak znaleźlibyśmy klucz do mechanizmu kinetycznego, który sprawia rozpraszanie, przypuszczając, że w cieczach, pod wpływem wzajemnych przyciągań cząsteczek, wciąż tworzą się luźne skupienia cząsteczkowe, szybko się rozpadające. Asocjacja byłaby granicznym przypadkiem połączeń cząsteczkowych trwałych.

Nadmienię jeszcze, że autorowie w drugiej z cytowanych rozpraw zbadali także rozpraszanie w mieszaninach cieczy i przyszli do wniosku, że w tym przypadku powstaje ono skutkiem dwu przyczyn: (1) fluktuacyj w składzie cieczy, na co wskazywał już Einstein i (2) fluktuacyj gęstości zgodnie ze wzorem Einsteina.

LUDWIK WERTENSTEIN i HELENA DOBROWOLSKA.

O dyfuzji pierwiastków promieniotwórczych w metalach

Sur la diffusion de corps radioactives dans les métaux

I. Rys historyczny.

Wiadomości o dyfuzji w stanie stałym są jak dotąd dosyć skąpe. Oprócz dawnych prac Roberta Austena, który wyznaczał współczynniki dyfuzji złota w ołowiu w temperaturach od pokojowej do 254°, wymienić możemy jako badaczy, którzy zajmowali się tą sprawą tylko Heresy'ego¹⁾ Fraenkela²⁾, Houbena³⁾, Weissa i Lafitte⁴⁾.

Wspomniane prace dowodzą, że dyfuzja w ciałach stałych jest bardzo powolna; do uwidocznienia jej nadawać się mogą jedynie metody bardzo czułe. Jasną jest rzeczą, że ruch substancji stałej dyfundującej w temperaturze niezbyt wysokiej, wyraża się, o ile doświadczenie nie obejmuje bardzo wielkich odstępów czasu, przesunięciami bardzo małymi rzędu wielkości jednego lub kilku mikronów. Nie posiadamy dogodnych metod do stwierdzania tak drobnych przesunięć pierwiastków zwykłych. Jeżeli natomiast mamy doczynienia z pierwiastkami promieniotwórczymi, wysyłającymi promień α , możemy łatwo dzięki małej przenikliwości promieni α w ciałach stałych, dostrzec drobne nawet zmiany rozmieszczenia tych pierwiastków w ciele stałym, w którym zostały rozpuszczone.

II. Metoda.

Na uwadze tej oparliśmy następującą metodę badania dyfuzji pierwiastków promieniotwórczych w ciałach stałych.

Na jednej stronie cienkiej blaszki metalowej osadzamy badany pierwiastek radioaktywny. Grubość blaszki dobieramy tak, aby pochłaniała całkowicie promień α uważanego pierwiastka. Promienie α nie mogą zatem przedostać się na drugą stronę i n.p. nie wywołują scyntylacji na umieszczonym po tej stronie ekranie z siarczku cynku. Jeżeli jednak pierwiastek promieniotwórczy dyfunduje w głąb blaszki, po pewnym czasie cząsteczki α zaczynają przedostawać się poprzez blaszkę, co możemy stwierdzić jakościowo i ilościowo przez oglądanie scyntylacji.

¹⁾ Heresy, Ann. d. Phys. 65, 1921, 216,

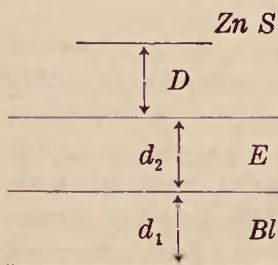
²⁾ Heresy, Wiener Ber. 129,2a 1920.

³⁾ Fraenkel u. Houben. Ztschr. f. Anorg. Ch. 116, 1921, 1,

⁴⁾ Weiss & Lafitte, Comptes Rendus 173, 1921, 146.

W urzeczywistnieniu metody dogodnie jest używać blaszek o grubości nieco mniejszej od „zasięgu“ cząsteczek α w danym metalu. Niewielką liczbę cząsteczek α przedostających się przez blaszkę pochłaniamy przez ekran dodatkowy (najdogodniej glinowy). Po skończonym okresie dyfuzji, wyznaczamy przyrost częstości pojawiania się scyntylacji; na drodze wydostających się cząsteczek α możemy ustawiać ekrany dodatkowe glinowe i badać częstość scyntylacji w zależności od grubości tych ekranów.

Dla zużytkowania obserwacji czynimy nader blizkie prawdy założenie, że częstość oglądanych scyntylacji proporcjonalna jest do liczby atomów, które przeniknęły tak głęboko, że wysyłane przez nie cząsteczki α przebiec mogą pozostałą grubość blaszki oraz dodatkowych ekranów z glinu. Niech będzie (p. rys.) d_1 grubość blaszki *Bl*, d_2 całkowita grubość ekranów z glinu



E , D odległość ekranu od blaszek, v wartość zasięgu cząsteczek α w metalu blaszki *Bl*. Drogi d_2 w glinie względnie D w powietrzu znaczą tyle dla cząsteczek α co drogi $a d_2$ wzgl. $b D$ w metalu blaszki, (a i b są tu stałymi, które łatwo wyliczyć z zasięgu cząsteczek α w powietrzu, glinie i t. d.) Razem cząsteczki α mając do przebycia drogę, której równoważnik w metalu blaszki równa się $d_1 + a d_2 + b D$. Jeżeli wielkość ta większa jest od v , jasną jest rzeczą, że te tylko atomy dać mogą scyntylacje, które przeniknęły do głębokości $\geq d_1 + a d_2 + b D - v = g$. Metoda nasza pozwala zatem wyznaczyć względną liczbę atomów, które przesunęły się w metalu o drogę równą lub większą od g .

Niech będzie N całkowita liczba atomów badanego pierwiastka na początku doświadczenia, λ jego stała promieniotwórcza, c koncentracja pierwiastka w głębokość x , wyrażona w liczbie atomów na jednostkę objętości, D współczynnik dyfuzji w warunkach doświadczenia, t czas liczony od początku doświadczenia, S powierzchnia blaszki pokryta substancją promieniotwórczą.

Posiłując się wzorami teorii dyfuzji, znajdujemy, że liczba n atomów, które przeniknęły do głębokości $> g$, równa się

$$n = \frac{Ne^{-\lambda t}}{\sqrt{D\pi t}} \int_g^{\infty} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = \frac{2Ne^{-\lambda t}}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{g}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2} \cdot dz = N f \left(\frac{g}{2\sqrt{Dt}} \right) e^{-\lambda t}$$

W doświadczeniu wyznaczamy n z częstości scyntylacji i N drogą pomiaru aktywności blaszki. Możemy zatem wyliczyć

$\frac{n}{Ne^{-\mu}} = f\left(\frac{q}{2\sqrt{Dt}}\right)$. Z tablic całki $\int e^{-x^2} dx$, wyjąć możemy wartość s argumentu $\frac{q}{2\sqrt{Dt}}$ odpowiadając danej wartości całki $f\left(\frac{q}{2\sqrt{Dt}}\right)$. Z równania $s = \frac{q}{2\sqrt{Dt}}$, wyliczamy $D = \frac{q^2}{4ts^2}$

III. Doświadczenia.

Badaliśmy zapomocą wyżej opisaną metodą dyfuzję polonu w złocie i platynie, tudzież $Ra B + C$ w srebrze, złocie i platynie. Do doświadczeń naszych rozporządzaliśmy blaszkami, dostarczonemi przez firmę Caplain St. André w Paryżu: Ag grubość $10,5_\mu$, Au , $8,85_\mu$ i $12,15_\mu$, Pt 8_μ i 12_μ .

A. Dyfuzja polonu. Do doświadczeń używaliśmy blaszek Au grubości $8,85_\mu$ ($v_{Au} = 8,5_\mu$) i Pt grubość 8_μ ($v_{Pt} = 7,8_\mu$). Na blaszkach tych osadzaliśmy polon przez elektrolizę stosując specjalne urządzenie celem elektryzowania blaszek na jednej tylko stronie i uniknięcia infekcji promieniotwórczej na drugiej stronie.

Po skończeniu elektrolizy, umyciu i osuszeniu blaszki umocowaliśmy obie blaszki w oprawce złożonej z dwu płytek mosiężnych, skręconych śrubkami, grubości 1 mm w kształcie szkiełka przedmiotowego, z otworem średnicy mm , tak iż blaszki zakrywały otwór w oprawce. Oprawkę można było umieszczać do obserwacji na stoliku mikroskopu; do obiektywu przymocowany był nastawiony na ostrość ekran z siarczku cynku.

Dla badania dyfuzji w wysokich temperaturach umieszczaliśmy oprawkę w piecyku elektrycznym, w który wstawiona była starannie skalibrowana para termoelektryczna $Pt/\text{stop } Pt$ i $10\% Ir$.

Wykonaliśmy kilka serji doświadczeń. Doświadczenia 1 serji wykonane w temperaturze zwykłej, nie wykazały wyraźnego przenikania polonu do platyny ani do złota, pomimo że obserwowaliśmy blaszkę w ciągu 3 miesięcy. Ze względu na całość metody twierdzić możemy, że współczynnik dyfuzji polonu w złocie i platynie w temp. zwykłej jest mniejszy niż $10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{dzień}}$.

Druga serja doświadczeń, w ciągu których blaszka pozostawała w piecu w temperaturze 470° dała wskazówki istnienia dyfuzji, nie doprowadziła jednak do ścisłych wyników, wskutek przypadkowego przegrzania piecyka i ulotnienia się polonu. Dopiero w trzeciej serji, w której jednak udało się nam zaktywować tylko blaszkę złotą, gdyż zabrakło nam polonu, otrzymaliśmy wyniki zupełnie wyraźne. Stwierdziliśmy, że po upływie tygodnia przenika w złocie, w temperaturze 470° na głębokość co najmniej równą $4,8_\mu$. $7.5 \cdot 10^{-8}$ pierwotnej liczby atomów polonu, stąd na zasadzie wyżej wyjaśnionej, wyliczamy, że współczynnik dyfuzji $D_{Po\text{ w } Au, 470^\circ} = 10^{-9} \frac{\text{cm}^2}{\text{dzień}}$.

Dyfuzja $Ra\ B + C$. Osad radioaktywny zbieraliśmy na blaszkach złotych, grubości $12,15_{\mu}$, platynowych grubości 12_{μ} oraz srebrnych $10,5_{\mu}$, w sposób zwykły, t. j. przez umieszczenie blaszek, połączonych z ujemnym biegunem baterji akumulatorów w naczyniu z emanacją, stosując specjalne urządzenie dla uniknięcia aktywacji odwrotnej strony blaszek. Po skończonej aktywacji, zaktywowany na jednej stronie krążek o średnicy $6\ mm$ umocowaliśmy w chwili, gdy $Ra\ A$ już nie było, w oprawie mosiężnej podobnej do tej, jakiej używaliśmy do polonu, po zakryciu strony aktywnej blaszką nieaktywną, tej samej grubości i z tego samego metalu co aktywna. W doświadczeniach ze srebrem zakrywaliśmy również i stronę nieaktywną blaszką srebrną, gdyż blaszki srebrne nasze miały grubość niemal dokładnie równą połowie zasięgu cząsteczek α w srebrze; dopiero więc podwójna blaszka miała grubość odpowiednią.

Po umocowaniu oprawki na stoliku mikroskopu, obserwowaliśmy scyntyłacje po stronie nieaktywnej, ustawiając, jeśli to było potrzebne, dodatkowe ekrany między siareczkiem cynku i źródłem promieni.

Niemal we wszystkich przypadkach mogliśmy obserwować scyntyłację nawet wtedy, gdy całkowita droga jaką przejść musiały cząsteczki α przewyższała znacznie zasięg cząsteczek α . Nie przesądzając interpretacji tego zjawiska ¹⁾, narazie stwierdzamy, że przy badaniu dyfuzji, uwzględnialiśmy to zjawisko jako poprawkę. W temperaturze zwykłej, zgodnie z przewidywaniami, dyfuzji dostrzec nie mogliśmy; częstość scyntyłacji zmniejszała się zgodnie z prawem zaniku osadu promieniotwórczego. Przechodziliśmy zatem do właściwego doświadczenia dyfuzyjnego, które polegało na umieszczeniu oprawki z blaszką aktywną w piecu elektrycznym, rozgrzanym do 470° i pozostawieniu jej tam w ciągu godziny. Po upływie tego czasu wyjmowaliśmy oprawkę i po ostudzeniu jej wznawialiśmy obserwację scyntyłacji po stronie nieaktywnej. Od obserwowanych częstości scyntyłacji odejmowaliśmy częstości scyntyłacji, wyznaczone początkowo, zredukowane w stosunku odpowiadającym zanikowi osadu promieniotwórczego w ciągu czasu doświadczenia.

Tak poprawione częstości scyntyłacji prowadziły bezpośrednio do wyznaczenia współczynników dyfuzji. Z całkowitej drogi jaką przebiec musiały cząsteczki α wyznaczaliśmy liczbę g , t. j. najmniejszą głębokość zanurzenia atomów powodujących scyntyłacje przy użyciu danego ekranu dodatkowego. Z częstości scyntyłacji wyznaczaliśmy liczbę n tych atomów. Całkowitą liczbę $Ne^{-\lambda t}$ atomów promieniotwórczych wyznaczaliśmy przez pomiary promieniowania α blaszki aktywnej, dokonywane po skończeniu doświadczenia, zredukowane do chwili oglądania scyntyłacji.

¹⁾ L. Wertenstein et H. Dobrowolska. Journal de Physique. Août 1923.

Wyniki otrzymane są następujące:

Spółczynnik dyfuzji D_{Ra+B+C} w temperaturze 470° wynosi

$$\text{w złocie, ok. } 8 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{dzień}}$$

$$\text{w platynie, ok. } 3 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{dzień}}$$

$$\text{w srebrze, ok. } 4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{dzień}}$$

Prędkość dyfuzji jest zatem największa w złocie, najmniejsza w platynie. Wynik ten zdziwił nas nieco, sądziliśmy bowiem, że prędkości dyfuzji będą naogół tem większe, im bliższą jest temperatura doświadczenia punktu topliwości. Zaznaczyć należy, że porządek wielkości współczynników dyfuzji odpowiada temu, czego należało spodziewać się z dotychczasowych doświadczeń o tym przedmiocie. Np. $D_{Au/Ag}$ wynosi w temperaturze 870° , $3,7 \cdot 10^{-5}$ a więc 100 razy mniej niż $D_{Ra+B+C/Ag}$ w temperaturze 470° . Mamy tu więc do czynienia z charakterystyczną nader gwałtowną zależnością współczynnika dyfuzji w stanie stałym od temperatury.

SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO

ZESZYT III

COMPTES RENDUS DES SÉANCES
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE

FASCICULE III

WARSZAWA
WYDANE Z ZASIĘKU WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA W. R. i O. P.

1925

SPIS RZECZY—TABLE DES MATIÈRES

	<i>Str.— Page</i>
Przemówienie, wygłoszone w dniu 27-ym września 1924 roku, ku powitaniu Zjazdu fizyków polskich przez Prof. D-ra <i>Władysława Natansona</i> . . .	5
<i>S. Pieńkowski</i> i <i>A. Jabłoński</i> . Nowa metoda oznaczania współczynnika pochłaniania światła w ciałach fluoryzujących.— Nouvelle méthode de mesure de coefficient d'absorption de la lumière dans les corps fluorescents . . .	9
<i>Cz. Reczyński</i> . O reakcji chemicznej w łuku elektrycznym.— Sur la réaction chimique dans un arc électrique	18
<i>W. Świętosławski</i> i <i>W. Daniewski</i> . Badania tonometryczne zapomocą nowego ebuljoskopu.— Recherches tonométriques effectuées à l'aide d'un nouvel ébullioscope	31
<i>Jan Stock</i> . Analizator zmiennych prądów elektrycznych.— Nouvel analyseur de vibrations électriques	32
<i>S. Kalandyk</i> . Przewodnictwo par soli w płomieniu chlorowodorowym.— La conductibilité des vapeurs de sel dans une flamme chlorhydrique	38
Pierwszy Zjazd fizyków polskich w Warszawie.— Premier Congrès des physiciens polonais	42
Drugi zjazd fizyków polskich w Krakowie.— Deuxième Congrès des physiciens polonais	45

PRZEMÓWIENIE

wygłoszone w dniu 27-ym września 1924 roku, ku powitaniu
II-go Zjazdu fizyków polskich

przez

D-ra WŁAD. NATANSONA
profesora Uniwersytetu Jagiellońskiego

Pragnę przedewszystkiem wyrazić zobowiązanie wszystkich krakowskich Kolegów wobec drogich nam Gości. Przybyliście, Szanowni Państwo, na zaproszenie nasze, nieraz zdaleka, ażeby przyczynić się do powodzenia Zjazdu fizyków polskich; zechciejcie przyjąć serdeczne podziękowanie krakowskiego naszego Koła. Wszystkich uczestników Zjazdu pragnę również powitać imieniem Polskiej Akademji Umiejętności, którą mam zaszczyt tu reprezentować

Z radością widzimy, jak obfity i zajmujący jest program tegorocznych naszych obrad. Z tego nowego dowodu żywotności nauki polskiej możemy czerpać na przyszłość dobrą otuchę i wróżbę.

I.

Nieskończenie od nas zawilsza, różnorodniejsza, bogatsza, Natura nad nami nieskończenie panuje; oto krótki sens Termodynamiki, wielkiej metody myślenia, dziś zaniedbanej. Jedyny odwet, który na Naturze bierzemy, na tem polega, że ją możemy poznawać. To też myśl ludzka nieustannie jest czynna; niezłomnie pracuje, by rozplątać lub zerwać krępujące ją więzy. Potężny wysiłek intelektualnej fantazji, zwany (zresztą niesłusznie) *Teorią Relatywizmu*, zajmuje wciąż uwagę uczonych. Doktryna ta wymaga od nas niezwykłych umysłowych wyrzeczeń; starodawne, od

tysięcy lat zakorzenione zasady odwzorowywania zjawisk uznaje bądź za zbyt techniczne, bądź za niewłaściwe. Czujemy się jednak wynagrodzeni, dokonawszy tych ofiar. W Fizyce dotychczasowej ogromny zasób doświadczeń prowadził do twierdzeń napozór pierwotnych, których nie umieliśmy dalej przeniknąć; Newtona prawo powszechnego ciężenia, Maxwella równania pola elektromagnetycznego, oto przykłady dotychczasowych w Fizyce uogólnień, wspaniałych lecz luźnych, między sobą niespójnych. Upatrywaliśmy w nich jeszcze wczoraj wyraz głębokich własności materji, eteru lub próżni. Dzisiaj zastępujemy *niektóre* z pomiędzy tych praw przez zespół geometrycznych orzeczeń, tajemniczych wprawdzie i nieprzebytých, podobnie jak dotychczasowe nasze *prawa przyrody*, lecz uporządkowanych, wywiązujących się systematycznie z fundamentalnych założeń; gdy na przykład ruch księżyca dokoła ziemi lub planet dokoła słońca okazuje się ruchem *naturalnym* (jak wyrażali się perypatetycy), siła grawitacji ginie i niknie nam z oczu. Nowa więc nauka, *geometria fizyczna*, pogłębia wiedzę niezmiernie; lecz rozszerza ją stosunkowo nieznacznie. Jednoczy ona i zdumiewająco upraszcza *niektóre*, powtarzam, najszersze i zarazem najprostsze z pomiędzy znanych nam uogólnień, tłumacząc je na język nowy, niewątpliwie od poprzedniego doskonalszy; lecz zwycięstw tych nie odnosi nad niepojętą ciemnią Natury, odnosi je tylko nad dotychczasową nauką. Bertrand Russell poczytuje za zbieg okoliczności szczęśliwy, iż t. zw. problemat *quantowy* stanął dziś właśnie w poprzek prądu naukowego myślenia; gdyby widmo *quantów* nie przypominało nam granic naszego pojmowania, byłibyśmy skłonni (tak sądzi Russell), w olśnieniu tryumfu, do przypuszczenia, że „*wiemy już wszystko*“. Czy podzielimy zdanie Bertranda Russella? Od zacieśnienia i zabłądzenia, które uważa za możliwe i bliskie, uchroniłaby nas, zdaje mi się, nietylko Teorja Quantów; spojrzenie na kauczukową tasiemkę lub stalową sprężynę, na kryształ lodu lub wody kropelkę, na pospolity magnes, butelkę lejdejską lub na rurki Geisslera, któremi bawią się nasze dzieci, spojrzenie na kliszę fotograficzną lub płonąącą zapalną, na błękitne niebiosy lub czarny proch ziemi, każde, mówię, dokoła rzucone spojrzenie przekonywa nas natychmiast, że *nie* wszystko wiemy. Owszem, przekonywa nas raczej, że to, co wiemy, oniemal jest niczem.

Teorja Quantów nie pogłębia, przynajmniej dotychczas, ale rozszerza niezmiernie nasz widok Natury; targa ona żywo rzetelnem poczuciem fizyka, ukazuje mu bowiem fakt nadzwyczaj ogólny, przez długi czas niedostrzegany a tak zadziwiający, że od ćwierci wieku nie może pogodzić się z nim myśl pokolenia. W zanadrzu Natury, w jej mechanizmie poufnym dzieje się coś, o czem dotychczas ilościowo rozmyślać niezupełnie umiemy. Nie potrafimy utworzyć pojęć częstości, okresu i długości fali w skończo-

nym, w niezmiernie krótkim i krótkotrwałym ciągu zaburzeń; a jednak do określenia tych właśnie pojęć zdaje się nas zapraszać Natura. Teorię Quantów musimy zatem podziwiać, nie rozumiejąc. Nie na granitowych podstawach stoją gmachy naszych Nauk Ścisłych; są raczej podobne do owych domów, które możemy w Rotterdamie oglądać i o których opowiadają tamtejsi mieszkańcy, że ich fundamenty „jakoś” spoczywają w nieprzejrzananej warstwie ruchomego mułu. Lecz pod naciskiem spiętrzonych nad nimi budowy fundamenty domów rotterdamskich i może podobnie podwaliny naszych naukowych teorii włączają się powoli w głębsze pokłady, które są, lub może wydają się tylko, bezpieczniejsze i trwalsze.

Wielkie zarysy pojmowania Natury materializowały się zawsze bardzo łatwo w wielu umysłach; przechodzimy dziś znów przez podobne, powszechne, nieuchronne, niewątpliwie tylko przejściowe stadjum rozwoju. Pociągnięci urokiem elektronów, heljonów, protonów, musimy dziś coraz dalej wykształcać nasz model materji, czyniąc go coraz zawilszym; zaczynamy już dzisiaj materializować *quanta*, jutro będziemy materializowali orbity w atomie i poza nim fale. Lecz jeśli z innego brzegu spojrzymy na tę wielką pracę umysłową, wyda nam się ona, być może, tylko szczególnym, bardzo szczególnym przykładem stosowania się do przepisów metody *ignorowania spółrzędnych*, pięknej w uogólnionej dynamice metody, w którą Routh, Maxwell, Lord Kelvin, Helmholtz, Hertz, Rayleigh, J. J. Thomson, Gibbs i inni badacze tyle starania i myśli łożyli. Jeżeli zapagniemy sub-atomistycznie wykończyć dzisiejszą makrogeometrię świata, będziemy musieli coraz misterniej rzeźbić niedostępny i hypotetyczny nasz model; jeżeli postanowimy kiedykolwiek uwolnić się od panowania tego splotu konkretów, szukać będziemy w jakimś nowem *continuum* nowej mikrostruktury. Długo zapewne myśl ludzka oscyllować będzie między równoważnemi sobie układami pojęć, dopóki nie spostrzeże, że w tym ruchu falistym tylko podłużna składowa, skierowana ku poznawaniu jakości Natury, obiektywną, istotną ma wartość, poprzeczna zaś, subiektywna, przypadkowa, dowolna, jest tylko grą, jest tylko funkcjonowaniem naszej fantazji.

II.

Jak nam wszystkim wiadomo, położenie nauki w naszym kraju obecnie jest trudne; zwłaszcza przykre i smutne jest położenie doświadczalnej nauki. Krępuje nas nietylko materialny, lecz również i moralny nasz stosunek do Społeczeństwa i Państwa. Nam wszystkim, adeptom ilościowego badania, wydaje się oczywistością, iż *nauka* wiedzie dziś ludy ku zmienionym sposobom pracy i walki, że prowadzi nas szybko ku nowym formom życia na ziemi. Szczerze i sumiennie musimy powiedzieć,

że, w naszym pojęciu, wielki ten fakt góruje wysoko w historii społecznej ponad płataniną mizernych zabiegów i kłótni oraz innych codziennych, pospolitych wydarzeń. Pragnęlibyśmy gorąco, dla dobra przyszłości, ażeby przodownicy Narodu mieli nieustannie przed oczyma wszystkie niewymowne obietnice i straszliwe groźby, które rozpęd wiedzy ludzkiej w sobie ukrywa.

Lecz jeśli skarżymy się kiedykolwiek na obojętność i niepojmowanie, czy nie powinniśmy zwrócić spojrzenia ku sobie samym? Czy jesteśmy bez winy? Czy nie grzeszymy nieśmiałością nieraz, usuwaniem się i milczeniem? Czy nie zacieśniamy się niekiedy zanadto lekliwie w zakresie chwilowego naszego zajęcia? Czy nie wyłączamy się tym sposobem sami, do pewnego stopnia, z wielkiej narodowej lub ludzkiej całości? Czy poczuwamy się, czynnie, do społecznego solidarnego długu? Czy pogłębiaamy nasze myśli i mowę przez filozoficzną, historyczną, językową i estetyczną kulturę? Czy nigdy nie zaniedbujemy szlachetnych i pięknych widoków pracy duchowej? Czy wzięliśmy do serca ów werdykt *barbarzyństwa*, wypowiedziany o nas niedawno, z wyrozumiałością zresztą i spokojem mędrca, przez jednego z prawdziwych w Polsce myślicieli?

Wielkiej, wszechludzkiej nauce czy nie powinniśmy za złe poczytać, że nieobliczalnej potęgi narzędzia podała narodom, które nie dorosły do nich etycznie? Opanowaliśmy siły Natury, ale samych siebie nie opanowaliśmy. To też wynosi się krótkowidzący egoizm i rodzi, jak zwykle, klęski.

Milczeniem i pozorną zgodą nauka szkodzi często swej wysokiej godności. Nauka ma przecież wiele do powiedzenia narodom; kiedyż przemówi? Kiedy znajdzie dość natchnienia i mocy, ażeby przestrzedz, powstrzymać, przekonać? *Mądrość jest piękniejsza niż słońca blask i ponad gwiazd harmonję sięga*; tak Pismo Święte powiada. *Po jasności dnia nadchodzi noc; lecz mądrości złość nie zwycięża.*

S PIENKOWSKI i A. JABŁOŃSKI.

**Nowa metoda oznaczania współczynnika pochłaniania światła
w ciałach fluoryzujących.**

*Nouvelle méthode de mesure de coefficient d'absorption de la lumière dans les
corps fluorescents.*

Sommaire.

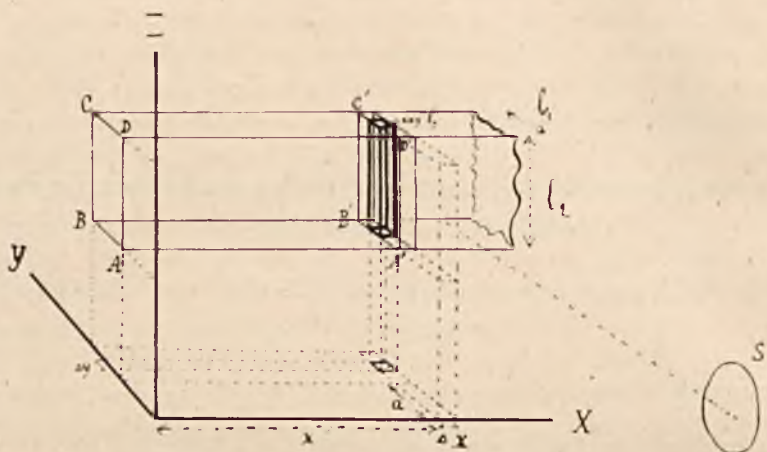
La méthode est basée sur la mesure de la chute de l'intensité de la fluorescence dans un faisceau parallèle de la lumière excitatrice. La lumière d'une source donnant le spectre, soit continu, soit discontinu, est décomposée par un monochromateur et le faisceau monochromatique, rendu parallèle est projeté p. ex. dans un vase parallélépipédique contenant une solution fluorescente.

La traînée de la lumière fluorescente, s'affaiblissant à mesure de l'éloignement de la face d'entrée de la lumière excitatrice, est photographiée au moyen d'un appareil photographique. Sur la même plaque on photographie les marques d'intensité. Les mesures photométriques de noircissement de l'image de la traînée fluorescente et de marques d'intensité permettent de calculer le coefficient d'absorption de la lumière excitatrice. La comparaison des résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes montre la concordance remarquable. La méthode est applicable aux mesures dans l'ultraviolet et les résultats ne sont pas influencés par la variation de l'intensité de la lumière excitatrice.

§ 1. **Zasada metody.** W badaniach nad absorpcją światła w ciałach fluoryzujących napotykaemy na dość znaczne trudności techniczne, gdy chodzi o oznaczenie wartości liczbowej współczynnika pochłaniania. Szczególne zwłaszcza trudności przedstawiają badania w dziedzinie

nadfioletowej widma; dziedzina ta zaś jest w chwili obecnej specjalnie interesująca. W związku z badaniami prowadzonymi w tym kierunku, opracowaliśmy metodę pomiaru, pozwalającą ominąć niektóre trudności. Polega ona na pomiarze spadku natężenia światła fluorescencji wzdłuż wiązki promieni równoległych, pobudzających roztwór do fluoryzowania.

Wyobraźmy sobie, iż wiązka równoległa o przekroju prostokątnym $ABCD$ pada na ciało fluoryzujące ograniczone płaszczyznami yz i xz (rys.



Rys. 1.

1). Załóżmy, iż w płaszczyźnie $x = 0$ w tej wiązce wielobarwnej fale o długości zawartej pomiędzy λ i $\lambda + \Delta\lambda$ posiadają natężenia

$$I_0(\lambda) \Delta\lambda.$$

Zgodnie z prawem Beera natężenie wiązki w odległości x od powierzchni spadnie do wartości

$$I_0(\lambda) \Delta\lambda e^{-\mu x}.$$

Przez element powierzchniowy $l_2 \Delta y$ prostopadły do kierunku promieni i znajdujący się w odległości x od powierzchni $ABCD$, przechodzi w jednostce czasu ilość energii:

$$I_x = I_0(\lambda) e^{-\mu x} l_2 \Delta y \Delta\lambda.$$

Ilość energii pochłoniętej w elemencie objętości $l_2 \Delta x \Delta y$ jest zatem dana przez:

$$\Delta I_x = \mu I_0(\lambda) e^{-\mu x} l_2 \Delta\lambda \Delta y \Delta x.$$

Część tej energii zostaje zamieniona na energię cieplną, a część — wypromieniowana w postaci światła fluorescencji o różnych długościach

al λ' , zawartych w pasmie fluorescencji, którego granice oznaczymy przez λ'_1, λ'_2 .

Jak to zostało wielokrotnie stwierdzone doświadczalnie, a ostatnio przez *Wooda*, w bardzo szerokich granicach (R. W. Wood, Phil. Mag. 43, pag. 757 — 767) natężenie światła fluorescencji jest proporcjonalne do natężenia światła pobudzającego; tem samem jest ono proporcjonalne do ilości energii pochłoniętej w jednostce czasu.

Jeśli więc z całego pasma fluorescencji, rozciągającego się w obszarze λ'_1, λ'_2 , wyodrębnimy odcinek $\lambda', \lambda' + \Delta\lambda'$, to ilość energii w tym cząstkowym obszarze będzie dana przez

$$\Delta J_1 = \mu I_0(\lambda) e^{-\mu x} l_2 \Delta\lambda \Delta y \Delta x \xi(\lambda, \lambda') \Delta\lambda'$$

$\xi(\lambda, \lambda') \Delta\lambda'$ oznacza tutaj współczynnik wydajności fal pobudzających o długości λ w świetle fluorescencji o fali λ' , — niezależny od natężenia światła pobudzającego. Wartości liczbowe współczynnika wydajności nie są dotychczas jeszcze określone.

W kierunku jakiegokolwiek powierzchni ograniczonej S (np. powierzchni obiektywu aparatu fotograficznego), umieszczonej w pewnej odległości od rozpatrywanego elementu objętości $l_2 \Delta x \Delta y$ w kierunku prostopadłym do wiązki pobudzającej, zostanie wypromieniowana tylko część tej energii a mianowicie:

$$\Delta J_2 = k \mu I_0(\lambda) e^{-\mu x} l_2 \Delta\lambda \Delta y \Delta x \xi(\lambda, \lambda') \Delta\lambda'$$

gdzie k zależy tylko od konfiguracji geometrycznej. Ze względu na bardzo prędkie zmniejszanie się natężenia światła fluorescencji i przy stosunkowo znacznej odległości powierzchni S od wiązki, możemy przyjąć, iż k nie zależy od x .

Energja ΔJ_2 , przebywając drogę y wewnątrz ciała fluoryzującego, zostanie częściowo pochłonięta. Jeżeli przez η oznaczymy współczynnik pochłaniania dla fal o długości λ' , to do powierzchni $y = 0$, ograniczającej ciało fluoryzujące, dojdzie część energii, równa:

$$\Delta J_3 = k \mu I_0(\lambda) e^{-\mu x} l_2 \Delta\lambda \Delta y \Delta x \xi(\lambda, \lambda') \Delta\lambda' e^{-\eta y}$$

z całego prostopadłościanu $\Delta x l_1 l_2$ otrzymamy zatem:

$$\Delta J_4 = \mu I_0(\lambda) e^{-\mu x} \xi(\lambda, \lambda') l_2 \Delta\lambda \Delta x \int_a^{a+l} k e^{-\eta y} dy,$$

gdzie a jest odległością przedniej płaszczyzny ograniczającej wiązkę fluoryzującą od płaszczyzny $y = 0$ w przyjętym układzie współrzędnych (rys. 1).

Energja wychodząca w jednostce czasu poza ciało fluoryzujące w kierunku powierzchni S w postaci promieni o wszystkich długościach fal, zawartych w pasmie fluorescencji, t. j. w obszarze λ'_1, λ'_2 wyniesie:

$$\Delta J_3 = l_2 \Delta x I_0(\lambda) \mu e^{-\mu x} \Delta \lambda \int_{\lambda'_1}^{\lambda'_2} \xi(\lambda, \lambda') d\lambda' \int_a^{a+l} k e^{-\tau y} dy.$$

Uwzględniając cały obszar długości fal we wiązce pobudzającej, otrzymamy:

$$\Delta J = l_2 \Delta x \int_{\lambda'_1}^{\lambda'_2} \mu I_0(\lambda) e^{-\mu x} d\lambda \int_{\lambda'_1}^{\lambda'_2} \xi(\lambda, \lambda') d\lambda' \int_a^{a+l} k e^{-\tau y} dy. \quad (1)$$

Jeżeli λ we wiązce pobudzającej zmienia się w bardzo wązkich granicach, np.: wewnątrz prążka widmowego lub wązkiego wycinka widma ciągłego, to możemy uważać μ za wielkość stałą. Pozwoli to nam wyprowadzić czynnik $e^{-\mu x}$ przed znak całki i otrzymujemy zatem:

$$\Delta J = e^{-\mu x} \Delta x \cdot l_2 \int_{\lambda'_1}^{\lambda'_2} \mu I_0(\lambda) d\lambda \int_{\lambda'_1}^{\lambda'_2} \xi(\lambda, \lambda') d\lambda' \int_a^{a+l} k e^{-\tau y} dy.$$

We wzorze tym jedynym czynnikiem zmieniającym się wraz z x jest

$$e^{-\mu x}.$$

Rozpatrując zatem zmianę ΔJ w zależności od odległości x możemy napisać (dla jednakich odcinków Δx)

$$J = J_0 e^{-\mu x}, \quad (2)$$

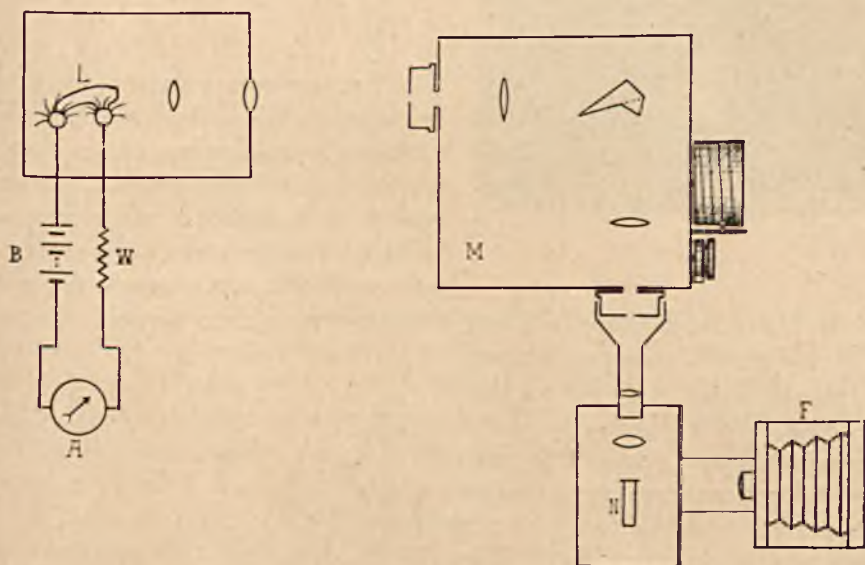
a więc mamy prostą funkcję wykładniczą. W rachunkach nie uwzględniliśmy wpływu wtórnej fluorescencji, t. j. fluorescencji pobudzonej przez światło wypromieniowane przez ośrodek fluoryzujący na drodze wiązki pobudzającej. Jeżeli pasma absorpcji i fluorescencji mało na siebie zachodzą, nieuwzględnienie wtórnej fluorescencji (i wtórnej fluorescencji dalszych rzędów) nie wpłynie w dostrzegalnym stopniu na wyniki (zwłaszcza w przypadku, gdy wydajność fluorescencji nie jest bardzo wielka i gdy pole przekroju wiązki pobudzającej jest dostatecznie małe).

Korzystając z wyprowadzonej wyżej zależności (2) możemy określić współczynnik pochłaniania μ .

§ 2. Wykonanie doświadczalne. W tym celu użyliśmy metody fotograficznej. Metody spektrofotometryczne napotykały tutaj na znaczne trudności. Wspomniemy tylko o niedokładnościach związanych z fotome-

trowaniem światła o słabem natężeniu, o trudności otrzymania światła fluorescencji o dostatecznym natężeniu przy pobudzaniu wiązką jednobarwną, o trudności otrzymania wiązki pobudzającej o stałym natężeniu szczególnie w nadfioletowej części widma i t. d. Użycie metody fotograficznej ułatwia zadanie. Układ przyrządów stosowanych jest przedstawiony na rys. 2.

Jako źródła światła używaliśmy łuku rtęciowego lampy kwarcowej *L*, zasilanej prądem baterji akumulatorów *B*. Światło tej lampy było zebrane za pomocą soczewek kwarcowych na szczelinie monochromatora kwarcowego *M*. Wychodząca z monochromatora wiązka promieni jednobarwnych była rzucona w postaci wiązki równoległej do roztworu wodnego



Rys. 2.

fluoresceiny znajdującego się w szklanym naczyniu prostokątnym *N*. Przednia ścianka tego naczynia, przez którą wiązka pobudzająca przenika do roztworu, była utworzona z płytki z topionego kwarcu. Wiązka przenikając do roztworu pobudza go do fluorescencji, dając w ten sposób stopniowo gasnące pasmo. To pasmo fluoryzujące fotografowano za pomocą, ustawionego prostopadle do kierunku wiązki, aparatu fotograficznego *F*.

Lampa rtęciowa *L* i naczynko *N* wraz z aparatem fotograficznym były całkowicie ukryte w odpowiednich osłonach usuwających wszelkie ślady światła rozproszonego.

Typowy obraz otrzymany w ten sposób przedstawia rys. 3. Widzimy na nim stopniowo zanikającą smugę światła fluorescencji.

Otrzymane klisze fotometrowano za pomocą mikrofotometru fotoelektrycznego Zakładu Fizycznego Uniwersytetu Warszawskiego*). Mierząc natężenie I_0 wiązki światła przechodzącej przez ogólne tło kliszy i natężenie I wiązki przechodzącej przez zaczernioną część kliszy, możemy wyznaczyć dla każdego punktu zaczernienie Z



Rys. 3.

$$Z = \log \frac{I_0}{I}.$$

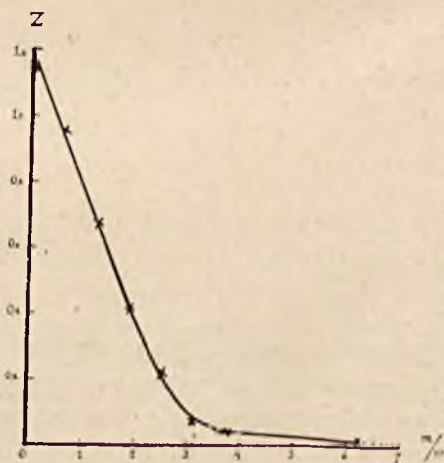
Fotometrując obraz fluoryzującej wiązki w kierunku zgodnym z kierunkiem wiązki pobudzającej, otrzymamy rozkład zaczernień Z w zależności od odległości x ; oczywiście uwzględnić należy zmianę wymiarów, wprowadzoną przez aparat fotograficzny.

Dokładność ustawienia kliszy w mikrofotometrze wynosi $0,01 \text{ mm}$.

Rys. 4 przedstawia typ, otrzymanej tym sposobem, krzywej rozkładu zaczernień. Składa się ona z części prostolinijowej, przechodzącej w dziedzinie słabych zaczernień w krzywą spadającą coraz powolniej. Aby zdać sprawę ze znaczenia tej formy krzywej, przypomnijmy iż zaczernienie Z wytworzone przez światło o natężeniu I działające czas t może być w pewnych granicach przedstawione za pomocą wzoru:

$$Z = \gamma \log \frac{I \cdot t}{A},$$

gdzie γ i A są stałymi; γ zależy przytem od gatunku klisz i sposobu wywoływania. Ponieważ dla całego obrazu mamy tutaj ten sam czas ekspozycji t , możemy zatem, dla danej kliszy, napisać:



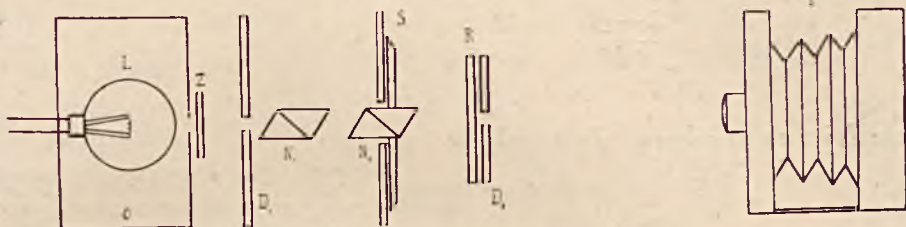
Rys. 4

*) S Pieńkowski Bul. Acad. Pol. d. Sc. et d. L. (Cracovie) Sec. A. p. 276 1924

$$Z = \gamma \log J + B. \quad (3)$$

Jednakże zauważmy, iż tylko część krzywej zaczerwienia może być przedstawiona za pomocą równania (3). Wyznaczenie granic jego stosowności winno być uskutecznione dla każdej badanej kliszy. W tym celu obok naczynka z fluoresceiną fotografowano na teje kliszy pewną ilość plamek świetlnych, o różnych lecz znanych natężeniach światła, celem ustalenia zależności pomiędzy zaczerwieniem kliszy, a natężeniem światła.

Plamki te widzimy w części górnej rys. 4. Rys. 5 przedstawia układ przyrządów służących do tego celu.



Rys. 5.

Żarówka niskowoltowa *L*, znajdująca się w osłonie *O* z otworem, przesłoniętym filtrem zielonym *Z* (filtr został użyty celem otrzymania światła o składzie podobnym do — wysyłanego przy fluorescencji roztworu fluoresceiny) wysyła wiązkę światła ograniczoną przez przesłonkę *D*₁. Wiązka przechodzi przez nikole *N*₁ i *N*₂ i oświetla, umieszczony przed otworem drugiej przesłonki *D*₂, ekran rozpraszający *R*.

Położenie nikola *N*₂ w stosunku do *N*₁ odczytujemy na skali *S*. Skręcając odpowiednio nikol *N*₂ (ekran *R* i przesłonka *D*₂ obracają się wraz z nikolem *N*₂) otrzymujemy różne natężenia światła, których wartości względne możemy obliczyć z prawa *Malus'a*.

Zapomocą aparatu fotograficznego *F* fotografujemy plamę świetlną ekranu *R* przez otwór przesłonki *D*₂, stosując zawsze ten sam czas ekspozycji. W ten sposób otrzymujemy na kliszy szereg znaczków, których zaczerwienie zależy od natężenia światła plamek.

Pomiar zaczerwienia *Z* tych plamek pozwala wykreślić krzywą zależności *Z* od natężenia a właściwie od logarytmu natężenia światła padającego, czyli tak zwaną krzywą czułości.

Rys. 6 daje typowy przykład takiej krzywej czułości kliszy.

Widzimy z niej, iż zależność linjowa, wskazana przez wzór (3) stosuje się do wartości

$$Z > 0,4.$$

Otóż dla tych wartości krzywa rozkładu zaczernień (rys. 4) jest linią prostą, możemy zatem napisać że

$$Z = -ax + b. \quad (4)$$

Porównyując wartości Z dane przez wzory (3) i (4), otrzymujemy:

$$\gamma \log J + B = -ax + b,$$

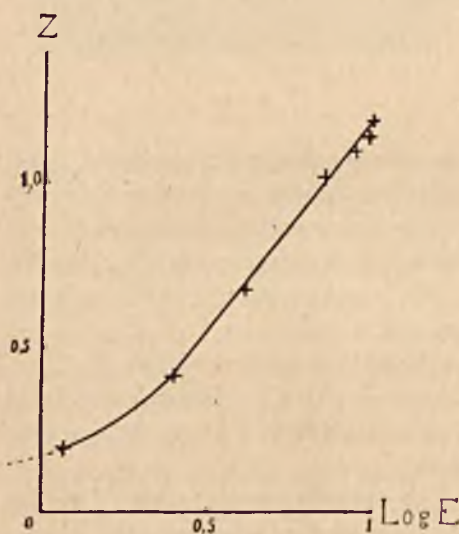
albo

$$\log J = -\frac{a}{\gamma}x + \frac{b-B}{\gamma};$$

przechodząc do logarytmów naturalnych:

$$J = e^{\frac{b-B}{\gamma M} - \frac{\gamma M}{a}x} = J_0 \cdot e^{-ax}$$

gdzie J_0 i a są to odpowiednie stałe.



Rys. 6.

Krzywa rys. 4 wykazuje zatem wykładniczy spadek natężenia fluorescencji, jak tego wymaga wzór (2).

Zgodność ta upoważnia nas do zastosowania tych pomiarów do oznaczenia wartości współczynnika pochłaniania μ .

Oznaczając przez J_1 i J_2 natężenie światła fluorescencji na odległościach x_1 i x_2 , otrzymamy na podstawie wzoru (2):

$$\lg \frac{J_1}{J_2} = \mu (x_2 - x_1) \quad (5)$$

Z drugiej strony, zależność pomiędzy zaczernieniem kliszy a natężeniem światła wyrażona wzorem (3) pozwala napisać

$$\lg \frac{J_1}{J_2} = \frac{Z_1 - Z_2}{\gamma M} \quad (6)$$

gdzie Z_1 i Z_2 oznaczają zaczernienia kliszy w punktach odpowiadających odległościom x_1 i x_2 .

Porównanie (5) i (6) daje

$$\mu = \frac{Z_1 - Z_2}{x_2 - x_1} \cdot \frac{1}{\gamma M}. \quad (7)$$

Wartość współczynnika $\frac{Z_1 - Z_2}{x_2 - x_1}$ jest określona przez pochylenie

prostolinjowej części krzywej zaczernienia (rys. 2), wartość zaś γ — przez pochylenie krzywej czułości kliszy rys 6.

W celu sprawdzenia stosowalności tej metody, zastosowaliśmy ją do wyznaczenia współczynnika absorpcji dla prążka $\lambda = 4047 \text{ \AA}$ Hg w roztworze fluoresceiny (o stężeniu $= \frac{1}{2500}$).

W tej samej dziedzinie, bo dla $\lambda = 4050 \text{ \AA}$, p. S. Szczeniowski oznaczył wartość współczynnika w tym samym roztworze fluoresceiny precyzyjną metodą komórki fotoelektrycznej i otrzymał wartość $\mu = 4,2874 \text{ cm}^{-1}$ *).

Prosta III na rys. 7 przedstawia część prostolinjową krzywej zaczernień kliszy (krzywa I — dla roz-

tworu o stężeniu $= \frac{1}{15000}$, krzywa II

dla roztworu o stężeniu $= \frac{1}{8000}$, dla

tegoż prążka Hg); daje ona wartość

$$\frac{Z_1 - Z_2}{x_2 - x_1} = \frac{0,615 - 0,367}{0,1702 - 0,0284} = \frac{0,248}{0,1418} = 1,7489.$$

Spółczynnik γ obliczony z odpowiedniej krzywej czułości:

$$\gamma = \frac{Z' - Z''}{\log E' - \log E''} = \frac{1,3539 - 0,8008}{0,9867 - 0,5188} = 0,939.$$

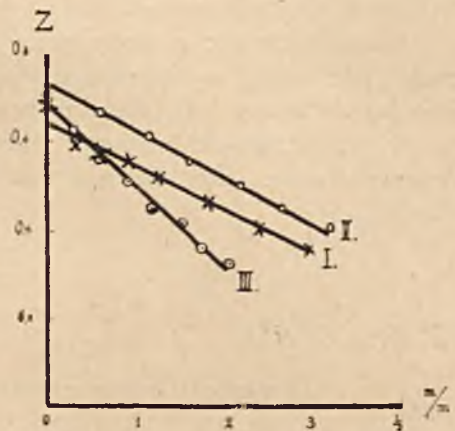
Liczby te dają na μ wartości:

$$\mu = \frac{Z_1 - Z_2}{x_2 - x_1} \cdot \frac{1}{\gamma M} = 1,7489 \frac{1}{0,939 \cdot 0,4343} = 4,289.$$

Stwierdzamy zatem daleko idącą zgodność. Z równą łatwością można posługiwać się tą metodą i przy słabem natężeniu światła fluorescencji; wystarczy odpowiednio przedłużyć czas ekspozycji.

O jednej zalecie tej metody musimy wspomnieć: nie jest bynajmniej koniecznym podtrzymywanie ścisłej stałości światła pobudzającego.

Rzeczywiście, (z zastrzeżeniem poprawki odpowiadającej działaniu krótkich błysków) o zaczernieniu decyduje całkowita ilość energii świetlnej padającej na kliszę



Rys. 7.

*) Pomiaru te będą wkrótce ogłoszone.

$$\int_{t_1}^{t_2} J dt,$$

(przyjmujemy, że skład wiązki zostaje bez zmiany). Stąd:

$$\begin{aligned} Z &= \gamma \log \int_{t_1}^{t_2} J dt + B = \gamma \log \int_{t_1}^{t_2} J_0 e^{-\mu x} dt + B = \\ &= -\mu \gamma x \log e + \gamma \log \int_{t_1}^{t_2} J_0 dt + B. \end{aligned}$$

Ponieważ we wzorze (7) występuje jedynie różnica zaczerwień, a więc wyrazy drugi i trzeci, jako niezależne od x , nie odgrywają żadnej roli. Zmiana J_0 w czasie nie wpłynie na wartość współczynnika μ .

Ta właściwość metody pozwala rozciągnąć badania na krańcowe części nadfioletu, w których trudno utrzymać stałe w czasie natężenie światła; nie mamy bowiem dobrych źródeł światła dla fal około 2000 Å .

Dostatecznie intensywne promienie w skrajnym nadfiolecie dają skondensowane iskry, jednak natężenie ich waha się w znacznych granicach.

Zakład Fizyczny
Uniwersytetu Warszawskiego.

CZ. RECZYŃSKI.

O reakcji chemicznej w łuku elektrycznym.

Sur la réaction chimique dans un arc électrique.

Résumé.

En introduisant l'azote dans l'arc de mercure on obtient un résidu noir sur les parois intérieures de la lampe. Le résidu est une combinaison chimique de mercure avec l'azote.

On peut déterminer la vitesse de la réaction en mesurant la diminution de la pression d'azote dans la lampe.

Le logarithme de la pression d'azote est proportionnel à la durée de la réaction.

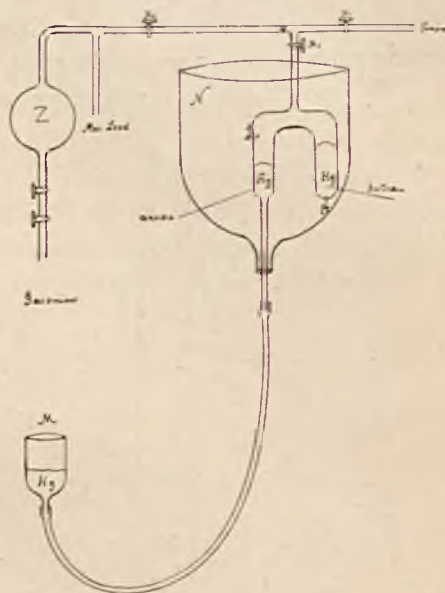
Quand la différence de potentiel est plus grande que 14 volts, la vitesse de la réaction est indépendante de la longueur de la colonne positive.

Pour la différence de potentiel de 9 volts on n'a aucune réaction.

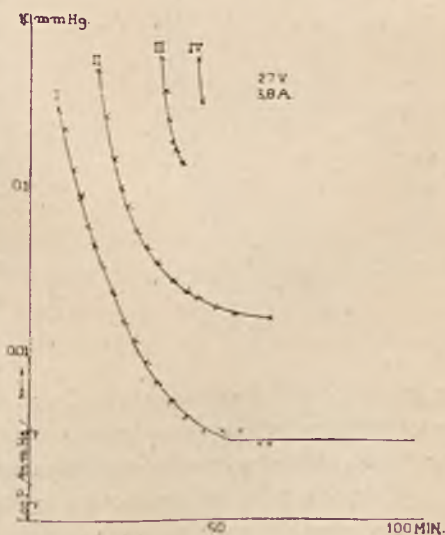
I. **Metoda i wyniki pomiarów.** Reakcja chemiczna w łuku elektrycznym może być wywołana różnymi czynnikami: wysoką temperaturą,

działaniem promieni nadfioletowych, jak również bezpośrednio przez zderzenia elektronów i cząsteczek dodatnich. Odróżniamy więc reakcje termochemiczne, fotochemiczne i katodochemiczne. Moje prace dotyczą reakcji katodochemicznej — połączenia azotu z rtęcią w łuku elektrycznym rtęciowym.

Po dłuższych wstępnych próbach zestawilem przyrządy, jak wskazuje rys. 1. Szklaną lampę rtęciową *L* chłodzi woda w zbiorniku *N*. Po wypompowaniu z całego układu powietrza przy pomocy pompy rtęciowej rotacyjnej *G* a e d'ę'g'o, wpuszcza się azot techniczny do zbiornika *Z*. Ciśnienie azotu mierzy manometr *MacLeod'a*. Lampę zapala się przez podnoszenie zbiornika z rtęcią *M*, poczem zamyka się kurek *K*₁, a otwiera kurki *K*₂ i *K*₃. Azot łączy się wtedy z parą rtęci i wytwarza czarny osad na ściankach lampy. Spadek ciśnienia w manometrze *MacLeod'a* daje możliwość sądzenia o szybkości przebiegu reakcji. Odczytując na manometrze co kilka minut ciśnienie azotu, otrzymujemy obraz zachodzącej w lampie reakcji, wyrażony krzywą na rys. 2. Ponieważ prędkość reakcji w przybliżeniu jest proporcjonalna do ciśnienia azotu, więc na osi rzędnych odkładamy logarytm ciśnienia w *mm Hg*, na osi odciętych — czas w minutach. Po wpuszczeniu pierwszej partji azotu (krzywa *I*, rys. 2.) ciśnienie w przeciągu 40 minut spadło od 0,3 *mm Hg* do 0,003 *mm*, później jednak nie ulegało już zmianie. Przy powtórnej wpuszczeniu (krzywa *II*, rys. 2) spadek ciśnienia był powolniejszy, co się tło-



Rys. 1.



Rys. 2.

maczy rozkładem otrzymanego osadu w cieplejszych częściach lampy. Krzywe III i IV (rys. 2) wskazują, że reakcja odbywa się i przy trzecim i czwartym wpuszczaniu azotu. Całkowita objętość zużytego w tych doświadczeniach azotu wynosiła kilka litrów.

W rezultacie otrzymujemy na ściankach lampy czarny osad, który po przedestylowaniu w próżni przedstawia się jako brunatny proszek zmieszany z kropelkami rtęci.

Otrzymany w ten sposób proszek został zbadany chemicznie przez Dr. W. Jakóba na Stacji chemiczno-rolniczej w Dublinach, za co i tutaj wyrażam mu serdeczne podziękowanie.

Badania proszku zostały przeprowadzone w następujący sposób: najpierw oczyszczono przez szlamowanie wodą i alkoholem, przemyto bezwodnym eterem i wysuszono.

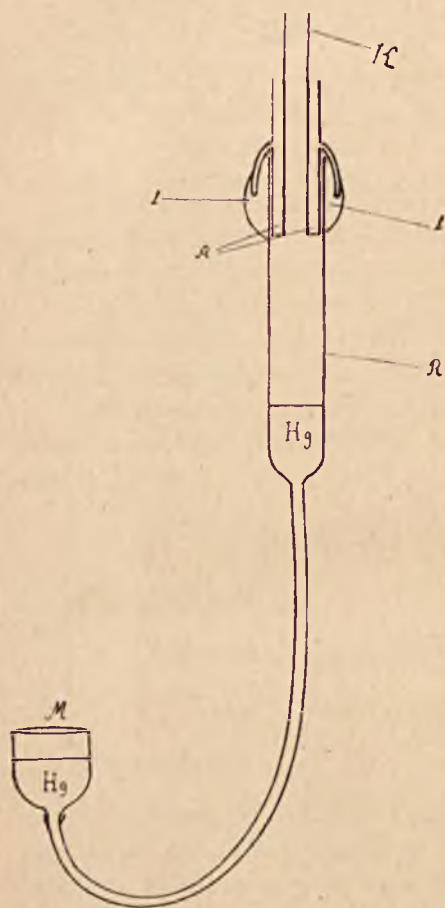
Pod lupą przedstawiał się on wtedy jako brunatna gąbczasta masa; pod mikroskopem w świetle spolaryzowanym jako ciało bezpostaciowe. Ogrzany na płycie azbestowej sublimuje bezeksplozji; nie eksploduje również pod wpływem uderzenia. Ogrzany w kapilarze sublimuje, przyczem zachodzą lokalne eksplozje. W chłodniejszych częściach rurki osadza się przytem sublimat barwy żółcisto-miedzianej o metalicznym połysku, a w dalszych częściach kapilary rtęć metaliczna.

Woda, wodorotlenek sodowy w roztworze rozcieńczonym nie rozkładają go w sposób dostrzegalny. Kwas azotowy rozcieńczony nie rozpuszcza,

lecz przemienia w biały nierozpuszczalny osad; osad ten rozpuszcza się natomiast łatwo nawet w rozcieńczonej mieszaninie kwasów solnego i azotowego.

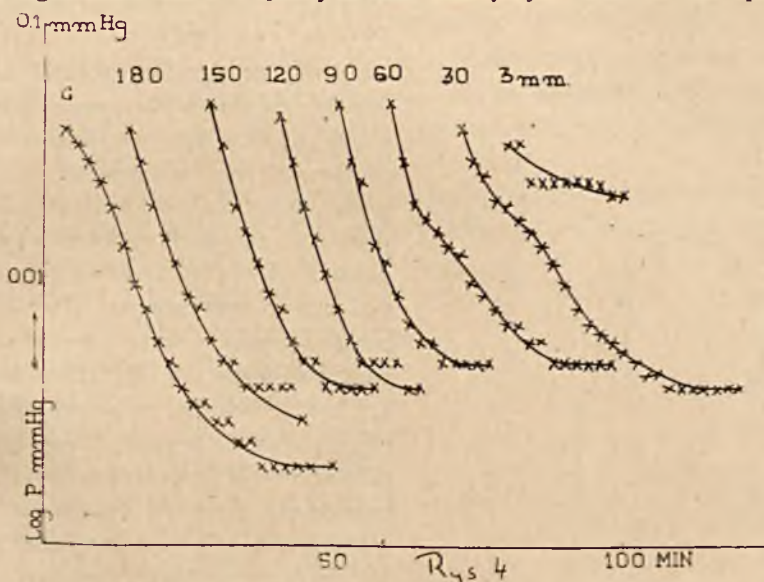
Wstępna analiza ilościowa wykazała 93.0% rtęci i 1,8% azotu (wilgotności nie oznaczono), co najbardziej odpowiada stosunkowi rtęci do azotu 3:1. Możliwy wzór stechiometryczny: $Hg_3 N$.

W dalszych doświadczeniach, celem dokładniejszego zbadania zja-



Rys. 3.

wiska, została zmieniona konstrukcja samej lampy. Rys. 3 daje nam szkic tej nowej lampy. Za anodę służy żelazne naczynie cylindryczne *A*, wewnątrz którego znajduje się rurka żelazna *K* do pompowania i wpuszczania azotu. Celem chłodzenia, płynie pomiędzy *A* i *K* woda. Rurka szklana *R* jest przykitowana do anody lakiem. Przez podnoszenie naczynia z rtęcią można zmieniać długość łuku rtęciowego od 3 do 180 mm. Cały aparat znajduje się w zbiorniku z wodą (rys. 1). Krzywe, wykreślone na rys. 4, wykazują zależność prędkości spadku ciśnienia od długości łuku. Najszybszy spadek ciśnienia wykazuje krzywa, odpowiadająca długości łuku 120 mm. Przy długościach łuku większych lub mniejszych niż 120 mm spadek ciś-



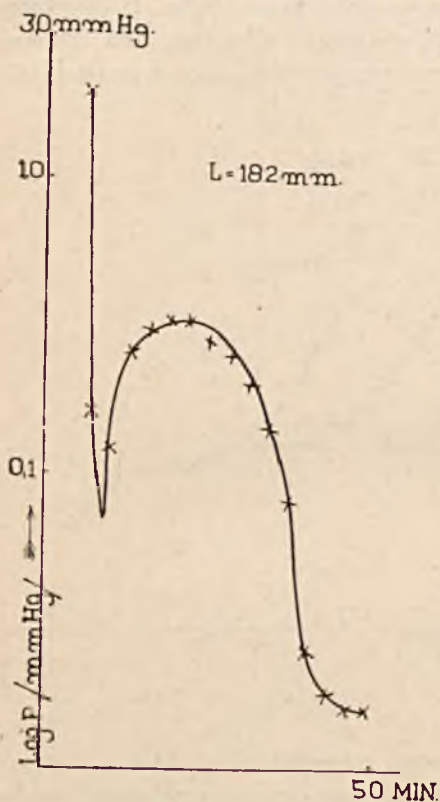
Rys. 4.

nienia jest trochę mniejszy i fakt, że spadek ciśnienia przy 180 mm jest powolniejszy od spadku ciśnienia przy 120 mm, tłumaczy się rozkładem osadu, otrzymanego na ścianach lampy przy pomiarach, przeprowadzanych poprzednio z mniejszą długością łuku, — począwszy od 3 mm i zwiększając stopniowo aż do 180 mm.

Zjawisko rozkładu osadu, utworzonego na ściankach, charakteryzuje krzywa na rys. 5. Po wpuszczeniu azotu aż do ciśnienia 2 mm, zapalono lampę. Przy powolnem znizaniu powierzchni rtęci, służącej za katodę, tworzyła się na zimnych ściankach lampy warstwa osadu. Tej części procesu odpowiada na krzywej rys. 5 szybki spadek ciśnienia. Kiedy odległość między anodą a katodą dosięgła 182 mm, wewnętrzne ścianki lampy zaczęły się ogrzewać, a ciśnienie wzrastać z powodu rozkładu osadu.

Dalsze powstawanie osadu na katodzie, gdzie niema zorzy dodatniej, przewyższał rozkład osadu na ściankach; nareszcie po zniknięciu osadu na ściankach, reakcja zaczęła znów postępować z normalną prędkością.

Krzywa G na rys. 4 wykazuje prędkość działania pompy Gaede'go w tych samych warunkach, przy jakich badano reakcję. Odczytywano w tym celu ciśnienie przy otwartych kurkach K_1 i K_2 (rys. 1), a przy zamkniętym kurku K_3 . Przy ciśnieniach powyżej $0,02 \text{ mm Hg}$, pałaca się lampa rtęciowa zużywa azot prędzej, aniżeli pompa Gaede'go.



Rys. 5.

W przypadku niskich ciśnień, spadek ciśnienia w manometrze nie może być miarą prędkości reakcji, ponieważ na wyrównanie ciśnień w lampie i manometrze potrzeba przy długich i cienkich rurkach większego czasu. Aby temu zapobiec częściowo, połączono manometr Mac-Leod'a bezpośrednio z lampą przy pomocy rurki o długości 100 cm i średnicy $1,3 \text{ cm}$. Rurka ta załączona była poniżej kurka K_3 (rys. 1), który przy pomiarach w niskich ciśnieniach był stale zamknięty. Krzywe otrzymane w tych warunkach są przedstawione na rys. 6. Są to już linje proste, co dowodzi, że i przy niskich ciśnieniach spadek ciśnienia odbywa się z biegiem czasu w stosunku logarytmicznym. Prawie jednakowe nachylenie tych linii względem osi odciętych oznacza, że przy długościach łuku powyżej

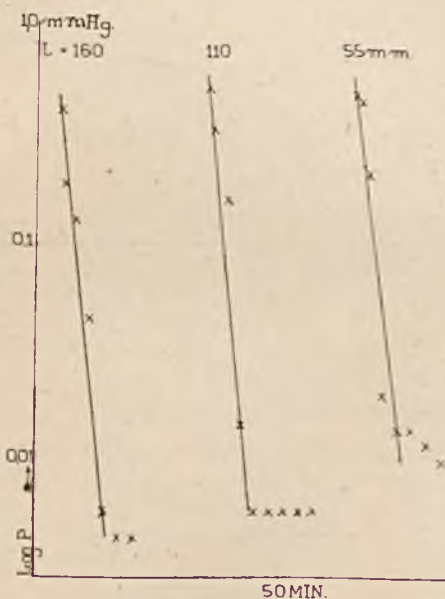
55 mm prędkość reakcji nie zależy od długości łuku.

Na rys. 4 widzieliśmy, że przy mniejszych długościach łuku szybkość reakcji jest powolniejsza. Więc chcąc zbadać zmiany zachodzące w łuku elektrycznym przy odległościach elektrod, sięgających do 5 cm , wymierzyłem zależność napięcia łuku od jego długości. Zależność tę charakteryzują krzywe na rys. 7. Jedną z tych krzywych otrzymałem przy stopniowym powiększaniu długości łuku, drugą przy zmniejszaniu. Do 25 mm długości łuku, napięcie elektryczne jest niezależne od odległości

i wynosi około 10 woltów. Między 25 mm i 45 mm wskazówka woltmetru (system Deprez—d'Arsonval'a) daje ciągle wahania w zakresie od 10—15 woltów. Jednocześnie przy anodzie to zjawia się, to znika początek zorzy dodatniej. Przy odległości 50 mm wahania wskazówki ustają, i potencjał wynosi około 15 woltów. Wrazie dalszego powiększania długości łuku, potencjał wzrasta o 0,3 wolta na każdy cm. Zorza dodatnia wypełnia wtedy rurkę prawie do anody. Między zorzą a plamką katodową mamy ciemnię około 45 mm długości. Z takiego zachowania się łuku wnioskujemy, że przy powstawaniu zorzy dodatniej mamy przerwę ciągłości, której odpowiada skok potencjału z 10 na 15 woltów. Ten skok zachodzi w danych warunkach przy odległości elektrod, wynoszącej około 45 mm.

Zestawiając te własności łuku z rezultatami pomiarów ciśnienia wnioskujemy, że powiększenie długości zorzy dodatniej nie wpływa na prędkość reakcji, a zatem reakcja nie zachodzi w zorzy dodatniej, ale widocznie przy katodzie.

Pozostaje jeszcze do zbadania zmiana prędkości reakcji przy niewielkich odległościach elektrod. W tym celu zmieniłem częściowo sposób pomiarów. Początkowo mierzyłem ciśnienie przy małej odległości między elektrodami, później, nie przerywając samego pomiaru, powiększałem tę odległość, aż do utworzenia się zorzy dodatniej. Wykresy na rys. 8 charakteryzują ten proces. Przy odległości 5 mm między elektrodami (krzywa I rys. 8) ciśnienie nie zmienia się zupełnie, a potencjał wynosi 9 woltów. Wrazie powiększenia odległości do 75 mm, potencjał wzrasta do 14 woltów, a reakcja przebiega z normalną prędkością. Drugie doświadczenie przeprowadziłem przy odległości 20 mm (krzywa II rys. 8), Potencjał waha się między 10 i 14 woltów, a reakcja odbywa się bardzo powoli. Wrazie powiększenia odległości do 60 mm, potencjał wzrasta do 14 woltów, a reakcja odbywa się znowu z normalną prędkością. Przy odległości 100 mm i ciśnieniu azotu 0,1 mm Hg, potencjał wynosi 22 woltu (krzywa III rys. 8), a reakcja odbywa się z prędkością normalną, przyczem potencjał spada do 16 woltów. Podobnie przy odległości 160 mm (krzywa IV rys. 8) po-



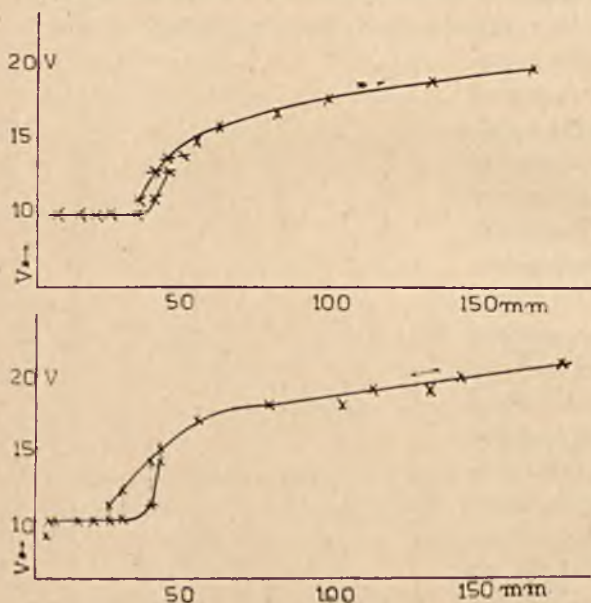
Rys. 6.

tencjał spada z 26 na 21 woltów. Chcąc zwiększyć potencjał przy odległości elektrod 6 mm, wprowadzałem do lampy więcej azotu; potencjał po zostawał na wysokości 9 woltów. Stąd wynika, że wprowadzenie azotu powiększa spadek potencjału tylko w zorzy dodatniej; w ciemni przy katodzie potencjał nie zależy od wielkości ciśnienia azotu. Przy ciśnieniu azotu 0,7 mm i potencjale 9 woltów, reakcja, jak widać z krzywej V rys. 8, również nie zachodzi.

Z wymienionych doświadczeń wyciągamy wniosek, że potencjał 9 woltów nie jest wystarczający do przebiegu omawianej reakcji chemicznej; reakcja ta przebiega z normalną prędkością dopiero przy potencjale 14 woltów.

II Łuk rtęciowy. Dotychczas bardzo mało zbadano ilościową stronę procesów, zachodzących w łuku rtęciowym. Praca moja, wykonana jeszcze w 1905 r. razem ze Starkiem i Szapoznikiem¹⁾, wykazała, że najmniejszy potencjał, przy którym może jeszcze istnieć łuk rtęciowy, wynosi 8,5 woltów.

Wymierzony zaś sondą spadek potencjału przy katodzie okazał się równym 5,3 wolta. Schüler²⁾, pracując w laboratorium Paschena otrzymał w 1923 r. najmniejszy potencjał 9,2 wolta. Spadku katodowego Schüler nie wymierza, lecz, przyjmując wymierzony przez nas spadek 5,3 v, oblicza spadek anodowy na 3,9 v; ponieważ potencjał jonizacyjny dla rtęci wynoszący 10,4 v jest większy od najmniejszego potencjału, więc Schüler przypuszcza,



Rys. 7.

że jonizacja atomu rtęci w łuku zachodzi przy dwóch stopniowo następujących po sobie zderzeniach. Chcąc związać spadek katodowy i anodowy z wielkością kwantów, obliczonych z widma rtęci, Schüler przyjmuje, że spadek katodowy (5,3 v) odpowiada przejściu ze stanu normalnego S na poziom wyższy $2p$ ($1S-2p$); co odpowiadałoby 5,43 v

Spadek zaś anodowy (3,9 v) odpowiada jonizacji z poziomu 2P, co odpowiadałoby 3,72 v. Zgodność, jak widać, mało zadowalająca, bo mamy 5,44 zamiast 5,3 i 3,72 zamiast 3,9 v.

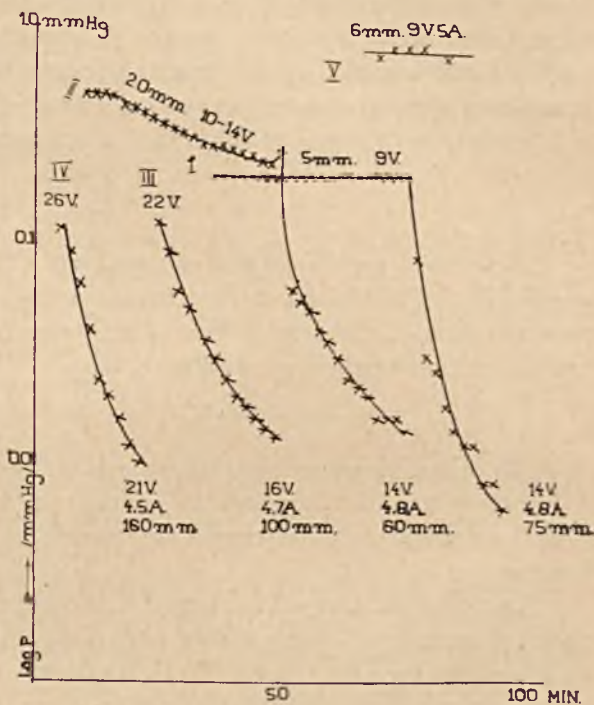
W niniejszej pracy otrzymałem najmniejszy potencjał około 9 v. Najnowsze prace³⁾ okazały jednak, że łuk niskowoltowy istnieje tylko pozornie, przypuszczenia zatem Schülera o stopniowej jonizacji stają się mało prawdopodobne. Natomiast wiadomo, że termoelektrony np. w lampach katodowych, mają prędkość początkową, odpowiadającą 1 do 2 v. Różnicę więc między potencjałem 10,4 v i potencjałem najmniejszym 9 v możemy przypisać temu, że elektrony wylatujące w naszych warunkach z płamki katodowej posiadają już prędkość początkową odpowiadającą 1,4 v. W tym przypadku elektrony katodowe miałyby prędkość, odpowiadającą $5,3 + 1,4 = 6,7$ v, a spadek wynosi $9 - 5,3 = 3,7$ v. Te liczby są bliskie różnicy poziomów (1 S — 2 P), co wynosi 6,66 v i 2 P, a więc 3,72 v.

Przy takim założeniu, elektron przebiegłszy spadek katodowy byłby zdolny wzbudzić emisję obydwu linii rezonancyjnych 1849 i 2537 Å; elektron zaś przebiegłszy spadek anodowy byłby zdolny jonizować atomy wzbudzone, mające elektron w poziomie 2P.

W pierwszej części niniejszej pracy zaznaczyłem,

że przy tworzeniu się zorzy dodatniej zachodzi przyrost potencjału, wynoszący około 4 v. Przy długości łuku mniejszej od 20 mm, elektrony, wylatujące z płamki katodowej z prędkością, odpowiadającą 1,4 v, przebiegają u samej katody spadek potencjału 5,3 v, później zaś, trafiając na spadek anodowy, otrzymują przyspieszenie, odpowiadające 3,7 v.

Elektron zatem, przy długościach łuku mniejszych od 20 mm, otrzymuje zdolność jonizacji dopiero koło samej anody. Zakładając, że powiększenie



Rys. 8.

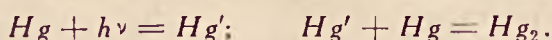
potencjału przy tworzeniu się zorzy dodatniej (odległość między katodą i anodą nie mniejsza od 45 mm) wynosi przynajmniej 3,7 v, musimy otrzymać już na początku zorzy dodatniej elektrony, zdolne do jonizowania atomów rtęci.

Zestawiając powyższe dane liczbowe, dochodzimy do wniosku, że przy napięciu 9 v między elektrodami łuku rtęciowego elektrony, wylatujące z plamki katodowej, są zdolne do jonizacji atomów rtęci dopiero u samej anody. Zaś już przy napięciu 12,7 v mamy jonizujące elektrony w całej przestrzeni, zajętej przez zorzę dodatnią.

III. Reakcje fotochemiczne, katodochemiczne i termochemiczne. Mechanizm reakcji fotochemicznej, jak również katodochemicznej, polega na tem, że cząsteczka gazu, będąca w stanie normalnym, uzyskuje przez pochłonięcie światła, lub uderzenie elektronu, odpowiedni kwant energii, przez co staje się cząsteczką aktywną, bardziej zdolną do reakcji chemicznej. Jeżeli Q jest energią pochłoniętą, to liczba cząsteczek aktywnych wynosi

$$N = \frac{Q}{h\nu}.$$

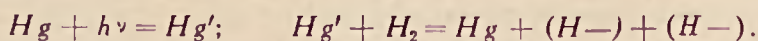
Np. atom rtęci w stanie normalnym (Hg) nie może utworzyć cząsteczki Hg_2 . Pochłonawszy zaś kwant energii o długości fali 2537, co odpowiada 4,86 w, staje się atomem aktywnym (Hg'), który ma już zdolność tworzenia cząsteczki Hg_2 według wzoru:



W celu uzasadnienia faktu, że oprócz widm linjowych, pochodzących od atomów rtęci, istnieje jeszcze widmo pasmowe, ciągle Frank i Grottrian¹⁾ przypuszczają tworzenie się cząsteczek Hg_2 w myśl wyżej podanych wzorów.

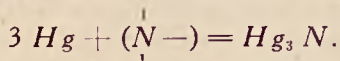
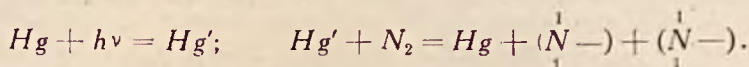
Korzystając z danych liczbowych widma pasmowego*) rtęci Hulthen²⁾ obliczył teoretycznie, że cząstka emitująca takie widmo pochodzi prawdopodobnie od związku rtęci HgN . Podobne obliczenia K[ratzer'a prowadzą do rezultatu, że cząstką emitującą jest HgH .

Compton i Turner³⁾ stwierdzili doświadczalnie, że przy bombardowaniu przez elektrony mieszaniny Hg i H_2 powstaje widmo pasmowe rtęci. Cjario i Frank⁴⁾ stwierdzili, że atom rtęci pobudzony przez pochłonięcie kwantu, odpowiadającego linii rtęci 2537 A, może wywołać dysocjację cząsteczki wodoru. Wodór zaś, jako atom wolny, wstępuje później w reakcję z CuO już przy normalnej temperaturze w myśl wzoru:



*) Mowa tu o pasmach, dających się rozszczepić które, wymierzył Liese (1912).

Przez analogję można było się spodziewać, że powyżej opisana reakcja łączenia rtęci z azotem przebiega według następującego wzoru:



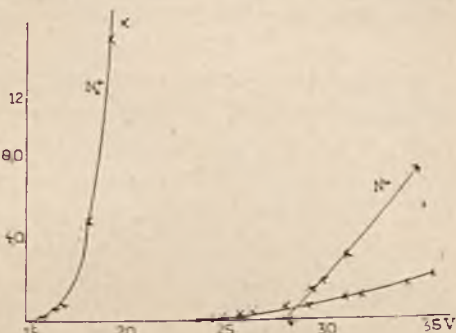
W celu rozstrzygnięcia tego zagadnienia zostało wykonane przez asystenta W. Gorzechowskiego doświadczenie, podobne do doświadczenia Cario i Franka.¹⁾ W kolbie kwarcowej, podgrzewanej z dołu piecykiem elektrycznym, znajdowała się rtęć. Kolba ta była połączona podobnie jak na rys. 1 z manometrem Mac-L e o d'a, pompą i gazomierzem. Obok stała lampa kwarcowo-rtęciowa Heraeus'a celem naświetlenia kolby. Przeprowadzone były naświetlenia mieszaniny azotu z rtęcią przy różnych ciśnieniach azotu, różnych temperaturach rtęci i różnych napięciach lampy rtęciowej. Rezultaty były ujemne. Manometr nie pokazał żadnej zniżki ciśnienia. Ponieważ w tych warunkach atom rtęci otrzymuje kwant, pochłaniając linję 2537 Å, wnioskujemy, że energia elektronu 4,86 v. nie wystarcza do dysocjacji cząstki azotu.

Doświadczenia, opisane w części pierwszej, pokazują, że i przy 9 v nie zachodzi reakcja połączenia azotu z rtęcią. Ponieważ zaś przypuszczamy, że elektrony wylatują z plamki katodowej z prędkością, odpowiadającą 1,4 v, więc i prędkość elektronów 10,4 v, dostateczna do tego aby atomy rtęci zjonizować, nie wystarcza do wywołania reakcji chemicznej. Dopiero przy 14 v potencjału między elektrodami i przy prędkości elektronów, odpowiadającej 15,4 v, otrzymujemy połączenie rtęci z azotem.

Smyth²⁾, opierając się na analizie promieni dodatnich, badał doświadczalnie, co się dzieje z cząstkami azotu, kiedy są bombardowane przez elektrony o różnych prędkościach. Rys. 9 pokazuje rezultaty prac Smytha. Na osi rzędnych są odłożone ilości jonów dodatnich, powstałych przez bombardowanie, na osi odciętych ilość voltów odpowiadająca prędkości bombardujących elektronów. Widzimy, że przy 15,5 v zaczynają powstawać cząstki dodatnie N_2 .

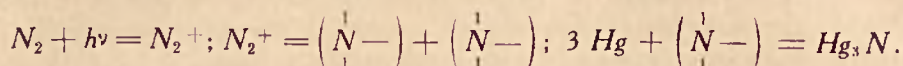
Według Brandt'a³⁾ potencjał jonizacyjny azotu wynosi 17 v.

Jony atomowe azotu N^+ według Smytha powstają dopiero przy 28 v.



Rys. 9.

Powyżej widzieliśmy, że, aby zachodziła reakcja połączenia azotu z rtęcią, potrzeba 15,4 v. Zestawiając to z rezultatem Smyth'a i Brandt'a, wnioskujemy, że warunkiem tej reakcji jest obecność dodatnich cząstek azotu:



Należy jeszcze zaznaczyć, że jonizacja cząstki, znajdującej się w otoczeniu innych cząstek, zdolnych z nią do reakcji chemicznej, wymaga mniejszego zasobu energii, albowiem siły chemiczne przedstawiają źródło energii, sprzyjające procesowi jonizacji.

Zaznaczam jeszcze inne możliwe objaśnienia poprzedniego procesu.

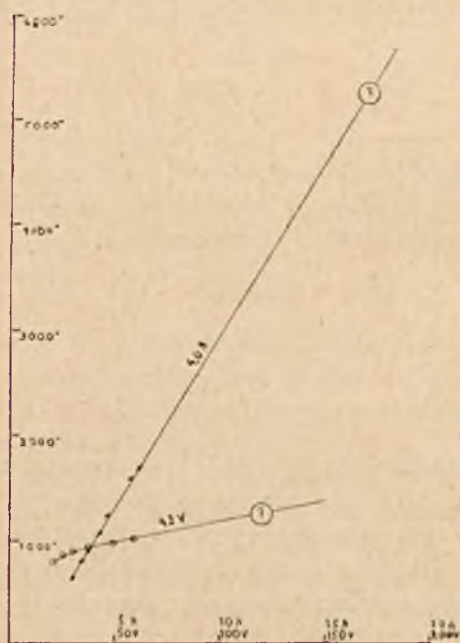
Według Hughes'a¹⁰⁾, przy bombardowaniu azotu przez elektrony o prędkości 17 w., zachodzi obok jonizacji dysocjacja cząstki azotu na dwa elektrycznie obojętne atomy. Azot zaś w stanie atomów wolnych byłby zdolny i przy niskiej temperaturze lampy rtęciowej dawać połączenie z rtęcią.

Rozpatrzmy jeszcze warunki temperatury pary rtęciowej w lampie.

Lampa rtęciowa używana w tej pracy co do procesów elektrycznych i termicznych odpowiada lampie kwarcowo rtęciowej Heraeus'a używanej przy bardzo małym napięciu.

Warunki zaś, dotyczące się temperatury lampy Heraeus'a przy różnych napięciach, wymierzyłem w pracy wykonanej jeszcze w roku 1907 wspólnie z R. Kūchem¹¹⁾. Na rys. 10 są przedstawione rezultaty tych pomiarów. Na osi rzędnych są zaznaczone temperatury, na osi odciętych — wolty dla krzywej górnej, ampery

zaś dla krzywej dolnej. Z tych krzywych widzimy, że przy warunkach tej pracy (5 amp., 10 — 15 volt) mamy temperatury, wynoszące zaledwie paręset stopni. Przy takich niskich temperaturach, cząsteczki znajdują się w stanie normalnym i dla przebiegu reakcji jest niezbędne uderzenie elektronu o prędkości odpowiadającej 15 v.



Rys. 10.

Rozpatrzmy teraz, przy jakich temperaturach w lampie rtęciowej otrzymał *Miethe*⁽²⁾ rzekomo z rtęci złoto.

Temperatura i spadek potencjału w lampie rtęciowej *Jaenicke*, którą używał *Miethe* w swoich doświadczeniach, są mniej więcej te same, co i w lampie *Heraeus*'a przy wysokich napięciach.

Lampa *Jaenicke*⁽³⁾ przy ciśnieniu normalnem i długości łuku 16 cm zużywa 12,6 amp. i 170 w., zatem spadek potencjału wynosi $11 \frac{\text{wolt}}{\text{cm}}$.

Lampa *Heraeus*'a podług moich pomiarów, wykonanych w 1909 r. wspólnie z R. *Küchem*⁽⁴⁾, przy ciśnieniu 76,5 cm Hg zużywa 4,8 amp. przy 174 w. i daje łuk długości 12 cm: spadek potencjału wynosi tutaj $14,5 \frac{\text{wolt}}{\text{cm}}$.

Biorąc pod uwagę powyższe dane, możemy, na mocy pomiarów temperatury panującej w lampie *Heraeus*'a, wnioskować o temperaturze łuku w doświadczeniach *Miethe*'go. Temperatura ta, jak to widać z wykresu 10, musiała być bardzo wysoka. Wymierzyć jej bezpośrednio nie jesteśmy w stanie, lecz pewne wyobrażenie o niej możemy mieć ekstrapolując krzywą na rys. 10.

Już przy 62 w. i 4,1 amp. mamy 1710°; platyna topi się. Przedłużając linię prostą dochodzimy przy 170 w. i 4 amp. do 5100°. Wzrost natężenia prądu z 4 do 12 amp. może powiększyć jeszcze temperaturę o jakie 300°. Mamy wtedy w łuku *Miethe*'go temperaturę około 5000°. Tymczasem, dla rozpadu jądra atomu jest konieczna temperatura około 10¹⁰ stopni.

W łuku rtęciowym mamy oprócz wysokiej temperatury jeszcze uderzenie elektronów, które są tem skuteczniejsze, im większy jest spadek potencjału.

Podług *Soddy*'ego⁽⁵⁾ z atomu rtęci powstaje izotop złota, skoro przy zderzeniu z elektronami jądro uzyska jeden elektron. Takie skuteczne zderzenia są tem więcej prawdopodobne, im wyższa temperatura i większy panuje spadek potencjału w lampie.

W lampie *Heraeus*'a można uzyskać warunki bardziej sprzyjające dla otrzymania złota z rtęci, aniżeli w lampie *Jaenicke*.

Jak to widać z naszych pomiarów⁽⁶⁾, różnica potencjałów w lampie *Heraeus*'a może być doprowadzona aż do 249 w., co odpowiada spadkowi potencjału $21 \frac{\text{wolt}}{\text{cm}}$; ciśnienie wynosi wtedy 150 cm Hg. Przedłużenie wówczas linii prostej na wykresie rys. 10 da nam temperaturę około 8000°.

Lampy tego rodzaju były swego czasu fabrykowane przez firmę *Heraeus*'a. Są one jednak mało trwałe, gdyż z powodu wysokiej temperatury tworzy się na wewnętrznych ścianach lampy czarny osad, prawdopodobnie wskutek rozkładu *SiO₂*.

Streszczając wyniki opisane w niniejszej pracy, dochodzimy do wniosku, że w łuku elektrycznym rtęciowym mamy, przy większych spad-

kach potencjału, warunki sprzyjające reakcjom termochemicznym. Przy niższych napięciach, na elektrodach zachodzą reakcje katodochemiczne, wywołane zderzeniem elektronów z cząstkami reagującymi. Istnieje jednak minimum potencjału, poniżej którego reakcja zachodzić nie może.

Asystentom moim: PP. M. Pawłowowi, M. Dziedzickiemu, W. Gorzechowskiemu i K. Masłowskiemu za pomoc i wykonanie pomiarów przy niniejszej pracy serdecznie dziękuję.

Związek Zawodowy Wielkiego Przemysłu Chemicznego przeznaczył mi w ubiegłym roku dotację na zakup materiałów niezbędnych do powyższej pracy. Za tę pomoc składam na tem miejscu Związkowi podziękowanie.

*Zakład Fizyczny
Politechniki Lwowskiej.*

Wrzesień 1924 r.

STRESZCZENIE

Wprowadzając azot do łuku rtęciowego otrzymujemy czarny osad na wewnętrznych ściankach lampy. Jest to połączenie rtęci z azotem.

O szybkości przebiegu reakcji możemy sądzić, mierząc spadek ciśnienia azotu.

Logarytm ciśnienia azotu jest proporcjonalny do czasu trwania reakcji

Prędkość reakcji nie zależy od długości zorzy dodatniej, jeżeli różnica potencjałów na elektrodach przekracza 14 woltów. Przy 9 woltach napięcia na elektrodach, omawiana reakcja nie zachodzi.

P R Z Y P I S K I

- 1). Ann. d. Phys. 18. str. 213. 1905
- 2). Schüler. Zeits. f. Phys. 14. str. 32. 1923
- 3). Compton a. Eckart. Nature. Nr. 2854. str. 51. 1924. Bär, Laue u. Meyer. Zeits. f. Phys. 20. str. 83. 1923
- 4). Frank. u. Grotrian. Zeits. f. Phys. str. 484. 1921
- 5). Hulthen. Zeits. f. Phys. 11. str. 291. 1922
- 6). Compton a. Turner. Phil. Mag. 48. str. 360. 1924.
- 7). Cario u. Frank. Zeits. f. Phys. 11 str. 161. 1922
- 8). Smyth. Proc. Roy. Soc. A. 104. str. 121. 1923
- 9). Brands. Zeits. f. Phys. 8. str. 32. 1921
- 10). Hughes. Phil. Mag. 48 str. 56. 1924
- 11). Kūch. u. Retschinsky. Ann. d. Phys. 22. str. 595. 1907
- 12). Miethe. Naturwiss. 12. str. 597
- 13). Stammreich. Naturwiss. 12. str. 744. 1924
- 14). Kūch u. Retschinsky. Ann. d. Phys. 20. str. 567. 1906
- 15). Soddy. Nature. Nr. 2859. str. 244. 1924
- 16). Kūch u. Retschinsky. Ann. d. Phys. 20. str. 567. 1906

W. ŚWIĘTOSŁAWSKI i W. DANIEWSKI.

Badania tonometryczne zapomocą nowego ebuljoskopu.

Recherches tonométrique effectuées à l'aide d'un nouvel ébullioscope.

Résumé.

Dans le but de vérifier si les solutions de sucre et d'acide borique suivent la loi de Raoult, on a fait emploi d'un nouvel ébullioscope¹⁾ pour les mesures tonométriques obtenu par addition d'un manomètre et d'un ballon servant de régulateur de pression. Il a été prouvé que le sucre et l'acide borique ne suivent pas la loi de Raoult, les solutions de ces deux corps s'en écartent et cela proportionnellement à la concentration. La solution de sucre à 33% donne une différence de 10%, la solution d'acide borique à 15% donne 2% d'écart. Les mesures, dont la précision était de 0,2%, ont été faites à 100°C.

Wykonano badania tonometryczne nad roztworami cukru i kwasu borowego, w celu przekonania się jak wielkie są odstępstwa od prawa Raoult'a. W tym celu przystosowano nowy ebuljoskop do pomiarów tonometrycznych przez połączenie go z manometrem i manostatem. Dokładność pomiarów posunięto do $\pm 0,001^{\circ}$ w pomiarze temperatury lub $\pm 0,03 \text{ mm Hg}$ w pomiarze ciśnienia; osiągnięto to przez zredukowanie do minimum przegrzewania w ebuljerze przy pomocy specjalnego sposobu aktywowania szkła oraz przez pokrycie wojłokiem rurek cyrkulacyjnych ebuljoskopu.

Z pomiarów tonometrycznych na mocy wzoru: $\frac{n}{N+n} \cdot a = \frac{p_0 - p}{p_0}$, zaś z ebuljoskopowych na mocy wzoru:

$$\Delta T = p_0 \frac{1}{d p_0} \cdot \left(\frac{n}{N} a \right) - \frac{1}{2} \frac{d^2 p}{dT^2} \cdot \frac{1}{\left(\frac{d p_0}{dT} \right)^3} p_0^2 \left(\frac{n}{N} a \right)^2,$$

specjalnie wyprowadzonego, obliczano a , charakteryzujące odstępstwo od prawa Raoult'a.

Okazało się, że kwas borowy doskonale stosuje się do praw Raoult'a: roztwory dla których $\frac{n}{N+n} = 0,05$, czyli około 15%, wykazują odstępstwa zaledwie 2,5% ($a = 1,025$), natomiast cukier już w roztworach dla których $\frac{n}{N+n} = 0,025$ daje odstępstwa sięgające 10%. Przepuszczalnie

¹⁾ Sur un nouvel appareil ébullioscopique, W. Świętosławski et W. Romer. Bull. de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres 1924.

stoi to w związku z dużą objętością molową cukru wobec wody. (Wyżej wspomniany roztwór cukru jest 35%).

W pracy tej zastosowano nowy ebuljoskop do oznaczania wartości stopnia termometru *Beckmanna* oraz poprawiono stałą ebuljoskopową wody, przyjmowaną dotychczas za $0,52^{\circ}$, podczas gdy ścisła teoria, która posłużyła do wyprowadzenia powyższego wzoru na ΔT , wykazuje, że stała ta powinna się równać $0,5044$ (dla 100° i rozcieńczenia nieskończenie wielkiego), co zostało stwierdzone doświadczalnie.

JAN STOCK.

Analizator zmiennych prądów elektrycznych*)

Nouvel analyseur de vibrations électriques.

Sommaire.

L'auteur a construit un appareil permettant, au moyen d'un tube de Braun, de montrer à un grand auditoire et même de photographier les courbes caractéristiques de quelques vibrations électriques coexistantes.

Un système de contacts placés sur l'arbre d'un moteur en mouvement permet d'introduire dans le circuit d'une batterie d'accumulateurs une résistance variable avec le temps suivant la loi $r = A t - r_0$ où r représente la résistance totale au moment t , r_0 — la résistance constante de la partie extérieure du circuit, A — une constante. La déviation du faisceau cathodique produit par ce courant ajoutée à celle donnée par la vibration électrique étudiée dessine la courbe caractéristique de cette dernière sur l'écran fluorescent du tube.

Par un système de contacts tournants on peut diriger, dans la même paire de solénoïdes, successivement différentes vibrations dont les courbes caractéristiques seront dessinées l'une après l'autre sur l'écran du tube.

Les changements s'opérant à des intervalles de temps très courts, l'observateur aperçoit toutes les courbes en même temps.

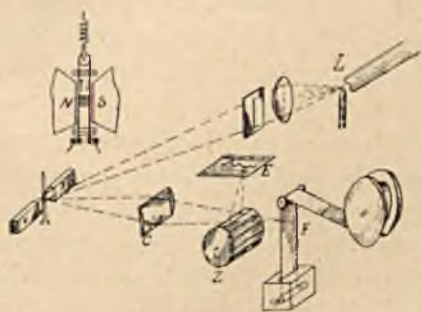
L'appareil se prête très bien pour montrer toutes les particularités des vibrations, leurs modifications, le déphasage etc.

I.

Analizator zmiennych prądów jest oscylografem, który pozwala przy pomocy rury katodowej Brauna otrzymać równocześnie linje falowe kilku drgań elektrycznych z uwzględnieniem ich faz.

*) Obszerniejszy opis nowego przyrządu ukaże się w Biuletynie Akademii Umiejętności w Krakowie.

Dotychczasowe oscylografy zmiennych prądów elektrycznych polegają na następującej zasadzie: Między biegunami silnych magnesów (NS) napięty jest cieniutki drucik w formie litery V z przymocowaniem do niego zwierciadełkiem (rys. 1). Pod wpływem prądu zmiennego, płynącego



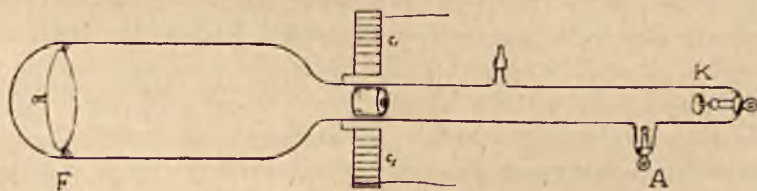
Rys. 1.

przez drucik w jedną i drugą stronę, zwierciadełko obraca się w tempie zmian prądu; wskutek tego obraz świecącej lampy L , odbity od zwierciadełka i rzucony na ekran E lub film fotograficzny F przy pomocy dodatkowej soczewki cylindrycznej (C), wykonywa odpowiednie ruchy drgające na zasłonie. Gdy te drgania zostaną ponadto odbite od zwierciadła Z , wirującego jednostajnie około osi równoległej do linii sił magnesu

NS , otrzymamy na płytce matowej E krzywą falową drgań. Film fotograficzny musi się przesuwać, ruchem jednostajnym aby na nim powstała linja drgań.

Gdy zamiast jednego drucika umieścimy między biegunami magnesu NS kilka równoległe do siebie i przed każdym ustawimy soczewkę cylindryczną, możemy otrzymać obok siebie kilka linii falowych.

Oscylograf tego rodzaju (wyrabiany np. przez firmę Siemens & Halske) ma tę wadę, że: 1) na drgania prądu w mniejszym lub większym stopniu nakłada się bezwładność drucika, 2) trudno drgania kilku drucików doprowadzić do nakrycia się, 3) co najważniejsza, jest z powodu trudnej konstrukcji za drogi dla zakładów fizycznych lub elektrotechnicznych, nierozporządzających wielkimi zasobami.



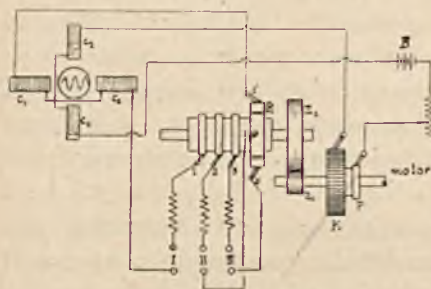
Rys. 2.

Wady te są usunięte w znacznym stopniu w naszym przyrządzie używającym — do demonstracji linii falowych — rury Brauna. Drgania elektryczne w formie fal stojących lub biejących zostają wytworzone od razu na tarczy fluoryzującej F rury Brauna (rys. 2). — bez użycia jednostajnie

wirującego z wierciadła — i mogą być na niej bezpośrednio oglądane lub fotografowane. Promienie katodowe, wyrzucane z katody K , dają się z łatwością odchylić prądem płynącym przez cewy c_1, c_2 , a wskutek znanej właściwości promieni katodowych bezwładność ich nie odgrywa żadnej roli nawet przy drganiach, których częstość dochodzi do miliona i więcej w sekundzie.

II.

Aby otrzymać równocześnie kilka drgań na płycie fluoryzującej, trzeba: 1) plamkę fluorescencji, poruszającą się pod wpływem jednego drgania elektrycznego pionowo w górę i w dół, przesuwając poziomo ruchem jednostajnym; 2) ponieważ plamka nie może rysować równocześnie kilku krzywych, odpowiadających kilku różnym drganiom np.



Rys. 3.

trzem drganiom prądu trójfazowego, trzeba doprowadzać drgania do cewy rury Brauna po kolei. Plamka rysuje więc także drgania w formie fal po kolei, ale oko (a także klisza), wskutek swej własności zatrzymywania wrażeń świetlnych, widzi krzywe falowe równocześnie z ich fazami.

Pierwsza część zagadnienia została rozwiązana w następujący sposób.

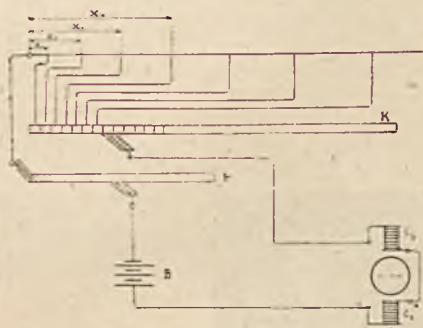
Na osi motoru (rys. 3) osadzony jest pierścień mosiężny P_1 i kolektor K złożony z kilkudziesięciu izolowanych od siebie płytek (lamel) miedzianych. Szczotki, ślizgające się wzdłuż pierścienia i kolektora, pozwalają doprowadzać względnie odprowadzać prąd z baterji akumulatorów B . Wewnątrz kolektora mieści się drut oporowy o całkowitym oporze 98 omów, podzielonym jednak na 50 nierównych części. Podział musi być uskutecz-

niony na podstawie prawa Ohm a $x + r_0 = \frac{v}{i} = \frac{v}{n i_1}$, gdzie x oznacza opór

liczony od początku drutu, r_0 opór zewnętrzny doprowadzających drutów i opornicy, v napięcie baterji akumulatorów, $n = 1, 2, 3 \dots 50$, i_1 jest prądem płynącym przez cały opór pod wpływem napięcia v . Taki podział drutu oporowego ma na celu jednostajną zmianę prądu z czasem lub też z kątem obrotu (pomyśl ten pochodzi od p. W. Urbańskiego).

W naszym przyrządzie, po kilku próbach, ustalony został następujący podział: baterja akumulatorów liczy 12 woltów, zewnętrzny opór drutów doprowadzających wraz z opornicą $r_0 = 2 \Omega$, prąd $i_1 = \frac{12}{100} = \frac{6}{50}$ amp.

Części oporu liczone od początku są (rys. 4): $x_1 = 0\cdot041$, $x_2 = 0\cdot083$, $x_3 = 0\cdot128$, $x_4 = 0\cdot174$... $x_{10} = 48 \Omega$, $x = x_{30} = 98 \Omega$; początek pierwszego oporu x_1 połączony jest z pierwszą płytką kolektora K i z pierścieniem P , koniec x_1 (i początek x_2) z drugą lamelą kolektora, koniec x_2 — z trzecią i t. d. jak to szematycznie przedstawiono na rys. 4. Między pierwszą a ostatnią lamelą pozostają na obwodzie kolektora jeszcze dwie niepołączone z baterją, tak że gdy na nich stanie szczotka, prąd z baterją B jest przerwany, plamka fluoryzująca znajduje się w spoczynku.



Rys. 4.

Gdy kolektor obraca się, plamka fluoryzująca zajmuje coraz to nowe położenie na tarczy, odstępów sąsiednich pozycji plamki są, wskutek opisanego podziału drutu oporowego, równe na całej długości poziomej linii świecącej, a wskutek tego wszystkie grzbiety i doliny linii falowych, których można otrzymać 5 do 10 na tarczy naszej rury Braun a, są do siebie podobne i równe, a nie ściśnięte ku jednemu końcowi *).

Gdy kolektor obraca się jednostajnie i synchronicznie z drganiem elektrycznym, otrzymamy na tarczy fluoryzującej dokładnie jedną falę stojącą; gdy liczba drgań elektr. jest dwa, trzy ... razy większa aniżeli liczba obrotów kolektora, liczba długości fal jest dwa, trzy ... razy większa. Z liczby obrotów kolektora i liczby fal łatwo można obliczyć częstość drgań elektrycznych.

Gdy liczba drgań elektr. nie jest dokładnie wielokrotnością liczby obrotów kolektora, rozpoczyna się ruch każdej następnej krzywej falowej w innej fazie, wskutek tego przesuwana się fala na tarczy z prędkością zależną od poślizgu między liczbą obrotów kolektora a częstością drgań elektrycznych; otrzymujemy w ten sposób falę bieżącą z dowolną prędkością.

Można więc, przy pomocy opisanego urządzenia, okazać: a) stojącą falę o stałej amplitudzie z wszystkimi właściwościami drgania elektrycznego, b) stojącą falę z zanikającą amplitudą, c) falę bieżącą z dowolną prędkością. Załączone odbitki fotograficzne naturalnej wielkości ilustrują odpowiednie drgania.

Druga część zagadnienia — rysowanie przez plamkę fluoryzującą równocześnie kilku krzywych — została rozwiązana w następujący sposób: na osi sprzężonej z osią kolektora przy pomocy dwóch kółek ząb-

*) Por. Zenneck, Wied. Ann. T. 69; str. 838, 1899.

nych $z_1 z_2$ (rys. 3) osadzony jest pierścień mosiężny P_1 podzielony dokładnie na trzy równe odcinki i trzy mniejsze pierścienie (1, 2, 3) połączone metalicznie odpowiednio z trzema odcinkami pierścienia P_1 . Nazwiemy tę część przyrządu dla skrócenia rozdzielnikiem prądu. Trzy szczotki doprowadzają prąd do 3 odcinków pierścienia P_1 i tyleż — do pierścieni (1, 2, 3). Sprzężenie między rozdzielnikiem a kolektorem jest dokładnie 1 do 3, t. zn. w czasie, w którym kolektor zrobi jeden obrót, rozdzielnik wykona dokładnie trzecią część obrotu, jeden odcinek pierścienia P_1 przesunie wzdłuż szczotki.

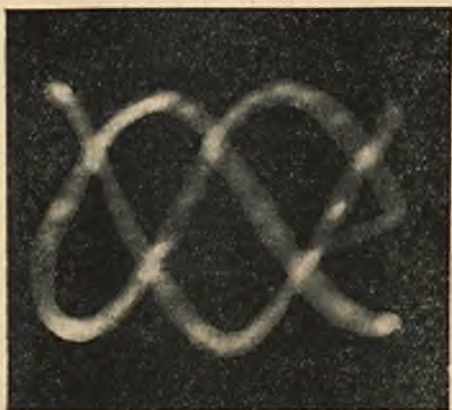
Aby trzy fazy zmiennego prądu I, II, III (rys. 3) przeprowadzić kolejno przez cewy poziome $c_1 c_1$ rury Brauna, łączymy każdą fazę przez odpo-



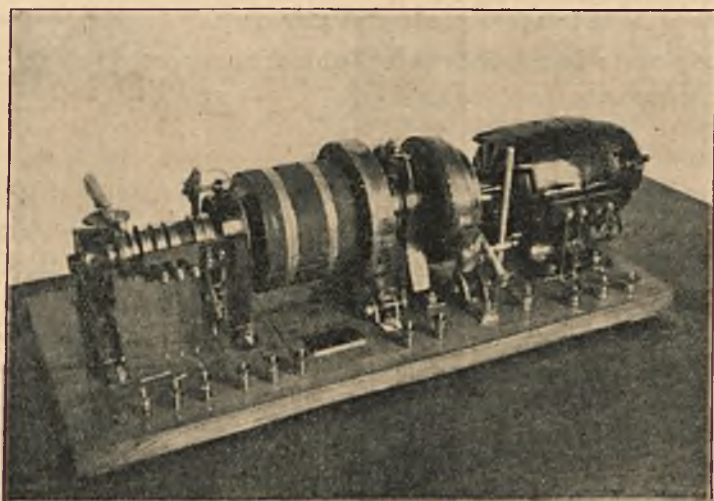
wiednie opornice z pierścieniami rozdzielnika, przyczem tylko jeden przewodnik od szczotki l' prowadzi do cewy poziomej $c_1 c_1$ rury Brauna. W czasie, w którym kolektor wykona jeden obrót, rozdzielnik przesunie się dokładnie o trzecią część obwodu, zatem jeden odcinek pierścienia P_1 przesunie się od swego początku do końca pod szczotką l' i jedna faza prądu zostanie na tarczy fluoryzującej wyrysowana; w następnym okresie przesunie się pod szczotką l' drugi z kolei odcinek, a zatem druga faza zostanie nakreślona, potem trzecia i znowu pierwsza i t. d. Chcąc otrzymać cztery, pięć ... faz równocześnie musimy rozdzielnik podzielić odpowiednio na 4,5 ... części i w tym samym stosunku zmienić obroty rozdzielnika.

Załączone fotografie dają przybliżone pojęcie o zjawisku, które w rzeczywistości jest o wiele piękniejsze.

Przyrząd pozwala przez drobne zmiany w rozkładzie doprowadzających drutów zademonstrować: 1) przesunięcie fazy napięcia względem prądu wskutek indukcyjności, 2) wskutek kondensacji, 3) przesunięcie faz



prądów i napięć w cewie pierwszej i drugiej transformatora, 4) przesunięcie prądu magnesującego żelazo względem na magnesowania wskutek histe-



rezy, 5) przesunięcie napięcia prądu zmiennego w lampach elektronowych, 6) rozkład zmiennych prądów złożonych na składowe harmoniczne i t. d

Przyrząd cały zbudowany został ku memu zupełnemu zadowoleniu przez mechanika precyz. przy katedrze fizyki Akademji Górniczej p. St. Wojtowa według udzielonych mu wskazówek.

S. KALANDYK.

Przewodnictwo par soli w płomieniu chlorowodorowym

Conductibilité des vapeurs de sel dans une flamme chlorhydrique

Sommaire.

Le présent travail contient la description et les résultats de mesures suivantes:

1. Description d'une méthode permettant d'introduire les sels dans une flamme ainsi que de régler leur concentration sans avoir recours à la dissolution dans l'eau.

2. La conductibilité des vapeurs de sel passe par un maximum quand la concentration en sel dans la flamme augmente.

3. La conductibilité des sels dans la flamme oxhydrique dépend essentiellement de la température de la cathode.

4. Le platine incandescent dans une atmosphère de chlore émet une plus grande quantité d'ions négatifs que d'ions positifs.

1. Niniejsza praca ma na celu zbadanie przewodnictwa płomienia chlorowodorowego, nasyconego solą, w zależności od stężenia soli i od temperatury elektrod. Zjawiska, zachodzące w płomieniu chlorowodorowym, porównywane były ze zjawiskami, zachodzącymi w płomieniu wodorowym, stąd więc przytoczone rezultaty zawierają niektóre nowe szczegóły, dotyczące także przewodnictwa soli w płomieniu wodorowym.

2. Metoda stosowana w tym wypadku nie różni się zasadniczo od metod innych badaczy. Na wzmiankę zasługuje sposób wprowadzania soli do płomienia i konstrukcja elektrod. Ponieważ wytwarzający się w płomieniu chlorowódor chciwie łączy się z wodą, sól wprowadzona była suchą metodą, opisaną przez autora w jednej z poprzednich prac.*). Spo-

*) S. Kalandyk. Prowodimost nagrietych gazow i parow, Kijów 1918, p. 58.

sób ten polega na wysypywaniu w zakrytem naczyniu przez mały otwór mieszaniny piasku i sproszkowanej soli. Wodór, przechodzący przez to naczynie, unosi do palnika ziarenka wypadającej soli. Stężenie soli w płomieniu możemy regulować, zmieniając zawartość jej w piasku. Przewodnictwo płomienia było mierzone przy pomocy dwóch elektrod; jedna z nich zrobiona była z platynowej blaszki o rozmiarach $4,5 \times 2,5$ mm, która rozżarzała się w płomieniu. Na odległości 3 mm od niej znajdowała się druga elektroda, składająca się z grubego mosiężnego walca, zakończonego występem o przekroju odpowiadającym rozmiarom platynowej elektrody. Dzięki swej masie, mosiężna elektroda ogrzewała się w ciągu doświadczenia nieznacznie. W ten sposób, zmieniając kierunek prądu w płomieniu, można było wyjaśnić wpływ temperatury na zjawiska, zachodzące przy anodzie lub katodzie. Temperatura płomienia nie była określona, sprawdzona była tylko jej stałość na podstawie żarzenia platynowej elektrody, która w płomieniu chlorowodorowym była jasno biała, a w wodorowym — słomiano żółta.

3. Badanie każdej poszczególnej soli odbywało się w następującym porządku: do palnika wpuszczany był wodór, określane było przewodnictwo płomienia czystego i nasyconego solą w dwóch kierunkach i przy dwóch napięciach: 2 v i 80 v; dostęp soli przerywał się, do zewnętrznej rurki palnika wpuszczany był chlor i po uregulowaniu płomienia serja pomiarów powtarzała się. Przez analogję do wodnych roztworów, stężenie soli wyrażone było w gramocząsteczkach na 1 kg piasku. Rezultaty, otrzymane dla soli: $Rb Cl$; $K Cl$; $Na Cl$; $K I$, zawarte są w przytoczonych niżej tablicach. Niektóre sole były badane tylko w płomieniu chlorowodorowym i przy jednym napięciu. Przewodnictwo czystego płomienia było odejmowane w każdym przypadku od przewodnictwa płomienia z solą. Jednostka prądu odpowiada $1,5 \cdot 10^{-9}$ amp.

Chlorek sodu.

płomień chlorowodorowy	Napięcie	80 wolt		
	stężenie w gr. cząsteczkach na 1 kg piasku	$16/1000$	$96/1000$	$576/1000$
gorąca anoda		480	2150	1300
gorąca katoda		240	1000	700

Chlorek rubidu.

Napięcie w voltach		80									
		2					80				
Stężenie w gr. cząsteczkach na 1 kg piasku		4/1000	16/1000	48/1000	96/1000	192/1000	4/1000	16/1000	48/1000	96/1000	192/1000
Pomien wodorowy	gorąca anoda . . .	110	120	200	210	160	1 800	1 900	2 200	3 400	2 600
	gorąca katoda . .	1 000	2 400	3 600	3 500	2 900	2 700	12 000	26 000	160 000	90 000
Pomien chloro-wodorowy	gorąca anoda . . .	200	260	270	310	250	2 800	4 300	6 500	6 800	5 600
	gorąca katoda . .	140	160	220	190	180	1 800	3 200	4 500	5 000	4 100

Chlorek potasu.

Napięcie w voltach		80											
		2					80						
Stężenie w gr. cząsteczkach na 1 kg piasku		4/1000	16/1000	48/1000	96/1000	288/1000	506/1000	4/1000	16/1000	48/1000	96/1000	288/1000	506/1000
Pomien wodorowy	gorąca anoda . . .	100	120	180	170	250	210	430	1 400	2 000	2 700	2 900	3 300
	gorąca katoda . .	335	2 000	2 000	2 100	2 000	2 100	1 920	37 000	44 000	120 000	970 000	200 000
Pomien chloro-wodorowy	gorąca anoda . . .	70	230		310	260	140	1 380	4 000		7 200	8 000	7 000
	gorąca katoda . .	60	120		145	165	85	760	2 400		4 500	5 200	3 800

Jodek potasu.

Napięcie w woltach		80					
Stężenie w gr. cząsteczkach na 1 kg piasku		10/1000	50/1000	150/1000	300/1000	600/1000	1200/1000
płomień wodorowy	gorąca anoda	1 500	2 800	4 000	4 600	4 700	5 000
	gorąca katoda	3 000	8 000	32 000	30 000	35 000	70 000
płomień chlorowodorowy	gorąca anoda	2 300	6 000	5 200	9 000	7 500	3 000
	gorąca katoda	1 200	3 100	3 000	4 500	3 800	1 600

4. Przytoczone rezultaty dają możność stwierdzić, że obydwie płomienie posiadają tę wspólną cechę, iż w miarę zwiększania stężenia soli, prąd w płomieniu nie wzrasta bezgranicznie, lecz przechodzi przez maximum, względnie zachowuje stałą wartość. Zjawisko to spowodowane jest, prawdopodobnie, raptownem zmniejszeniem się ruchliwości jonów przy wysokich stężeniach soli. Wyjątkiem z tej reguły jest *KI* w płomieniu wodorowym, możliwie jednak, iż maximum przewodnictwa tej soli leży przy wyższych stężeniach niż te, które były zbadane. Wyłania się więc tu jeszcze jedna analogja pomiędzy przewodnictwem par soli w płomieniu, a przewodnictwem elektrolitów, aczkolwiek przyczyna zjawiska w obydwu wypadkach nie jest jednakowa. Opisana w ust. 2 metoda daje niepewne rezultaty przy słabych stężeniach, jednakże liczby, otrzymane dla *KCl* i *NaCl*, pozwalają przypuszczać, iż przy niskich stężeniach prąd w płomieniu wzrasta prawie proporcjonalnie do koncentracji soli.

Przewodnictwo w obydwu płomieniach ma charakter unipolarny; w płomieniu wodorowym jednostronność ta odpowiada większej ruchliwości jonów ujemnych, a w płomieniu chlorowodorowym — większej ruchliwości jonów dodatnich. Jednakże pomiędzy zachowaniem się soli w tych ośrodkach zachodzi znaczna różnica: w płomieniu chlorowodorowym stosunek pomiędzy prądami przy gorącej anodzie i gorącej katodzie jest we wszystkich przypadkach jednakowy (ca 1,4), natomiast w płomieniu wodorowym stosunek ten maleje raptownie w miarę wzrastania stężenia soli, na przykład, dla *RbCl* przy 80 woltach otrzymujemy następujące liczby: 0,6; 0,16; 0,08; 0,02 i 0,03, odpowiednio do stężeń 4, 16, 48, 96 i 192 tysięcznych „normalnego“. Okoliczność ta wskazuje na obecność bardzo silnych źródeł jonizacji na powierzchni katody. Zjawisko jest słabo

wyrażone przy 2 woltach i bardzo wyraźnie występuje przy 80 woltach, należy więc przypuszczać, iż jest ono spowodowane termojonicznem efektem metalu soli, wydzielonego na elektrodzie z płomienia przez prąd. Różnica w ruchliwości jonów, a również istnienie zjawiska termojonicznego na katodzie w płomieniu wodorowym, utrudnia w znacznej mierze wyjaśnienie wpływu, jaki wywiera skład chemiczny płomienia na przewodnictwo par soli. Jeżeli porównamy ze sobą dane, odnoszące się do gorącej anody, wtedy niewielka przewaga będzie po stronie przewodnictwa w płomieniu chlorowodorowym; jednakże tę różnicę można przypisać wyższej temperaturze wspomnianego płomienia. Przy jednakowych temperaturach, prawdopodobnie, przewodnictwo soli, byłoby niezależne od płomienia.

5. Płomień chlorowodorowy, jak wspomnieliśmy, wykazuje lepsze przewodnictwo przy gorącej anodzie, co tłumaczymy sobie większą ruchliwością jonu dodatniego. Nie wykluczone jest, jednakże, przypuszczenie, iż rozżarzona platyna w atmosferze chloru posiada zdolność wysyłania dodatnich nabojów. Badania, które były dokonane celem sprawdzenia tej hipotezy, doprowadziły do wręcz przeciwnego wniosku: nawet w tych wypadkach, kiedy platyna w powietrzu wysyła więcej dodatnich nabojów niż ujemnych (słabe żarzenie), zamiana powietrza na chlor powoduje bardziej obfitą emisję nabojów ujemnych.

Pierwszy Zjazd Fizyków Polskich.

Premier Congrès de Physiciens Polonais.

W początku kwietnia 1923^{1/2}r. odbył się w Warszawie pierwszy Zjazd Fizyków Polskich, zorganizowany przez Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Fizycznego.

Celem Zjazdu był przegląd dorobku naukowego Fizyków Polskich w okresie czasu od 1911 r. do 1923 r. Udział w Zjeździe brali profesorowie i inni pracownicy naukowcy wszystkich Wyższych Uczelni w Polsce i nauczyciele szkół średnich. Liczba uczestników Zjazdu dochodziła do 200.

Zjazd rozpoczęto posiedzeniem wspólnem ze Zjazdem Chemików we środę d. 4 kwietnia o godz. 11 rano w Auli Politechniki. Na posiedzeniu tem, po przemówieniach powitalnych Prof. Władysława Natanson'a i Prof. Ignacego Mościckiego, odbyły się wykłady Prof. L. Marchlewskiego na temat „Znaczenie Chemji dla narodu” i Prof. Cz. Biało-brzeskiego — „Fizyka a rzeczywistość“.

Następne obrady Zjazdu odbywały się w Zakładzie Fizycznym Uniwersytetu. Przewodniczącym Zjazdu obrano Prof. K. Zakrzewskiego.

Na Zjeździe wygłoszone zostały następujące referaty:

Prof. St. Kalinowski. — *Wyniki dotychczasowe i stan obecny badań magnetyzmu ziemskiego w Polsce.*

Prof. Dr. Mięczyśław Wolfke. a) *Sprawozdanie z prac własnych od r. 1911;* b) *Wysokie napięcie transformatora Tesli.*

Prof. Dr. Zygmunt Klemensiewicz. — *Równy rozdział energii w teorii promieniowania.*

Prof. Dr. Jan Stock. — *O pewnym zjawisku osmozy elektrycznej.*

Prof. St. Landau-Ziemecki — *Dysocjacja a własności optyczne pary jodu.*

Dr. Wacław Werner. — *Kształcenie nauczycieli Fizyki.*

Prof. Dr. Stanisław Zaremba. — *Sprawa kontroli doświadczalnej Teorii Względności.*

Prof. Cz. Białobrzęski. — a) *O pracach własnych;* b) *O teorii absorpcji*

Prof. Dr. A. Denizot. — a) *O wahadle i giroskopie Foucault'a;* b) *O ciśnieniu promieniowania.*

Prof. Dr. Ludwik Wertenstein. — a) *O naboju promieni β ;* b) *Z badań nad gazami bardzo rozrzedzonymi.*

Prof. Dr. Stefan Pieńkowski. — a) *Adsorbcja słaba roztworów niezjonizowanych;* b) *Potencjał przy wyładowaniu przez krótkie iskry.*

Prof. Dr. Czesław Reczyński. — *O promieniach dodatnich.*

Prof. Dr. Konstanty Zakrzewski. — *O działalności Krakowskiego Zakładu Fizycznego w okresie 1918 — 1923 r.*

P. Marja Asterblumówna. — *Zmiany trwałe przy fluorescencji cieczy.*

P. Cezary Pawłowski. — *Stosowalność prawa Beera do ośrodków mętnych.*

Prof. Władysław Smosarski. — *Badanie teoretyczne wahań temperatury na powierzchni ziemi.*

P. Edward Stenz. — *O badaniach promieniowania słonecznego w Polsce.*

Prof. Mięczyśław Pożaryski. — *Demonstracja kinematografu inż. Śliwińskiego w zastosowaniu do zjawisk fizycznych.*

P. Kazimierz Grabowski. — a) *Zasady energetyki,* b) *o Teorii Względności.*

Zjazd zakończono posiedzeniem wspólnym ze Zjazdem Chemików w sobotę d. 7 kwietnia popołudniu.

Dla członków Zjazdu zorganizowano następujące wycieczki:

- 1) Stacja Radjotransatlantycka na Powązkach.
- 2) Obserwatorium Magnetyczne w Świdrze.
- 3) Politechnika i Stacja filtrów.
- 4) Fabryka „Perun“ na Pradze (ciekłe powietrze).
- 5) Stacja odbiorcza Radjo w Grodzisku.

Résumé.

Au mois d'avril 1923 a été organisé à Varsovie le premier Congrès des Physiciens Polonais. On a présenté au Congrès les résultats des recherches des physiciens polonais faites depuis 1911. On trouvera ci-dessous un aperçu des communications présentées.

M. St. Kalinowski. — *Les observations du magnétisme terrestre en Pologne.*

M. Mieczysław Wolfke. — a) *Recherches personnelles de l'auteur;* b) *Sur la différence des potentiels du transformateur de Tesla.*

M. Zygmunt Klemensiewicz. — *Sur la loi d'équipartition de l'énergie dans la théorie du rayonnement.*

M. Jan Stock. — *Un phénomène d'osmose électrique.*

M. Landau-Ziemecki. — *La dissociation et les propriétés optiques de la vapeur d'iode.*

M. Waclaw Werner. — *Sur les méthodes pouvant servir à l'éducation des professeurs de Physique dans les écoles secondaires.*

M. Stanisław Zaremba. — *Sur la théorie de la relativité.*

M. Czesław Białobrzewski. — a) *Recherches personnelles de l'auteur* b) *Sur la théorie de l'absorption du rayonnement.*

M. A. Denizot. — a) *Sur le pendule et le gyroscope de Foucault* b) *Sur la pression de radiation.*

M. Ludwik Wertenstein. — a) *Sur la charge de particules β ,* b) *Recherches sur les gaz ultrararefiés.*

M. Stefan Pieńkowski. — a) *Sur l'adsorption faible des dissolutions non ionisées;* b) *Différence de potentiels dans les décharges par les étincelles courtes.*

M. Czesław Reczyński. — *Sur le rayonnement positif.*

M. Konstanty Zakrzewski. — *Sur l'activité de l'Institut de Physique de l'Université de Cracovie.*

Mlle Marja Asterblum. — *Modifications permanentes dans les liquides fluorescents.*

M. Cezary Pawłowski. — *Sur l'application de la loi de Beer aux milieux troubles.*

M. Witold Pogorzelski. — *Recherches personnelles de l'auteur.*

M. Władysław Smosarski. — *Recherches théoriques sur les variations de la température à la surface terrestre.*

M. Edward Stenz. — *Sur les observations du rayonnement solaire en Pologne.*

M. Mieczysław Pożaryski. — *Sur l'application d'un appareil cinématographique dans l'enseignement de Physique.*

M. Kazimierz Grabowski. — a) *Principes d'Énergétique;* b) *Sur la théorie de la relativité.*

Drugi Zjazd Fizyków Polskich.

Deuxième Congrès de Physiciens Polonais.

W ostatnich dniach września 1924 r. odbył się w Krakowie II-gi Zjazd Fizyków Polskich. Wynik Zjazdu, ze względu na dużą liczbę referatów wygłoszonych, należy uważać za bardzo pomyślny. Komitet organizacyjny Zjazdu składał się z Prof. Wł. Natanson'a (prezesa), Prof. J. Stocka (wiceprezesa) i Prof. M. Jeżewskiego (sekretarza). Większość uczestników przybyła do Krakowa d. 26 września. Tegoż dnia wieczorem Komitet podejmował uczestników Zjazdu herbatą w salach Towarzystwa Technicznego.

Otwarcie Zjazdu nastąpiło dnia 27 września 1924 r. od godz. 10 m. 30 w dużej auli Zakładu Fizycznego Uniwersytetu Jagiellońskiego. Posiedzenie inauguracyjne zajął przewodniczący Komitetu organizacyjnego Prof. Natanson i powitał gości pięknym przemówieniem podanem na początku niniejszego zeszytu; następnie przemawiali rektorowie miejscowych wyższych uczelni. Po odczytaniu kilku depesz, przewodniczący przechodzi do utworzenia prezydium Zjazdu. Na przewodniczącego wybrano Prof. S. Pieńkowskiego, na wice-prezesów Prof. W. Dziewulskiego, Prof. Cz. Reczyńskiego, Prof. St. Kalandyka, na sekretarzy p. M. Jeżewskiego, p. Z. Kowalczewską, p. C. Pawłowskiego, p. W. Bernhardt'a i p. H. Niewodniczańskiego. Po ukonstytuowaniu prezydium Zjazdu, Prof. Weyssenhoff wygłosił odczyt pod tytułem „*O teorii względności*”. Na posiedzeniu przemawiał również znany badacz historii fizyki polskiej, Prof. Birkenmajer.

Tegoż dnia w godzinach popołudniowych posiedzenia Zjazdu były podzielone na dwie sekcje: fizyczną i meteorologiczną. Sekcji fizycznej przewodniczył Prof. C. Reczyński, na sekretarza była zaproszona p. Z. Kowalczewska. Na posiedzeniu tem zreferowano następujące prace oryginalne:

- 1) Prof. St. Pieńkowski. — *Świecenie zapóźnione w powietrzu* (Warszawa)
- 2) Prof. St. Pieńkowski. — *Zanikanie świecenia zapóźnionego w parach Hg* (Warszawa)
- 3) Prof. St. Pieńkowski i p. A. Jabłoński. — *Nowa metoda mierzenia absorbcji ciał fluoryzujących* (Warszawa)
- 4) P. W. Bernhardt. — *Zanikanie świecenia zapóźnionego w powietrzu* (Warszawa)
- 5) P. H. Niewodniczański. — *Absorbcja światła w parze rtęci w stanie destylacji* (Wilno)
- 6) P. A. Sołtan. — *Widmo pasmowe rtęci* (Warszawa)
- 7) P. W. Majewski. — *Świecenie par rtęci w wyładowaniu bez-elektrodowym* (Warszawa)

W sekcji meteorologicznej były przedstawione następujące referaty:

- 8) Prof. K. Szulc.—*Organizacja Państwowego Instytutu meteorologicznego* (Warszawa)
- 9) P. E. Stenz.—*O wahaniu przezroczystości atmosfery ziemskiej* (Warszawa)
- 10) P. E. Stenz.—*O potrzebie założenia w Polsce obserwatorium aerologicznego* (Warszawa)
- 11) P. A. Dobrowolski.—*O podstawowym zagadnieniu hydrodynamicznem meteorologii górskiej* (Warszawa)
- 12) Prof. W. Smosarski.—*Woda w atmosferze w stanie rozpylonym* (Poznań)

Następnego dnia (28 września) odbyły się dwa posiedzenia. Na ranem posiedzeniu przewodniczył Prof. Kalandyk, sekretarzem był p. W. Bernhardt. Z kolei zostają przedstawione następujące prace:

- 13) P. Sz. Szczeniowski.—*O wydajności we fluorescencji* . . . (Warszawa)
- 14) Prof. L. Wertenstein.—*Z badań nad gazami bardzo rozrzedzonymi* (Warszawa)
- 15) Prof. M. Jeżewski.—*Wpływ pola magnetycznego na stałą dielektryczną* (Kraków)
- 16) P. C. Pawłowski.—*Badania nad stałą dielektryczną mętnych ośrodków* (Warszawa)

Popołudniowe zebranie odbyło się pod przewodnictwem Prof. Dziewulskiego, na sekretarza powołano p. C. Pawłowskiego. Dalszy ciąg obrad stanowiły prace:

- 17) Prof. Cz. Reczyński.—*O reakcji chemicznej w łuku elektrycznym* (Lwów)
- 18) P. J. Mazur.—*Rozpylanie katodowe stopów* (Warszawa)
- 19) P. T. Nayder.—*O stałej dielektrycznej słabych elektrolitów* (Kraków)
- 20) P. Z. Dębińska.—*Nowoczesne rury Röntgenowskie laboratoryjne* (Warszawa)
- 21) Prof. St. Kalandyk.—*Przewodnictwo par soli w płomieniu chlorowodorowym*. (Poznań)
- 22) Prof. T. Pęczalski.—*Cementacja metali solami metalicznymi*. (Poznań)
- 23) Prof. T. Malarski.—*Ze studjów nad hydro-solami*. (Lwów)
- 24) Prof. W. Świątosławski i Inż. W. Daniewski.—*Badania tonometryczne zapomocą nowego ebuljoskopu* . . . (Warszawa)

Na ostatnie posiedzenie (dn. 29 września) uczestnicy Zjazdu zostali zaproszeni do Zakładu Fizycznego Akademji Górniczej, gdzie byli powitani serdeczną mową kierownika tego zakładu, Prof. J. Stocka. Posiedzenie Zjazdu rozpoczęło się o godz. 9 m. 35. Przewodnictwo obejmuje Prof. St.

Pieńkowski, sekretarzem jest P. H. Niewodniczański. Zostają wygłoszone następujące referaty:

- 25) Prof. B. Szyszkowski. — *Teoria elektrolitycznej dysocjacji soli* (Kraków)
- 26) Prof. Z. Klemensiewicz. — *Przewodnictwo soli w $SbCl_3$* (Lwów)
- 27) Prof. Cz. Białobrzęski. — *O absorpcji światła* (Warszawa)
- 28) Prof. J. Stock. — *Nowe doświadczenia z rurą Brauna w dziedzinie drgań elektrycznych*. (Kraków)
- 29) Prof. J. Weyssenhoff. — *O wyprowadzeniu wzoru na gęstość energii magnetycznej*. (Wilno)
- 30) Prof. J. Weyssenhoff. — *Rozróżnianie wektorów osiowych i biegunowych*. (Wilno)

Po zakończeniu ostatniego referatu Prof. T. Pęczalski zgłosił wniosek w sprawie przyjęcia udziału fizyków polskich w wydawnictwie „Tables internationales des Constantes“. Następnie prof. St. Pieńkowski przedstawił Zjazdowi sprawę uposażenia mechaników precyzyjnych w Zakładach fizycznych wyższych uczelni.

Zamykając obrady, przewodniczący Zjazdu, prof. S. Pieńkowski zobrazował całokształt prac Zjazdu, stwierdzając znaczny rozwój polskiej wiedzy fizycznej ostatniej doby i wyraził w imieniu całego Zjazdu serdeczne podziękowanie członkom Komitetu Organizacyjnego, podkreślając szczególnie zasługi prof. J. Stocka.

Résumé.

Au mois de septembre 1924 a eu lieu à Cracovie le deuxième Congrès de Physiciens Polonais.

On a présenté les résultats des recherches faites en 1923 — 24 dans les Laboratoires de Physique des Ecoles Supérieures de la Pologne. Nous donnons ci-dessous un aperçu des communications présentées.

I. Section de Physique.

- 1) M. S. Pieńkowski: *Luminescence retardée dans l'air* . . . (Varsovie)
- 2) M. S. Pieńkowski: *Extinction de la luminescence retardée dans la vapeur de mercure* (Varsovie)
- 3) M. M. S. Pieńkowski et A. A. Jabłoński: *Méthode nouvelle de mesure de l'absorption des corps fluorescents*. . . (Varsovie)
- 4) M. W. Bernhardt: *Sur l'extinction de la luminescence retardée dans l'air* (Varsovie)
- 5) M. H. Niewodniczański: *Absorption de la lumière par la vapeur du mercure*. (Wilno)
- 6) M. A. Sołtan: *Spectre de bandes de Hg*. (Varsovie)

- 7) M. W. Majewski: *Luminescence de la vapeur de Hg dans les décharges sans électrodes* (Varsovie)
- 8) M. Sz. Szczeniowski: *Sur le rendement dans la fluorescence* (Varsovie)
- 9) M. L. Wertenstein: *Recherches sur les gaz ultrararéfiés* (Varsovie)
- 10) M. Jeżewski: *L'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique* (Cracovie)
- 11) M. C. Pawłowski: *Recherches sur la constante diélectrique* (Varsovie)
- 12) M. Cz. Reczyński: *Sur la réaction chimique dans l'arc électrique* (Lwów)
- 13) M. I. Mazur: *Pulvérisation cathodique des alliages* (Varsovie)
- 14) M. T. Nayder: *Sur la constante diélectrique des électrolytes dilués* (Cracovie)
- 15) M-me S. Dębińska: *Sur les tubes modernes pour la production de rayons X* (Varsovie)
- 16) M. S. Kalandyk: *La conductibilité des vapeurs de sel dans une flamme chlorhydrique* (Poznań)
- 17) M. T. Pęczalski: *Cémentation des métaux par les sels métalliques* (Poznań)
- 18) M. T. Malarski: *Recherches sur les hydrosols* (Lwów)
- 19) M. M. W. Świętosławski et W. Daniewski: *Recherches tonométriques à l'aide d'un nouvel ébullioscope* (Varsovie)
- 20) M. Z. Klemensiewicz: *Conductibilité des solutions dans Sb Cl₃* (Lwów)
- 21) M. B. Szyszkowski: *Théorie de la dissociation électrolytique des sels* (Cracovie)
- 22) M. Cz. Biało-brzeski: *Sur l'absorption de la lumière* (Varsovie)
- 23) M. J. Stock: *Sur des expériences nouvelles avec un tube de Braun concernant les oscillations électriques* (Cracovie)
- 24) M. J. Weyssenhoff: *Sur la formule pour la densité de l'énergie magnétique* (Wilno)
- 25) M. J. Weyssenhoff: *Sur les vecteurs polaires et axiaux* (Wilno)

II. Section de Météorologie.

- 1) M. K. Szulc: *Sur l'organisation de l'Institut Météorologique Polonais* (Varsovie)
- 2) M. E. Stenz: *Sur la variation de la transparence de l'atmosphère terrestre* (Varsovie)
- 3) M. E. Stenz: *Sur la nécessité d'un Institut aérologique en Pologne* (Varsovie)
- 4) M. A. Dobrowolski: *Sur un problème hydrodynamique de la météorologie des montagnes* (Varsovie)
- 5) M. W. Smosarski: *Sur la dispersion de l'eau dans l'atmosphère* (Poznań)

**SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO**

ZESZYT IV

*COMPTES RENDUS DES SÉANCES
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE*

FASCICULE IV

WARSZAWA

WYDANE Z ZASILKU WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA W. R. i O. P.

1925

SPIS RZECZY — TABLE DES MATIÈRES

	<i>Str.—Page</i>
Ś. p. Hipolit Piwnikiewicz	5
<i>S. Pieńkowski.</i> Zanikanie świecenia zapóźnionego w parach rtęci. — Extinction de la luminescence retardée dans la vapeur du mercure	7
<i>T. Malarski.</i> Ze studjów nad filtrowaniem hydrosoli.—Recherches sur la filtration des hydrosols	16
<i>A. Soltan.</i> Widmo pasmowe rtęci.—Spectre de bandes du mercure	44
Sprawozdanie z działalności P. T. F. w okresie 1922—24	52
Activité de la Société Polonaise de Physique dans la période 1922 — 1924 . .	59

Ś. p. Hipolit Władysław Piwnikiewicz

Prawdziwy talent eksperymentatorski jest rzeczą rzadką; charakter silny, nieugięty również nie jest częsty; rzadszem jeszcze jest zespolenie tych cech w jednym człowieku. Ś. p. H. Piwnikiewicz jednoczył w sobie te cechy, i dlatego my wszyscy, cośmy go znali zbliska, którzyśmy z nim obcowali w pracy laboratoryjnej, wierzyliśmy, że danem Mu będzie dokonać wielkich rzeczy w nauce. Nadzieje nie ziściły się. Wojna i chaos powojenny złamały Piwnikiewicza. W dniu 6 maja 1924 r., w przystępie manji samobójczej, wystrzałem z rewolweru pozbawił się życia, mając lat 29.

Piwnikiewicz był uczniem moim w Szkole Mechaniczno-Technicznej Wawelberga i Rotwanda. Pierwsza nasza wspólna praca dotyczyła dyfuzji jonów gazowych; trudności, wynikające między innymi z braku środków, nie pozwoliły nam otrzymać wyników pozytywnych. Przeszliśmy z kolei do badania jarzenia się pary rtęci pod wpływem promieni X, które to jarzenie udało mi się wcześniej jeszcze zaobserwować. Wyniki tych badań ogłosiliśmy wspólnie w r. 1913 w *Physikalische Zeitschrift* (*Die Röntgenlumineszenz des Quecksilberdampfes*).

Dalsze dwie prace były ogłoszone pod nazwiskiem samego Piwnikiewicza. Choć bowiem tematy i opracowania literackie do mnie należały, zdawałem sobie jednak doskonale sprawę, iż powodzenie zależało wyłącznie od wielkiego talentu i niesłychanej wytrzymałości młodego pracownika. Jedna z tych prac dotyczyła konstrukcji nader prostego przyrządu, który pozwalał wyznaczać metodą transpiracji współczynnik lepkości gazu, przyczem już kilka centymetrów sześciennych gazu wystarczało do pomiaru; metoda nadawała się do badania gazów szlachetnych. Przyrząd był zarazem tak prosty, iż mógł doskonale służyć do doświadczeń wykładowych (*Phys. Ztschr.*, 1913, s. 305. *Ueber einen einfachen Apparat zur absoluten Bestimmung des Gasreibungskoeffizienten und zur Demonstration des Maxwellschen Gesetzes*).

Najlepszą była praca ostatnia „O jarzeniu się pary rtęci w związku z jej jonizacją“, przedstawiona przez P. Prof. Wł. Natansoną Akademii Umiejętności w Krakowie (Ob. Rozprawy Wydz. Mat.-Przyr. Ak.

Um., Serja III, t. 14, dział A, 1914, s. 61—75). Cechuje tę pracę szereg niezmiernie pomysłowych, głęboko pomyślanych i świetnie wykonanych doświadczeń; rzucają one istotne światło na naturę zjawisk. Dziś jeszcze ta mało znana praca ma zupełnie realną wartość. Wybuch wojny przeszkodził ogłoszeniu jej w językach obcych.

Wojna rzuciła Piwnikiewicza w szeregi wojsk rosyjskich. Zwolniony ze względu na chorobę wrócił po roku do Warszawy, w przeddzień wkroczenia wojsk niemieckich. Pełnił obowiązki asystenta w Uniwersytecie Warszawskim, a następnie w Wileńskim. Oddał na tem stanowisku niezapomniane usługi. Obowiązki asystenta, źle płatne i uciążliwe w okresie organizowania Zakładów, nie pozwalały Mu pracować nad sobą. W tych okolicznościach postanowił wyjechać do Ameryki, by tam zdobyć niezależność materjalną i poświęcić się następnie wyłącznie pracy naukowej. Udało mu się ten plan zrealizować o tyle, że, przybywszy do Ameryki w r. 1921, po kilku miesiącach pracy w fabryce samochodów został starszym konstruktorem.

Na nieszczęście fabryka zbankrutowała; Piwnikiewiczowi nie wypłacono pensji za ostatnie miesiące. Odtąd rozpoczął się dlań okres nędzy i tułaczki. Po kilku miesiącach konsulát polski w Kanadzie odesłał go do kraju jako obłąkanego.

Przeświadczenie o tem, że zginął w osobie zmarłego niewątpliwy, rzadki talent, budzi gorzkie, bolesne refleksje.

S. Landau-Ziemecki.

S. PIENKOWSKI

Zanikanie świecenia zapóźnionego w parach rtęci.

Extinction de la luminescence retardée dans la vapeur du mercure.

Sommaire.

Au moyen d'un courant continu l'auteur a excité les vapeurs du mercure animées d'un mouvement rapide. La luminescence excitée se prolonge au delà de la ligne de décharge dans le sens du mouvement de la vapeur. La forte dissymétrie, ainsi que les observations faites au moyen d'un miroir tournant montrent que nous avons ici une luminescence retardée. Les photographies du spectre de cette luminescence mettent en évidence l'extinction graduelle des diverses raies. Les mesures photométriques faites le long des raies ont montré que l'extinction de chaque raie est représentée par une loi exponentielle. Ce fait prouve que le nombre d'atomes passant à un moment donné, pendant l'unité de temps, d'un état a à un état b est proportionnel au nombre total d'atomes se trouvant à l'état a .

1. Wstęp. Jeśli przez masę gazu przepuścimy prąd elektryczny, różniczkujemy początkowo jednakowe atomy czy cząsteczki i mamy wówczas zbiór bardzo wielu typów atomów. Odształcone atomy znajdują się w stanie nietrwałym i będą dążyć do stanu normalnego w sposób bezpośredni, czy też przechodząc przez cały szereg form pośrednich.

Jest jasnym, iż pewne stany są bardziej trwałe, inne mniej trwałe. W obecnym jednak stanie teorii nie jesteśmy w stanie wyznaczyć prawdopodobieństwa występowania różnych stanów przejściowych atomów.

W myśl nowoczesnych poglądów pobudzenie zewnętrzne, na przykład przez zderzenie z elektronami czy jonami, tylko odształca atomy, promieniowanie zaś tych ostatnich jest związane nie z bezpośrednim działaniem czynników pobudzających, lecz z powrotem atomów odształconych do ich stanu normalnego.

Z tego punktu widzenia każde świecenie jest świeceniem zapóźnionem. Nie o tem jednak zapóźnieniu oddzielnie rozpatrywanych atomów mówić tutaj zamierzam. Chodzi nam raczej o zjawisko tłumne zachodzące w zbiorze bardzo wielu atomów. Wyobraźmy sobie, iż, pobudzwszy gaz wyładowaniem elektrycznym przez czas dostatecznie długi, aby masa gazu doszła do stanu statecznego, przerwiemy prąd w pewnej chwili. Wówczas czynniki odkształcające zewnętrzne przestają działać i atomy odkształcone powracają do stanu normalnego. Promieniają one wówczas, dając t. zw. świecenie zapóźnione.

Ewolucję tę masy pobudzonego gazu probowano badać, stosując różne czynniki w różnych czasach t po otwarciu obwodu elektrycznego. Przepuszczano więc iskrę przez gazy łuku elektrycznego w t sek. po jego zgaszeniu, zapalano go powtórnie w t sek. po zgaszeniu, czy też badano widmo w analogicznych warunkach. Z różnych tych badań, właściwie, tylko prace ostatniego typu są do pewnego stopnia związane z traktowanym tutaj tematem, aczkolwiek czas t , jaki można w ten sposób osiągnąć, jest zbyt wielki, aby metody te mogły dać wyniki pozwalające wyprowadzić wnioski dość pewne.

Najbliżej z kwestją tutaj nas interesującą związane są prace R. J. Strutta¹⁾, który badał świecenie par metali destylujących w łuku elektrycznym. Taki sam charakter noszą prace C. D. Child'a²⁾ i H. Ricker'a³⁾. Wnioski wyprowadzone na zasadzie tych badań, zawierających cenny materiał, są jednak dość ogólnikowe.

Badania nad świeceniem poza linią wyładowania, o których tutaj mówić będziemy, wykazują prawidłowości zasługujące na uwagę.

§ 2. Metoda doświadczalna. Metoda stosowana jest oparta na wyznaczeniu zanikania świecenia pary rtęci pobudzonej prądem elektrycznym i porwanej ze znaczną prędkością poza linię wyładowań.

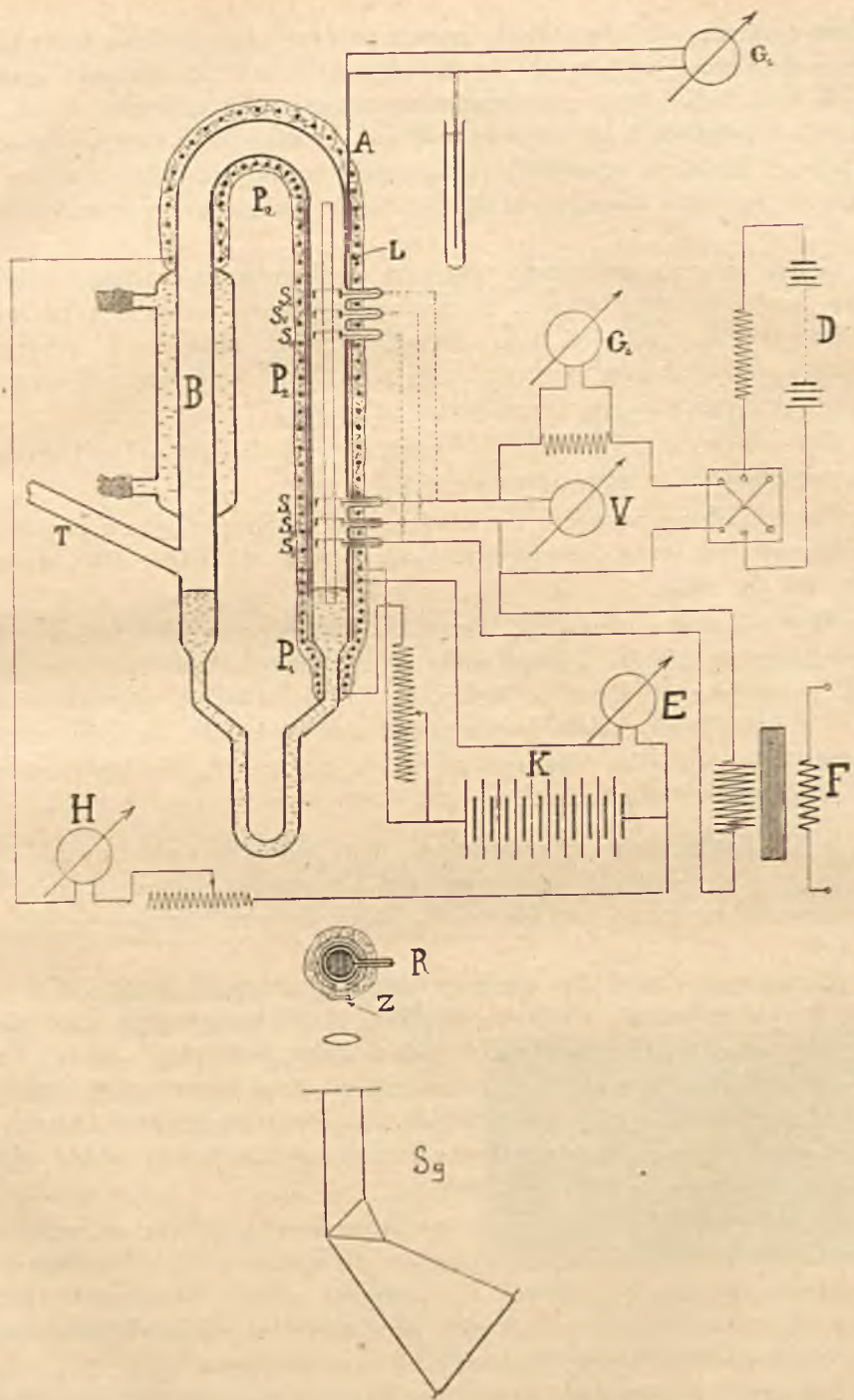
Układ przyrządów stosowanych jest przedstawiony na rys. 1.

Rura szklana o przekroju kolistym tworzyła obwód zamknięty w sobie, zawierający w dolnej części pewną ilość rtęci; za pośrednictwem rurki T przestrzeń ponad rtęcią była połączona z pompami dyfuzyjnymi; próżnię wstępną dawała pompa olejna G a e d e g o. W części prawej rurki rtęć była ogrzewana zapomocą piecyka elektrycznego P_1 zasilanego prądem baterji akumulatorów K . Piecyk P_2 otulający część górną rury pozwalał ogrzewać wytworzoną parę i zapobiegał jej skraplaniu się. To ostatnie odbywało się całkowicie w chłodnicy B . W ten sposób, dzięki

¹⁾ R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London, *90*, 564, 1914; Nature, *93*, 32, 1914.

²⁾ Clement D. Child, Phil. Mag., *31*, 159, 1916.

³⁾ Normann H. Ricker, Phys. Rev., *17*, 195, 1921.



Rys. 1.

małemu oporowi, jaki napotykały pary pomiędzy powierzchnią rtęci parującej a chłodnicą, wytwarzał się strumień pary o dość znacznej prędkości. W strumieniu tym zostały umieszczone siatki niklowe S_1 , S_2 , S_3 i S_4 , S_5 , S_6 , służące jako elektrody. W celu zmniejszenia oporu, jaki przeciwstawiać mogą strumieniowi pary, siatki te były utworzone przez naciągnięcie jednego szeregu cienkiego drutu niklowego na cienkim pierścieniu.

Część prawa rurki była otoczona spółośrodkową osłoną miedzianą L doskonale wyczernioną od strony wewnętrznej; osłona ta posiadała szczelinę szerokości 3 — 4 mm., przeznaczoną do obserwacji. Aby prąd powietrza nie mógł dopływać do rurki środkowej, zamykano tę szczelinę na zewnątrz piecyka zapomocą płytki szklanej Z .

Ogniwo termoelektryczne A wsunięte pomiędzy rurkę i osłonę metalową pozwalało wyznaczyć temperaturę.

Po dokładnem wymyciu i wielodniowem podtrzymywaniu próżni pozarentgenowskiej, przy jednoczesnem ogrzewaniu do 300 — 400^o, destylowano rtęć do rurki.

Aby osiągnąć równowagę termiczną, podtrzymywano prąd w piecykach elektrycznych, jak i prąd wody w chłodnicy conajmniej przez 1 godzinę przed rozpoczęciem wyładowań. Do pobudzania używano prądu stałego z baterji akumulatorów mogącej dać napięcie do 800 woltów. Wyładowanie pomiędzy elektrodami S_1 , S_2 czy też S_1 , S_5 , zapalano prądem małego transformatora F .

§ 3. Świecenie zapóźnione. Nie będę opisywał zjawisk, które występują przy różnych temperaturach i gęstościach par. Rozpatrzmy bezpośrednio tę formę wyładowania, która dobrze nadaje się do obserwacji.

Wyobraźmy sobie, iż prąd przepływa pomiędzy katodą S_1 i anodą S_2 . Przy dostatecznie wielkiej odległości siatek z łatwością odróżniamy pomiędzy nimi charakterystyczny układ zorzy dodatniej, ciemni Faraday'a i poświaty ujemnej. Świecenie jest od dołu ograniczone siatką S_2 , przedłuża się jednak znacznie powyżej S_1 . Wyrazne białawe światło poświaty ujemnej nabiera stopniowo barwy szmaragdowej, która gasnie w miarę oddalania się ponad katodę.

Odwrócenie kierunku prądu pociąga za sobą zmianę w rozkładzie warstw świecących i ciemnych. Poświata ujemna w pobliżu S_2 daje ciekawą warstwę świecącą i poniżej S_2 ; powyżej anody S_1 pozostaje jednak świecenie zielone stopniowo gasnące, aczkolwiek o wiele słabsze, niż to, które obserwowaliśmy przy pierwszym kierunku prądu.

Świecenie występujące powyżej elektrody S_1 , nie jest pobudzone

przez rozgałęzienie prądu wyładowania; wskazują to brak charakterystycznego układu warstw ciemnych i jasnych, wybitna niesymetria w stosunku do elektrod, znaczne rozciągnięcie w kierunku ruchu pary. Z łatwością wykazać można, że świecenie to jest świeceniem zapóźnionem. Rozpatrując za pomocą zwierciadła wirującego obraz rurki pobudzonej prądem przerywanym, widzimy szereg pasm pionowych AB (rys. 2)



Rys. 2.

między elektrodami; przedłużenia ich jednak BC powyżej katody S_1 wykazują zupełnie wyraźne pochylenie; kierunek pochylenia zmienia się wraz ze zmianą kierunku ruchu obrotowego zwierciadła. Fakt ten dowodzi, iż świecenie w częściach górnych rurki jest późniejsze, niż w częściach dolnych.

Atomy pary rtęci pobudzone przez promienie katodowe, promienie kanalikowe i promieniowanie pochodzące z linii wyładowania, są porwane ku górze i „w drodze” powracają do stanu normalnego. Dzięki ruchowi całej masy pary ewolucja ta odbywająca się w czasie jest uwidoczniła w przestrzeni przez stopniowe zanikanie świecenia.

§ 4. Świecenie w pobliżu katody. W celu bliższego zbadania zmian natężenia światła w sąsiedztwie katody, rzucono za pomocą obiektywu (Zeiss, Tessar F: 4,5) na szczelinę spektrografu powiększony obraz części rurki znajdującej się tuż ponad katodą. Rysunek 3 daje nam część w ten sposób otrzymanego widma. Ciemna przerwa A przecinająca poziomo prążki odpowiada zasłonie wytworzonej przez pierwszy drut piecyka grzejącego. Położenie powierzchni katody B jest wyznaczone przez odległość jej od środka pierwszego drutu piecyka,

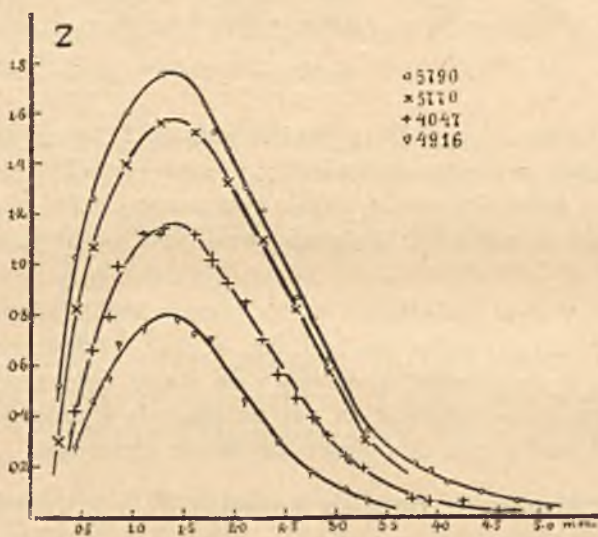


Rys. 5.

wymierzoną zapomocą katetometru i powiększenia linjowego stosowanego układu optycznego.

Jak widzimy z rys. 3, natężenie prążków stosunkowo bardzo słabe w bezpośrednim sąsiedztwie katody wzrasta stopniowo i po osiągnięciu największości spada powolnie. Część bliższa, gdzie natężenie świecenia wzrasta, odpowiada pobudzeniu pary w pobliżu katody promieniami katodowymi (i może w mniejszym stopniu promieniami kanalikowymi), na dalszych odległościach mamy do czynienia ze świeceniem zapóźnionem.

W celu wyznaczenia ilościowego tych zmian natężenia, wykonano pomiary fotometryczne wzdłuż prążków zapomocą mikrofotometru fotoelektrycznego¹⁾, co pozwoliło obliczyć zaczernienia Z kliszy. Krzywe rozkładu zaczernień dla kilku prążków, wykreślone na podstawie tych pomiarów, są przedstawione na rys. 4.



Rys. 4.

Widzimy z nich, że dla wszystkich tych prążków przebieg zaczernienia jest analogiczny. Zaczernienia osiągają największe wartości na tej samej odległości od katody

1,35 mm.

dla wszystkich tutaj badanych prążków.

Zależności położenia największego natężenia dla prążków różnego typu od różnych czynników dotychczas nie badałem. W pobliżu katody

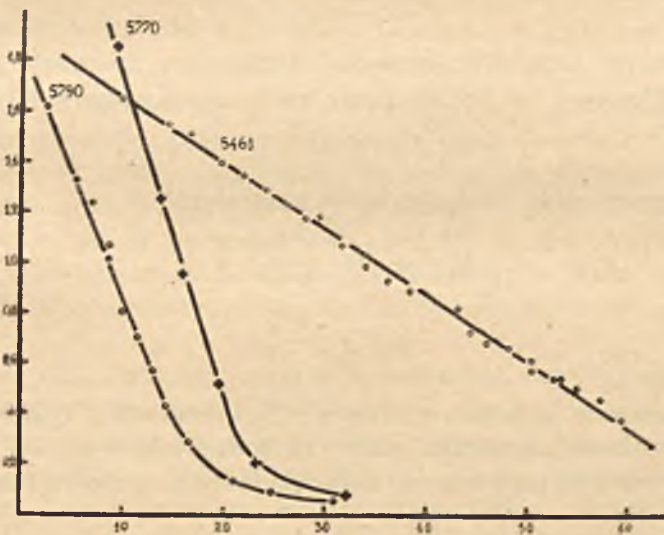
¹⁾ S. Pieńkowski, Biul. Pol. Ak. Umiej. Serja A, str. 276, 1924.

występują zjawiska zawile spowodowane występowaniem wielu czynników pobudzających, pól o znacznym natężeniu, wielkiego zagęszczenia jonów i t. p. Znajdziemy warunki prostsze na dalszej odległości od katody.

§ 5. Gaśnięcie prążków w świeceniu zapóźnionem. Przy użyciu układu optycznego, dającego zmniejszony obraz szczeliny rurki na szczelinie spektrografu, otrzymujemy na tej ostatniej część świecenia zapóźnionego. Rys. 5 przedstawia nam odcinek tak otrzymanego widma. Stwierdzamy tutaj stopniowe gaśnięcie prążków z zupełnie wyraźnym ich zróżniczkowaniem. Pomiary fotometryczne wykonane również za pomocą mikrofotometru fotoelektrycznego pozwoliły wykreślić krzywe rozkładu zaczerwień wzdłuż gasnących prążków. Rys. 6 daje kilka typowych krzywych tego rodzaju.



Rys. 5.



Rys. 6.

Każda z nich składa się z części prostoliniowej, która w obszarze słabych zaczerwień przechodzi w krzywą spadającą coraz powolniej.

Nie możemy jednak zużytkować całej tej krzywej. Istotnie, wiemy, iż zależność zaczerwień Z kliszy od natężenia J światła padającego i cza-

su jego działania t może być przedstawiona w pewnych granicach w formie ogólnego wzoru

$$Z = \log \frac{J t^p}{A}$$

gdzie γ , p i A są stałymi. Ponieważ dla wszystkich punktów danej kliszy t zachowuje tę samą wartość, możemy wzór powyższy napisać w formie

$$Z = \gamma \log J + B \quad (1)$$

Aby wyznaczyć granice, w jakich zależność ta może być stosowaną, wystarczy zrobić na kliszy pewną ilość znaczków, naświetlając ją światłem o różnych natężeniach J przez czas t równy temu, jaki był stosowany poprzednio. Wykreślając dla tych znaczków linię Z w zależności od $\log J$, otrzymamy t. zw. krzywą czułości kliszy. W przypadku naszych klisz krzywe te dawały linie proste dla zaczernień Z

$$Z > 0.4 - 0.5.$$

Dla tych wartości Z krzywe zaczernień prążków są liniami prostymi dającymi zależność zaczernienia od odległości x od katody w postaci

$$Z = -mx + b \quad (2)$$

Otrzymamy zależność pomiędzy natężeniem świecenia zapóźnionego J i odległością x od katody przez porównanie wzorów (1) i (2) t. j.

$$\gamma \log J + B = -mx + b$$

Lub przechodząc do logarytmów naturalnych

$$\lg J = -\frac{m}{\gamma M} x + k$$

i dalej

$$J = J_0 e^{-\frac{m}{\gamma M} x}$$

gdzie J_0 jest stałą.

To zanikanie stopniowe wraz z odległością x jest tylko przejawem, wyzyskanym doświadczalnie, zmian zachodzących w czasie. Zakładając zatem, iż para jest porwana ze stałą prędkością v , otrzymamy

$$J = J_0 e^{-\frac{m v}{\gamma M} t} = J_0 e^{-\alpha t} \quad (3)$$

Z formy krzywych zaczernienia wnioskujemy zatem, iż prawo zanikania jest wykładnicze.

Rozpatrując krzywe otrzymane dla różnych prążków, znajdujemy dla nich wszystkich taką samą zależność, różnią się jednak one prędkością zanikania.

Znaczenie takiego prawa zaniku jest proste.

Wyobraźmy sobie prążek o częstości ν_{ab} , odpowiadający przejściu atomu ze stanu a do stanu b . Całkowita ilość energii J wypromieniowana w jednostce czasu w chwili t jest wypromieniowana w formie n kwantów, których liczba jest dana przez równanie:

$$J_0 e^{-\alpha t} = n h \nu_{ab}$$

Ponieważ zaś przy wypromieniowaniu jednego kwantu jeden atom przechodzi ze stanu a do stanu b , liczba n wyznacza jednocześnie ilość atomów przechodzących w jednostce czasu ze stanu a do stanu b ; z całkowitej ilości N_a atomów znajdujących się w stanie a tylko pewna część α przechodzi do stanu b . Jeśli, jak to wykazuje doświadczenie, n jest prostą funkcją wykładniczą, to znaczy, że czynnik α jest wielkością stałą, t. j. liczba atomów przechodzących ze stanu a do stanu b jest proporcjonalna do całkowitej ilości N_a atomów znajdujących się w danej chwili w stanie a .

W zmianach wewnątrzatomowych danego zbioru pobudzonych elektrycznie atomów odnajdujemy to samo prawo statystyczne, jakie rządzi zjawiskami przemian promieniotwórczych, reakcyj chemicznych i t. p.

Wyznaczenie wartości liczbowej α napotyka na pewne trudności doświadczalne, związane z wymierzeniem prędkości v .

Jest dość ciekawem, iż P. Pringsheim¹⁾, rozpatrując kwestję świecenia fluorescencji gazów, wspomina, że przypuszczalnie częstość powrotu atomów ze stanu pobudzonego do trwalszego stanu początkowego podlega prawu prawdopodobieństwa, podobnie, jak ma to miejsce przy rozpadzie pierwiastków promieniotwórczych, tak iż w każdej chwili liczba atomów powracających do stanu początkowego, a więc atomów promieniujących jest proporcjonalna do liczby obecnych atomów pobudzonych.

Porównyując krzywe rozkładu zaczerpień danych przez prążki w pobliżu katody z krzywymi, wykazującymi zanik ich na dalszej odległości, widzimy, iż położenie największego natężenia nie jest związane z prędkością zanikania danego prążka. Położenie maximum natężenia jest związane z pobudzaniem świecenia; niezależnie od tego występuje inny charakter prążka — zanikanie stanu pobudzenia w danym zbiorze atomów.

Na tym gruncie badania te wiążą się z innymi. Seeliger²⁾ i jego współpracownicy wnioskują o pobudzalności serji prążków z położenia

1) P. Pringsheim, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz... II-e Aufl. 1923.

2) R. Seeliger, Ann. der Ph., 67, 352—358, 1922; 65, 423, 1921, etc.

największego natężenia w poświacie ujemnej i dochodzą do wniosku, że pobudzenie II-ej serji dopełniającej wymaga znaczniejszej energii niż pobudzenie I-ej serji dopełniającej. Nakamura¹⁾ zaś, obserwując odległość na jakiej występują prążki przy końcu rurki włoskowatej, przez którą przepływa prąd, dochodzi do wniosku wręcz przeciwnego.

W gruncie rzeczy autorowie ci opierają się na różnych faktach. Gdy Seeliger opiera się na zjawisku, w którym rolę decydującą odgrywają warunki pobudzania, a może najsilniejszego zobojętnienia jonów, jak tego chce autor²⁾, u Nakamury wpływ przeważny ma raczej prędkość zanikania prążków, związana z dyfuzją i ewolucją odkształconych atomów gazu.

§ 6. Wyniki. 1) Przepuszczając prąd pod stałym napięciem przez parę rtęci, w ruchu otrzymano świecenie zapóźnione, którego widmo okazuje stopniowe gaśnięcie różnych prążków.

2) Prędkość zanikania zależy od typu prążka.

3) Pomiary fotometryczne prążków wykazały, iż prawo zaniku jest wykładnicze.

4) To prawo zaniku doprowadza do wniosku, iż liczba atomów, przechodzących w jednostce czasu z pewnego stanu a do innego stanu b , jest proporcjonalna do całkowitej liczby atomów N_a znajdujących się danej chwili w stanie a .

*Zakład Fizyczny
Uniwersytetu Warszawskiego*

TADEUSZ MALARSKI

Ze studjów nad filtrowaniem hydrosoli

Recherches sur la filtration des hydrosols

Résumé.

On a exécuté une série de différentes expériences en vue d'expliquer les causes du changement de la différence active du potentiel ζ de la double couche électrique des particules d'hydrosole positif du fer, que l'on obtient en filtrant celui-ci à travers les filtres de substances telles que le papier buvard, coton hydrophile, coton de verre

¹⁾ Gisaburo Nakamura, Japanese Journal of Physics, 2, 77—83, 1923.

²⁾ R. Seeliger, Ph. Zts., 25, 58—60, 1924.

etc. Ceci a été fait dans le but d'approfondir la connaissance du mécanisme des procès qui ont lieu et, d'explorer par là la constitution de la double couche électrique.

1) La filtration successive de l'hydrosole positif du fer à travers les filtres de papier buvard superposés dans des entonnoirs de verre, a permis de constater que dans les premières couches du papier buvard (sacs à filtrer) ne se forment que des précipités faibles, tandis que c'est dans les couches suivantes qu'a lieu la formation des précipités forts. L'origine des premiers trouve son explication très simple en admettant l'adsorption des particules colloïdales analogue à celle des particules d'hydrosole positif par les particules d'hydrosole colloïdal négatif d'argent¹⁾ préparé par la méthode de Bredig; quant à la formation des précipités forts, celle-ci s'explique par l'agrégation des particules de la solution colloïdale positive en conséquence de l'abaissement du ζ de la double couche électrique, provoqué par la filtration. Aussi a-t-on constaté qu'en cas d'un filtre de papier buvard contenant des cations polyvalents (Al, Th) adsorbés, on observe un déplacement de la formation des précipités (voir fig. 1 et 2) à la suite de l'action préservatrice des cations contre le changement par la filtration du ζ de la double couche électrique des particules positives.

2) Au cours d'expériences sur l'élévation des hydrosoles positifs dans des bandes de papier buvard par suite de l'action de forces capillaires, on a constaté que les cations adsorbés par le papier buvard favorisent l'élévation de l'hydrosole positif du fer et cela d'autant plus que leur valence est plus élevée, les anions exerçant une action contraire. C'est ce qu'on peut voir dans les figures 4, 5, 6 et 7.

3) On a constaté l'influence de l'action préservatrice des électrolytes contenant des cations polyvalents à côté d'anions d'une valence inférieure (SrCl_2 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$), appliqués en solution aqueuse à l'hydrosole positif, contre le changement du ζ de la double couche électrique des particules de cet hydrosole, produit par sa filtration à travers le buvard. De ces recherches dans lesquelles on avait mesuré la mobilité des particules de l'hydrosole par le dispositif ultramicroscopique, il ressort qu'il faut, pour obtenir une pleine action préservatrice, d'une certaine quantité d'électrolyte qu'on pourrait appeler le minimum d'action préservatrice. L'addition d'électrolytes contenant des anions polyvalents à côté des cations d'une valence inférieure agissait ainsi par une sorte de coopération avec l'action de la filtration. On a pu aussi constater l'anti-

¹⁾ voir Bull. Acad. des Sciences de Cracovie (1918), p. 80; Kolloid. Zeitschrift, 25, 118 (1918).

thèse existant entre l'action du cation et celle de l'anion, en additionnant l'hydrosol positif du fer de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ avant de le filtrer.

4) En soumettant l'hydrosol positif du fer à l'électrophorèse à travers du papier buvard, c'est à dire en faisant passer les particules de cet hydrosol à travers ledit papier buvard par l'action du champ électrique (voir fig. 8) on a constaté des effets semblables à ceux qu'on observe en cas de la filtration.

Il était aisé, par exemple, d'observer l'inversion de la charge électrique des particules d'hydrosol du fer exposé à l'action du champ électrique quand elles ont été forcées de passer d'une chambre contenant cette solution à travers le papier buvard dans l'autre chambre remplie d'eau pure et aussi l'action coagulatrice de ces particules quand elles ont passé dans la chambre qui contenait l'hydrosol positif. Cependant les phénomènes observés dans les divers cas étaient généralement compliqués ce qui tenait à l'action continue du champ électrique et aux effets d'électrolyse. Malgré ces complications on a obtenu des résultats qui permettent de compléter dans son ensemble l'image des phénomènes en question.

5) En abaissant le ζ de la double couche électrique des particules d'hydrosol positif de fer (dialysé) par filtration à travers le buvard on a réussi à créer de telles conditions pour l'agrégation des particules de cet hydrosol qu'il fut possible d'observer à l'ultramicroscope les détails de ce processus pendant une demi-heure et davantage.

Dans une autre série d'expériences avec l'hydrosol de fer préparé suivant la méthode de Bredig dont on a abaissé $e\zeta$ des particules également par filtration à travers le buvard, mais en présence de petites quantités d'électrolytes AlCl_3 ou $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ dans l'hydrosol, on a observé un effet curieux. L'hydrosol préparé de cette façon, placé dans une cuvette d'ultramicroscope a montré dans sa partie illuminée (cône de Tyndall produit à l'aide d'une lampe à arc) une coagulation après quelques minutes, tandis que, dans les parties de la solution qui n'avaient pas été illuminées, la coagulation n'avait fait aucun progrès. Cela prouve que dans les conditions mentionnées la lumière agit en favorisant le procès de la coagulation.

6) A plusieurs reprises j'ai eu l'occasion d'observer que les particules du même hydrosol montrent de différentes vitesses dans le champ électrique contrairement à la théorie qui exige pour chaque particule de la solution colloïdale, indépendamment de sa forme et de ses dimensions, la même vitesse, déterminée par la formule:

$$v = \frac{K \zeta E}{4 \pi \eta}$$

L'explication en est simple, si on remarque que le phénomène de différentes vitesses n'était observé que dans les états d'hydrosol qui n'étaient pas très éloignés du point isoélectrique et ne pouvaient être observés que pendant un temps limité, après que l'état d'équilibre de l'hydrosol qui avait auparavant existé, fut modifié en conséquence de filtration ou d'électrophorèse à travers le papier buvard. Dans ces circonstances on peut supposer qu'entre le moment de la destruction de l'équilibre primitif jusqu'à l'établissement d'un équilibre nouveau, les conditions rendent possible l'observation des différentes mobilités des particules d'hydrosol. La formule théorique n'est, bien entendu, applicable qu'à l'état d'équilibre. En vérité, on n'observe après quelque temps que des mobilités égales pour toutes les particules d'hydrosol.

Le fait qu'on peut observer les différentes mobilités des particules d'une même solution colloïdale nous semble d'une grande importance parce qu'il nous laisse pénétrer le mécanisme des procès s'accomplissant en cas des changements de ζ de la double couche électrique, provoqué par la filtration et des opérations semblables.

7) Dans les expériences sur la filtration d'eau distillée par des corps tels que le papier buvard, coton de verre, coton ordinaire hydrophile, on a constaté l'introduction par filtration dans l'eau d'un facteur agissant comme stabilisateur sur l'hydrosol négatif d'argent préparé par la méthode de Bredig et comme coagulateur sur l'hydrosol positif de fer, montrant alors les propriétés de l'ion OH ou d'un anion polyvalent.

De quelque manière que nous expliquions les détails des ces changements des propriétés d'eau filtrée nous sommes autorisés à les considérer comme une des principales causes du changement de ζ de la double couche électrique des particules colloïdales positives provoqué par filtration. En dehors de cette cause il peut y avoir encore la superposition d'un autre facteur à savoir la translation des ions composant les doubles couches électriques à partir du filtre sur les particules positives ou inversement des dites particules sur le filtre d'après que ces ions sont d'avantage adsorbés par les particules de l'hydrosol ou par la matière du filtre.

§ 1. Wstęp. Znany jest cały szereg zjawisk, które znajdują swe wytlómaczenie w przyjęciu istnienia na granicy zetknięcia się ciała stałego z cieczą t. zw. podwójnej warstwy elektrycznej. Należą tu zjawiska: elektroosmozy, elektroforezy, powstawania prądu elektrycznego przy przeciskaniu cieczy przez porowate diafragmy i przez kapilary, powstawanie prądu elektrycznego przy opadaniu drobnych ciałek w słupie cieczy, elektryzowanie się cieczy przy rozpylaniu etc.

Teorię zjawisk tych podali: Quincke, Helmholtz, Lamb, Perrin i Smoluchowski. Z pośród zjawisk tych, zjawiska elektroosmozy i elektroforezy charakterystyczne są tem, że stanowią one wzajemne proste odwrócenie, w tem znaczeniu, że przy elektroosmozie porusza się ciecz (w kapilarze lub porowatej diafragmie) pod działaniem pola elektrycznego, podczas gdy przy elektroforezie porusza się w polu elektrycznym, w nieruchomej cieczy, zawieszona w niej ciałko, z tą samą chyżością, w kierunku wprost przeciwnym.

Chyżość cieczy przy elektroosmozie względnie chyżość ciała przy elektroforezie podaje wzór:

$$v = \frac{K \cdot \zeta \cdot E}{4 \pi \eta} \quad (1)$$

wyprowadzony w sposób najogólniejszy przez M. Smoluchowskiego¹⁾. Oznaczają tu: v wymienione powyżej chyżości, K stałą dielektryczną cieczy, ζ czynną różnicę potencjałów podwójnej warstwy elektrycznej²⁾, E natężenie pola elektrycznego wywołującego te ruchy, η spójczynnik lepkości cieczy.

Gdy wzór powyższy napiszemy w formie:

$$u = \frac{v}{E} = \frac{K \cdot \zeta}{4 \pi \eta} \quad (2)$$

to widzimy, że stosunek $\frac{v}{E} = u$ czyli t. zw. ruchliwość cieczy przy elektroosmozie względnie ciała przy elektroforezie nie zależy ani od formy ciała, ani od jego rozmiaru, a zależy jedynie w cieczy o stałej K od ζ w prostym stosunku, a od η w odwrotnym. Ten rezultat teorii znajduje najzupełniejsze potwierdzenie doświadczalne, a o ile chodzi specjalnie o zjawisko elektroforezy, można go z wszelką łatwością stwierdzić na drodze ultramikroskopowej. Gdy mianowicie weźmie się pod ultramikroskop roztwór koloidalny o dość daleko posuniętej koagulacji, to po założeniu pola elektrycznego widać, jak ledwo dostrzegalne cząstki roztworu suną w polu widzenia z tą samą chyżością, jak cząstki o znacznie większych rozmiarach i z tą samą jak i wielkie ich zbiorowiska.

Stwierdzono jednak, że ruchliwość można zmieniać zapomocą dodatków elektrolitów. Stwierdzili to w przypadku elektroosmozy J. Per-

¹⁾ Bull. Ac. des Sciences de Cracovie, p. 182 (1903); Graetza Handbuch d. El. u. d. Mgn. Bd. II. p. 381.

²⁾ t. zn. różnicę potencjałów między warstwą cieczy nieruchomą, przylegającą do ściany, a wnętrzem cieczy.

rin¹⁾, Elissafoff²⁾ i Powis³⁾, a w przypadku elektroforezy Burton⁴⁾, Svedberg⁵⁾, Ellis⁶⁾ i Powis⁷⁾. Ponieważ zaś przy danym rozpuszczalniku K i η są stałe, przeto wzór (2) wskazuje, że zmiana u może być wywołana tylko zmianą ζ . A zatem elektrolity wpływają na wartość różnicy potencjałów podwójnej warstwy elektrycznej i stąd owa obserwowana zmiana u za ich dodawaniem.

To działanie elektrolitów dodawanych do roztworu koloidalnego w formie ich roztworów wodnych, jest tego rodzaju, że elektrolity zawierające wielowartościowe kationy obniżają ζ ujemnych cząstek koloidalnych (poruszających się w polu elektrycznym ku anodzie), a dodawane w coraz to większych ilościach pozwalają obniżyć ζ do wartości 0, co objawia się brakiem ruchu cząstek w polu elektrycznym, a dodatki jeszcze większe dają zmianę ζ co do znaku (czemu odpowiada zmiana kierunku ruchu w polu elektrycznym) i podwyższanie jej w tym nowym sensie. W przypadku dodatnich cząstek koloidalnych działają w ten sam sposób elektrolity o wielowartościowych anjonach. Przy elektroosmozie dzieje się to samo, tylko zmiany stwierdza się tu po zmianie ruchliwości cieczy przeciskanych pod działaniem pola elektrycznego przez kapilary lub porowate diafragmy. Jony H^+ i OH^- działają w obu tych zjawiskach szczególnie silnie.

Na ruchliwość cząstek koloidalnych można też wpływać dodatkami do danego roztworu, roztworu koloidalnego znaku przeciwnego, czego przykład podałem przed kilku laty⁸⁾, badając na drodze ultramikroskopowej wpływ dodatków dodatniego hydrosolu żelaza do ujemnego hydrosolu srebra, na ruchliwość cząstek. W doświadczeniach przytoczonych wówczas wykazałem też, że na ruchliwość dodatnich cząstek koloidalnych lub ujemnych, przeelektryzowanych dodatkiem elektrolitu lub hydrosolu znaku przeciwnego, można wpływać zapomocą prostego filtrowania roztworu, przez takie ciała, jak bibuła, wata szklana, zwykła wata odtłuszczona, piasek etc., słowem zapomocą przepuszczania roztworu przez filtry, o których powiadamy, że elektryzują się ujemnie w zetknięciu z czystą wodą. Wynika z tego, że filtrując dodatni roztwór przez wspomniane powyżej filtry, wywołuje się zmianę ζ podwójnej warstwy elektrycznej dodatniej cząstki koloidalnej.

¹⁾ Journ. de Chim. phys., 2, 601 (1904).

²⁾ Z. f. phys. Chemie, 79, 385 (1912).

³⁾ Z. f. phys. Chemie, 89, 91 (1915).

⁴⁾ Phil. Mag. (6), 11, 440 (1906)

⁵⁾ Die Existenz d. Moleküle (Leipzig 1912), p. 103.

⁶⁾ Z. f. phys. Chemie, 78, 321 (1912).

⁷⁾ jak wyżej.

⁸⁾ Bull. Acad. des Sciences de Cracovie, p. 72 (1918); Kolloid Zeitschrift, 23, 113 (1918).

Z badań nad wpływem elektrolitów na ruchliwość cząstek koloidalnych i na ich trwałość znaną też jest rzeczą, że obniżenie ζ do wartości bliskiej zeru prowadzi do skupiania się cząstek czyli do koagulacji i w następstwie tego do strącenia się roztworu. Do wywołania tego zjawiska potrzebne jest pewne określone minimum (Koagulationswert) danego elektrolitu. Otóż, do tego samego rezultatu prowadzi filtrowanie dodatniego hydrosolu. Jeśli np. weźmie się łatwo przepuszczalną bibułę (Schleicher & Schüll Nr 589, biała opaska), to okazuje się, że pierwsze filtrowania przez nią dodatniego hydrosolu żelaza prowadzą do obniżenia ζ bez wywołania koagulacji, a dopiero dalsze filtrowania, powodujące dalsze obniżenie się ζ , powodują skupianie się cząstek niewidzialnych w ultramikroskopie na widzialne.

Do zadawalającego wytlómaczenia zjawisk elektroosmozy, elektroforezy i zjawisk pokrewnych wystarcza przyjęcie istnienia podwójnej warstwy elektrycznej na powierzchni zetknięcia się ciała stałego z cieczą czy cieczy z cieczą. Tu, nie troszcząc się o ustrój tej warstwy, a więc przyjmując tak, jak to czyniono przedtem (Quincke, Helmholtz), że istnieją poprostu dwie okładki, jak w przypadku kondensatora elektrycznego albo, że podwójna warstwa elektryczna ma ustrój przestrzenny, jak to przyjmują w nowszych czasach (Gouy¹⁾, Smoluchowski²⁾, Freundlich³⁾), dochodzi się do tego samego rezultatu. Słowem, nie trzeba się tu troszczyć o przyczynę powstawania tych warstw i ich ustrój.

Gdy weźmie się jednak pod uwagę takie zjawiska, jak wpływ elektrolitów lub hydrosoli znaku przeciwnego na ruchliwość cząstek hydrosoli dodatnich itd., to tu nie wystarcza już samo formalne przyjęcie istnienia podwójnej warstwy elektrycznej, ale tu kwestje przyczyn powstawania tych warstw, ich ustroju i mechanizmu molekularnego, który działa w tych zjawiskach, są bardzo ważne. W tym względzie wiemy jednak bardzo niewiele. Nie wiemy na pewne czy wyłącznie jonom (zawsze obecnym w roztworach) należy przypisać powstawanie podwójnych warstw—jak to przyjmuje większość badaczy pracujących w tej dziedzinie nauki—czy też przyczyną ich powstawania jest nierównomierny rozdział elektronów między stykające się substancje (regula Coehna), czy i jedno i drugie. Gdy znowu przyjmie się, że jony głównie odgrywają tu rolę, to nasuwają się pytania dotyczące przyczyn, które sprawiają nagromadzenie się jonów koło ścian, miejsc ich nagromadzenia się itd. itd.

Do doświadczeń wskazujących wybitną rolę jonów w tworzeniu

¹⁾ Jour. de Chim. phys. 9, 457 (1910).

²⁾ Graetz Handbuch d. El. u. d. Magn. Bd. II. p. 505.

³⁾ Kolloid Zeitschr. Bd. XXVIII, p. 240 (1921); Kapillarchemie (Leipzig 1925) p. 342

się podwójnych warstw elektrycznych należą przede wszystkim doświadczenia wskazujące wpływ jonów na zjawiska elektroosmozy, elektroforezy i zjawiska pokrewne. Narzuca się myśl, że i zjawisko zmiany ruchliwości cząstek dodatnich hydrosoli wywołane filtrowaniem będzie też polegało na grze jonów. Jaki jest jednak mechanizm tej gry, trudno było z dotychczasowych doświadczeń wywnioskować. Tłumacząc to zjawisko z grubsza—a jego tłumaczenie stoi w najściślejszym związku z tłumaczeniem efektów wznoszenia się hydrosoli w skrawkach bibuły, na mocy włoskowatości, które wskazał F. Fichter, a zbadała je dokładniej panna N. Sahlbom¹⁾—możnaby powiedzieć, że dodatnio naelektryzowane cząstki przedostając się przez sączek z bibuły czy innej podobnie działającej substancji, stykają się z ujemnie naładowaną ścianą i na skutek tego wymieniają naboje elektryczne i przez to zmienia się ζ . Tłumaczenie takie jest jednak tylko powierzchowne. Chodziło mi więc o bardziej szczegółowe zbadanie mechanizmu tego zjawiska i pokrewnych i w tym celu podjąłem szereg doświadczeń, których rezultaty tu przytaczam.

§ 2. Wpływ zaadsorbowanych jonów na tworzenie się osadów na bibule przy filtrowaniu dodatnich hydrosoli. Już w poprzednich badaniach²⁾ wskazałem doświadczenie, z którego widoczne było, że bibuła przemyta wodnym roztworem siarczanu glinowego i wypłukana potem czystą wodą, wywołuje przy filtrowaniu dodatniego hydrosolu żelaza mniejszą zmianę ζ , niż bibuła przemyta tylko czystą wodą. Wówczas stwierdzono ten wpływ drogą badania ruchliwości cząstek hydrosolu zapomocą obserwacji ultramikroskopowej. Przewidując wystąpienie tego wpływu także na drodze obserwacji makroskopowej, podjąłem doświadczenia z filtrowaniem wodorotlenku żelazowego dializowanego, nabytego w handlu i z hydrosolem żelaza sporządzonym metodą Brediga. Sposób postępowania był taki, że do szklanych lejków, ustawionych jeden nad drugim, zakładano sączki z bibuły Schleicher & Schüll Nr 598, które przemywano wodą destylowaną, albo też jeden lub dwa najwyżej położone sączki najpierw roztworem stosownie dobranego elektrolitu, a następnie wodą, poczem filtrowano przez nie dodatni hydrosol i obserwowano tworzenie się osadów. Z doświadczeń tych wynikło zupełnie odmienne działanie elektrolitów zawierających wielowartościowy katjon ($AlCl_3$, $Th(NO_3)_4$), obok anjonu o niższej wartościowości, aniżeli elektrolitów zawierających wielowartościowy anion (Na_3PO_4 , $Mg_3(H_3C_6O_7)_2$), obok katjonu o niższej wartościowości. Różnice te widać na fotografiach przedstawionych na fig. 1, 2, 3.

¹⁾ Kolloidchemische Beihefte Bd II (1910—1911), p. 79.

²⁾ loc. cit. Bull. Ac. d. Sc. Cr., p. 85; Kolloidzeitsch. p. 120.

Fig. 1 przedstawia rezultaty następujących trzech doświadczeń:

1) W pierwszym szeregu mamy cztery sączki, które przemyte były tylko wodą destylowaną. Na najwyższy sączek (pierwszy od lewej strony) nalano 25 cm^3 200 razy rozcieńzonego roztworu dializowanego wodorotlenku żelazowego, który sączył się kolejno przez sączki ustawione pod nim. Jak widać, na sączku pierwszym powstał słaby osad, na sączkach 2 i 3 silne osady, na sączku 4 osadu nie było.

2) W drugim szeregu mamy cztery sączki, z których pierwszy (najwyższy) przemyty był wodnym roztworem $\frac{n}{100} \text{ Th}(\text{NO}_3)_4$ i przepłukany wodą, a trzy znajdujące się pod nim były wypłukane tylko czystą wodą.

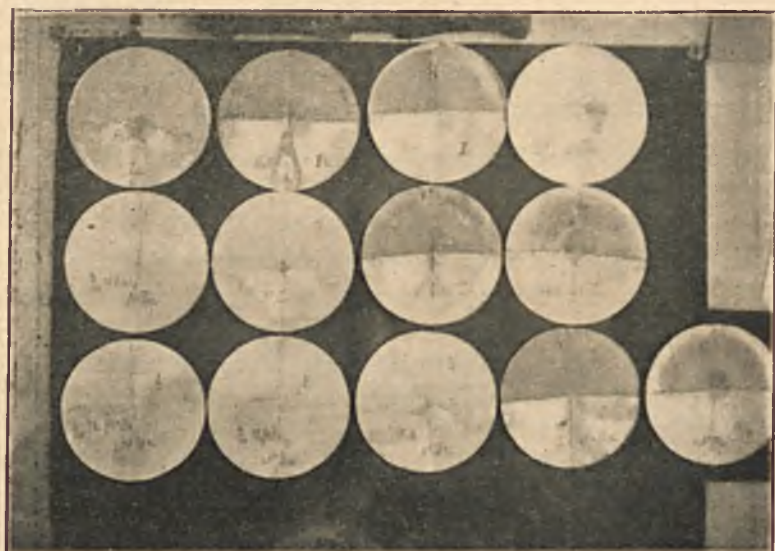


Fig. 1.

Efekt filtrowania jest tu inny niż w poprzednim przypadku. Na sączkach 1 i 2 powstały słabe osady, na sączkach 3 i 4 powstały silne osady. A więc na skutek przemycia pierwszego sączka roztworem azotanu torowego przesunęły się osady o jeden sączek. Znaczy to, że kationy Th zaadsorbowane przez sączek 1 działają ochronnie przeciw zmianie ζ cząstek koloidalnych wywołanej filtrowaniem przez bibułę.

3) To samo działanie widać na fotografii sączków ustawionych w trzecim szeregu, gdzie sączki 1 i 2 były wypłukane roztworem azotanu torowego i wymyte wodą, a sączki 3, 4 i 5 wypłukane tylko wodą. Jak widać, osady przesunęły się tu znowu o jeden sączek.

Fotografia na fig. 2 przedstawia rezultaty doświadczeń nad tworzeniem się osadów przy filtrowaniu dializowanego wodorotlenku żelazowego, przy przemywaniu sączków wodnych roztworem chlorku glinowego. W pierwszym szeregu mamy zestawione sączki dla przypadku, gdy sączek pierwszy od lewej przepłukano wodnym roztworem $\frac{n}{100} AlCl_3$, a następnie czystą wodą. W drugim szeregu przypadek, gdy pierwsze dwa sączki przepłukano $\frac{n}{100}$ roztworem $AlCl_3$. Jak widać, obrazy osadów są zupełnie te same jak w odpowiadających im szeregach drugim i trzecim na fig. 1.

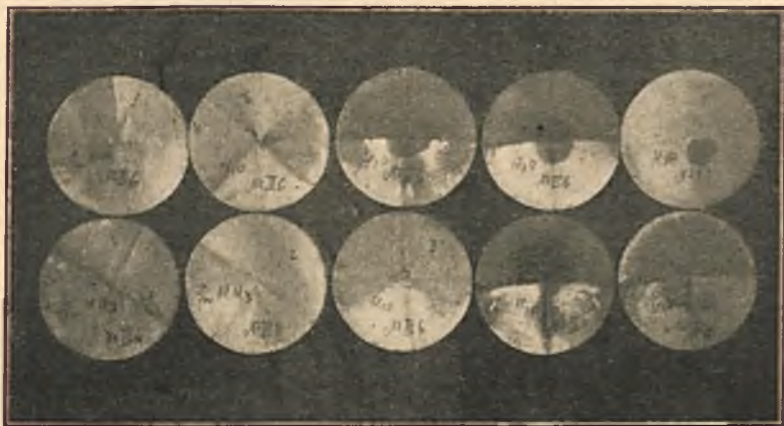


Fig. 2.

Fig. 3 przedstawia przypadki tworzenia się osadów z wodorotlenku żelazowego, gdy sączki przemywano wodnymi roztworami elektrolitów zawierających wielowartościowe anjony. W doświadczeniu, któremu odpowiada pierwszy szereg, przemyto pierwszy sączek od lewej wodnym roztworem $\frac{n}{100} Na_3PO_4$ i wypłukano go wodą, a następne trzy sączki przemyto tylko wodą. Szereg drugi odpowiada przypadkowi, gdy sączki 1 i 2 przepłukano roztworem $\frac{n}{100} Na_3PO_4$ i potem wodą, a następne dwa tylko wodą. Szereg znowu trzeci przypadkowi, gdy sączek 1 przemyto roztworem $\frac{n}{100} Mg_3(H_5C_6O_7)_2$ i wypłukano go wodą, a sączki 2, 3 i 4 tylko wodą.

Jak widać, rezultaty otrzymane w tych trzech doświadczeniach są prawie te same t. z. osady tworzyły się prawie bez zmiany, gdy sto-

sowano elektrolity zawierające wielowartościowe anjony obok katjonów o niższej wartościowości.

Te same rezultaty otrzymano przy filtrowaniu dodatniego bredigowskiego hydrosolu żelaza i stosowaniu tych samych elektrolitów.

Z doświadczeń tych, z których wynika zupełnie wyraźnie ochronne działanie katjonów przeciw tworzeniu się osadów, można wysnuć jeszcze jeden wniosek w łączności z rezultatami poprzednich moich doświadczeń¹⁾.

Otóż stwierdzono tam, że ujemny bredigowski hydrosol srebra zmieszany z dodatnim dializowanym wodorotlenkiem żelazowym doznał zmiany ruchliwości, co można wytlómaczyć zaadsorbowaniem dodatnich (nie-

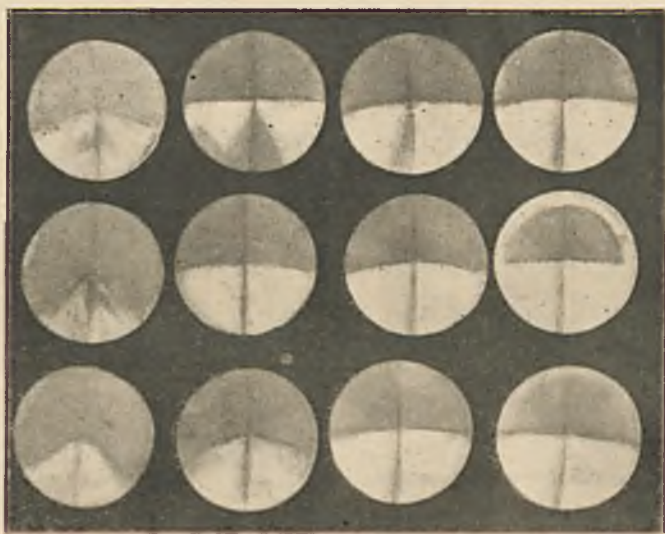


Fig. 5.

widocznych pod ultramikroskopem) cząstek wodorotlenku żelaza przez ujemne cząstki srebra. Gdy jednak filtrowano taki roztwór kolejno przez bibułę, można było cząstkom srebra przywrócić pierwotny ich nabój ujemny. Wskazuje to, że dodatnie cząstki wodorotlenku żelazowego przeniosły się z cząstek srebra na ścianę kapilar w filtrze. Bibuła adsorbowałaby zatem silniej cząstki wodorotlenku żelazowego, niż cząstka srebra. Że cząstki dodatnie są adsorbowane przez bibułę, wskazują też obrazy na fig. 1, 2 i 3, gdyż sącdek pierwszy lub drugi (od lewej)

¹⁾ loc. cit. Bull. Ac. d. Sc. Cr., p. 80; Kolloid Z., p. 118.

daje zawsze osad, tylko osad ten jest słaby. Osady silne można wytłumaczyć tem, że powstają one nie z drobnych adsorbowanych cząstek koloidalnych dodatniego hydrosolu, ale powstają z całych już agregatów, które tworzą się szybko, gdy drogą filtrowania zostaje odpowiednio nisko obniżone ζ podwójnej warstwy elektrycznej cząstek. To zaś, że silne osady tworzą się na dwu sączkach, wskazuje, że koagulacja odbywa się tu nie nagle ale stopniowo.

§ 3. Wpływ zaadsorbowanych jonów na efekty wznoszenia się kapilarnego dodatniego hydrosolu. Opisane w poprzednim ustępie działania zaadsorbowanych jonów można też było stwierdzić w do-



Rys. 4.



Rys. 5.

świadczeniach nad wznoszeniem się kapilarnem dodatniego hydrosolu żelaza w skrawkach bibuły. Doświadczenia te wykonano na wzór doświadczeń opisanych przez pannę Sahlbom¹⁾. Postępowano tu w ten sposób, że skrawki bibuły napawano wodnemi roztworami elektrolitów (KCl , $BaCl_2$, HNO_3 , $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Th(NO_3)_4$, $Th(SO_4)_2$, Na_3PO_4 , $Mg. Cytr.$, $Al Cytr.$), poczem moczo je w wodzie destylowanej, suszono i następnie zanurzano dolnym końcem do roztworu wodorotlenku żelazowego, dializowanego, nabytego w handlu, który kilkakrotnie rozcieńczono.

Z doświadczeń tych, których rezultaty uwidocznione są na fotogra-

¹⁾ loc. cit., p. 8.

fiach (rys. 4, 5, 6 i 7), wynika, że na ogół jon H^+ i wielowartościowe katjony zaadsorbowane przez bibułę sprzyjają wznoszeniu się dodatniego wodorotlenku żelazowego na mocy kapilarności, podczas gdy wielowartościowe anjony nie okazują tu działania. W przypadku skrawków bibuły napojonych wodnemi roztworami elektrolitów, zawierających wielowartościowe anjony, strącał się roztwór wodorotlenku żelazowego w tej samej wysokości jak w skrawku bibuły nie napojonym roztworem wodnym elektrolitu.

W doświadczeniach tych można jednak było stwierdzić różnicę w działaniu czterowartościowych katjonów, w porównaniu z trójwartościowemi. Na fig. 6 widać mianowicie jaknajwyraźniej, jak w skrawku bibuły napojonym $\frac{n}{100} Th(NO_3)_4$ (pierwszy skrawek po lewej stronie)



Fig. 6.

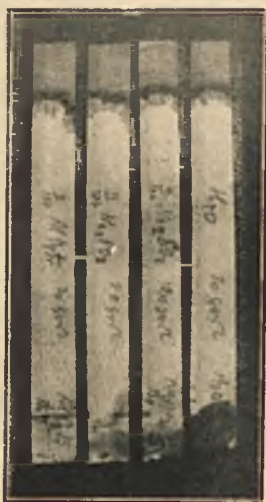


Fig. 7.

podnosił się wodorotlenek żelazowy wyżej niż w skrawku napojonym roztworem wodnym $\frac{n}{100} AlCl_3$ (skrawek środkowy).

Z fig. 4, 5 i 7 widać też wpływ anjonu o wyższej wartościowości, gdy występuje on z wielowartościowym katjonem. Przy azotanie torowym podchodził wodorotlenek żelazowy wyżej, niż przy siarczanie torowym (zob. fig. 5), a to samo mamy także w przypadku chlorku glinowego i siarczany glinowego (zob. fig. 4 skrawki 5 i 6 licząc od ręki lewej). Na fig. 7 widać znowu, jak trójwartościowy anjon kwasu cytrynowego stłumił zupełnie efekt wznoszenia się wodorotlenku żelazowego przy obecności trój-

wartościowego kationu Al (ob. skrawek 4 na fig. 7), który, jak widzieliśmy, przy obecności anjonu o niższej wartościowości sprzyjał wznoszeniu się.

§ 4. Wpływ elektrolitów, dodawanych do dodatniego hydrosolu, na zmianę ruchliwości jego cząstek wywołaną filtrowaniem. W §§ 2 i 3 przytoczono rezultaty doświadczeń nad wpływem jonów zaadsorbowanych przez filtr, względnie przez skrawek bibuły, na efekty tworzenia się osadów przy filtrowaniu i na efekty wznoszenia się dodatniego roztworu koloidalnego na mocy kapilarności. W związku z temi zjawiskami wydało się być ważnem stwierdzenie, jak będą wpływały stopniowe dodatki elektrolitów do filtrować się mającego dodatniego hydrosolu na wywołaną filtrowaniem zmianę ruchliwości jego cząstek. Badania te wykonywano w ten sposób, że pewną ilość hydrosolu żelaza, sporządzonego metodą Brediga, zaprawiano zmiennymi ilościami wodnych roztworów elektrolitów i po 10 minutach filtrowano roztwór przez bibułę, a następnie po dalszych 10 minutach badano ruchliwość jego cząstek na drodze ultramikroskopowej. Badania wykonano nad elektrolitami $Sr Cl_2$, $Al Cl_3$, $Th (NO_3)_4$, $Na_2 SO_4$, $Na_3 PO_4$, $Mg Cytr$ i $Al_2 (SO_4)_3$.

Jako przykłady odnośnych pomiarów przytaczam rezultaty zestawione w tablicach I, II i III, ilustrujące działanie elektrolitów z wielowar-

TABLICA I.

Bredigowski hydrosol żelaza zaprawiany elektrolitem $Th (NO_3)_4$ i filtrowany przez bibułę Schleicher & Schüll Nr 589 biała opaska.

Ilość elektrolitu dodana do 10 cm ³ hydrosolu żelaza	$U \cdot 10^5$ w $\frac{cm}{sek}$ / $\frac{cm}{cm}$	$U \cdot 10^5$ po przefiltrowaniu roztworu
0	+ 19.8 ¹⁾	Dwa razy przefiltrowany: bardzo powoli do anody
1 kropla $\frac{n}{100} Th (NO_3)_4$	—	Dwa razy przefiltrowany: + 10.0
2 krople	—	" " " + 12.5
4 " "	—	" " " + 15.2
6 " "	—	" " " + 14.3
9 " "	—	" " " + 17.8

¹⁾ Znak + oznacza, że cząstka poruszała się do katody t. z. była dodatnio naelektryzowana.

TABLICA II

Bredigowski hydrosol żelaza zaprawiony elektrolitem Na_3PO_4 i filtrowany przez bibułę Schleicher & Schüll Nr 589, biała opaska

Ilość elektrolitu dodana do 10 cm ³ hydrosolu żelaza	U · 10 ⁵ w $\frac{\text{cm}}{\text{sek}} / \frac{\text{volt}}{\text{cm}}$	U · 10 ⁵ po przefiltrowaniu roztworu
0	+ 19·2 } ¹⁾ 20·6 }	Raz przefiltrowany + 16·7 } 16·5 }
1 kropla $\frac{n}{1000} \frac{1}{2} \text{Na}_3\text{PO}_4$	+ 18·7 } 19·2 } 18·2 }	" " + 14·8 } 15·2 }
2 krople "	+ 15·8 } 14·0 }	" " + 12·2 } 12·6 }
5 " "	+ 12·4 } 15·6 }	" " bardzo powoli do katody
4 " "	9·4 } 9·7 }	" " bardzo powoli do katody
8 " "	nieruchome	Niefiltrowano
5 " $\frac{n}{100} \frac{1}{2} \text{Na}_3\text{PO}_4$	- 15·2 } 16·2 } 15·7 }	Raz przefiltrowany - 15·2
10 " "	- 20·5	" " - 19·2

TABLICA III.

Bredigowski hydrosol żelaza zaprawiony elektrolitem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i filtrowany przez bibułę Schleicher & Schüll Nr 597

Ilość elektrolitu dodana do 10 cm ³ hydrosolu żelaza	U · 10 ⁵ w $\frac{\text{cm}}{\text{sek}} / \frac{\text{volt}}{\text{cm}}$	U · 10 ⁵ po przefiltrowaniu roztworu
0	+ 20·0	Raz przefiltrowany: powoli do katody
1 kropla $\frac{n}{100} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	13·7	" " + 7·8
2 krople "	11·0	" " 10·0
5 " "	9·4	" " 9·8
5 " "	6·4	" " 8·5
10 " "	bardzo powoli do katody	" " bardzo powoli do katody

¹⁾ Liczby ujęte w nawiasy podają rezultaty, które otrzymano przy powtarzaniu pomiarów.

tościowemi katjonami i wielowartościowymi anjonami obok jonów znaku przeciwnego o niższej wartościowości, tudzież zachowanie się roztworu przy filtrowaniu, gdy zaprawiono go wodnym roztworem elektrolitu $Al_2(SO_4)_3$.

Z doświadczeń tych okazały się znowu różnice w działaniu elektrolitów zawierających wielowartościowe katjony i wielowartościowe anjony obok jonów znaku przeciwnego o niższej wartościowości. Okazało się mianowicie, że:

a) roztwory wodne elektrolitów zawierających wielowartościowe katjony ($SrCl_2$, $Th(NO_3)_4$), dodawane do dodatniego hydrosolu, działają ochronnie przeciw zmianie ζ wywoływanej filtrowaniem. To działanie ochronne objawia się jednak w pełni dopiero wtedy, gdy doda się dostateczną ilość elektrolitu, którą możnaby nazwać minimum ochronnie działającym. Mniejsze ilości elektrolitu działają tylko częściowo ochronnie, ale tem wyraźniej, im bardziej zbliżamy się do tego minimum;

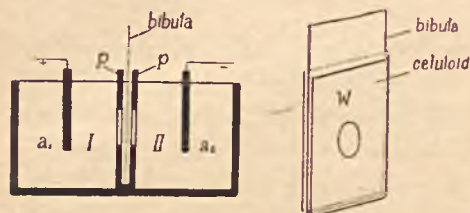
b) roztwory wodne elektrolitów zawierających wielowartościowe anjony (Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , $MgCyt.$), dodawane do dodatniego hydrosolu, nie działają ochronnie przeciw zmianie ζ wywoływanej filtrowaniem, ale raczej współdziałają z działaniem filtrowania;

c) z doświadczenia nad siarczanem glinowym, zawierającym trójwartościowy katjon, obok dwuwartościowego anjonu, wynikło przeciwdziałanie anjonu w porównaniu z działaniem katjonu. Pierwsze dodatki roztworu wodnego $Al_2(SO_4)_3$ działały coraz silniej przeciw zmianie ruchliwości wywoływanej filtrowaniem, przy coraz większych dodatkach ustawało jednak to działanie ochronne. Wnosić z tego należy, że mamy tu do czynienia z przeciwnym działaniem anjonu SO_4^{2-} , co zgadzałoby się z rezultatami doświadczeń nad wznoszeniem się kapilarnem dodatniego wodorotlenku żelazowego w skrawkach bibuły, gdzie stwierdzono (zob. § 3), że po napojeniu bibuły roztworami elektrolitów $AlCl_3$ i $Al_2(SO_4)_3$ lub $Th(NO_3)_4$ i $Th(SO_4)_2$ wznosił się dodatni roztwór koloidalny wyżej w tych skrawkach, w których obok katjonów Al i Th występował jednowartościowy anjon, aniżeli w tych, w których obok katjonów występował dwuwartościowy anjon SO_4^{2-} .

§ 5. Elektroforeza dodatnich hydrosoli przez bibułę. Przy filtrowaniu zwyczajnem, siłą przepychającą hydrosol przez filtr jest siła ciężkości. Celem przekonania się, czy uzyska się ten sam efekt zmiany ζ podwójnej warstwy elektrycznej cząstek koloidalnych dodatniego hydrosolu przepychając je inną siłą przez filtr, poddawano roztwory elektroforezie przez bibułę. Do doświadczeń tych było użyte płaskościennie naczynie szklane (zob. rys. 8) rozdzielone na dwie komory I i II ebonitową przegrodą p , kształtu jak na figurze, w którą zakładano celuloidową wkładkę w z bibułą. Przegroda p i wkładka w miały po obu

stronach wycięte koliste otwory, aby cząstki poddane działaniu siły elektrycznej, wywołanej przyłożeniem różnicy potencjałów do płytek platynowych a_1 i a_2 , mogły przechodzić z jednej komory do drugiej.

Aby się przekonać, czy podczas elektroforezy nie wystąpią zmiany ruchliwości cząstek, poddawano roztwór elektroforezie przez 10 lub 15 minut, poczem zaczerpywano pipetą roztworu z komór I i II i badano



Rys. 8.

ruchliwość cząstek pod ultramikroskopem. Okazało się, że w tych warunkach nie występowała zmiana ruchliwości cząstek. Wystarczyło jednak wstawić bibułę w drogę cząstek, poruszających się pod działaniem pola elektrycznego od elektrody a_1 ku elektrodzie a_2 , a już po 1, 2 lub 3 minutach występowały

zasadnicze różnice w ruchliwości cząstek roztworu zaczerpniętego z komór I lub II .

Oto przykłady z tych doświadczeń:

1) Komorę I wypełniono koloidalnym roztworem żelaza, sporządzonym metodą Svedberga¹⁾, a komorę II wodą destylowaną. Komory były rozdzielone bibułą (Schleicher & Schüll Nr 598). Po przyłożeniu różnicy potencjałów 220 woltów (przyczem anodą była płytka w komorze I) na czas 20 minut i zaczerpnięciu roztworu z komory anodowej do kamery ultramikroskopu, w której badano ruchliwość cząstek, okazało się, że tu cząstki nie doznały zmiany ruchliwości. Natomiast ciecz zaczerpnięta z komory II okazywała obecność małej liczby cząstek, które poruszały się w polu widzenia ultramikroskopu ku anodzie.

A zatem cząstki dodatniego roztworu koloidalnego zostały działaniem pola elektrycznego przeprowadzone przez bibułę i przytem przeelektryzowane.

2) W innym doświadczeniu wypełniono obie komory svedbergowskim hydrosolem żelaza i poddano go elektroforezie przez bibułę rozdzielającą komory (przy różnicy potencjałów 220 woltów i anodzie w komorze I). Otrzymano tym razem rezultaty zestawione w tablicy IV.

Rezultaty tego doświadczenia są bardzo zajmujące. Nie wchodząc w szczegóły, które wymagają dokładniejszego zbadania, ale biorąc przeciwny efekt, wynikający z dłuższego czasu trwania elektroforezy, wi-

¹⁾ t. z. sporządzonym zapomocą iskier elektrycznych, przeskakujących w obwodzie drgań elektrycznych o wysokiej częstotliwości, między elektrodami z żelaza zanurzonemi w wodzie destylowanej. Zob. The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung Kolloidaler Lösungen (Dresden 1909), p. 423 i dalsze.

TABLICA IV.

Wpływ czasu trwania elektroforezy przez bibulę na ruchliwość cząstek w komorach anodowej i katodowej.

Czas trwania elektroforezy	Czas potrzebny do przejścia cząstki od znaku do znaku w polu widzenia ultramikroskopu dla roztworu z komory anodowej (I)	Czas potrzebny do przejścia cząstki od znaku do znaku w polu widzenia ultramikroskopu dla roztworu z komory katodowej (II)
----------------------------	--	--

Przed założeniem pola elektrycznego 220 voltów okazywały cząstki roztworu:

$t = 7,6, 8,0,$	7,4, 7,6, 8,0 sek. do katody	
po 1 minucie	8,6, 7,8, 8,0 sek. do katody	14,0, 12,0, 14,0 sek. do anody
„ 2 „	7,0, 6,6, 7,0 „ „ „	9,4, 9,2, 9,0 „ „ „ 1)
„ 3 „	10,0, 9,0 „ „ „	8,0, 8,2, 8,0 „ „ „ 2)
„ 4 „	ruch powolny ku katodzie	6,0, 6,0, 6,2 „ „ „ 3)

dzimy, że ruchliwość cząstek roztworu znajdującego się w komorze anodowej, malała z czasem trwania elektroforezy, podczas gdy cząstki roztworu znajdującego się w komorze katodowej zostały już po 1 minucie prze-elektryzowane i z czasem trwania elektroforezy wzrastała ich ruchliwość w tym nowym kierunku. Z punktu widzenia teorii podwójnych warstw elektrycznych znaczy to, że ζ podwójnej warstwy elektrycznej cząstek hydrosolu znajdującego się w komorze anodowej malało z czasem powoli, podczas gdy dla cząstek hydrosolu znajdującego się w komorze katodowej zostało po 1 minucie zmienione co do znaku i potem było — przy tymże znaku — z biegiem czasu podwyższane co do wartości.

Z grubsza rzeczy biorąc, możnaby to zjawisko wytłumaczyć jak następuje: dodatnie cząstki roztworu przeprowadzone działaniem pola elektrycznego z komory anodowej przez bibulę do komory katodowej zostają prze-elektryzowane (ζ zmienia znak). Te ujemne cząstki spotykają w komorze katodowej dodatnie cząstki, na które działają tak, jak działają na siebie cząstki dwu roztworów koloidalnych znaku przeciwnego. O ile chodzi o wyjaśnienie zmiany ruchliwości cząstek w komorze ano-

1) pojawiły się kompleksy

2) kompleksów więcej niż poprzednio

3) były cząstki małe i kompleksy. Wszystkie poruszały się z tą samą chyżością.

dowej, to może ono występować na skutek tego, że pewna część cząstek, które przeelektryzowały się przy przejściu przez bibułę, będzie pędzona polem elektrycznym (220 woltów) wstecz ku anodzie (jako już ujemnie naelektryzowane). Te cząstki, przeszedłszy przez bibułę do komory anodowej, będą tu działały obniżająco na ζ znajdujących się w tej komorze cząstek dodatnich i stąd obniżenie ich ruchliwości ku katodzie.

3) W trzecim doświadczeniu poddawano elektroforezie przez bibułę bredigowski hydrosol srebra (ujemny), który przeelektryzowano zapomocą wodnego roztworu azotanu torowego. Otrzymano także w tym przypadku przeelektryzowanie powrotne cząstek srebra, gdy przeszły przez bibułę. O ile zaś chodzi o ruchliwość, znajdowano tu komplikacje, w których odnosiło się wrażenie, że rola jonów znajdujących się w roztworze nie była tu bez znaczenia. Płynię z tego wniosek, że poprzednie tłumaczenie podane pod 2) nie było zupełnie zadawalniające. Rzecz wymaga dokładniejszego zbadania, najlepiej zapomocą naczynia z rurkami w rodzaju sond, z których pomocą możnaby śledzić losy cząstek w różnych warstwach roztworu pomiędzy elektrodami.

§ 6. Śledzenie postępowania procesu koagulacji na drodze ultramikroskopowej. Wpływ naświetlania na proces koagulacji. Według teorii koagulacji postawionej przez Smoluchowskiego¹⁾, istnienie różnicy potencjałów podwójnej warstwy elektrycznej jest czynnikiem zapobiegającym łączeniu się cząstek koloidalnych. Gdy jednak obniży się w jakiś sposób wartość tej różnicy potencjałów, to poniżej pewnej jej t. zw. krytycznej wartości następuje łączenie tych cząstek, które z biegiem czasu zbijają się w coraz większe agregaty, które następnie osiadają.

W naszych doświadczeniach nad filtrowaniem dodatnich hydrosoli, udawało się stwarzać doskonale warunki dla koagulacji, której stopniowy przebieg można było śledzić w obrębie czasu około pół godziny lub dłużej. Zjawisko to, które otrzymuje się łatwo np. przez filtrowanie stosownie rozcieńczonego dializowanego wodorotlenku żelazowego przez bibułę Schleicher & Schüll Nr 597, obserwowałem wielokrotnie i demonstrowałem je w tutejszem laboratorium. Należy jednak zwrócić uwagę, że zjawisko występuje tylko wtedy, gdy drogą filtrowania doprowadzi się roztwór do stanu bliskiego stanowi izoelektrycznemu. Roztwór taki, wzięty pod ultramikroskop, zachowuje się tak, że początkowo widać w polu widzenia tylko słabo występujący stożek świetlny Faradaya-Tyndalla (wyjawszy tu i owdzie pojawiające się większe cząstki). Jest

¹⁾ Phys. Z. 17, 557, 585 (1916); Z. f. phys. Chem. 92, 129 (1917); R. Zsigmondy, Z. f. phys. Chem. 92, 600 (1918).

to stan, w którym cząstki mają jeszcze rozmiary leżące poniżej granicy widzialności ultramikroskopowej. Z biegiem czasu zaczyna stożek świetlny występować coraz wyraźniej, następnie tworzy się w obrębie tego stożka rodzaj mgławicy (na podobieństwo drogi mlecznej występującej w pogodnej nocy letniej na sklepieniu niebieskim), której powstawanie pochodzi od skupienia się cząstek niewidzialnych w ultramikroskopie, na widzialne. Wreszcie skupienia te rosną i dają całe platy rozsiane bezładnie w polu widzenia mikroskopu, które na skutek refleksów światła rozjaśnia się w tym stanie znacznie.

Przechodzimy teraz do omówienia zjawiska wpływu naświetlania na przyspieszenie procesu koagulacji, które obserwowano przy filtrowaniu dodatnich hydrosoli zaprawianych elektrolitami. Oto przykłady:

1) Do bredigowskiego hydrosolu żelaza dodano pewną ilość wodnego roztworu chlorku glinowego i następnie roztwór ten przefiltrowano przez dwa sączki z bibuły (Schleicher & Schüll Nr 589, biała opaska), umieszczone w lejkach szklanych ustawionych nad sobą. Przez operację tę została znizona ruchliwość cząstek hydrosolu, z wartości normalnej do wartości wynoszącej około $13 \cdot 0 \frac{cm}{sek} / \frac{volt}{cm}$. Ponieważ jednak w czasie badania ruchliwości były prądy w kamerze¹⁾, które przypisywano nierównowadze termicznej między kamerą i roztworem, przeto odłączono pole elektryczne i czekano, przy świecącej się lampie łukowej, przez kilka minut, na nastanie tej równowagi. Gdy teraz zjrzałem do mikroskopu, dostrzegłem znaczne rozjaśnienie się pola widzenia i pojawienie się całego roju dużych cząstek, czego przedtem nie było. Uderzony tem niespodziewanem zjawiskiem, przesunąłem nieco kamerę, aby się przekonać, czy jest to samo także w innych jej miejscach. Okazało się jednak, że w miejscach roztworu, które nie były naświetlone, nie zaszła koagulacja. Tam było pole znacznie ciemniejsze i miało ogólny wygląd taki, jak na początku po napełnieniu kamery roztworem. Gdy jednak pozostawiono kamerę w tem nowem położeniu i naświetlono roztwór, wystąpiło znowu po kilku minutach to samo zjawisko lokalnego przyspieszenia koagulacji. Badając dalej w roztworze stopień posuniętej koagulacji, w różnych miejscach kamery, można było łatwo stwierdzić, że od pasma naświetlonego, a więc od pasma daleko posuniętej koagulacji do części nienaświetlonych istnieje następstwo stanów o różnych stadjach koagulacyjnych. Przy powolnem przesuwaniu kamery trafiało się i tu także na mgławicę opisaną poprzednio. Stwierdzone więc mamy, w nieco odmiennych warunkach niż przed-

¹⁾ Sporządzonej na wzór Svedberga, Die Existenz d. Moleküle, Leipzig 1912 p. 102.

tem, że mgławica jest objawem pewnego przejściowego stadium koagulacyjnego.

2) Aby się przekonać, czy samo dłuższe naświetlanie bredigowskiego hydrosolu żelaza, niefiltrowanego i niezaprawionego elektrolitem, nie będzie w ten sam sposób działało, poddano ten roztwór naświetlaniu lampą łukową przez pół godziny. Po tym czasie nie zauważono jednak nawet śladu działania przyspieszającego naświetlania na proces koagulacji.

3) W trzecim doświadczeniu zaprawiono ten sam hydrosol żelaza stosowną ilością azotanu torowego i znowu filtrowano roztwór tak, jak opisano pod 1). Tym razem wystąpiło po kilku minutach znowu to samo zjawisko wpływu przyspieszającego naświetlania na proces koagulacji.

Z doświadczeń powyższych płyną następujące wnioski:

a) że naświetlanie przyspiesza koagulację najwydatniej wtedy, gdy obniży się wartość ζ podwójnej warstwy elektrycznej cząstek przy obecności elektrolitu (u nas $AlCl_3$ lub $Th(NO_3)_3$);

b) że można ten wpływ wykazać także bez dodawania elektrolitu, gdy obniży się ζ cząstek drogą filtrowania w przypadku wodorotlenku żelazowego. W tym jednak przypadku działanie światła jest znacznie powolniejsze.

Wpływem światła na roztwory koloidalne zajmowało się wielu badaczy, między innymi Quincke¹⁾, H. Siedentopf²⁾, Svedberg³⁾, Jorissen i Woudstra⁴⁾, Stintzing⁵⁾, Ehrenhaft⁶⁾, Freundlich i Nathanson⁷⁾.

O ile chodzi o wpływ światła na koagulację roztworów koloidalnych, to Siedentopf zauważył w swych badaniach ultramikroskopowych, że zwykle światło działa w ten sposób na roztwory koloidalne złota, platyny i srebra, że cząstki tych roztworów zostają pod działaniem światła powiększone. Tłumaczy on to oksydacjami tych soli z powodu rozkładu wody i elektrolitów przez światło. Jorissen i Woudstra stwierdzili znowu, że przez naświetlanie tlenku chromowego zostaje zmniejszone minimum koagulujące elektrolitu (Koagulationswert) np. elektrolitu K_2SO_4 . I oni tłumaczą to zjawisko w ten sposób, że światło wywołuje rozkład rozpuszczalnika i elektrolitów. Freundlich i Na-

¹⁾ Ann. d. Phys. 7, 85 (1902).

²⁾ Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1, 34 (1910).

³⁾ Kolloid Zeitsch. 6, 238 (1910).

⁴⁾ Kolloid Zeitsch. 10, 280 (1912).

⁵⁾ Kolloidchem. Beihefte 6, 251 (1914).

⁶⁾ Ann. d. Phys. (4), 56, 81 (1918).

⁷⁾ Kolloid Zeitschr. 28, 258 (1921).

thanson znaleźli, że sol As_2S_3 mętnieje przy naświetlaniu go nitralampą i że przez to naświetlanie zostaje minimum koagulujące elektrolitu tak znacznie niższe, że może dojść nawet do 50%.

Badacze wymienieni przypisują zatem obserwowane przez nich zjawiska działaniu rozkładającemu światła na rozpuszczalnik i zawarte w nim elektrolity¹⁾. W naszych doświadczeniach spotykamy fakty, które wskazują to samo, a zwłaszcza wskazują ten wpływ światła na elektrolity. Uderza bowiem, że przy filtrowaniu bredigowskiego hydrosolu żelaza, zaprawionego elektrolitami ($AlCl_3$, $Th(N_2O_3)_4$, obniżającymi z cząstek, okazał się wpływ przyśpieszający światła na koagulację znacznie wyraźniejszy, niż przy filtrowaniu djalizowanego wodorotlenku żelazowego.

§ 7. Cząstki koloidalne o różnych ruchliwościach w obrębie tego samego roztworu. W czasie moich kilkuletnich doświadczeń nad roztworami koloidalnymi spotykałem się niejednokrotnie z takimi przypadkami, że w pewnych warunkach okazywały cząstki tego samego hydrosolu najróżniejsze ruchliwości i to nie tylko co do absolutnej wartości, ale także i co do kierunku. Wiele razy zdarzało się, że po założeniu pola elektrycznego, dla badania ruchliwości cząstek na drodze ultramikroskopowej, pewne cząstki poruszały się powoli ku katodzie, inne znacznie prędzej w tym samym kierunku, a jeszcze inne poruszały się z różnymi chyżościami ku anodzie.

Aby wskazać, w jakich warunkach było to zjawisko obserwowane, przytaczam następujące cztery przykłady:

1) po raz pierwszy obserwowałem je jeszcze w roku 1916 przy wykonywaniu prób przeelektryzowania dodatniego bredigowskiego hydrosolu żelaza przez proste przelewanie go przez szklaną kapilarę. Badanie było wykonywane w ten sposób, że brano dość silnie rozcieńczony hydrosol żelaza i 25 cm³ jego przelewano wielokrotnie przez kapilarę długą na 1.5 m., o średnicy wewnętrznej 1 mm. Po pewnej liczbie przepuszczeń roztworu przez kapilarę brano go pod ultramikroskop i badano ruchliwość jego cząstek. Gdy wzięto roztwór do badania ruchliwości po 9 lub 12 przepuszczeniach przez kapilarę, znaleziono, że naogół poruszały się cząstki bardzo powoli w polu elektrycznym, ale pewne z nich poruszały się ku katodzie, a inne ku anodzie. Po 29 przepuszczeniach roztworu przez kapilarę znaleziono już zdecydowane przeelektryzowanie się wszystkich cząstek, które w tym stanie okazywały jednakie chyżości w polu elektrycznym.

¹⁾ L. A. Thiele (Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 40, 4914 (1907) i M. Kernbaum (C. R. 149, 273 (1909), wykazali, że woda rozkłada się pod wpływem światła ultrafioletowego.

2) To samo zjawisko obserwowano w przypadku filtrowania bredigowskiego hydrosolu żelaza przez watę szklaną, co zaznaczono w tablicy II poprzedniej pracy¹⁾).

3) Z cząstkami o różnych ruchliwościach spotykano się także przy doświadczeniach z elektroforezą wodorotlenku żelazowego dializowanego przez bibułę. Gdy mianowicie wypełniono obie komory naczynia przedstawionego na fig. 8, to po 1 minucie działania pola elektrycznego (220 woltów) między elektrodami a_1 i a_2 roztwór zaczerpnięty z komory anodowej okazał w badaniu ultramikroskopowym cząstki o różnych ruchliwościach ku katodzie.

4) W doświadczeniach, w których badano wpływ naświetlania na przyspieszenie procesu koagulacji bredigowskiego hydrosolu żelaza, znaleziono następujące zachowanie się cząstek koloidalnych. Gdy pewną ilość tego hydrosolu zaprawiono stosowną ilością azotanu torowego i następnie przefiltrowano dwukrotnie przez bibułę (Schleicher & Schüll 589 biała opaska), to po wzięciu pod ultramikroskop okazały cząstki ruchliwość około $17,0 \cdot 10^{-5} \frac{cm}{sek} / \frac{wolt}{cm}$. Po kilku minutach naświetlania lampą

łukową wystąpiło w pasie naświetlania przyspieszenie koagulacji, opisane poprzednio (§ 6, 1). Ale okazało się, że w części jasnej (skoagulowanej) miały cząstki ruchliwość $1 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$, podczas gdy w częściach kamery, gdzie nie działało światło, wynosiła ta ruchliwość znowu $17 \cdot 0 \cdot 10^{-5}$. Znaleziono jednak warstwy, w których były i inne jeszcze ruchliwości.

Aby zbadać, czy przypadkiem wpływ elektrolizy nie odgrywa tu roli, poddano próbkę naświetlaniu bez poprzedniego zakładania pola elektrycznego do badania ruchliwości i następnie obserwowano ruchy cząstek, możliwie szybko po założeniu pola. Teraz znaleziono, że w części kamery tuż przy anodzie poruszały się cząstki ku katodzie, w środku kamery ku katodzie, a w części kamery koło anody także ku katodzie. Gdy zbadano ruchliwości po pewnym czasie działania pola elektrycznego, okazało się, że w części kamery koło katody szły cząstki do anody, a zatem zostały przeelektryzowane, a w części koło anody poruszały się ku katodzie, a więc nie zostały przeelektryzowane. Widoczny więc wpływ elektrolizowania.

Stwierdzony w powyżej opisanych doświadczeniach fakt różnych ruchliwości cząstek znajdujących się w obrębie tego samego roztworu koloidalnego jest czemś anormalnym w porównaniu z tem, co się zwykle obserwuje, a mianowicie z tem, że cząstki roztworu okazują zawsze, bez

¹⁾ loc. cit. Kolloid Z. p. 117.

względu na kształt i wymiary, tę samą chyżość w polu elektrycznym określoną wzorem:

$$v = \frac{K \cdot \zeta \cdot E}{4 \pi \eta}$$

Wyjaśnienie tego odstępstwa wydaje się być bardzo proste, gdy zważy się, że stanem, w którym różne ruchliwości cząstek można było obserwować, był zawsze stan roztworu odpowiadający okolicy stanu izoelektrycznego. Sprowadzenie roztworu do takiego stanu, czy to zapomocą filtrowania, czy przy pomocy elektroforezy przez bibułę, pociąga za sobą zmianę w ustroju podwójnej warstwy elektrycznej cząstek, a w okolicy stanu izoelektrycznego, gdzie ważą się sprawy dotyczące znaku (znaku naboju elektrycznego cząstki), łatwo oczekiwać anormalności jako w stanie o zachwianej równowadze. Roztwór znajduje się tu w takiej sytuacji, że nie tylko jedne cząstki już zostały przeelektryzowane a inne jeszcze nie, ale także jest do pomyslenia na czas krótki, że mogą istnieć cząstki o różnych ζ . Oczywiście stan taki nie może się utrzymać na czas dłuższy, co istotnie obserwowano. Roztwór, którego cząstki okazywały różne ruchliwości, badany po 24 godzinach, okazywał już tylko cząstki o jednakich ruchliwościach, co jest naturalną konsekwencją ustalenia się równowagi.

Streszczając rezultaty tych obserwacji możnaby powiedzieć, że cząstki roztworu koloidalnego okazują te same chyżości w polu elektrycznym, o ile roztwór znajduje się w takim stanie, że w procesie tworzenia podwójnych warstw elektrycznych nastąpił już stan równowagi. W stanach takich w których ta równowaga jeszcze nie nastąpiła, a roztwór dochodzi do niej stosunkowo powoli, może być inaczej t. z. można obserwować cząstki o różnych ruchliwościach. Stany pierwszego rodzaju są stanami, które się z reguły spotyka. Stany drugiego rodzaju spotkać można tylko wyjątkowo i jednym ze sposobów wywoływania ich jest filtrowanie dodatniego hydrosolu przez bibułę lub podobnie działające substancje. Wywołanie tego zjawiska zdaje się być ważne, gdyż pozwala ono na głębsze wniknięcie w mechanizm zjawisk, które odbywają się przy zmianach ζ . Obserwując cząstki o różnych ruchliwościach, chwytałyśmy niejako na gorącym uczynku proces tworzenia się podwójnej warstwy. Gdy dodamy do tego przyspieszający wpływ naświetlania na proces koagulacji, zwłaszcza w obecności elektrolitów, to widzimy jasno, że jony faktycznie podstawową odgrywają rolę w budowie podwójnych warstw elektrycznych.

§ 8. Wpływ filtrowania na stabilizację bredigowskiego hydrosolu srebra. Jest znaną rzeczą, że do sporządzania pewnych

ujemnych hydrosoli metali względnie do ich stabilizacji t. j. do zapewnienia im stałości utrzymywania się przez dłuższy okres czasu potrzebne są ślady alkali¹⁾. O ile chodzi o roztwory koloidalne srebra, to te sporządzone przy słabych prądach, np. 4 — 8 amperów, okazują dość dużą stałość i bez tych dodatków. Gdy jednak sporządza się je przy prądach silniejszych, np. 10 — 15 amperów, to w tym przypadku okazują one mniejszą stałość, co uwidacznia się zmianą barwy i strąceniem się roztworu już po stosunkowo krótkim czasie. Okazuje się jednak, że prze-filtrowanie roztworu takiego przez bibułę jest prostym sposobem powięk-szenia stałości roztworu. W celu bliższego zbadania tego zjawiska wy-konano następujące doświadczenie:

1) Stosując wodę dwukrotnie destylowaną, sporządzono w niej ko-loidalny roztwór srebra metodą Brediga (12 amp., 30 voltów). Roztwór ten podzielono na dwie części, z których jedną przefiltrowano kilkakrot-nie przez bibułę, a drugą pozostawiono niefiltrowaną. Już po 24 godzi-nach wystąpiły rażące różnice między temi próbkami. Roztwór filtrowany, mający po sporządzeniu barwę ciemno-oliwkową, zachował ją; roztwór niefiltrowany zmienił barwę w ten sposób, że stał się bardziej zielony. Gdy pozostawiono próbki na dłuższy czas, roztwór niefiltrowany stawał się coraz bardziej mętny i przybierał barwę szarą, poczem po kilkunastu dniach strącił się zupełnie, podczas gdy roztwór filtrowany nie okazał znaczniejszych zmian barwy i utrzymywał się, bez widocznej zmiany, ca-łemi tygodniami.

2) Następnie sporządzono w czystej wodzie destylowanej pewną ilość koloidalnego roztworu srebra i podzielono ten roztwór na trzy czę-ści. Z tych pozostawiono jedną niefiltrowaną, drugą przefiltrowano przez porcję waty szklanej założoną do lejka szklanego, trzecią zaś przefiltro-wano przez porcję zwykłej waty odtłuszczonej Bruns a. Gdy pozostawio-no te próbki na kilka dni, okazało się znowu, że roztwór niefiltrowany zmienił barwę i strącał się, podczas gdy pozostałe dwie próbki roztwo-rów filtrowanych utrzymały się bez znaczniejszej zmiany barwy i nie oka-zywały tendencji do strącania się.

3) W trzecim doświadczeniu postąpiono tak, że sporządzono pół litra roztworu srebra i podzielono go na 5 próbek, z których jedną pozostawio-no niefiltrowaną, drugą przefiltrowaną raz przez bibułę (Schleicher & Schüll Nr 597), trzecią przefiltrowaną dwa razy, czwartą trzy razy, piątą cztery razy. Gdy te próbki pozostawiono na kilka tygodni, wystąpiły różnice między próbkami filtrowanemi, w tym sensie, że próbki coraz

¹⁾ Zob. The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloidaler Lösungen (Dresden 1909) p. 419 i dalsze.

większą ilość razy filtrowane okazywały coraz mniejszą tendencję do zmian, podczas gdy próbka niefiltrowana strącała się zupełnie.

Z doświadczeń tych wynika, że, filtrując roztwór koloidalny srebra, przez substancje elektryzujące się ujemnie w zetknięciu z wodą, stwarza się doskonale warunki dla stabilizacji roztworu.

4) Aby zbadać rzecz z innej jeszcze strony, postąpiono w ten sposób, że filtrowano najpierw wodę destylowaną i dopiero w takiej wodzie sporządzano roztwór koloidalny srebra. I okazało się, że roztwory sporządzone w wodzie destylowanej i filtrowanej przez bibułę czy wate szklaną czy przez zwykłą watę odtłuszczoną były nieporównanie stałsze niż roztwór sporządzony w wodzie destylowanej a niefiltrowanej.

5) W następnym doświadczeniu badano wpływ wody filtrowanej na bredigowski hydrosol żelaza. W tym celu przefiltrowano 200 cm³ wody dwukrotnie destylowanej 10 razy przez bibułę Schleicher & Schüll Nr 597 i tę mieszano z powyżej wymienionym hydrosolem żelaza. Gdy zmieszano 20 cm³ tego hydrosolu z 20 cm³ tak przyrządzonej wody i wzięto hydrosol pod ultramikroskop, dostrzeżono wybitną koagulację roztworu. Znaleziono mianowicie znaczne zwiększenie się liczby cząstek w porównaniu z tą, jaką widać było w hydrosolu niezaprawionym filtrowaną wodą, przy czem zauważyć się dały grupki cząstek po 2, 3 i więcej i także wielkie ich zbiorowiska. Roztwór badany co do ruchliwości cząstek okazał znaczne zmniejszenie ruchliwości.

Z opisanych doświadczeń wynika jasno, że przez filtrowanie wody zostaje do niej wprowadzony czynnik, który działa z jednej strony stabilizująco na cząstki ujemnego hydrosolu srebra, a z drugiej obniżająco na czynną różnicę potencjałów podwójnej warstwy elektrycznej cząstek hydrosolu dodatniego, na skutek czego prowadzi, w myśl teorii Zsigmondy'ego i Smoluchowskiego¹⁾, do koagulacji tego hydrosolu²⁾. Przy filtrowaniu wchodzi zatem do wody czynnik działający jak jon (H^+) lub wielowartościowy anjon. Jak wytłumaczyć to zjawisko?

Otóż narzuca się tu myśl, że woda nabiera przy filtrowaniu własności zasadowych. Możliwość tego założenia zdają się wskazywać badania Knechta³⁾, de Vignon'a⁴⁾, Georgievics'a⁵⁾, L. Michaeli-

¹⁾ loc. cit. p. 29.

²⁾ Koagulację dodatniego hydrosolu przez wodę filtrowaną można łatwo wykazać na drodze makroskopowej. Woda destylowana przefiltrowana kilkanaście razy przez sączek z bibuły (np. Schleicher & Schüll № 597), zmieszana w odpowiednim stosunku z wodorotlenkiem żelaza, strąca go po pewnym czasie całkowicie.

³⁾ Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 21, 1556 (1888); 22, 1120 (1889).

⁴⁾ C. R. 116, 517 (1893).

⁵⁾ Chemikerzeitung 1895 p. 426.

sa i Rona'y¹⁾) i innych nad adsorbcją barwników i soli przez różne ciała, z których wynikało, że w pewnych przypadkach katjony i anjony nie są adsorbowane w ilościach równoważnych. Zjawisko to tłumaczą wymienieni badacze t. z. wymienną adsorbcją jonów, która polegać ma na tem, że, w miejsce jonu zaadsorbowanego z roztworu przez ciało stałe, wysyła to ciało stałe do roztworu jon tego samego znaku. Do tego dodać należy, że według L. Michaelisa i Rona'y²⁾) adsorbcja przez celulozę (bibulę), jest typową adsorbcją wymienną, a przyczynę tego widzą autorowie w zawartości wapna, które nawet najczystsza celuloza zawiera.

Opierając się na powyższem, wydaje się być uzasadnione przyjęcie takiej wymiany jonów także przy filtrowaniu wody. Tu najprostsze przyjęcie mogłoby polegać na tem, że jony H^+ zawsze obecne w wodzie, a jak wiadomo silnie działające na efekt zmiany ζ podwójnej warstwy elektrycznej, zostają przy filtrowaniu zaadsorbowane przez filtr, który ze swej strony wysyła do wody normalnie nie wchodzący w nią katjon o niższej wartościowości, a więc słabiej działającej na ζ jak jon H^+ .

W ten sposób anjony $(HO)^{-3)}$ pozostałe w wodzie i także silnie działające na ζ podwójnej warstwy elektrycznej cząstki koloidalnej dodatniej, zyskiwałyby przewagę nad katjonami o niższej wartościowości i stąd wpływ stabilizujący filtrowania na ujemny hydrosol srebra, a koagulujący na dodatni hydrosol żelaza.

Gdyby to założenie trafiało istotę rzeczy, mielibyśmy punkt zaczepienia dla częściowego bodaj wytłumaczenia zmiany ζ podwójnej warstwy elektrycznej cząstek dodatnich, wywoływanej filtrowaniem przez takie filtry jak te, dla których to zachowanie się obserwowano, a także i dla całego szeregu zjawisk pokrewnych. Piszemy jednak: dla częściowego wytłumaczenia, bo niewątpliwie będą tu czynne i inne jeszcze wpływy: do tych można np. zaliczyć różną adsorbwalność jonów przez cząstkę koloidalną i filtr, na skutek czego jony przenosić się mogą w czasie filtrowania z cząstki koloidalnej na filtr lub odwrotnie. To zjawisko przenoszenia się jonów z cząstek koloidalnych na filtr lub odwrotnie może też mieć miejsce i w przypadku filtrowania hydrosoli i superponować się z wpływem filtrowania na wodę. Że tu nie tylko z wpływem filtrowania na czystą wodę ma się do czynienia, wskazuje to, że łatwiej odbywa się zmiana cząstek dodatniego hydrosolu przez jego filtrowanie

¹⁾ Biochemische Zeitschr. 97, 57 (1919).

²⁾ Biochemische Zeitschr. 103, 19 (1920).

³⁾ Czy powyższe przyjęcie jest słuszne, można rozstrzygnąć zapomocą pomiaru elektrometrycznego. Tego jednak nie wykonano dotychczas.

przez bibułę aniżeli wtedy, gdy wywołuje się tę zmianę dolaniem do roztworu wody filtrowanej. Wskazują też to doświadczenia nad elektroforezą dodatnich hydrosoli przez bibułę (zob. § 5). Tu bowiem wpływ elektroforezy przez bibułę na zmianę ζ podwójnej warstwy elektrycznej dodatniej cząstki koloidalnej zdaje się pochodzić przedewszystkiem od wymiany jonów między cząstkami koloidalnymi a bibułą. Trudno bowiem pomyśleć tu tak wymuszony przepływ wody przez bibułę jak przy zwykłym filtrowaniu.

Pozostawałaby jeszcze kwestja, jakie jony mogą w przypadku dodatniego hydrosolu żelaza ulegać wymianie. Otóż ta kwestja musi pozostać otwarta, gdyż nie wiele wiemy o budowie cząstek koloidalnych. Gdy jednak weźmie się pod uwagę takie traktowanie rzeczy, jak to czyni Pauli¹⁾, przyjmując taką budowę cząstki koloidalnej dodatniej, że składa się ona z jądra zawierającego produkty końcowej reakcji, odbywającej się przy tworzeniu się cząstki, która ma na powierzchni warstwę o produktach mniej posuniętych w reakcji, a więc warstwę jonodajną, to powyższe traktowanie zdawałoby się być w zgodzie z tem ujęciem. Oczywiście trzeba tu jeszcze przyjąć różną zdolność adsorbowania różnych jonów przez różne substancje, aby uzyskać pełniejszy obraz tłumaczenia zmian wywoływanych filtrowaniem.

WPP. Prof. Dr. Reczyńskiemu i Dr. Klemensiewiczowi dziękuję za użyczenie środków, dzięki którym stało się możliwe wykonanie pracy niniejszej, a ówczesnemu asystentowi memu p. M. Konopackiemu za wykonanie zdjęć fotograficznych.

Lwów

*Zakład Fizyczny
Politechniki*

¹⁾ Zob. Naturwissenschaften, Neuere Untersuchungen über den Aufbau der Kolloide I, 30 Mai 1924, II 4 Juli 1924.

Widmo pasmowe rtęci

Spectre de bandes du mercure

Sommaire.

L'auteur a étudié les conditions dans lesquelles on peut obtenir le spectre de bandes du mercure en faisant passer des décharges électriques dans les vapeurs de ce métal. L'appareil, construit dans ce but, totalement dépourvu de robinets et de métaux autres que le mercure est représenté dans la fig. 1. Il permettait de travailler dans des conditions de pureté remarquable. L'auteur a mis en évidence ce fait que, dans lesdites vapeurs bien pures, le spectre de bandes n'apparaît pas. Ce spectre n'est donc pas émis par les molécules du mercure. Les recherches ayant pour but d'établir la nature des porteurs de ce spectre ont permis de constater que les bandes dites du mercure n'apparaissent qu'en présence de l'hydrogène bien pur (filtré à travers le palladium chauffé au rouge).

En faisant augmenter de plus en plus la pression partielle de l'hydrogène on a constaté que l'intensité des bandes augmente tout d'abord, puis passe par un maximum, pour diminuer ensuite sous une pression d'hydrogène plus élevée.

La distillation qui était considérée jusqu'à présent comme condition nécessaire pour l'excitation des bandes n'est nullement indispensable.

L'ensemble des faits observés ainsi que des considérations théoriques concernant le moment d'inertie des molécules porteurs des bandes en question, nous conduisent à admettre que ces porteurs sont des molécules d'une combinaison du mercure avec l'hydrogène.

§ 1. Wstęp. Widmo pasmowe rtęci było przedmiotem zainteresowania wielu fizyków ze względu na pozorną sprzeczność teorii z doświadczeniem, jaką istnienie tego widma nasuwało: rtęć w stanie pary lub gazu jest jednoatomowa, atomy zaś, według współczesnych poglądów, nie mogą być nośnikami widm pasmowych.

Mimo kilku poważniejszych prac nad warunkami występowania rzeczonych pasm i nad ich budową wiadomości nasze w tej dziedzinie są bardzo skąpe. Poniżej postaram się w krótkości ująć stan naszych wiadomości oraz podać parę faktów przemennie zaobserwowanych, a będą-

cych początkowemi wynikami pracy, której celem ostatecznym jest bardziej wyczerpujące zbadanie zjawiska.

§ 2. Obecny stan wiadomości o widmie pasmowem rtęci.

Celem uniknięcia nieporozumień, nadmienię na początku, że przedmiotem niniejszych rozważań nie jest widmo rtęci, składające się z paru ciągłych obszarów, które mogą być zbiorem nierozszczepionych pasm. Te ostatnie naogół są przypisywane cząsteczkom Hg_2 , opuszczającym powierzchnię parującej rtęci i powstającym, według zdania niektórych fizyków, przez połączenie atomu rtęci niepobudzonego z atomem w stanie $2p_2$ ¹⁾. Zajmować się będą tylko pasmami, które żadnych analogij do poprzednio wzmiankowanych pasm czy obszarów ciągłych nie przedstawiają: dają się one łatwo rozszczepić, posiadają wyraźne główce i zanikają, gdy ukazuje się tło ciągłe.

Pasma te były już oddawna zaobserwowane. Według Hagenbacha i Konena, Edera i Valenty oraz kilku innych, występują one przy nie skondensowanych wyładowaniach w parach destylującej rtęci. Opierając się na tem, Liese²⁾ zbudował odpowiednią rurę, która pozwoliła mu otrzymać szukane pasma o natężeniu dostatecznym do przeprowadzenia dokładnych pomiarów długości fal poszczególnych prążków. Zmierzył on i uporządkował w serje trzy pasma $\lambda\lambda$ 4219, 4017 i 3783 Å; prócz tego zmierzył położenie kilku głowic innych pasm, między innymi pewnego pasma (5621 Å), które jednakże zdaje się nie należeć do danego układu, gdyż przez nikogo innego zaobserwowane nie było. Ja również istnienia tego pasma nie stwierdziłem; pochodzi ono prawdopodobnie od zanieczyszczeń.

Po tych pomiarach Liesego, ukazały się w r. 1922 pomiary Hultthéna³⁾, który podał i uporządkował w serje pasmo λ 3728 Å.

¹⁾ To ostatnie przypuszczenie nie wydaje się dostatecznie uzasadnione; opierając się na niem, możnaby uważać za prawdopodobne, iż cząsteczki Hg_2 , po rozpadnięciu się dawałyby między innymi atomy w stanie $2p_2$, te zaś przechodząc w stan $1S$, winny emitować linię 2537 Å bez pobudzania par rtęci ani drogą elektryczną, ani optyczną, naskutek tylko samego parowania.

Próbę wykrycia takiego promieniowania uczyniliśmy wspólnie z p. Kapuścickim. Rtęć była grzana pod próżnią w rurze kwarcowej, której ścianki były wyłożone uziemioną blachą niklową. Blacha ta służyła do usunięcia wyładowań, powstających dzięki tarcii rtęci o ścianki naczyń. Wnętrze było obserwowane przez wyciętą w blasze wąską szczelinę. Ekspozycja 24-godzinna spektrografem o niewielkiej dyspersji nie dała śladu świecenia ani tej linii, ani żadnej innej mimo bardzo energicznego wrzenia rtęci.

²⁾ Zts. f. Wiss. Photogr., t. 11, str. 349 (1915).

³⁾ Zts. f. Phys., t. 11, str. 284 (1922).

Jak powiedziałem, Liese uporządkował trzy pasma: dwa z nich (4219 i 4017 Å) rozłożył na 2 serje trójek każde, a jedno (3783 Å) na 2 serje dwójek i 1 serję prążków pojedynczych. Powyższe zszeregowanie prążków dwóch pierwszych pasm zostało na nowo opracowane przez Hulthéna z uwzględnieniem nowszych teorii: rozłożył on je na gałęzie dodatnią i ujemną, każdą składającą się z trójek, a następnie wskazał szereg związków kombinacyjnych między poszczególnymi prążkami. W takiż sam sposób zszeregował on prążki przez siebie wymierzonego pasma 3728 Å.

W r. 1923 ukazała się teoria subtelnej budowy pasm Kratzera¹⁾. Była ona zbudowana specjalnie w celu wyjaśnienia powstawanie dwójek i polegała na uwzględnieniu dwóch ewentualności: zgodności i niezgodności zwrotu momentu ilości ruchu elektronów i cząsteczki. Celem uniknięcia trudności rachunkowych, Kratzer zakłada, że oba te momenty posiadają ten sam kierunek, przez co zostały usunięte ruchy precesyjne.

Z uwzględnienia momentu ilości ruchu elektronów wynikała konieczność wprowadzenia, zamiast całkowitych liczb kwantowych obrotów m , liczb ułamkowych $m \pm \varepsilon$. Wyjaśnia to rozszczepienie poszczególnych prążków na dwójki. Kratzer zastosował powyższą teorię między innymi do pasm rtęci 4219, 4017 i 3728 Å. Rozłożył mianowicie każde z nich nie na 2, lecz na 3 gałęzie (dodatnią, zerową i ujemną), których prążki składały się z dubletów.

Mimo dość dowolnych założeń, na których jest oparta teoria Kratzera, nowe uporządkowanie prążków okazało się bardzo szczęśliwe: otrzymano daleko idącą zgodność długości fal obserwowanych z obliczonymi, pozatem zaś związki kombinacyjne, które miały u Hulthéna charakter dosyć sztuczny (szczególnie dla pokrewnych pasmom rtęci pasm Ud i Zn), nadzwyczaj się uprościły. Wynikiem tych prób jest zszeregowanie prążków 3-ch pasm rtęci według następujących wzorów:

$$\nu_{4219} = F(n_0, m^*) - f(n_1, m^* \pm 1) \text{ lub } f(n_1, m^*),$$

$$\nu_{4017} = F(n_0, m^*) - f(n_0, m^* \pm 1) \text{ lub } f(n_0, m^*),$$

$$\nu_{3728} = F(n_1, m^*) - f(n_0, m^* \pm 1) \text{ lub } f(n_0, m^*),$$

gdzie n_0 i n_1 oznaczają liczby kwantowe drgań, a m^* liczbę kwantową obrotów. Ta ostatnia nie jest liczbą całkowitą, lecz przybiera wartości $m \pm \varepsilon$ ($m = 1, 2, \dots$)²⁾.

¹⁾ Ann. d. Phys., t. 71 (IV F), str. 72 (1925).

²⁾ Ostatnio, po przedstawieniu niniejszego referatu na II-gim Zjeździe Fizyków Polskich, ukazała się krótka praca Hulthéna (C. R., t. 179, str. 528, 1924, II pół-

Narazie trudno sobie wyrobić dokładniejsze pojęcie o budowie pasm rtęci i o ułożeniu poszczególnych pasm w grupy, chociażby z powodu małej ilości pomiarów długości fal. Pasm należących do danego układu jest conajmniej 9; posiadają one główce od strony fal długich; jednakże w dalszym nadfiolecie L i e s e zauważył parę pasm o główicy ze strony przeciwnej. Pasma te ja również zaobserwowałem, nie mogę jednak twierdzić, iż należą do danego układu. Zbadanie tego faktu łącznie z dokładnymi pomiarami mogłoby dać cenne wskazówki co do ułożenia pasm w grupy.

§ 3. Warunki występowania pasm. W badaniach dotychczasowych nad pasmami rtęci nie napotymano specjalnych trudności przy ich otrzymywaniu. Jedyne moment, który jest wysuwany na plan pierwszy — to pobudzanie pary rtęci destylującej. Kwestja nośników tych pasm była ostatnio poruszana przez Hulthéna, Kratzera i innych na drodze teoretycznej. Nie znajdujemy jednak żadnej pracy, gdzieby badacze dążyli do rozwiązania tego zagadnienia drogą doświadczalną. Nigdzie, istotnie, nie znajdujemy faktów, przemawiających za tem, iż nośnikami tych pasm są cząsteczki Hg_2 , czy jakieś związki rtęci. Pierwszym zatem warunkiem było wypracowanie takiej metodyki badań, któraby pozwalała na usunięcie innych cząsteczek, niż cząsteczki rtęci.

Zachowując warunek, wskazywany jako zasadniczy t. j. destylację rtęci, główną uwagę zwróciłem na możliwie doskonałe usunięcie cząsteczek obcych. W tym celu po szeregu prób zbudowałem rurę, przedstawioną na rys. 1. Przestrzeń A , w której odbywały się wyladowania, ograniczona była jedynie powierzchniami rtęciowymi i ściankami szklanymi. Rtęć w części P_1 była doprowadzana do wrzenia przez ogrzewanie za pomocą odpowiednich palników. Wytworzona para skraplała się w chłodnicy i zbierała się w części P_2 , skąd ochłodzona opadała kropelkami drogą BC z powrotem do części grzanej. Zebrana w części P_2 rtęć mogła być usunięta przez opuszczenie dotartej zatyczki Z . Ruch tej zatyczki, pływającej na powierzchni rtęci P_3 , był wywoływany przez zmianę ciśnienia w specjalnym układzie rurek U , których połączenia i działanie jest uwidocznione na rysunku. Usunięcie rtęci P_2 pozwalało łączyć obszar A z pompami.

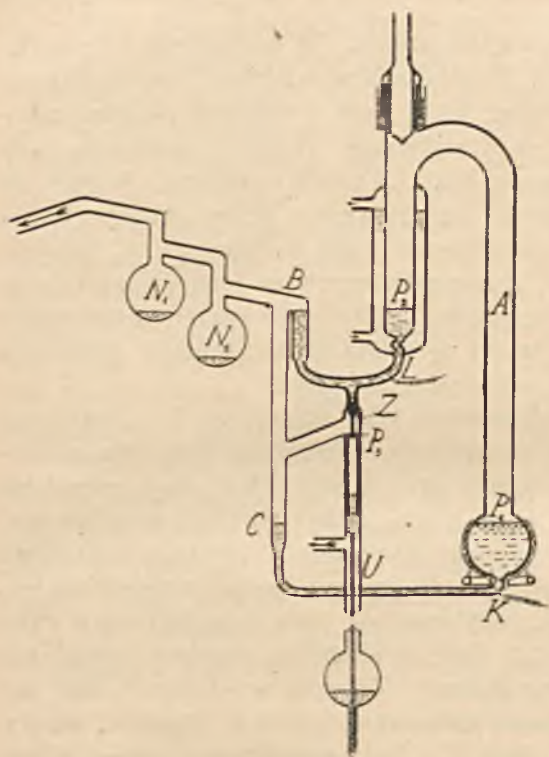
rocze), który podał podobny związek dla nowego pasma rtęci. Pasma to powstaje przez kombinację pasm 4219, 4017 i 3728 Å. Schemat zszeregowania jego prążków dany jest przez wzór

$$\nu = F(n_1, m^*) - f(n_1, m^* \pm 1) \text{ lub } f(n_1, m^*).$$

wobec czego mamy

$$\nu = \nu_{3728} + \nu_{4219} - \nu_{4017}.$$

Przed wprowadzeniem rtęci rura była starannie myta kwasami i wodą destylowaną, a następnie trzymana przez czas dłuższy pod próżnią poza-rentgenowską. Rtęć została wprowadzona przez kolejną destylację z naczyń N_1 i N_2 . Druciki platynowe, wlotowane w punktach K i L , pozwalały na doprowadzenie prądu do stykających się z nimi mas rtęci, które w ten sposób służyły jako elektrody do wyładowań w przestrzeni A . Jedyny dotarty korek S u góry przyrządu, przeznaczony do ewentualnego wypuszczenia innych gazów, był uszczelniony rtęcią. Zaznaczę, że przy tego rodzaju budowie rurki rtęć, od chwili nalania jej do naczynia N_1 stykała się jedynie z platynkami K i L oraz z doskonale wymytemi ściankami szklanymi, przez co daleko idące wymagania co do zachowania czystości doświadczenia mogły być spełnione.



Rys. 1.

Po przygotowaniu tego przyrządu otrzymany wynik był dość nieoczekiwany: poszukiwane pasma rtęci nie występowały. Próby różnych rodzajów wyładowań (z samoindukcją, pojemnością, prąd stały itp.) oraz przy różnych temperaturach (dochodzących w analogicznych rurkach kwarcowych do 350°C) dały ostatecznie wynik nie ulegający wątpliwości: tak zw. pasma rtęci w czystych parach tego metalu nie występują.

Najważniejszą stała się wówczas kwestja znalezienia domieszek, które występowanie tego widma warunkują. Opierając się na hipotezie H u l t h é n a o związku HgN oraz na innych hipotezach, jak np. o tworzeniu się związku rtęci z sodem, które to związki mogłyby być nośnikami t. zw. pasm rtęci, wprowadzałem te pierwiastki do pary rtęci i pobudzałem do świecenia. Wyniki jednak były w dalszym ciągu ujemne. Podobnie wrzucanie żelaza (L i e s e i inni pracowali z elektrodami żelaznymi) było bezskuteczne. Dopiero dodanie wodoru okazało się decydujące: pasma ukazały się natychmiast.

By zapewnić dodanie tego gazu w wysokim stopniu czystości był on wprowadzany przez dyfuzję poprzez silnie rozgrzaną rurkę palladową. Wprowadzanie tak czystego gazu było niezawodne; z chwilą jego od-



Rys. 2.



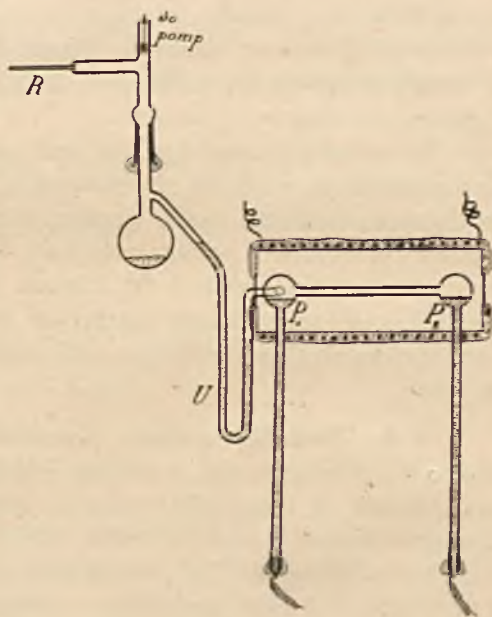
Rys. 3.

pompowania pasma znikaly. Nie ulega zatem wątpliwości, iż występują one tylko w mieszaninie wodoru i rtęci.

Pasma te przedstawia rys. 2; kilka pasm w nieco większej dyspersji — rys. 3. Dla dokładniejszych pomiarów widmo ich fotografowałem z pomocą siatki płaskiej *R* o wla *n* *d* *a* odbiciowej z soczewkami o ogniskowej 3 m. Pomiarów długości fal na tak otrzymanych kliszach wykazują, iż bezsprzecznie mamy tu do czynienia z pasmami mierzonymi uprzednio przez *L* *e* *s* *e* *g* *o* i *H* *u* *l* *t* *h* *e* *n* *a*. Ze względu na zbyt małe zaczernienie tych klisz przedstawić ich w reprodukcji nie mogę.

Z chwilą ustalenia tego faktu przystąpiłem do badania warunków, w których zjawisko okazuje optimum. Na razie udało mi się zauważyć co następuje:

1-o Destylacja rtęci podczas wyładowań jest zbyteczna, co zostało stwierdzone przy pomocy kwarcowej rury do wyładowań, wyobrażonej na rys. 4. Elektrody P_1 i P_2 były tu również rtęciowe, przyczem, po wprowadzeniu pewnej ilości wodoru przez rurkę palladową *R*, cała rura do wyładowań była odcinana od pomp



Rys. 4.

rtęcią zapomocą specjalnego urządzenia *U*. Rura była zzewnątrz otoczona piecykiem elektrycznym; wyładowania odbywały się nieraz przeszło 100 godzin z rzędu przy tej samej temperaturze. Destylacja mogła w tych warunkach odgrywać rolę minimalną przy użyciu prądu stałego. Przy zastosowaniu prądu zmiennego i ten czynnik był usunięty, a mimo to pasma występowały zupełnie wyraźnie.

Dało się jednakże zauważyć, iż po dłuższym czasie (np. po 100 godzinach) nieprzerwanych wyładowań i grzania, pasma zaczynały powoli zanikać i należało wówczas wpuścić nową porcję wodoru. Zjawisko to objaśnić łatwo powolną dyfuzją wodoru z rurki do otaczającej atmosfery przez silnie rozgrzaną ściankę kwarcową.

2-o Istnieją warunki ciśnień cząstkowych par rtęci i wodoru oraz temperatury (dla par rtęci nienasyconych), przy których natężenie pasm w porównaniu z natężeniem prążków jest największe. Stwierdziłem na razie tylko to, że w dosyć wysokiej temperaturze (około 300° C), ale przy nieznacznem ciśnieniu par rtęci (około 2 cm., a zatem przy parze rtęci nienasyconej) i przy ciśnieniu wodoru około 0.5 mm. — emisja pasm jest względnie silna i że większa część energii wypromieniowanej w dziedzinie widzialnej pochodzi od pasm, a nie od prążków rtęci. Prążki wodoru występują tylko w niższych temperaturach i zanikają bardzo prędko z chwilą ogrzania się rurki (na skutek wyładowań); na miejscu ich zaczynają się ukazywać pasma.

Określenie warunków optimum przedstawia znaczne trudności doświadczalne ze względu na konieczność zachowania znanej temperatury w danych częściach rurki, pomiar ciśnienia par rtęci nienasyconych wewnątrz tejże rurki, pomiar ciśnienia wodoru, oraz wreszcie na konieczność wlutowania elektrod do ścianek kwarcowych rurki, gdyż elektrody uszczelnione inną drogą musiałyby być chłodzone, przez co temperatura nie byłaby znana. Praca nad temi warunkami optimum zjawiska jest w toku.

§ 4. Nośniki pasm. Kwestja nośników omawianych pasm, kilkakrotnie dyskutowana, znajduje wobec powyższego swe prawdopodobne wyjaśnienie w przyjęciu związku rtęci z wodorem. Byłoby to potwierdzeniem przewidywań Kratzera, który w odpowiedzi na hipotezę Hult h e n a o związku HgN , zauważył, iż t. zw. pasma rtęci pochodzą od cząsteczek o 3 razy mniejszym momencie bezwładności, niż dwuatomowe cząstki azotu, co trudno jest pogodzić z przypuszczeniem związku HgN . Przypuszczał on wobec tego, że mamy tu do czynienia ze związkiem HgH .

Teoria widm pasmowych w obecnym jej stanie może nam niewiele powiedzieć o naturze cząsteczek; w danym przypadku daje nam ona

jedynie wskazówkę, że mamy do czynienia ze związkiem rtęci z atomem bardzo lekkim (mom. bezwł. cząsteczki $4,2 \cdot 10^{-39}$ g. cm.²), co, jak widzimy, otrzymało dosyć ważne potwierdzenie doświadczalne.

Godny uwagi jest również fakt zauważony przez J. J. Thomsona w trakcie jego prac nad promieniami kanalikowemi¹⁾: parabole, odpowiadające cząsteczce i atomowi wodoru, które nigdy nie dają się usunąć, są bardzo silnie wzmocnione przez dodanie par rtęci, co należy tłumaczyć wprowadzeniem pewnej ilości wodoru związanego chemicznie z rtęcią.

Sprawa zbadania trwałości ewentualnego związku HgH oraz warunków tworzenia się jego jest również w toku.

§ 5. Wyniki. W powyższych doświadczeniach i rozważaniach można uważać za stwierdzone, co następuje:

1) W parach czystej rtęci pasma, zwane dotychczas pasmami rtęci, nie występują.

2) Pobudzanie tych pasm może nastąpić jedynie w mieszaninie wodoru i par rtęci.

3) Destylacja rtęci nie jest warunkiem niezbędnym ich występowania.

4) Istnieją warunki optimum stosunku ciśnień cząstkowych wodoru i par rtęci, przy których znaczna część energii jest wypromieniowywana w pasmach.

5) Prawdopodobnymi nośnikami pasm—tak ze względu na ich budowę (i związany z nią mały moment bezwładności cząsteczek), jak też na bezpośrednie wyniki doświadczenia — są związki rtęci z wodorem.

Na zakończenie pragnę wyrazić Prof. Dr. S t e f a n o w i P i e ń k o w s k i e m u szczerze słowa podziękowania za cenne rady i wskazówki, których mi zechciał udzielać w czasie pracy.

*Zakład Fizyczny
Uniwersytetu Warszawskiego*

¹⁾ J. J. Thomson: Les rayons d'électricité positive.

Sprawozdanie z działalności P. T. F.

w okresie 1922 — 24.

W okresie 1922 — 24 r. odbyły się dwa Walne Zebrania Polskiego Towarzystwa Fizycznego.

Pierwsze Zebranie odbyło się dnia 5 kwietnia 1923 roku w Warszawie, podczas I-go Zjazdu Fizyków Polskich¹⁾. Zebraniu przewodniczył Rektor Władysław Natanson. Zgodnie ze statutem przystąpiono do wyborów Zarządu Głównego Towarzystwa na następny okres trzyletni. Przewodniczącym Towarzystwa obrano Prof. D-ra Stefana Pieńkowskiego z Warszawy, vice-przewodniczącym — Rektora Władysława Natansona z Krakowa; na członków Zarządu Głównego wybrano Profesorów: Cz. Białobrzęskiego, Mieczysława Wolfkego, Józefa Patkowskiego i Witolda Pogorzelskiego.

W celu zasilenia funduszu na wydawnictwa P. T. F., uchwalono pobieranie składek w sumie 6 złotych rocznie od każdego członka, suma ta winna w całości wpłynąć do rozporządzenia Zarządu Głównego. Wzajemnie członkowie otrzymywać będą zeszyty „Sprawozdań P. T. F.“.

Postanowiono następnie organizować Zjazdy Fizyków corocznie w różnych miastach Polski i wyrażono życzenie, aby na Zjazdach tych były wygłaszane, oprócz referatów prac oryginalnych, również referaty o treści ogólnej i pedagogicznej.

Następne Walne Zebranie Towarzystwa odbyło się dnia 27 września w Krakowie podczas II-go Zjazdu Fizyków¹⁾. Zebraniu przewodniczył Prof. Dr. Stefan Pieńkowski, obowiązki sekretarza pełnił p. C. Pawłowski.

Zebranie rozstrzygnęło następujące sprawy:

1) Uchwalono pobieranie [od każdego członka Towarzystwa składki rocznej w sumie 12 zł. na rzecz Zarządu Głównego, w celu zasilenia funduszu na wydawnictwo „Sprawozdań P. T. F.“;

2) przyjęto do Polskiego Towarzystwa Fizycznego, jako jego oddział, dotychczasowe Poznańskie Towarzystwo Fizyczne;

3) wybrano Komisję Rewizyjną złożoną z prof. W. Świętosławskiego, prof. L. Wertensteina i p. Z. Kowalczewskiej;

4) walne zebranie zleciło Zarządowi Głównemu utworzenie Komisji Słownictwa Polskiego;

¹⁾ Sprawozdania I-go i II-go Zjazdu Fizyków zamieszczone są w poprzednim zeszycie „Sprawozdań P. T. F.“.

5) postanowiono, zgodnie z dawnymi tradycjami, zorganizować III-ci Zjazd Fizyków Polskich łącznie z XII Zjazdem Przyrodników i Lekarzy, który odbędzie się w lipcu 1925 r. w Warszawie.

Działalność Zarządu Głównego poświęcona jest staraniom w celu częstego i regularnego wydawania zeszytów „Sprawozdań P. T. F.". Z powodu pomyślnych warunków walutowych, umożliwiających obecnie uzyskanie całkowitej wartości sum preliminowanych, Zarząd Główny ogłasza już czwarty zeszyt „Sprawozdań P. T. F.", oddał zaś do druku część zeszytu V-go. Zarząd będzie dążył, aby odtąd zeszyty wychodziły w okresach co najwyżej dwumiesięcznych i zwraca się do członków Towarzystwa z usilną prośbą o zasilanie swemi pracami wydawnictwa P. T. F., dającego obraz rozwoju Fizyki Polskiej.

Działalność poszczególnych Oddziałów Towarzystwa przedstawiona jest poniżej.

Oddział Warszawski

Na zebraniach Oddziału wygłoszono następujące referaty:

16 I 1922 r., p. L. Wertenstein: „O pracach naukowych ś. p. Tadeusza Godlewskiego“.

30 I, p. W. Pogorzelski: „O teorii przewodnictwa elektrycznego w metalach“.

6 III, p. A. Anderko: „Correspondance entre les ondes électriques de haute fréquence et celles de l'atmosphère“.

20 III, p. F. J. Wiśniewski: „O mechanizmie zjawiska fotoelektrycznego“.

3 VI, p. W. Pogorzelski: 1) „Hypoteza dubletów elektrycznych i przewodnictwo metali“. 2) „Przyczynek do teorii przewodnictwa ciepłego metali i dielektryków“.

1 V, p. W. Werner: „O kształceniu nauczycieli fizyki w politechnikach“.

24 V, 1) p. Świętosławski i p. Świderek: „O węglu wysoko-aktywnym“. 2) p. Świętosławski: „O prawie A. Doroszewskiego“.

29 V, p. St. L. Ziemecki: „O falach przejściowych pomiędzy nadfioletową częścią widma a promieniami Roentgena“.

7 VI, p. W. Pogorzelski: Uwagi dotyczące referatu p. t. „O przewodnictwie metali“.

Przeciętna frekwencja członków wynosiła 28 osób na posiedzenie.

W lutym i marcu 1922 r. Oddział Warszawski Polskiego Towarzystwa Fizycznego zorganizował wzorem lat ubiegłych cykl odczytów popularnych p. t. „Podstawy Teorii Względności“.

Odbyło się 7 odczytów o następującej treści:

P. St. Kalinowski: „O grawitacji“.

P. S. Pieńkowski: „Zjawiska optyczne w poruszających się ciałach“ część I i II.

P. W. Pogorzelski: „O teorii elektronów“.

P. Cz. Białobrzeski: „Teoria względności“ część I, II i III.

Przeciętna frekwencja wynosiła 300 osób.

Następnie w okresie od 19 do 23 kwietnia Oddział zorganizował wystawę przyrządów fizycznych w lokalu Zakładu Fizycznego Uniwersytetu Warszawskiego. Wystawa dała dość dokładny obraz wytwórczości krajowej w tym kierunku i wzbudziła duże zainteresowanie; zwiedziło ją 770 osób. Wystawione zostały eksponaty 20 instytucyj i firm.

Podczas wystawy odbył się odczyt p. L. Wertensteina: „O różnych sposobach otrzymywania próżni“.

Na posiedzeniu dnia 7 czerwca 1922 r. wybrano Zarząd Oddziału na 1922/3 r. Na przewodniczącego został ponownie obrany p. Białobrzeski; do Zarządu weszli pp. Z. Kowalczevska, W. Werner, W. Pogorzelski i St. L. Ziemecki.

Odbyło się 10 posiedzeń z następującymi referatami:

6 XI 1922 r., p. M. Wolfke: „O strukturze światła“.

27 XI, p. M. Pożaryski: „O lampach jarzących“.

18 XII, p. L. Wertenstein: „O stanie nasycenia par bardzo rozrzedzonych“.

17 II 1923 r. 1) p. L. Wertenstein i p. H. Dobrowolska: „O dyfuzji pierwiastków promieniotwórczych w metalach“. 2) p. W. Pogorzelski: „Zagadnienie Poincarégo w teorii przyływów i odpływów morza“.

5 III, p. Cz. Białobrzeski: „O teorii absorbcji światła“ część I.

12 III, p. Cz. Białobrzeski: „O teorii absorbcji światła“ część II.

19 III, 1) p. S. Pieńkowski: „O słabej adsorbcji roztworów niejonizowanych“. 2) p. Cz. Białobrzeski: „O teorii absorbcji światła“ część III.

14 V, p. W. Świętosławski: „O prawie podziału składnika pomiędzy fazą gazową a ciekłą“.

4 VI, p. M. Wolfke: „Próba obliczeń teoretycznych pewnej funkcji w równaniu Świętosławskiego na prawo podziału“.

25 VI, p. M. Wolfke: „Przyczynek do teorii anteny ramowej“.

W lutym i marcu 1923 r. Oddział Warszawski zorganizował cykl 7 odczytów popularnych p. t. „Teoria kwantów i promieniowania“, następującej treści:

P. Cz. Białobrzeski: „Ogólne własności promieniowania“.

P. C. Pawłowski: „Widmo ciągłe“.

P. M. Wolfke: „Podstawy teorii kwantów“.

P. Z. Kowalczewska: „Promieniowanie charakterystyczne“.

P. St. Kalinowski: „Promienie Roentgena i ich analiza“.

P. S. Pieńkowski: „O budowie atomu“.

P. M. Wolfke: „Zastosowanie teorii kwantów do budowy materji“.

Przeciętna frekwencja wynosiła 230 osób.

Wybory Zarządu na rok 1923/4 odbyły się dnia 26 listopada. Na przewodniczącego został wybrany ponownie prof. Cz. Białobrzeski, w zarządzie pozostali prof. W. Pogorzelski oraz prof. St. L. Ziemecki; do Zarządu wybrano nadto pp. I. Bobrownę i C. Pawłowskiego.

Do Komisji Rewizyjnej powołano dotychczasowych jej członków prof. M. Pożaryskiego, prof. S. Pieńkowskiego i p. L. Kleckiego.

W przeciągu roku sprawozdawczego odbyło się 9 posiedzeń z następującymi referatami:

26 XI, p. Cz. Białobrzeski: „O absorbcji światła“ część I.

10 XII, p. Cz. Białobrzeski: „Teoria kwantowa absorbcji światła“ część II.

17 XII, p. E. Stenz: „Wyprawa pyrhelometryczna na Jungfrauoch“.

21 I 1924 r., p. W. Świętosławski: „O stosunku stałych równowagi w fazie ciekłej i gazowej“.

25 II, p. M. Asterblum: „O zmianach trwałych przy fluorescencji cieczy“.

10 III, p. A. B. Dobrowolski: „Ruch powietrza i wody na nierównościach gruntu“.

5 V, p. A. Anderko: „La fonction de l'épaisseur de neige“.

19 V, 1) p. St. L. Ziemecki: „Wspomnienie o ś. p. H. Piwnikiewicz“; 2) p. Sz. Szczeniowski: „Pasma absorbcyjne roztworów fluoresceiny“.

2 VI, p. S. Pieńkowski: „O świeceniu zapóźnionem w powietrzu“.

Następnie w marcu i kwietniu 1924 r. Zarząd Warszawskiego Od-

działu zorganizował szereg następujących odczytów popularno-naukowych z dziedziny fizyki kosmicznej i geofizyki:

P. Cz. Białobrzęski: Odczyt wstępny (o warunkach fizycznych w układzie słonecznym i o ruchu kierowanym w próżni).

P. E. Stenz: „Fizyka słońca“.

P. W. Pogorzelski: „Grawitacja w zagadnieniach fizyki kosmicznej“.

P. I. Bobrowna: „Trzęsienie ziemi“.

P. A. B. Dobrowolski: „Powłoka lodowa ziemi“ część I i II.

W końcu roku Oddział Warszawski liczył 73 członków,

Oddział Lwowski

W 1922/23 r. na przewodniczącego powołano prof. Stanisława Loria.

Oddział urządził w sali fizycznej Politechniki szereg następujących odczytów.

P. T. Malarski: „O telefonach elektrostatycznych i o zjawisku Johnsen-Rabbeka.“

P. Z. Klemensiewicz: „O Gosha teorii dysocjacji elektrolitycznej“.

P. Z. Fuchs: „O ciągnięciach w cieczech“.

P. A. Buchbinder: „O fotoelektryczności“ część I.

P. A. Buchbinder: „O fotoelektryczności“ część II.

P. Z. Klemensiewicz: „Klasyczna mechanika a teoria promieniowania“.

W 1923 24 r. było 7 posiedzeń łącznie z Walnem Zgromadzeniem.

25 X 1923 r., Walne Zgromadzenie.

17 XI, 1) Inż. Paszkiewicz: Odczytanie statutu i projektu regulaminu Lwowskiego Oddziału P. T. F. 2) P. Malarski: „Demonstracje z dziedziny koloidów“ część I.

15 XII, p. Malarski: „Demonstracje z dziedziny koloidów“ część II.

19 I 1924 r., 1) p. Z. Klemensiewicz: „Sprawozdanie z paryskiej wystawy fizycznej“. 2) p. A. Buchbinder: „O wrzeniu rozтворów“.

31 V, p. Tenczyn: Referat o zakresie wymagań fizyki w szkołach średnich.

8 XI, p. T. Malarski: „Ze studjów nad filtrowaniem hydrosoli“.

29 XI, p. T. Malarski: „O przyrządach do koncertów radiotelefonicznych“ (z demonstracjami).

Frekwencja wahała się od 13 do 45 osób.

Ilość członków z początkiem roku wynosiła 44 osoby, obecnie liczy Towarzystwo 54 członków.

Na Walnem Zgromadzeniu Lwowskiego Oddziału P. T. F., odbytem dnia 13 grudnia 1924 r., obrano nowy zarząd w następującym składzie: przewodniczący: Prof. Dr. Inż. Tadeusz Malarski, zastępca przewodniczącego: Prof. Dr. Kuczyński, sekretarz: p. Łukasz Dorosz. skarbnik: p. Roman Gostkowski. Komisja rewizyjna: Prof. Dr. Czesław Reczyński i Pułkownik Prof. Czajkowski.

Oddział Wileński

Oddział Wileński P. T. F. liczył w 1922 r. 18 członków.

Zarząd Oddziału wybrany na posiedzeniu organizacyjnym dnia 26 stycznia 1922 r. stanowili: pp. Wacław Dziewulski, Józef Patkowski, Wacław Staszewski i Jan Weysenhoff.

Odbyto dwa posiedzenia ogólne z odczytami p. J. Weysenhoffa „O teorii kwantów” i W. Staszewskiego „O widmie emisyjnym i absorbcyjnym promieni Roentgena”.

W marcu 1922 r. utworzono Koło Uniwersyteckie przy Oddziale Wileńskim P. T. F., mające na celu żywszą wymianę myśli pomiędzy osobami, pracującymi naukowo w fizyce i naukach pokrewnych. Koło Uniwersyteckie zebrało się czternaście razy i wygłoszono następujące referaty.

P. J. Kadenacy: „O wpływie pola elektrycznego na stałą dielektryczną”.

P. W. Staszewski: „Przejsie od widma nadfioletowego do Roentgenowskiego”.

P. Wacław Dziewulski: „Fluorescencja pary rtęci”.

J. Patkowski: „Fluorescencja pary jodu”.

P. J. Weysenhoff: „O pracy Loeba nad ruchliwością jonów”.

P. St. Kempisty: „O funkcjach absolutnie ciągłych”.

P. W. Staszewski: „Zjawiska fotoelektryczne promieni Roentgena”.

P. J. Weysenhoff: „Przewodnictwo elektryczne w pobliżu zera bezwzględego”.

P. W. Staszewski: „Polaryzacja rur Roentgena”.

P. Wacław Dziewulski: „Prażki absorbcyjne w parze rtęci”.

P. J. Weysenhoff: „Doświadczenie Gerlacha i Sterna z atomami srebra w polu magnetycznym”.

P. St. Kempisty: „O funkcjach aproksymatywnie ciągłych“.

P. J. Patkowski: „Zderzenia atomowe 2-go rodzaju według Kleina i Rosselanda“.

P. Władysław Dziewulski: „Sprawozdanie z komisji fotometrycznej zjazdu Unji Astronomicznej w 1922 r.“. P. St. Szeligowski: „Sprawozdanie z komisji czasu“. P. K. Jantzen: „Sprawozdanie z komisji kalendarzowej“.

P. J. Falkowska: „O promieniowaniu, wysyланem przez zły przewodnik podczas przechodzenia prądu“.

P. W. Staszewski „Prądy fotoelektryczne pod wpływem promieni Roentgena“. P. J. Patkowski: „O rozpraszaniu światła w ośrodkach stałych“.

W skład Zarządu Oddziału wybranego na Walnem Zgromadzeniu dnia 12 lutego 1923 r., weszli pp. Wacław Dziewulski, Józef Patkowski, Wacław Staszewski, Jan Weysenhoff i Bronisław Zapaśnik. Wobec ustąpienia z Zarządu p. Wacława Staszewskiego, Zarząd kooptował p. Jadwigę Falkowską, powierzając jej funkcję sekretarza.

Odbyto trzy posiedzenia ogólne z referatami p. Wacława Dziewulskiego: „Własności elektryczne metali w świetle teoryj współczesnych“; p. Józefa Patkowskiego: „O izotopach“ i p. Stanisława Szeligowskiego: „O jasności nieba nocnego“.

Kolo Uniwersyteckie Oddziału Wileńskiego zebrało się dziesięć razy; wygłoszono następujące referaty:

P. J. Kadenacy: „O krótkich falach elektrycznych niegasnących“.

P. H. Niewodniczański: „O lampach neonowych i ich zastosowaniach“.

P. W. Staszewski: „O długich falach Roentgenowskich“.

P. W. Dziewulski: „O polaryzacji promieniowania rezonancyjnego w parze rtęci“.

P. W. Staszewski: „O kwantowej teoryi rozpraszania promieni Roentgena“.

P. W. Dziewulski: „O zależności emisji elektronów od gazu zawartego w metalu“.

P. J. Patkowski: „O fluorescencji przy zderzeniach atomów z atomami“.

P. J. Kadenacy: „O zmianie przewodnictwa kryształów pod wpływem światła“.

P. H. Niewodniczański: „O przedziale czasu pomiędzy absorbcją i emisją światła przy fluorescencji“.

P. M. Hłasko: „O asocjacji elektrolitów w roztworach wodnych i niewodnych“.

Zarząd Oddziału Wileńskiego zorganizował w końcu roku cykl odczytów popularnych „O teorii względności Einsteina“, które wygłosił Prof. Jan Weysenhoff. Część dochodu z tych odczytów w kwocie 50,000.000 mk. przekazano Zarządowi Głównemu P. T. F. na wydawnictwa Towarzystwa.

Activité de la Société Polonaise de Physique

dans la période 1922 — 1924

Le Conseil de la Société élu le 8 avril 1922 dans une Assemblée générale comprend:

M. Stefan Pieńkowski, Président de la Société.	
M. Ladislas Natanson, Vice-président de la Société.	
M. Czesław Białobrzski	}
M. Mieczysław Wolfke	
M. Józef Patkowski	
M. Witold Pogorzelski	
	Membres du Conseil

La Société a organisé dans la période 1922 — 1924 deux Congrès de Physiciens Polonais à Varsovie et à Cracovie. Les rapports de ces Congrès ont été publiés dans le fascicule III des „Comptes Rendus des Séances de la Soc. Pol. de Physique“.

L'activité des Sections de la Société peut se résumer de la manière suivant.

Section de Varsovie

Dans la période 1922 — 1924 on a présenté les communications suivantes concernant les résultats de recherches faites aux Instituts de Physique de Varsovie.

M. L. Wertenstein. Sur les recherches de Thadée Godlewski.

M. W. Pogorzelski. Sur la théorie de conductibilité électrique des métaux.

M. A. Anderko. Sur les ondes atmosphériques.

M. F. J. Wiśniewski. Sur le phénomène photoélectrique.

M. W. Pogorzelski. 1) Hypothèse de doublets électriques et la conductibilité des métaux. 2) Contribution à la théorie de la conductibilité thermique des métaux et des corps diélectriques.

M. W. We'rner. Sur les méthodes pouvant servir à l'éducation des professeurs de physique des écoles secondaires.

MM. Świątosławski i Świ'derek. Sur le charbon de haute activité.

M. Świątosławski. Sur la loi de A. Doroszewski.

M. S. Ziemecki. Sur le domaine intermédiaire entre l'ultraviolet et les rayons X.

M. W. Pogorzelski. Remarques concernant la communication „Sur la conductibilité des métaux“.

M. M. Wolfke. Sur la structure de la lumière.

M. M. Pożaryski. Sur les lampes de luminescence.

M. L. Wertenstein. Sur les vapeurs très raréfiées.

M. L. Wertenstein i M. H. Dobrowolska. La diffusion des éléments radioactifs dans les métaux.

M. W. Pogorzelski. Le Problème de Poincaré dans la théorie des marées.

M. Cz. Białobrzewski. Sur la théorie {de l'absorption de la lumière.

M. S. Pieńkowski. Sur l'adsorption faible des solutions non ionisées.

M. Świątosławski. La loi de distribution d'un composant dans la phase gazeuse et liquide.

M. M. Wolfke. Sur une fonction de M. Świątosławski concernant la loi de distribution.

M. M. Wolfke. Contribution à la théorie de l'antenne sur cadre.

M. Cz. Białobrzewski. La théorie des quanta et l'absorption de la lumière.

M. E. Sten'z. Sur l'expédition pyréliométrique à Jungfrauoch.

M. W. Świątosławski. Le rapport des constantes d'équilibre entre la phase liquide et gazeuse.

M-lle M. Asterblum. Sur les modifications permanentes dans les liquides fluorescents.

M. A. Dobrowolski. Mouvement de l'air au dessus du sol.

M. A. Anderko. La fonction de l'épaisseur de neige.

M. St. Ziemecki. Notice nécrologique sur H. Piwnikiewicz.

M. Sz. Szczeniowski. Les bandes d'absorption des solutions de fluorescéine,

M. S. Pieńkowski. Luminescence retardée dans l'air.

En outre la section a organisé en 1922 des conférences publiques sur la Théorie de la Relativité, en 1923 des conférences sur la Théorie des quanta et en 1924 des conférences sur les problèmes modernes de la Géophysique et de la Physique Cosmique.

Section de Léopol

En 1922 on a organisé les conférences suivantes:

- 1) M. T. Malarski. Sur les téléphones électrostatiques et sur le phénomène de Johnson-Rabbek.
- 2) M. Z. Klemensiewicz. Sur la théorie de la dissociation électrolytique de Gosh.
- 3) M. Z. Fuchs. Sur les tensions dans les liquides.
- 4) M. A. Buchbinder. Sur l'effet photoélectrique (2 conf.)
- 5) M. Z. Klemensiewicz. La mécanique classique et la théorie du rayonnement.

En 1923 — 24 on a présenté les communications suivantes.

- 1) M. T. Malarski. Sur les colloïdes (2 conf.)
- 2) M. Klemensiewicz. Rapport sur l'Exposition de Physique à Paris.
- 3) M. Buchbinder. Sur l'ébullition des solutions.
- 4) M. Malarski. Sur les appareils radiotéléphoniques.

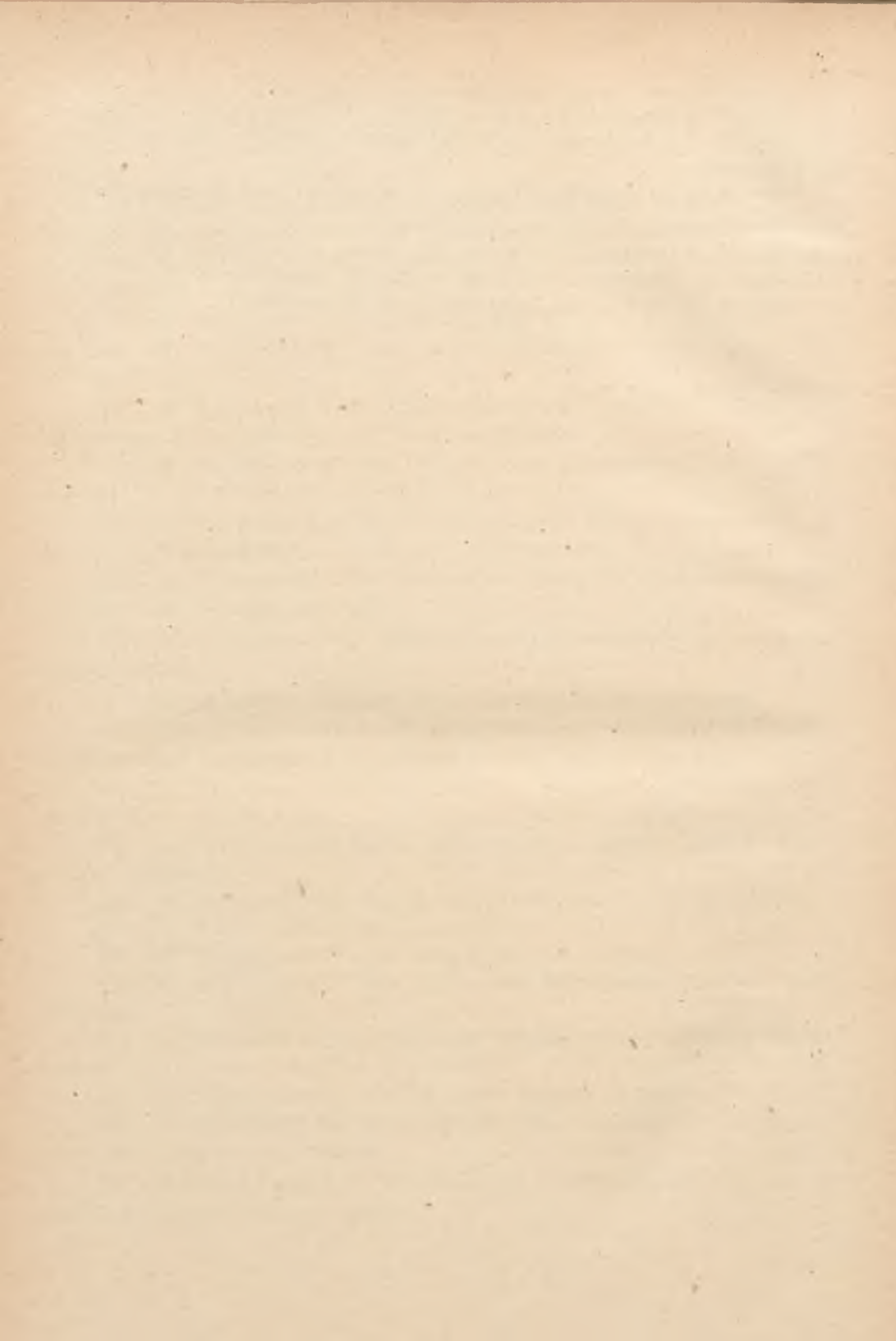
Section de Wilno

L'activité de la section en 1922 — 24 est résumée par l'aperçu suivant des communications et des conférences.

- 1) M. Weyssenhoff. Sur la théorie des quanta.
- 2) M. Staszewski. Sur le spectre d'absorption et d'émission des rayons X.
- 3) M. Kadenacy. Influence du champ électrique sur la constante diélectrique.
- 4) M. Staszewski. Sur le domaine spectral situé entre les rayons ultraviolets et les rayons X.

- 5) M. Dziewulski. Fluorescence de la vapeur du mercure.
- 6) M. Patkowski. Fluorescence de la vapeur d'iode.
- 7) M. Weyssenhoff. Les recherches de Loeb sur la mobilité des ions.
- 8) M. Kempisty. Sur les fonctions absolument continues.
- 9) M. Staszewski. Effet photo-électrique des rayons X.
- 10) M. Weyssenhoff. Conductibilité électrique au voisinage du zéro absolu.
- 11) M. Staszewski. Polarisation par les tubes de Roentgen.
- 12) M. Dziewulski. Les raies d'absorption de la vapeur du mercure.
- 13) M. Weyssenhoff. Expériences de Gerlach et Stern sur les atomes de l'argent dans un champ magnétique.
- 14) M. Kempisty. Sur les fonctions approximativement continues.
- 15) M. Patkowski. Les chocs atomiques de 2-e espèce suivant Klein et Rosseland.
- 16) M. Dziewulski. Rapport sur la Commission photométrique du Congrès Astronomique du 1922.
- 17) M. Szeligowski. Rapport sur la Commission du temps du même Congrès.
- 18) M. Jantzen. Rapport de la Commission du calendrier.
- 19) Mlle Falkowska. Sur le rayonnement d'un mauvais conducteur pendant le passage d'un courant.
- 20) M. Staszewski. Les courants photoélectriques dus aux rayons X.
- 21) M. Patkowski. Sur la diffusion de la lumière par les substances solides.
- 22) M. Dziewulski. Sur les propriétés électriques des métaux.
- 23) M. Patkowski. Sur les isotopes.
- 24) M. Szeligowski. La lumière du ciel nocturne.
- 25) M. Kadenacy. Sur les ondes électriques courtes, non-amorties.
- 26) M. Niewodniczański. Les lampes à néon et leurs applications.
- 27) M. Staszewski. Sur les ondes longues de rayons X.
- 28) M. Dziewulski. La polarisation du rayonnement de résonance de la vapeur du mercure.
- 29) M. Staszewski. La théorie de la diffusion des rayons X établie par la méthode des quanta.

- 30) M. D z i e w u l s k i. Sur l'émission des électrons par les métaux.
- 31) M. P a t k o w s k i. Sur la fluorescence produite par les chocs entre les atomes.
- 32) M. K a d e n a c y. Influence de la lumière sur la conductibilité des cristaux.
- 33) M. N i e w o d n i c z a ń s k i. Sur l'intervalle de temps qui sépare l'absorption et l'émission de la lumière dans la fluorescence.
- 34) M. H ą s k o. Sur l'association des électrolytes.



**SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO**

ZESZYT V

*COMPTES RENDUS DES SÉANCES
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE*
FASCICULE V

WARSZAWA
WYDANE Z ZASILKU WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA W. R. i O. P.
1925

SPRAWOZDANIA I PRACE

WYDZIAŁU CHEMII I FIZYKI

1925

WYDZIAŁ CHEMII I FIZYKI

WYDZIAŁ CHEMII I FIZYKI

1925

SPIS RZECZY — TABLE DES MATIÈRES

	<i>Str.—Page</i>
<i>Józef Mazur.</i> Rozpylanie katodowe stopów. — Pulvérisation cathodique des alliages.	1
<i>W. Bernhardt.</i> Zanik świecenia zapóźnionego w powietrzu. — L'extinction de la luminescence dans l'air.	25
<i>J. Ehrenfeucht.</i> Światło Drummond'a, jako źródło nadfioletu ciągłego. — La lumière de Drummond comme source de lumière ultraviolette à spectre continu.	37
<i>H. Mierzejewski i S. Cegliński.</i> Opór elektryczny słupka złożonego z płytek mikrofonowych. — La résistance électrique d'une colonne des plaques de microphone.	45
<i>Edward Stenz.</i> Przyczynek do teorii aktynometru. — Contribution à la théorie de l'actinomètre.	51
<i>W. Kapuściński.</i> O fluorescencji par kadmu (Komunikat wstępny). — Sur la fluorescence de la vapeur du cadmium.	57
<i>F. E. Volochine.</i> O budowie jąder atomowych. — La structure des noyaux atomiques.	61
Tablice	

JÓZEF MAZUR

Rozpylanie katodowe stopów

Pulvérisation cathodique des alliages

Sommaire.

L'auteur a étudié la pulvérisation cathodique des alliages en se proposant surtout de mettre en évidence les éléments structuraux du métal pulvérisé ainsi que ceux de la couche formée par le dépôt.

On a étudié les alliages suivants:

a) alliages des métaux ne se mélangeant pas à l'état solide:

$Al\ 25\% - Sn\ 75\%$, $Al\ 50\% - Sn\ 50\%$,

$Al\ 75\% - Sn\ 25\%$, $Bi\ 90,6\% - Cd\ 9,4\%$,

$Bi\ 86,6\% - Cd\ 13,4\%$;

b) alliages donnant un composé chimique:

$Sb\ 30\% - Sn\ 70\%$, $Sb\ 90\% - Sn\ 10\%$, $Sb\ 9\% - Sn\ 91\%$,

$Zn\ 51,3\% - Sb\ 48,7\%$;

c) alliages donnant plusieurs composés chimiques:

$Al\ 3\% - Cu\ 97\%$, $Al\ 10,5\% - Cu\ 89,5\%$,

$Cu\ 67\% - Sn\ 33\%$, $Cu\ 42,5\% - Sn\ 57,5\%$;

d) métaux purs:

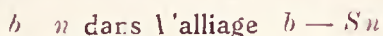
$Sn, Cu, Te.$

La pulvérisation se faisait au moyen d'un courant rectifié de 10 milliamp., dans une atmosphère d'hydrogène, sous une pression de 1 mm. Le dépôt était reçu sur des plaques en verre, en mica, surtout en quartz.

Les résultats des expériences peuvent être résumés comme il suit:

1) Deux métaux qui ne se mélangent pas à l'état solide se différencient dans la pulvérisation cathodique; la surface examinée au moyen du microscope permet de distinguer les constituants.

2) Dans les alliages où figurent les composés, ces derniers jouent le rôle de constituants distincts, comme p. ex. la combinaison



3) La comparaison des résultats des examens métallographiques des alliages pulvérisés et des alliages soumis à l'attaque chimique, fait voir que la méthode de pulvérisation permet de reconnaître la structure de l'alliage considéré, sans avoir recours aux réactions chimiques. La méthode de pulvérisation appliquée aux alliages des métaux qui ne se mélangent pas ou bien aux alliages dans lesquels se forment des combinaisons chimiques des constituants, donne le même résultat que la méthode de l'attaque par voie chimique.

4) Sur la surface des plaques des métaux purs soumis à la pulvérisation cathodique on aperçoit les éléments d'une structure due à de faibles hétérogénéités de la masse du métal, aux orientations différentes des cristaux, à l'existence de cellules de cristallisation, à des traces d'impuretés etc.

5) Dans les couches déposées sur le quartz on a constaté:

a) l'existence d'une structure granuleuse, formée de complexes de cristaux microscopiques aux bords;

b) la superposition des couches qu'on voit aux bords des fissures des lamelles déposées.

6) Dans la couche déposée on a constaté la formation de cristaux de dimensions microscopiques.

7) Dans la couche déposée de Cu , qui ne donne pas de cristaux microscopiques lorsque le support est à une température ordinaire, ces cristaux apparaissent dès qu'on refroidit le support jusqu'à $-195^{\circ} C$.

8) On a constaté l'existence d'une structure cellulaire dans la couche déposée; nous pouvons considérer cette structure comme résultat d'une cristallisation provenant à la fois de plusieurs points.

9) On a constaté que les cristaux de la couche déposée n'étaient pas transportés; ils se sont formés dans la couche elle-même.

10) On a constaté que les dépôts obtenus par la pulvérisation ont une composition différente de celle de la lame pulvérisée.

Pour les alliages de métaux qui ne se mélangent pas à l'état solide,

le rapport des constituants est égal au rapport des surfaces qu'ils occupent dans la lame pulvérisée.

11) Des observations de la position des points de formation des dépôts, de la forme de dépôts derrière les obstacles et de la direction dans laquelle les vapeurs s'étendent, il résulte que le métal n'est pas transporté par les forces du champ électrique.

12) Les phénomènes électriques jouent un rôle seulement dans la production des vapeurs des métaux au voisinage de la cathode. Ces vapeurs se répandent vers les parties moins chaudes, à cause de la différence des températures, des concentrations et partiellement des pressions, en formant ainsi un courant de vapeurs du métal.

§ 1. Wstęp. Początki badań katodowego rozpylania sięgają połowy ubiegłego stulecia, a mianowicie Grove¹⁾ (1852 r.) oraz Plücker²⁾ (1858 r.), niezależnie od siebie, dostrzegli, iż katoda pod wpływem wyładowań rozpyla się w odpowiedniej próżni.

Od tej chwili wspomniane zjawisko stało się tematem licznych prac, w których głównie zwracano uwagę na ilość rozpylonej katody i na wpływ natury metalu, gazu i ciśnienia na tę ilość; niejednokrotnie usiłowano również wytłumaczyć zawily mechanizm procesu rozpylania³⁾. Do pierwszej kategorii badaczy zaliczyć należy przede wszystkim Crookesa⁴⁾, który podał szereg metali, przyjmując za podstawę klasyfikacji intensywność rozpylania się w tych samych warunkach; szereg ten jest następujący:

Pd, Au, Ag, Pb, Sn, mosiądz, Pt, Cu, Cd, Ni, Ir, Fe, gdzie *Pd* rozpyla się najsilniej, *Fe* — najslabiej.

Późniejsze badania Granquista⁵⁾, Fischera, Hähnela⁶⁾ wykazały, że kolejność metali w szeregu Crookesa zależy w znacznej mierze nie tylko od natury gazu, ale również i od stosowanego ciśnienia; jako przykład można przytoczyć fakt, że przy wysokim ciśnieniu *Pt* sil-

¹⁾ W. R. Grove. On the electro-chemical polarity of gases. Phil. Trans. 1825. I.

²⁾ Plücker. Beobachtungen über die elektrische Entladung durch gasverdünnte Räume. Pogg. Ann. 103, 104, 105. 1858.

³⁾ Opracowania monograficzne: Kohlschütter: Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik IX Band, 358, 1912, oraz Marx: Handbuch der Radiologie III dają obraz zdobyczy i stanu dotychczasowych wiadomości.

⁴⁾ Crookes. On electrical evaporation. Proc. Roy. Soc. 50, 88, 1891.

⁵⁾ Granquist. Svensk. Vetensk. Akad. Förh. 54. 1897.

⁶⁾ Fischer, Hähnel. Ztsch. f. Elektroch. 14 1908.

niej się rozpyła niż Al , przy słabem zaś ciśnieniu rzecz się ma wręcz przeciwnie.

Ilościowej stronie zagadnienia poświęcone są między innymi prace Holborn'a i Austin'a¹⁾, którzy otrzymali wzór:

$$y = k \frac{A}{u} (v - 495) 10^{-2} g,$$

w którym y oznacza masę rozpylonej katody,

k	„	współczynnik, zależny od rodzaju badanego metalu,
A	„	ciężar atomowy,
u	„	wartościowość.

Badania przy ustalaniu wzoru na rozpylanie były przeprowadzone w powietrzu, przy gęstości prądu 1 miliam/cm², przyczem średnica katody wynosiła 1 cm, czas rozpylania 30 minut.

Wzór Holborna i Austina okazał się słuszny dla większości metali; wyjątek stanowiły *Fe*, *Al*, *Mg*, które dają ilości metalu rozpylonego, niezgodne z powyższym wzorem. Jak już wspomniałem własności gazu wywierają wielki wpływ na proces rozpylania, dotyczy to zwłaszcza gazów szlachetnych. Z doświadczeń wykonanych przez Mey'a²⁾, Skinnera³⁾, Valentiner'a i Schmidta⁴⁾ wynika, iż *Al* w gazach szlachetnych rozpyła się bardzo silnie, nadto niektóre metale, jak *Ag*, *K*, *Na* podczas rozpylania w helu wydzielają znaczne ilości wodoru, natomiast stop *K-Na* pochłaniał wszystkie gazy z wyjątkiem szlachetnych. Kwestję mechanizmu rozpylania usiłował wytłumaczyć Plücker⁵⁾, przypisując samo zjawisko procesom termicznym, zachodzącym na katodzie, którą też z tego względu zowie biegunem cieplnym; Hittorf⁶⁾, upatruje w rozpylaniu katodowym zwykle parowanie metalu. Godny uwagi jest fakt opóźnienia, dostrzeżony przez Kohlschütter'a i Müllera⁷⁾, a polegający na tem, że katoda z kadmu w atmosferze tlenu okazywała bardzo silne rozpylanie dopiero po upływie kilku minut od chwili włączenia prądu; analogiczne zjawisko dostrzeżono w innych gazach. Związek między rozpylaniem katodowym a promieniami kanalikowemi wykry-

¹⁾ Holborn, Austin. Wissen. Abhandl. der Phys. techn. Reichsanstalt IV, 101. 1904.

²⁾ Mey. Ann. d. Phys. 11. 1903.

³⁾ Skinner. Phys. Rev. 21. 1905.

⁴⁾ Valentiner und Schmidt. Ann. d. Phys. 18. 1905.

⁵⁾ Plücker. Pogg. Ann. 103, 104, 105. 1858.

⁶⁾ Hittorf. Pogg. Ann. 136. 1869.

⁷⁾ Kohlschütter und Müller. Ztsch. f. Elektroch. 12. 1906.

wa Goldstein¹⁾, stwierdziwszy jednocześnie, iż promienie kanalikowe posiadają zdolność zabierania nalotu z miejsca, na które padają. Optyczne własności nalotów, powstałych wskutek rozpylania katodowego, zaczęli badać Kundt²⁾ i Dessau³⁾.

Badania dotychczasowe wykonywano nad rozpylaniem katodowym metali czystych. Jedyny z badaczy Crookes⁴⁾ wspomina, że stopy nie rozpylają się w stosunku swoich składników, przyczem jako konkretny przykład podaje stop glinu ze złotem, gdzie podczas rozpylania katodowego tylko złoto podlegało rozpylaniu, glin natomiast pozostał nietknięty. Oprócz wzmianki Crookesa nie znajdujemy żadnych danych, dotyczących katodowego rozpylania stopów.

W pracy niniejszej zajmowałem się głównie rozpylaniem katodowym stopów, częściowo i metali czystych.

Celem jednak moim było zbadanie, w jakim stopniu rozpylanie może wykazać zróżniczkowanie części składowych i uwidocznienie strukturę jak metali rozpylonych, tak i wytworzonych warstw napylnych.

Dane, dotyczące tej ostatniej kwestji, zasługują specjalnie na uwagę ze względu na sposób wytwarzania się cienkich warstewek i ich krystalizację.

Bliższa analiza struktury tych warstw pozwala dać odpowiedź zupełnie pozytywną na pewne kwestje, występujące w nader złożonem zjawisku rozpylania katodowego.

Badaniu poddałem:

1) Metale czyste:

Cu,

Sn,

Tc;

2) Stopy następujące:

a) nie mieszające się w stanie stałym:

Al 25% — *Sn* 75%,

Al 50% — *Sn* 50%,

Al 75% — *Sn* 25%,

¹⁾ Goldstein. Ztsch. f. Instrum. 16. 1896.

²⁾ Kundt. Wied. Ann. 27. 1886.

³⁾ Dessau. Wied. Ann. 29. 1886.

⁴⁾ Crookes. Proc. Roy. Soc. 50. 88. 1891.

Bi 90,6⁰/₀ — *Cd* 9,4⁰/₀,

Bi 13,4⁰/₃ — *Cd* 86,6⁰/₀;

b) stopy dające jeden związek (niekiedy bardzo charakterystyczny):

Sb 30⁰/₀ — *Sn* 70⁰/₀,

Sb 90⁰/₀ — *Sn* 10⁰/₀,

Sb 9⁰/₀ — *Sn* 91⁰/₀,

Zn 51,3⁰/₀ — *Sb* 48,7⁰/₀;

c) stopy, dające wiele związków chemicznych:

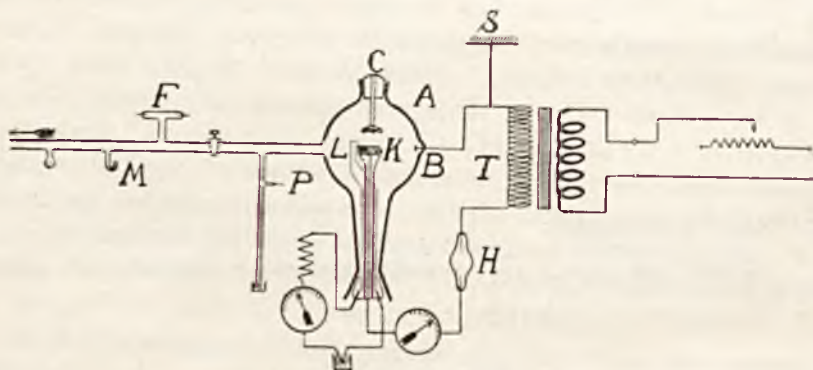
Al 3⁰/₀ — *Cu* 97⁰/₀,

Al 10,5⁰/₀ — *Cu* 89,5⁰/₀,

Cu 67⁰/₀ — *Sn* 33⁰/₀,

Cu 42,5⁰/₀ — *Sn* 57,5⁰/₀.

§ 2. **Metoda doświadczalna.** W ostatecznej formie aparatura składała się z następujących części (rys. 1):



Rys. 1

Rozpylanie odbywało w bańce szklanej o średnicy 25 cm, która posiadała cztery rury boczne: z tych jedna mieściła anodę aluminiową *B*, druga, opatrzona dotartym korkiem, pozwalała wprowadzać do wnętrza zamienną katodę *K*, trzecia *C* umożliwiała wprowadzenie do bańki

plytki kwarcowej lub tygielka platynowego dla zbierania nalotu, czwarta wreszcie łączyła bańkę z dalszą aparaturą.

Rurka palladowa *P*, przyłutowana tuż za bańką, pozwalała wypełniać wnętrze aparatury wodorem, cedzonym przez rozżarzony *Pd*. Manometr *M* i rurka Geisslerowska *F* wskazywały stopień próżni, którą otrzymywano zapomocą dwóch pomp: rotacyjnej-olejnej *G a e d e g o* i dyfuzyjnej *L a n g m u i r a*.

Po dokładnem wymyciu i wysuszeniu wszystkich części składowych, podtrzymywano w całej aparaturze przez czas dłuższy próżnię pozaroentgenowską, wypompowując ją co pewien czas i przepuszczając wyładowania elektryczne.

Następnie przepłukiwano wszystko kilkakrotnie wodorem, cedzonym przez rozżarzony pallad.

Typ samej bańki ulegał częściowym zmianom. Wobec tego, iż używałem dość silnych prądów rozpylających, należało pilnie zwracać uwagę na fakt nadmiernego ogrzewania się pewnych okolic bańki, które częstokroć doprowadzało do ich pękania.

W pewnych przypadkach rozpylano też stopy w atmosferze rozrzedzonego powietrza, co jednak nie jest wskazane ze względu na szkodliwy wpływ tlenu na tworzące się warstwy nalotu.

Ciśnienie stosowano od 0,1 mm do 1,2 mm. Prąd rozpylający czerpano z uzwojenia wtórnego transformatora *T*, zasilanego prądem przemennym 50 okresowym o napięciu skutecznem 120 woltów.

Prostowniki *H*. włączone w obwód, pozwalały otrzymywać prąd jednokierunkowy, tętniący o natężeniu skutecznem 20 miliamperów. Uzwojenie wtórne transformatora było podzielone na kilka części, wskutek czego można było stosować napięcia różnej wielkości.

Zarówno metale „czyste“, jak i stopy napyłano na szkło, mikę lub kwarc. Najlepszem podłożem okazały się płytki płaskie z kwarcu topionego. Umieszczano je naprzeciw rozpylonej katody w odległości 1—5 mm od powierzchni katody.

Płytką taką, uchwyconą w łapki szklane, była podtrzymywana na odpowiednim przecie szklanym, połączonym z dotartym korkiem.

Pozwalało to z łatwością zmieniać płytki oraz dokonywać obserwacji na otrzymanym nalocie. Warstwę napyłoną, jak i stopy trawione, badano zapomocą mikroskopu metalograficznego *R e i c h e r t a*.

Mikroskop ten pozwalał na obserwacje makroskopowe i mikroskopowe, dając powiększenie linjowe do 2000. We wszystkich powiększeniach można było również otrzymywać fotografie rozpatrywanych metali. Skala mikrometryczna pozwalała wymierzyć wielkość kryształów.

Ponieważ wiele badanych płytek posiadało warstwy metalu grubości dostatecznie małej, tak iż przepuszczały światło, przez odpowiednie umieszczenie dodatkowego źródła światła można było je analizować tak w świetle przechodzącym, jak i odbitem.

Stopy przygotowywano starannie z metali tak zwanych „chemicznie czystych“, poddawano je analizie, przyczem zanieczyszczenia nie przekraczały nigdy 0,59‰¹⁾.

W niektórych przypadkach stosowano metale wyjątkowo czyste, wielokrotnie destylowane w próżni, jak na przykład tellur, który zawdzięczamy uprzejmości p. prof. Broniewskiego, oraz cynk, kadm i bizmut, destylowane w firmie Kahlbaua. Aby się upewnić, iż temperatura bombardowanej przez jony dodatnie katody nie zbliża się zbytnio do punktu topliwości stopu, umieszczano w tym ostatnim ogniwo termoelektryczne *L*.

Okazało się, iż temperatura przeciętna katody nie przekraczała nigdy 300°; jednakże temperatura lokalna mogła dochodzić pod wpływem zderzeń prawdopodobnie do kilkuset stopni; pracowałem w warunkach takich, aby temperatura katody była zawsze o wiele niższa od temperatury topliwości.

Płytki metali „czystych“, jak i stopów w formie krążków o średnicy 12 mm. grubości 5 mm, były starannie polerowane i poddawane rozpylaniu.

§ 3. Powierzchnia płytki rozpylonej. Podczas wyładowań zwierciadlana początkowo powierzchnia staje się coraz bardziej matową, a po dłuższym procesie rozpylania wyraźnie chropowatą. Jeśli stop rozpylany zawiera większe ilości gazów okludowanych, te rozszerzając się, odrywają większe ziarenka metalu, których średnica osiągała 19 μ . Przy nadmiernem ogrzewaniu katody nastąpić może nawet wytopianie się metalu o niezbyt wysokim punkcie topliwości, jak to widać z tablicy I, 1 przedstawiającej fotografię powierzchni płytki stopu *Al 25‰ — Sn 75‰* z wytopioną kroplą cyny.

Podczas rozpylania każdej płytki można było stwierdzić, iż zwierciadlana powierzchnia została najwcześniej zniekształcona w okolicach środkowych, poczem dopiero stopniowo były rozpylane dalsze okolice powierzchni płytki.

Mikrofotografia (tablica I, 2) daje obraz powierzchni płytki stopu *Al 25‰ — Sn 75‰*, na której powstały dwa koła współśrodkowe: po-

¹⁾ Panu prof. Jabłczyńskiemu za analizę cyny oraz Panu prof. Thugutowi za mikroanalizę nalotu miedzi składam podziękowanie.

wierzchnia wewnętrzna jest bardziej zniekształcona, niż pierścienia zewnętrzne.

Rozpylane płytki, badane mikroskopowo, wykazywały bardzo wyraźnie budowę stopów. Budowę tę można wykazać również, atakując stop chemicznie odpowiednim odczynnikiem.

Wiadomo, że wywołanie wyraźnego, pełnego kontrastów obrazu podczas wytrawiania polega na różnej prędkości działania odczynników na poszczególne składniki stopu, przyczem powinowactwo chemiczne gra w danym przypadku decydującą rolę.

W stopie niejednorodnym prędkość działania odczynników na różne składniki jest niejednakowa i okoliczność ta pozwala je rozróżnić.

Niektóre odczynniki nadgryzają jedynie miejsca zrostu kryształów.

Ponieważ było wiadomo, że różne metale rozpylają się z różnymi prędkościami, należało zatem oczekiwać, że składowe części stopu, poddanego rozpylaniu katodowemu, zróżniczkują się. Istotnie rozpylane płytki, badane mikroskopowo, wykazały bardzo wyraźnie budowę stopów. Przytoczone na tablicy I mikrografje 3, 4, 5, 6, 7, 8, dowodzą tego wyraźnie bez względu na to, czy badamy stopy metali, dających związki chemiczne, czy też — stopy metali, nie mieszających się w stanie stałym.

Mamy tu stop antymonu z cyną rozpylany, tablica I—3 oraz trawiony chlorkiem żelaza tablica I—4.

Na obu zdjęciach łatwo dostrzec duże sześciennie kryształy związku $Sb Sn$, otoczone bogatemi w cynę kryształami mieszaniny. Mikrografje 5, 6 dają obraz płytki trawionej i rozpylanej stopu antymonu z cyną; do trawienia używano kwasu solnego.

Zarówno w jednym, jak i w drugim przypadku dostrzec można kryształy związku $Zn Sb$, otoczone antymonem i pogrążone w mieszaninie eutektycznej.

Na mikrografjach 7, 8 (tablica I) przedstawiających płytkę trawioną i rozpyloną stopu bizmutu z kadmem, widzimy kryształy kadmu, pogrążone w masie mieszaniny eutektycznej.

Badania nad wszystkimi stopami wykazały, iż przy rozpylaniu katodowym składowe części stopu rozpylanego różniczkują się zupełnie wyraźnie, zarówno w przypadku metali, nie mieszających się w stanie stałym, jak i w stopach, gdzie tworzą się związki chemiczne.

Budowa stopu zostaje w ten sposób uwidoczniiona. Porównanie obrazu tej budowy z obrazem, otrzymanym na drodze chemicznej, a więc przez działanie odpowiednimi odczynnikami, wykazuje prawie identyczne wyniki. W zjawisku omawianem występują jednak pewne różnice:

powierzchnia płytki rozpylonej posiada budowę subtelniejszą od trawionej, w pewnych przypadkach jest może mniej wyrazistą, atak bowiem może dać oprócz odpowiedniego rozpuszczenia również zabarwienie. Rozpylanie daje pracę bardziej czystą i prawdopodobnie mogłoby być stosowane w przypadku, gdzie reakcje chemiczne nie dają wyniku dodatniego.

Wobec dość daleko posuniętej „rzeźby“, jaką daje metoda rozpylania, było rzeczą wysoce interesującą stwierdzić, czy drobne zanieczyszczenia, odrębność komórek w krystalizacji, różne położenia kryształów, różniczkujące w słabym stopniu obszary w masie metalu „czystego“ uwytodniającą swą obecność względnie nawet budowę przez rozpylanie katodowe.

W tym celu badano powierzchnię miedzi elektrolitycznej, cyny, w której zanieczyszczenia nie przekraczały 0,59% oraz telluru, destylowanego kilkakrotnie w próżni. We wszystkich przypadkach porównanie obrazu powierzchni rozpylonej z obrazem powierzchni, trawionej odpowiednim odczynnikiem, wykazało niemal identyczne wyniki. Jako przykład posłużyć może fotografia miedzi elektrolitycznej trawionej i rozpylonej (tablica II—1, 2).

Widzimy tu na powierzchni podłużne igły z brzegami poszarpanymi, ciemno zabarwione, przyczem na płytce trawionej szczegóły budowy zostały wyodrębnione słabiej.

Powierzchnia płytki telluru wykazała subtelną budowę drobnoziarnistą, nadto pewne okolice zostały zniekształcone nierównomiernie. Płytkę rozpylonej cyny była gruboziarnista, rzeźba jednak tej budowy jest mniej subtelna, niż w przypadku miedzi lub telluru; trudność podczas rozpylania cyny polegała głównie na tem, że punkt topliwości cyny jest dość bliski temperatury katody.

§ 4. Budowa warstwy napylonej. Atomy, cząsteczki czy też większe ziarna metalu, odrzucone od katody, tworzą na płytce kwarcowej zwartą warstwę metalu, która ze względu na małą grubość posiada specjalne własności optyczne, elektryczne i magnetyczne, których badaniu poświęcono bardzo wiele prac.

Wiadomości dotychczasowe o budowie tych warstw są nikle: nie zauważono dotychczas żadnego ich zróżniczkowania.

W roku 1923 F. Gross¹⁾ obserwował powierzchnie złota, nierównomiernie pokrytą jak gdyby kulkami; podobnego zjawiska nie dostrzegł jednak na nalotach miedzi i platyny.

¹⁾ F. Gross. Ztsch. f. Phys. 15. 41, 1923.

W naszych badaniach otrzymaliśmy bardzo wyraźne cechy różniczkowania, przyczem zarówno na nalotach metali „czystych“, jak i stopów.

Metal „czysty“, względnie stop, po rozpyleniu tworzy na płytce kwarcowej nalot w postaci zwartej warstwy. Naogół stwierdzić można budowę ziarnistą, która przy cokolwiek znaczniejszych powiększeniach występuje zupełnie wyraźnie.

Aby uwidocznic występowanie ziaren ponad średnią powierzchnię płytki, zastosowano do mikrofotografji oświetlenie skośne, dzięki czemu ziarna rzucają cienie, jak naprzykład ku lewej części obrazu na tablicy II—3, gdzie mamy nalot bronzu: $Cu\ 67\%_0$ — $Sn\ 33\%_0$; cała niemal powierzchnia płytki kwarcowej pokryta jest ziarnami metalowemi; ziarna większych rozmiarów można usunąć z płytki kwarcowej mechanicznie i badać indywidualnie.

Bliższe obserwacje wykazują w pewnych nalotach, iż budowa ich nie jest jednolita: spotykamy na niej gęstą sieć kanałów, oddzielających obszary wypełnione równomiernie nalotem, jak to wykazuje tablica II—4, 5.

Badany w świetle przechodzącem, nalot taki wykazuje pewną zmianę barwy, jak i jaśniejsze tło w kanałach, co wskazuje na mniejszą grubość warstwy metalu; zapomocą mikroskopu stereoskopowego dostrzegamy wyraźnie jakgdyby pewne wzniesienia na brzegach „kanałów“.

Bardziej wyraziście wykazać je można, stosując do mikrofotografji oświetlenie skośne; tablica II—6 daje nam przykład takiego obrazu.

Pomiary zapomocą śruby mikrometrycznej mikroskopu wykazały, iż wzniesienie tych brzegów wynosi 2 — 4 μ . Wynikałoby zatem z powyższego, iż w „kanałach“ mamy cieńsze warstwy metalu.

Istotnie atak chemiczny odkrywa kwarc przedewszystkiem w „kanałach“. Po ataku, jak to widzimy w lewym dolnym rogu mikrofotografji; tablica III—1, na miejscach „kanałów“ mamy już czysty kwarc, wówczas gdy płaszczyzny graniczące jeszcze zachowały warstewkę metalu.

Warstwa metalu w pobliżu „kanałów“ posiada zatem przekrój taki, jaki unaocznia rys. 2.

Na zboczach występują uwarstwienia, uwidocznione na mikrofotografji, tablica III — 2, związane prawdopodobnie z przerwami w rozpylaniu.

Podczas napyłania płytka kwarcowa ogrzewa się, w czasie przerwy temperatura jej spada.

Najprawdopodobniej „kanały“ te zawdzięczamy spękaniom warstw metalu przy ogrzewaniu i chłodzeniu płytki, na której osadza się metal

wspomniane kanały wystąpiły w nalotach wszystkich metali „czystych” i stopów.

Jeśli przez dłuższe trzymanie w wysokiej próżni nie uwolnimy dużej ilości gazów, na powierzchni płytki zaadsorbowanych, wówczas tworzą one pod warstewką metalu pęcherzyki, które następnie pękają. Sprawiają one wrażenie globulitów; łatwo się jednak przekonać, że to tylko wydęta warstwa metalu (tablica III—3).

Interesujące figury gwiaździste dają te pęcherzyki po załamaniu się, jak to widać z mikrofotografji (tablica III—4).

Omawiane powyżej własności nalotów metali „czystych” względnie stopów stanowią raczej anomalję obserwowanych warstw.

Jednakże w masach spoistych warstw napylnych wykazać również można pewne elementy struktury. Oprócz stwierdzonego uwarstwienia spostrzec możemy wyraźnie budowę ziarnistą, przyczem bliższe obserwacje wykazują, że ziarna są krystaliczne; naloty te zatem posiadają budowę krystaliczną: można to wywnioskować stąd, że w warstwach napylnych spotykamy dość wielkie kryształy i ich zbiory, przyczem spostrzeżenia te dotyczą zarówno metali „czystych”, jak i stopów; warunki tworzenia się kryształów były różne.



Rys. 2

Z pośród metali „czystych” najbardziej okazałe kryształy dały w zwykłych warunkach tellur (tablica III—5), w przypadku zaś stopów — stop antymonu z cyną o składzie: $Sb\ 30\%$ — $Sn\ 70\%$ (tablica III—6).

Kryształy telluru wystąpiły bardzo wyraziście na tylnej stronie płytki kwarcowej w formie zbiorów igieł, pomiędzy którymi widać strukturę ziarnistą.

Bliższa obserwacja wykazuje, iż kryształy narastają dopiero na samej płytce, nie są zaś wrywane z płytki macierzystej metalu. Istotnie — jak to wykazuje mikrofotografja, wokół każdego z kryształów znajduje się obszar, z którego tellur został zebrany, aby dać materiał na utworzenie większego kryształu. Na moich zdjęciach nie wszystkie kryształy były rozwinięte w jednakowym stopniu; niektóre z nich znajdowały się dopiero w stadium początkowej krystalizacji, podczas gdy inne są zupełnie okazałe wykształcone.

W nalotach stopu $Sb — Sn$ również wytwarzają się kryształy, których stopniowa ewolucja świadczy o tem, iż tworzą się one dopiero na płytce przez kondensację par metalu.

Miedź elektrolityczna, rozpylana w normalnych warunkach, daje nalot o budowie drobnoziarnistej uwarstwionej; niejednokrotnie poszcze-

gólne ziarna nalotu miedzi, łącząc się z sobą, dają paciorkowate wzniesienia, które zauważyć możemy na tablicy IV—1.

Mamy tu nalot miedzi elektrolitycznej na wklęsłej powierzchni elektrody aluminiowej.

Kryształów większych, mikroskopowych w tych warunkach dla miedzi otrzymać nie można.

Powstało zatem pytanie, czy w odpowiednich warunkach nie można otrzymać mikroskopowych kryształów miedzi.

Przedewszystkiem zwróciliśmy uwagę na możliwy wpływ temperatury podłoża, na którym nalot się zbiera. W tym celu rozpylono czystą elektrolityczną miedź w temperaturze ciekłego powietrza; aparatura urządzona była w sposób następujący: (rys. 3).

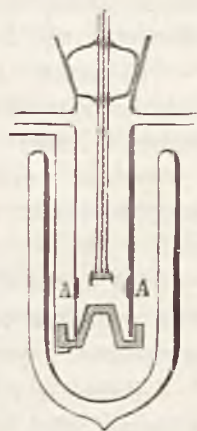
Do rurki szklanej przylutowano z jednej strony dotarty korzek zewnętrzny, na drugi zaś koniec osadzono stożkowato wydrążoną elektrodę aluminiową o grubości ścianki 0,7 mm.

Boczna powierzchnia rurki posiadała dwa odgałęzienia, wiodące odpowiednio do pomp oraz do rurki palladowej. Przestrzeń między krawędzią rurki a elektrodą glinową uszczelniona piceiną. Średnica rurki wynosiła 23 mm, zaś płytki rozpylonej — 15 mm, odległość płytki katodowej od elektrody — 15 mm. Całą rurkę zanurzano przed rozpoczęciem rozpylania do naczynia Dewara z ciekłym powietrzem. Katodą była płytka z miedzi elektrolitycznej.

Podczas rozpylania nalot zaczął się gromadzić na ściance powierzchni bocznej w bezpośrednim sąsiedztwie płytki miedzianej; natomiast płaska część elektrody aluminiowej okazała się zupełnie wolną od nalotu miedzi.

Nalot miedzi utworzył na wewnętrznej powierzchni warstwę pierścieniową o zmiennej grubości.

Użycie piceiny do uszczelnienia anody przy temperaturze — 195° napotyka na pewne trudności i poza tem mogą być wraz z nią wprowadzone ślady obcych gazów. W celu uniknięcia tych trudności zbudowano rurkę bez uszczelnienia tego rodzaju, a mianowicie dolna część rurki była zatopiona hermetycznie, czyli stożkowata elektroda aluminiowa została całkowicie usunięta, anoda natomiast mieściła się w rurce bocznej w górnej części naczynia.



Rys. 3

Zarówno w jednym, jak w drugim typie bańki nalot miedzi utwożył na wewnętrznej powierzchni walcowatej warstwę pierścieniową o zmiennej grubości.

Budowa nalotu, rozpatrywana w mikroskopie wzdłuż linii tworzącej powierzchni walcowej, okazała się niesymetryczną w stosunku do samej płytki katodowej.

Barwy nalotu wskazują na stopniowe zwiększanie się grubości warstw.

W górnej części pierścienia nalot posiada budowę drobnoziarnistą, na której stopniowo tu i owdzie daje się zauważyć większe skupienie ziarn (tablica IV—2).

Następnie napotykamy obszar przejściowy, w którym ziarna ustępują miejsca nielicznym jeszcze kryształom (tablica IV—3, 4), wreszcie w środku pierścienia otrzymujemy strefę, zawierającą w wielkiej ilości dobrze sformowane kryształy mikroskopowe miedzi, które widzimy na mikrofotografii, tablica IV—5.

Kryształy wspomniane w formie gwiazdek składają się z zarodka i rozchodzących się od niego igiełek, których liczba ulega pewnym wahaniom. Zdarza się również, że kryształki omawiane zachodzą na siebie i wówczas przynależność igiełki do odpowiedniego jądra z trudnością daje się ustalić; średnica omawianych kryształów waha się w granicach od 8 μ do 30 μ .

Za kryształkami dostrzegamy grubsze, gęsto rozsiane ziarna metaliczne w formie półkolistych łusek, pomiędzy którymi dają się zauważyć poprzednio omawiane kryształy.

Fakt, iż *Cu* na podłożu ochłodzonym do -195° C, daje kryształki w formie igieł, znajduje swą analogję w tem, iż *Fe*, które wraz z miedzią krystalizuje w tym samym układzie (sześciennym), również tworzy dendryty w formie igieł, rozchodzących się systematycznie od wspólnej osi, która w danym przypadku odgrywa rolę poczwórnej osi symetrii sześciangu; kryształy wspomniane w żelazie wykryli Tschernoff¹⁾ oraz Grignon.

Budowę krystaliczną nalotów stwierdzono we wszystkich przypadkach stopów i metali „czystych”.

Oprócz budowy krystalicznej zauważono niejednokrotnie w nalotach budowę komórkową; powstaje ona prawdopodobnie wówczas, gdy krystalizacja rozpoczyna się w znacznej ilości niezależnych ośrodków; kryształy pochodzące z tego samego ośrodka, tworzą komórkę, różniącą się

¹⁾ Tschernoff. Metallographist. 2. 74. 1899.

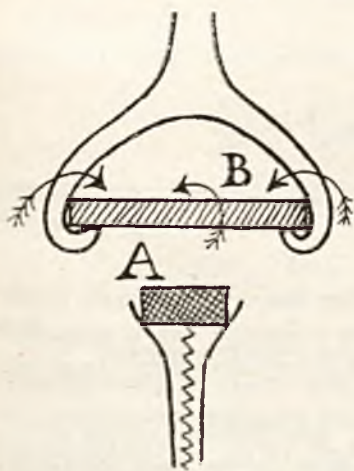
najczęściej kierunkiem kryształów od komórek sąsiednich. W naszych badaniach budowa komórkowa wystąpiła bardzo wyraźnie w nalocie stopu glin-miedź, tablica IV—6.

Jako charakterystyczny szczegół wymienić należy fakt, iż częstokroć nalot był wbijany w płytkę kwarcową do głębokości 0,1 mm.

§ 5. Mechanizm tworzenia się kryształów na nalotach metali „czystych” i stopów. Nasuwa się obecnie pytanie, które bardzo często znajdujemy w literaturze, czy kryształy w nalotach metalicznych zostały w całości oderwane od katody, czy też wytworzyły się przez stopniowe narastanie; odpowiedź na to pytanie jest oczywista; kryształy te zostały wytworzone z pary przez stopniowe narastanie.

Istotnie tellur dał kryształy na części tylnej płytki kwarcowej w punktach *B* (rys. 5); gdyby one były rzucone przez katodę, znalazłby się musiały na części przedniej płytki. Zupełnie jasno widoczne „zbieranie” metalu wokół wytworzonego i dobrze rozwiniętego kryształu *F^e* również wskazuje niezbicie, że kryształ „wytworzył” się na miejscu.

W przypadku miedzi w nalocie otrzymanym przy -195° , kryształy znajdowały się nie nawprost katody (to jest na anodzie aluminiowej), lecz na bocznej ścianie rurki w punktach *A* na rys. 3.



Rys. 4

Miedź nie daje tych kryształów w temperaturze zwykłej, daje natomiast, jeśli podłożę ochłodzimy do -195° C. Kryształy te zostały wytworzone z pary przez stopniowe narastanie.

Już 1917 roku Reinders i Hamburger¹⁾ badali przy pomocy ultramikroskopu naloty rozpylonego srebra i wolframu.

Ziarna, składające nalot srebra, okazały się wielkości od 6 do 8 μ w średnicy dla nalotu wolframowego wahały się od 2 do 5 μ . Te względnie duże ziarna były otoczone cienką warstwą metalu bezpostaciowego. Przy rozpylaniu w wyższej temperaturze ziarna były większe, niż przy rozpylaniu w niższej temperaturze. Nie mamy jednak żadnych dowodów na to, że ziarna, obserwowane przez Reindersa i Hamburgera były kryształami.

¹⁾ Reinders i Hamburger. K. Akad. Amsterdam Proc. 19, p. 958. 1917.

Ziarna większych rozmiarów, oderwane od katody, obserwowano również w niniejszych badaniach; dochodziły one od 11 do 19 μ .

Bliższa analiza wykazała jednak, że nie należy tego uważać za ziarna odrzucone tym samym mechanizmem, co i normalne rozpylenie katodowe.

Zawdzięczać należy pojawianie się tych ziarn raczej rozprężaniu gazów, zawartych w płytce.

Przy ogrzaniu i stopniowym rozpyleniu pęcherzyk gazu wybucha i odrywa warstewkę metalu. Te większe ziarna metalu, odrzucone od płytki macierzystej innym mechanizmem, niż rozpylenie katodowe, nie tworzą zwartej warstwy metalu; dla usunięcia jej należało używać niejednokrotnie wody królewskiej, lub też polerować płytkę, jak to miało miejsce w przypadku komórek stopu glinu z miedzią.

§ 6. Skład chemiczny nalotu. Ponieważ części składowe stopu nie rozpylają się jednakowo, jasną jest więc rzeczą, iż skład warstwy napylonej musi być różny od składu rozpylonego stopu. Jednakże skład nalotu winien zależeć od samego mechanizmu rozpylania. Przyjmując empiryczne prawo Holborna i Austina oraz oznaczając przez S_1 i S_2 powierzchnie dwóch składników, zajmowane na rozpylonej płytce stopu, otrzymalibyśmy:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{S_1}{S_2},$$

gdzie M oznacza masę rozpylonego metalu,

A „ ciężar atomowy,

n „ wartościowość,

S „ powierzchnię.

Stosunek wolnych powierzchni w przypadku stopów, dających jeden lub kilka związków nie może być wyliczony i dlatego też o stosunku mas rozpylonych metali nic konkretnego przed doświadczeniem orzec nie można.

Inaczej sprawa się przedstawia wówczas, gdy badamy naloty stopu metali, nie rozpuszczających się zupełnie w stanie stałym, lecz mieszających się doskonale. Stosunek wolnych powierzchni $\frac{S_1}{S_2}$ otrzymamy tym razem z łatwością.

Zakładając jednolitość stopu, znajdujemy

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{S_1 \delta_1}{S_2 \delta_2},$$

gdzie δ_1 i δ_2 oznaczają gęstości składników, m_1 , m_2 ich masy. Znany skład stopu daje nam

$$\frac{m_1}{m_2} = a,$$

zatem

$$\frac{S_1}{S_2} = a \frac{\delta_2}{\delta_1}$$

Dla zbadania składu nalotu postępowano w następujący sposób: płytka katodowa została umieszczona wewnątrz tygła platynowego, uchwyconego w lejek szklany w ten sposób, że płytka badana zajmowała symetryczne położenie względem osi pionowej (rys. 5).

Jako przykład analizy stopu, w którym składniki tworzą cały szereg związków chemicznych, użyty został stop: $Cu\ 42,5\%$ — $Sn\ 57,5\%$, w którym metale „czyste” to jest miedź i cyna dają wiele związków, z pośród których najbardziej charakterystyczny jest Cu_3Sn . Analizie poddano nalot, zebrany w obfitej ilości w tygliku platynowym¹⁾.

Rezultaty analizy były następujące:

$$Cu — 0,0029\text{ gr.}$$

$$Sn — 0,0006\text{ gr.},$$

zatem stosunek składników w nalocie wynosił:

$$\frac{Cu}{Sn} = \frac{29}{6} = 4,83,$$

podczas gdy stosunek tychże metali w płytce macierzystej był:

$$\frac{Cu}{Sn} = \frac{42,5}{57,5} = 0,74.$$

Z pośród stopów metali, nie rozpuszczających się wcale w stanie stałym, lecz mieszających się doskonale, wybrano stop bizmutu z kadmem. Na powierzchni płytki rozpylonej mamy zatem metale czyste: Cd i Bi . Rozpylanie odbywało się w atmosferze wodoru. Nalot gromadził się głównie na bocznej wewnętrznej ściance tygla, aczkolwiek i obfita warstwa nalotu była na zewnętrznej ściance tygla w okolicach brzegów, tuż pod lejkiem szklanym.



Rys. 5

¹⁾ Panu Szczypińskiemu, asystentowi Politechniki Warszawskiej, składam serdeczne podziękowanie za wykonanie szeregu analiz chemicznych.

Wyniki analizy były:

1) stop (bogaty w kadm): *Cd* 86,6‰, *Bi* 13,4‰.

$$a = \frac{m_1}{m_2} = \frac{86,6}{13,4} = 6,455 \text{ stosunek mas składników w płycie macierzystej.}$$

$$\frac{S_1}{S_2} = a \frac{\delta_2}{\delta_1} = 6,455 \cdot \frac{9,8}{8,64} = 7,33$$

stosunek powierzchni poszczególnych składników wynosił więc 7,33.

Analiza chemiczna nalotu omawianego dała:

Cd — 1,7747 gr,

i — 0,2435 gr.

zatem:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{1,7747}{0,2435} = 7,3$$

Porównanie liczb wykazuje:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{S_1}{S_2} = 7,3$$

a więc: stosunek ilości rozpylonych poszczególnych składników jest równy stosunkowi powierzchni, zajmowanych przez dane metale.

2) Podobnie postępowano i z innym stopem, bogatym w *Bi*:

Stop: *Cd* 9,4‰ — *Bi* 90,6‰.

$$a = \frac{90,6}{9,4} = 9,64 \text{ stosunek mas poszczególnych składników w stopie.}$$

$$\frac{S_1}{S_2} = a \frac{\delta_2}{\delta_1} = 9,64 \frac{8,64}{9,8} = 8,4.$$

Analiza nalotu dała:

Bi — 0,1292 gr.

Cd — 1,0976 gr,

mamy zatem

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{1,0976}{0,1292} = 8,5$$

Porównanie liczb wykazuje, iż znowu:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{S_1}{S_2}$$

Podczas rozpylania stopu bizmutu z kadmem (obojętną jest rzeczą, czy badamy stop bogaty w kadm, czy też odwrotnie) otrzymujemy nalot z mieszaniny jednolitej kadmu i bizmutu.

Skład chemiczny nalotu wykazuje, iż elektryczny charakter zjawiska zaciera się zupełnie; fakt ten należałoby prawdopodobnie wytłumaczyć w ten sposób, że wskutek drobno krystalicznej budowy płytki stopu, pole w pobliżu katody i spadek katodowy nie są widocznie różniczkowane odpowiednio do dwu składników i indywidualne cechy ich zacierają się zupełnie. Naloty stopów metali, nie rozpuszczających się w stanie stałym, lecz mieszających się doskonale, są jednolitą mieszaniną składników.

Nasuwa się obecnie pytanie, jak zachowa się podczas rozpylania katodowego stop, dający związki, względnie tworzący kryształy mieszane. Gdybyśmy przyjęli punkt widzenia Kahlera¹⁾ (według niego podczas rozpylania ziarna krystaliczne zostają wyrwane z katody, przenoszone i składowane, ziarno po ziarnie, podczas gdy parowanie odbywa się atom po atomie), należałoby oczekiwać, że kryształy mieszane odnajdziemy w nalocie. Ponieważ jednak całokształt doświadczeń nasuwa raczej przypuszczenie, że metal został przeniesiony w postaci pary, przeto trudno byłoby wnosić, że w nalocie znajdziemy kryształy mieszane i te same związki, jakie zawiera stop macierzysty; pewne wskazówki, które jednak trudno byłoby przyjąć za ważki dowód, znajdujemy w nalotach, powstałych przy rozpylaniu stopu *Sb Zn*, który zawiera kryształy związku chemicznego *Sb Zn* w kształcie pryzmatycznych igieł, otoczonych antymonem na tle mieszaniny eutektycznej. Zarówno na płycie trawionej, jak i rozpylonej kryształy omawiane jaskrawo wyróżniały się od ogólnego tła (tablica I—5, 6).

Badania nad nalotem tego stopu wykazały, że kryształy związku *Sb Zn* wcale w nalocie nie występują, raczej przeciwnie: w nalocie na kwarcu zdają się występować kryształy metalu „czystego” a mianowicie antymonu.

§ 7. Przenoszenie metalu z rozpylonej płytki na podłoże.

W toku badań nad katodowym rozpylaniem stopów nasuwa się pytanie czy metal jest przenoszony w formie pary, czy też w formie grubszych ziaren. Odpowiedź ostateczna jest dość trudna: występowanie budowy ziarnistej i możliwość otrzymania dużych, stopniowo narastających kryształów wskazuje na stopniową ewolucję nalotu; a zatem obecność

¹⁾ Kahler. Phys. Rev. 17. 230. 1921.

budowy krystalicznej nie mówi jeszcze, że została ona przeniesiona z rozpylanego metalu.

Z drugiej strony takie przenoszenie bezpośrednie tam, gdzie to zostało stwierdzone, odbywa się pod wpływem rozprężania okludowanych gazów. Pozatem miejsca tworzenia się nalotu wskazywałyby, iż nośniki posiadają masę niewielką.

Całokształt obserwowanych cech skłaniałby nas do przypuszczenia, że metal zostaje przenoszony w postaci pary.

Na zasadzie wielu doświadczeń możemy sądzić, że przenoszenie to nie odbywa się pod działaniem sił pola elektrycznego. Jako dowód posłużyć może fakt, iż podczas rozpylania nalot osiadał na całej wewnętrznej powierzchni bańki; zjawisko to dostrzeżono zarówno u metali „czystych”, jak i u stopów.

Podczas rozpylania miedzi w rurce szklanej, ochładzanej do -195° , nalot osadzał się nie nawprost katody, to znaczy nie na płaskiej części glinowej anody, lecz na ścianie szklanej w bliskim sąsiedztwie płytki katodowej (rys. 3).

Masa pary metalu przesuwa się, jak gdyby była unoszona pewnym prądem, jednak bardzo powolnym, o czym świadczy tworzenie się nalotu w dolnej części bańki; wspomniane okolice bańki pokrywają się nalotem najwcześniej, tutaj też tworzy się ciemna smuga w początkach rozpylania, poczem dopiero ciemnieją dalsze okolice bańki ku górze (rys. 5).

Ważkim dowodem na poparcie twierdzenia, iż przy rozpylaniu katodowym metal zostaje przenoszony w postaci pary, jest fakt obchodzenia przeszkód. Zjawisko to występuje najwyraźniej na tylnej części płytki kwarcowej.

Oprócz nalotu na powierzchni *A* obserwowano nalot na powierzchni *B*, a więc pary musiały przejść poza przegrodą (rys. 4).

Łapki szklane zasłaniały część tej powierzchni; forma u dołu wyraźnie to wskazuje. Powstałe barwy interferencyjne wyznaczają linje jednakowych grubości nalotu i posiadają formę charakterystyczną, zdającą sprawę z zachowania się par poza płytką i przeszkodą w formie łapek podtrzymujących (rys 6).

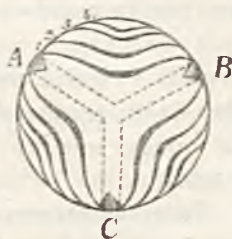
Barwy nalotu wskazują na stopniowe zwiększanie grubości warstwy, począwszy od środka. Ponieważ odległości linii izochromatycznych maleją w miarę zbliżania się do brzegu, więc warstwa grubieje coraz prędzej. Mamy 4 prążki, a więc grubość warstwy na brzegu była 1,2 μ . — 1,5 μ .

Prążek	1	2	3	14
Różnica dróg	λ ,	2λ ,	3λ ,	4λ
Grubość	$1/2\lambda$,	λ ,	$3/2\lambda$,	2λ

Z faktu, że płytka kwarcowa odgrywa rolę przesłony, wnioskujemy, że mamy do czynienia ze skierowanym strumieniem pary. Ponieważ zachodzenie za przesłonę jest bardzo znaczne, gdyż znajdujemy nalot nawet wewnątrz rurki, podtrzymującej płytkę kwarcową na odległość 15 mm, wnosimy iż prąd ten jest bardzo powolny. Rolę główną przypisać może należy dyfuzji. Nie wchodząc narazie w bliższą analizę mechanizmu zjawisk na samej katodzie, możemy ją rozważać jako źródło par metalu. Pary te skutkiem różnicy temperatur, stężenia, częściowo i ciśnienia dyfundują ku częściom naczynia chłodniejszym, dając w ten sposób prąd par metalu. Podczas rozpylania miedzi przy ochładzaniu podłoża do -195°) nalot głównie tworzył się na ściankach rurki, a nie na przeciwległej anodzie, bo tutaj spadek stężenia był największy.

Ten punkt widzenia przyjmuje zatem twórczenie się osadu z pary metalu, a więc taki sam mechanizm, jak i przy sublimowaniu czysto termicznym. Zdawałoby się, że temu przeczą wyniki Kahlera, który zbierał nalot i badał go zapomocą promieni X i znalazł budowę krystaliczną, wówczas, gdy nalot, otrzymany drogą termiczną okazał się bezpostaciowym. Nie można uważać jednak wyników Kahlera za ostateczne. W wyżej podanych doświadczeniach otrzymane kryształy napewno nie zostały jako takie przeniesione z płytki rozpylonej, musiały się zatem wytworzyć i narastać stopniowo, a ponieważ są to pojedyncze, dobrze uformowane kryształy, nie powstały z konglomeratu ziarn, lecz tylko z pary.

Fakt, że Kahler nie wykrył budowy krystalicznej, zależał może od sposobu przygotowania nalotu przez kondensację. W naszych badaniach nalot C^{II} na podłożu, ochłodzonym do temperatury ciekłego powietrza, daje bardzo łatwo kryształy, w temperaturze zaś zwykłej bardzo trudno. Poza Kahlerem również Maurain¹⁾ był zdania, iż naloty metaliczne, otrzymane drogą katodowego rozpylania, są bezpostaciowe. Błędem okazało się również drugie twierdzenie Mauraina, a mianowicie: „Te naloty (powstałe na szkle drogą katodowego rozpylania) oka-



Rys. 6

¹⁾ Maurain. C. R. III, 1223. 195.

zują się ciągłymi i nawet z pomocą ultramikroskopu nie można w nich odkryć budowy ziarnistej". W naszych badaniach budowę ziarnistą można było zauważyć nawet nieuzbrojonym okiem.

Volmer, Estermann i Gerlach¹⁾ badali naloty metaliczne, otrzymane drogą „promieni atomowych” i stwierdzili obecność budowy krystalicznej.

Gerlach badał metodą Debye-Scherrera nalot srebra, otrzymany metodą „promieni atomowych” i znalazł w nalocie kryształy: doświadczenie to, jak uprzednio już zaznaczono, nie udało się Kahlerowi.

Wyczerpujące badanie nalotów metalicznych, otrzymanych drogą katodowego rozpylania, napotyka niekiedy na wielkie trudności z tego względu, iż procesy chemiczne, odbywające się podczas wyładowań elektrycznych w gazach rozrzedzonych, są bardzo mało znane; prawie zawsze, jak twierdzi Gerlach, zostają ślady wilgoci, która przy sprzyjających warunkach rozkładu może dać tlen, utleniający metale; pewną rolę odgrywać również mogą inne gazy, zawarte na szkle rurki, względnie elektrodach; trudne do stwierdzenia są również reakcje chemiczne, jakie zająć mogą między nalotem metalu, a podłożem, na którym osadza się nalot.

Pole elektryczne odgrywałoby w zjawisku katodowym rozpylania pewną rolę tylko w bezpośrednim sąsiedztwie katody. Jeśli nawet pary metalu, wydzielone przez płytkę, posiadają ładunek ujemny, to przy stosowanych tutaj ciśnieniach, zderzając się z cząsteczkami gazu, tracą ten ładunek w bardzo cienkiej warstwie.

§ 8. Wyniki. 1) Stwierdzono, iż dwa metale, nie mieszające się w stopie, różniczkują się przy rozpylaniu katodowym i powierzchnia, badana mikroskopowo, pozwala rozpoznać części składowe, przykłady: $Bi - Cd$, $Al - Sn$.

2) W stopach, zawierających związki chemiczne, występują one przy rozpylaniu katodowym jako oddzielny, wyodrębniający się składnik, np. związek $Sb Sn$ w stopie $Sb Sn$.

3) Porównanie badania metalograficznego stopów rozpylonych i trawionych drogą chemiczną, wykazuje, iż metoda rozpylania pozwala na rozpoznanie budowy badanego stopu bez uciekania się do działania czynników chemicznych.

W zastosowaniu do stopów metali, nie mieszających się, czy do sto-

¹⁾ Volmer, Estermann, Gerlach. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. III 1921.

pów, w których występują związki chemiczne wprowadzonych składników, obiedwie metody dają prawie, identyczne wyniki.

4) Przy rozpylaniu katodowym metali „czystych“ powierzchnia rozpylonej płytki wykazuje wyodrębnienie drobnych niejedności masy metali wynikającej między innymi z niejednakiego położenia kryształów, istnienia komórek krystalizacji, drobnych zanieczyszczeń itp.

5) W napyłonych warstwach na kwarcu stwierdzono:

a) występowanie struktury ziarnistej, złożonej ze zbioru mikrokryształów,

b) nakładanie się metalu warstwami, uwidocznionymi na przekrojach, spowodowanych przez spękania.

6) Stwierdzono wytwarzanie się w warstwie napyłonej kryształów o wymiarach mikroskopowych.

7) W napyłonej warstwie Cu , która przy pokojowej temperaturze podłoża nie daje kryształów mikroskopowych, powstają one w znacznej liczbie, skoro ochłodzimy podłoże do -195° .

8) Stwierdzono występowanie budowy komórkowej w napyłonej warstwie; budowę tę możemy uważać za wynik krystalizacji jednoczesnej z kilku naraz ośrodków.

9) Stwierdzono, że kryształy w warstwie nalotu nie zostały przeniesione jako takie, lecz zostały wytworzone już w samej warstwie.

10) Stwierdzono, że naloty, otrzymane przez rozpylanie, posiadają skład inny, aniżeli płytka macierzysta.

Dla stopów metali, nie mieszających się w stanie stałym, stosunek składników okazał się równym stosunkowi powierzchni, jaką one zajmują na powierzchni płytki rozpylonej.

11) Z całokształtu obserwacji miejsc wytwarzania się nalotu, obchodzenia przeszkód i kierunku rozchodzenia się par, wynika, iż metal nie jest przenoszony przez siły pola elektrycznego.

12) Zjawiska natury elektrycznej odgrywają rolę tylko przy wytwarzaniu się par metali w pobliżu katody; pary te skutkiem różnicy temperatur, stężenia, częściowo i różnicy ciśnień dyfundują ku chłodniejszej części naczyń, tworząc w ten sposób prąd par metalu.

Kończąc, uważam za miły obowiązek złożyć serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi Stefanowi Pieńkowskiemu, zarówno za cenne rady i wskazówki, jak i za życzliwość, którą mi zawsze okazywał.

*Zakład Fizyczny
Uniwersytetu Warszawskiego*

W. BERNHARDT

Zanik świecenia zapóźnionego w powietrzu

L'extinction de la luminescence retardée dans l'air

Résumé.

L'auteur a étudié l'extinction de la luminescence retardée dans l'air. Celle-ci s'étend dans la partie verticale d'un tube T (fig. 1) lorsqu'on fait passer la décharge par la partie horizontale sous une pression de 1 mm de mercure environ. Le gaz était excité par un courant alternatif d'une bobine d'induction employée comme transformateur, soit par un courant continu de 600 volts de tension.

Après avoir soigneusement enveloppé la partie horizontale du tube dans du drap noir, on projetait l'image de la partie verticale sur une plaque photographique qu'on photométrait ensuite. La fig. 2 représente une des photographies ainsi obtenues. Les résultats de mesures photométriques sont donnés dans la fig. 3 (courant alternatif) et la fig. 4 (courant continu) représentant le décroissement du noircissement z en fonction de la distance x de la décharge. Le caractère de ces courbes peut être mis en évidence au moyen de courbes données par la fig. 5 et la fig. 6, qui ne diffèrent des courbes précédentes que par les valeurs portées sur l'axe des y : au lieu du noircissement

$$z = \log \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

on y a porté les valeurs de l'opacité

$$y = \frac{I_0}{I}; \quad (2)$$

ce sont des hyperboles dont l'équation est de la forme

$$(x - a)(y - b) = A; \quad (3)$$

il s'en suit que les courbes des figures 3 et 5 ont pour équation

$$z = \log \left(\frac{A}{x-a} + b \right). \quad (4)$$

Tous les points des figures 3, 4, 5 et 6 sont donnés par l'expérience, toutes les courbes ont été tracées d'après les calculs au moyen des équations (3) et (4).

Il est évident que les constantes a et b ne dépendent que du choix de l'origine qui est plus ou moins arbitraire; on peut donc toujours passer à un autre système d'axes (asymptotes), de manière à annuler les constantes a et b , ce qui réduit l'équation (4) à

$$z = \log \frac{B}{x} \quad (5)$$

Pour passer du noircissement à la luminescence même, il faut se servir de la relation

$$z = \gamma \log \frac{E}{E_0} \quad (6)$$

qui se vérifie pour les noircissements dépassant 0,3 — 0,4, comme cela a été prouvé par des mesures spéciales. De cette façon, les équations (5) et (6) donnent

$$E\gamma = \frac{B}{x} \quad (7)$$

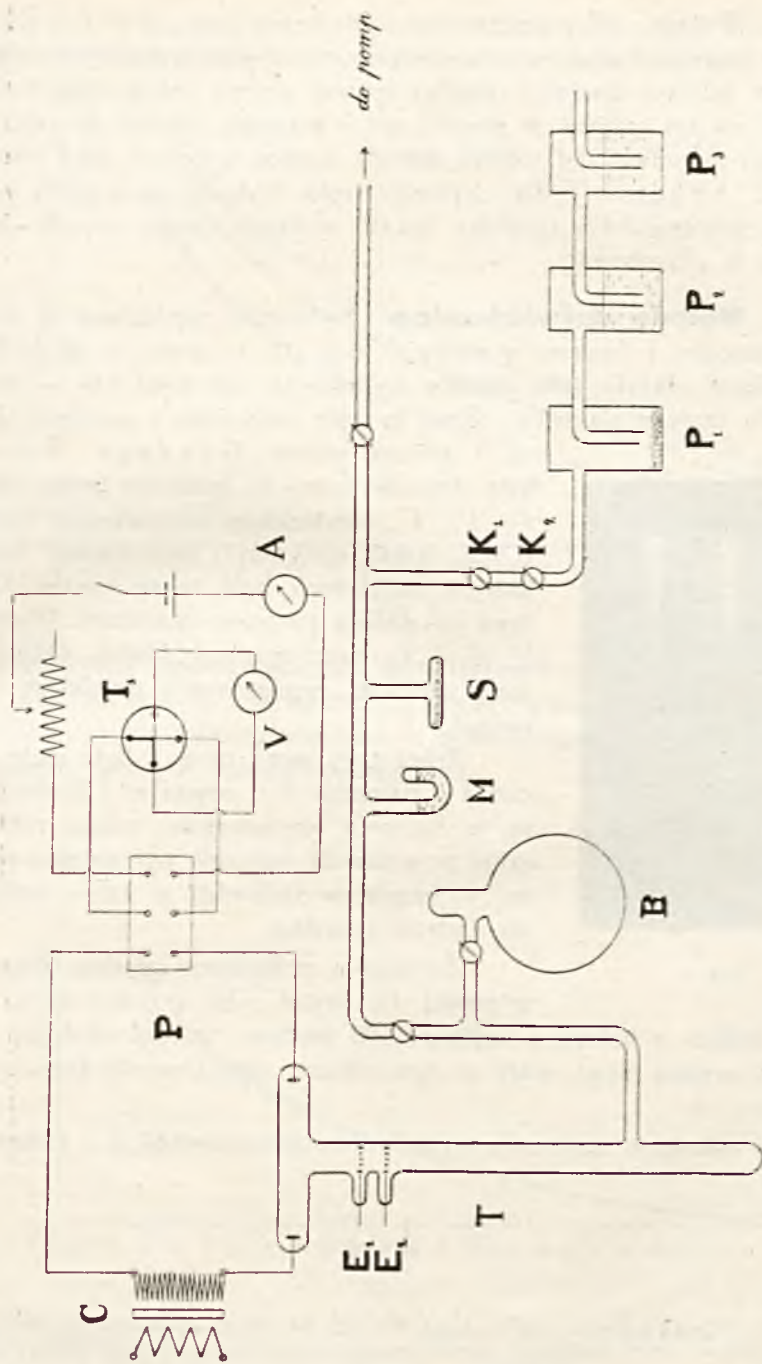
B étant une constante. Puisque γ ne diffère pas beaucoup de l'unité dans des conditions normales du développement des plaques, on aura sensiblement

$$E = \frac{B}{x}; \quad (8)$$

l'extinction de la luminescence retardée dans l'air suivrait donc, dans nos conditions d'expériences, une loi hyperbolique.

On ne saurait pour le moment ¹⁾ répondre à la question: à quelles causes la luminescence retardée est-elle due? Il est toutefois certain que la valeur convenable de la pression, tout en étant une condition nécessaire, n'est cependant pas suffisante. On augmente considérablement l'intensité et l'étendue de la luminescence en vidant et remplissant alternativement le tube à plusieurs reprises. Ce fait, ainsi que d'autres encore, semblent montrer que l'adsorption sur les parois du tube (ou peut-être sur les électrodes) n'est pas sans influence sur la luminescence retardée dans l'air.

¹⁾ Le travail se poursuit dans cette direction.



Rys. 1

§ 1. **Wstęp.** W zapoczątkowanym przez prof. St. Pieńkowskiego¹⁾ szeregu badań nad świeceniem zapóźnionem w powietrzu przypadło mi w udziale zbadanie, między innymi, prawa zaniku tego świecenia. Zanik ten ma miejsce w przestrzeni i w czasie, można go zatem badać dwiema metodami; że jednak metoda zaniku w czasie, jaką stosował na przykład Angerer²⁾ dla czystego azotu, była tu niemożliwa wobec znacznej krótkotrwałości zjawiska, przeto wybrano drugą metodę—badania zaniku w przestrzeni.

§ 2. **Metoda doświadczalna.** Świecenie zapóźnione w powietrzu wytwarzano i badano w rurze T (rys. 1), o średnicy około 2 cm. Część pozioma służyła jako miejsce wyładowań, pionowa zaś — do obserwowania samego zjawiska. Rura ta była połączona z pompą dyfuzyjną i pompą olejną Gaedego. Powietrze było doprowadzane do aparatury przez płuczki P_1, P_2, P_3 , zawierające odpowiednio roztwór KOH , kwas siarkowy i pięciotlenek fosforu, którym napełniona była także suszka S , służąca do stałego suszenia aparatury. Dwa kurki K_1 i K_2 , szeregowane blisko siebie, dawały możliwość wpuszczania powietrza „kroplami”.



Rys. 2

Prócz tego sama rura T była stale połączona z balonem B o objętości 3 litrów; miało to na celu zmniejszenie zmian ciśnienia, jakie powstawały wskutek ogrzewania się gazu w czasie wyładowań, a które wpływały na badane zjawisko.

Świecenie wzbudzano prądem zmiennym z cewki C , użytej jako transformator, bądź prądem stałym z baterji o napięciu 600 woltów; w tym ostatnim przypadku puszczano prąd stały po uprzednim zjonizowaniu gazu prądem zmiennym.

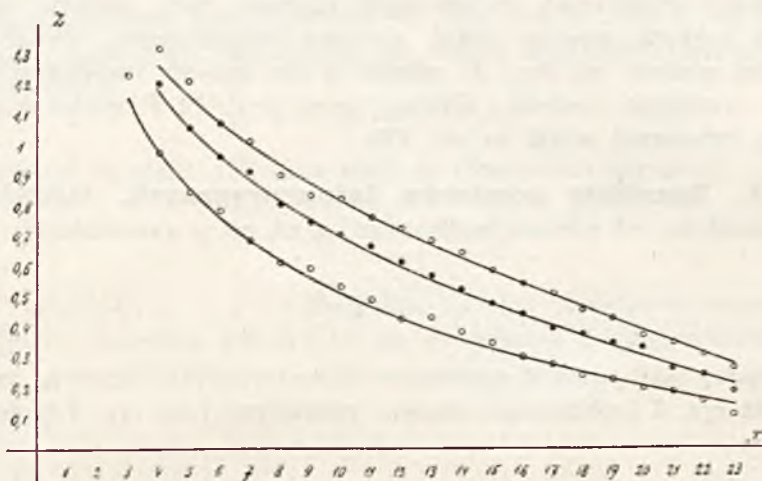
Prąd mierzono zapomocą termokrzyża próżniowego T_1 , korzystając ze wzoru

$$\frac{i_1}{i_2} = \sqrt{\frac{E_1}{E_2}}$$

¹⁾ S. Pieńkowski. Bull. Acad. Pol. d. Sc. et d. L. (Cracovie), Série A. p. 267. 1924.

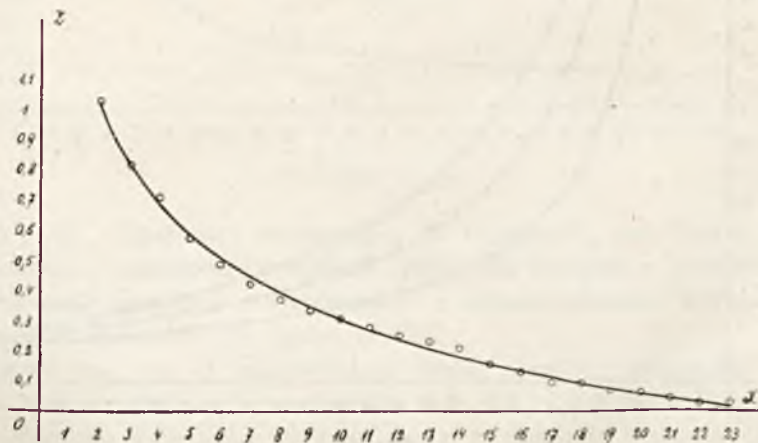
²⁾ Phys. Ztschr. 1921, t. 22, str. 97.

gdzie i_1 , i_2 są odpowiednio natężeniami prądu mierzonego i prądu wiadomego, wpływającego z akumulatora przez tenże termokrzyż, E_1 , E_2



Rys. 3

są napięciami termoelektrycznymi, powstającymi na skutek ogrzania spojenia prądami i_1 i i_2 . Wielkości E odczytywano na miliwoltmistrze V , wielkość i_2 — na miliampermistrze A . Sposób łączenia jest uwidoczniiony na rysunku, gdzie P oznacza przełącznik.



Rys. 4

W razie puszczenia prądu przez część poziomą rury T przy ciśnieniu, wynoszącym około 1 mm, część pionowa jej wypełniała się całkowi-

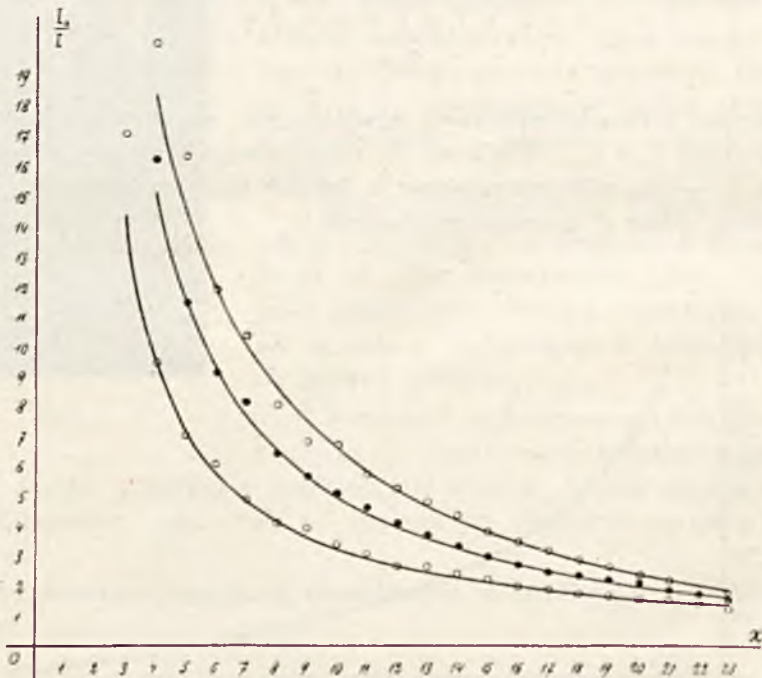
cie lub częściowo — zależnie od ciśnienia — żółto-zielonym świeceniem, stanowiącym badane zjawisko.

Miejsce wyładowań, to jest część poziomą rury, owijano szczelnie czarnym suknem, poczem część pionową fotografowano. Jedno z tych zdjęć jest podane na rys. 2; zdjęcia w ten sposób otrzymane fotometrowano następnie metodą, opisaną przez prof. S. Pieńkowskiego w pracy cytowanej wyżej na str. 276.

§ 3. **Rezultaty pomiarów fotometrycznych.** Odkładając na osi x odległości od miejsca wyładowań, a na osi y zaczernienia

$$z = \log \frac{I_0}{I}, \quad (1)$$

otrzymujemy jako rezultat pomiarów fotometrycznych krzywe, przedstawione na rys. 3 (pobudzenie prądem zmiennym) i na rys. 4 (pobudzenie



Rys. 5

prądem stałym). Równanie tych krzywych dało się wykryć zapomocą krzywych pomocniczych; jeśli mianowicie na osi y odkładamy zamiast zaczernień z wielkość

$$y = \frac{I_0}{I}, \quad (2)$$

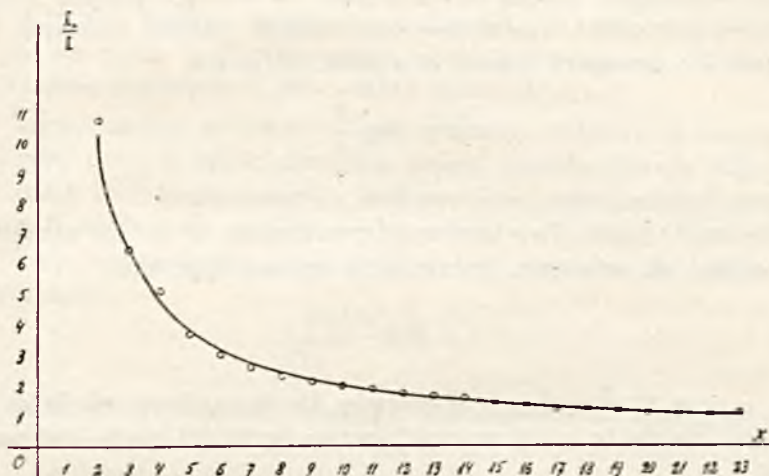
otrzymujemy krzywe przedstawione na rys. 5 i na rys. 6; są to, jak się okazało, hyperbole, odniesione do swych kierunków asymptotycznych o równaniu

$$(x - a)(y - b) = A, \quad (3)$$

gdzie a , b i A są stałe. Wynika stąd, że równaniem krzywych z będzie

$$z = \log \left(\frac{A}{x - a} + b \right). \quad (4)$$

Na rysunkach 3, 4, 5 i 6 wszystkie punkty zaznaczone są wynikami pomiarów, wszystkie zaś krzywe są wykreślone podług obliczeń z ró-



Rys. 6

wnań (3) i (4). Zgodność, występująca na rysunkach, jest lepiej jeszcze uwidoczniwna w następującej tablicy, gdzie dla jednego z pomiarów mamy zestawienie wartości z mierzonych z odpowiedniami wartościami z obliczonymi z równania (4): (patrz tablica).

Krzywe na rys. 3 odpowiadają temu samemu świeceniu, wzbudzonemu kolejno prądami o natężeniu 7,4, 9,8 i 12,0 miliamperów; jak widać, natężenie świecenia wzrasta wraz z prądem; wzrasta wówczas i stała A , która w powyższych wypadkach miała odpowiednio wartości 28, 55, 87; wzrost tej stałej nie jest więc proporcjonalny do natężenia prądu.

Co do stałych a i b , to jasnym jest, że nie mają one nic wspólnego

x	z mierzone	z obliczone	x	z mierzone	z obliczone	x	z mierzone	z obliczone
5	1,060	1,041	11	0,668	0,661	17	0,430	0,435
6	0,955	0,955	12	0,640	0,617	18	0,410	0,404
7	0,885	0,882	13	0,576	0,576	19	0,373	0,374
8	0,833	0,818	14	0,537	0,538	20	0,345	0,345
9	0,761	0,767	15	0,490	0,501	21	0,303	0,317
10	0,702	0,709	16	0,458	0,468			

z samem zjawiskiem, zależą bowiem tylko od wyboru punktu początkowego, który jest mniej więcej dowolny; można zatem, odnosząc hyperbole (3) do ich asymptot, nadać równaniu (4) postać

$$z = \log \frac{A}{x}. \quad (5)$$

Takie więc byłoby prawo zmniejszania się zaczernienia.

Aby stąd przejść do właściwego przedmiotu, t. zn. do zaniku świecenia, należy, jak wiadomo, korzystać z ogólnej zależności

$$z = \log \frac{E \gamma t^p}{C}, \quad (6)$$

gdzie γ , p oraz C są stałymi. Ponieważ dla wszystkich punktów danej kliszy t zachowuje tę samą wartość, przeto wzór (6) może być napisany w formie

$$z = \gamma \log \frac{E}{E_0}, \quad (7)$$

gdzie współczynnik γ zależy od rodzaju kliszy i od sposobu wywoływania.

Aby stwierdzić granice stosowalności tej zależności, fotografowano znaczki świetlne o wiadomym stosunku natężeń, przepuszczając światło zwykłej żarówki przez skrzyżowane niole; klisze następnie fotometrycznie i okazało się, że krzywa, którą otrzymamy, odkładając $\log E$ na osi x ; a zaczernienie z na osi y , posiada część prostolinjową dla zaczernień większych od 0,3 — 0,4; począwszy więc od tych zaczernień jest zarazem stosowalny wzór (7). Podstawiając zatem (7) do (5) otrzymujemy

$$E_1 = \frac{B}{x}, \quad (8)$$

gdzie B jest wielkością stałą. Ponieważ prócz tego w normalnych warunkach wywoływania klisz współczynnik γ jest bliski jedności, przeto, kładąc $\gamma = 1$, byłoby z dużym przybliżeniem

$$E = \frac{B}{x}. \quad (9)$$

Zanik świecenia zapóźnionego w powietrzu byłby więc zanikiem hyperbolicznym.

§ 4. Warunki powstawania świecenia zapóźnionego w powietrzu. Podane powyżej prawo (9), które, rzecz prosta, musi stać w najściślejszym związku ze sposobem rozchodzenia się cząstek odkształconych, dających badane świecenie, wskazuje, że wspomniane rozchodzenie się nie może być przypisane samej tylko dyfuzji. Wskazują to tak rozważania teoretyczne, jak i fakty doświadczalne.

W samej rzeczy, przypuśćmy, że wskutek wyładowań otrzymujemy pewną liczbę cząstek odkształconych, które, powracając do stanu pierwotnego, dają badane świecenie. Jeśli na danej odległości x od miejsca wyładowań i w danym czasie t liczbę ich w jednostce objętości oznaczmy przez N , to liczba ta wskutek dyfuzji zmieniać się będzie, spełniając równanie

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}, \quad (10)$$

gdzie D jest współczynnikiem dyfuzji. Jednocześnie N zmieniać się będzie również wskutek powrotu cząstek do stanu normalnego; jeśli zatem założymy, że liczba cząstek w jednostce objętości, powracających do stanu normalnego w czasie dt , jest proporcjonalna do ogólnej liczby cząstek N , t. zn. ma postać

$$\lambda N dt \quad (11)$$

to funkcja N spełniać będzie równanie

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - \lambda N.$$

W stanie statecznym będzie więc

$$D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} - \lambda N = 0 \quad (12)$$

Całkując to równanie zapomocą równania charakterystycznego i uwzględniając warunki początkowe, otrzymujemy rozwiązanie pod postacią

$$N = N_0 e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{D}} x} \quad (13)$$

Wynika stąd na mocy wyrażenia (11), że liczba cząstek odkształconych na jednostkę objętości i na jednostkę czasu, dających świecenie, będzie

$$N_1 = \lambda N_0 e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{D}} x} \quad (14)$$

Jeśli chodzi teraz o natężenie świecenia zapóźnionego E , to najnaturalniejszym będzie założyć, że jest ono proporcjonalne do liczby N_1 cząstek zanikających; założenie takie daje nam na mocy (14)

$$E = E_0 e^{-\alpha x} \quad (15)$$

prawo zaniku byłoby więc prawem wykładniczym, gdy tymczasem doświadczenie daje prawo hyperboliczne.

Mimo wszystko jednak skłaniamy się do przypisania rozchodzenia się cząstek, dających świecenie, zjawisku dyfuzji; zakładając bowiem, że cząstki te są odkształcane na linii wyładowań, nie mamy w obecnym stanie naszych wiadomości o badanem zjawisku żadnych danych na to, by przypisać rozchodzenie się tych cząstek jakiemuś innemu mechanizmowi. Pozostaje więc przyjąć, że prócz samej dyfuzji muszą tu w grę wchodzić inne jeszcze czynniki. Obecność tych czynników wskazują wspomniane wyżej fakty doświadczalne, świecenie ma naogół miejsce w pewnym przedziale ciśnień (p_1 p_2). Odpompowując rurę po raz pierwszy do ciśnienia zawartego w tym przedziale. Świecenia zapóźnionego nie mogłem dostrzec; powstaje ono dopiero po kilkakrotnie powtarzaniem kolejnem dopuszczaniu powietrza do ciśnienia $p > p_2$ i odpompowaniu następnie do ciśnienia $p < p_1$. Za każdym takim dopuszczeniem i odpompowaniem powietrza natężenie i rozciągłość świecenia wzrasta. Jeżeli przytem rura była początkowo odpompowana do próżni pozaroentgenowskiej, opisane powyżej kolejne zagęszczenia i rozrzedzenia należy powtórzyć większą ilość razy. Fakt ten, jak również i inne¹⁾, zdają się wskazywać, że w zjawisku świecenia zapóźnionego adsorbacja na ściankach rury (względnie na elektrodach) odgrywa pewną rolę. W każdym bądź razie określona wartość ciśnienia, będąc warunkiem koniecznym występowania świecenia zapóźnionego, nie jest jednak warunkiem dostatecznym.

¹⁾ Praca niniejsza jest prowadzona nadal.

§ 5. **Wpływ pola elektrycznego.** W celu zbadania, czy pole elektryczne wywiera wpływ na świecenie zapóźnione w powietrzu, umieszczono w pionowej części rury T dwie siatkowe elektrody E_1 i E_2 (rys. 1). Po wytworzeniu świecenia ustalano następnie pole. Dochodząc do 250 wolt/cm, żadnego wpływu dostrzegalnego nie zaobserwowałem, bez względu na kierunek pola.

§ 6. **Wyniki.** 1) Potwierdzono występowanie świecenia zapóźnionego w powietrzu poza linią wyładowania na odległości dochodzącej do 70 cm.

2) Ustalono metodę, pozwalającą badać ilościowo zanik świecenia zapóźnionego w zależności od odległości od linii wyładowania.

3) Metodą powyższą znaleziono, że zanik świecenia zapóźnionego w powietrzu wraz z odległością od miejsca wyładowań podlega prawu hyperbolicznemu.

4) Ustalono, że natężenie i rozciągłość świecenia wzrasta wraz z natężeniem prądu pobudzającego.

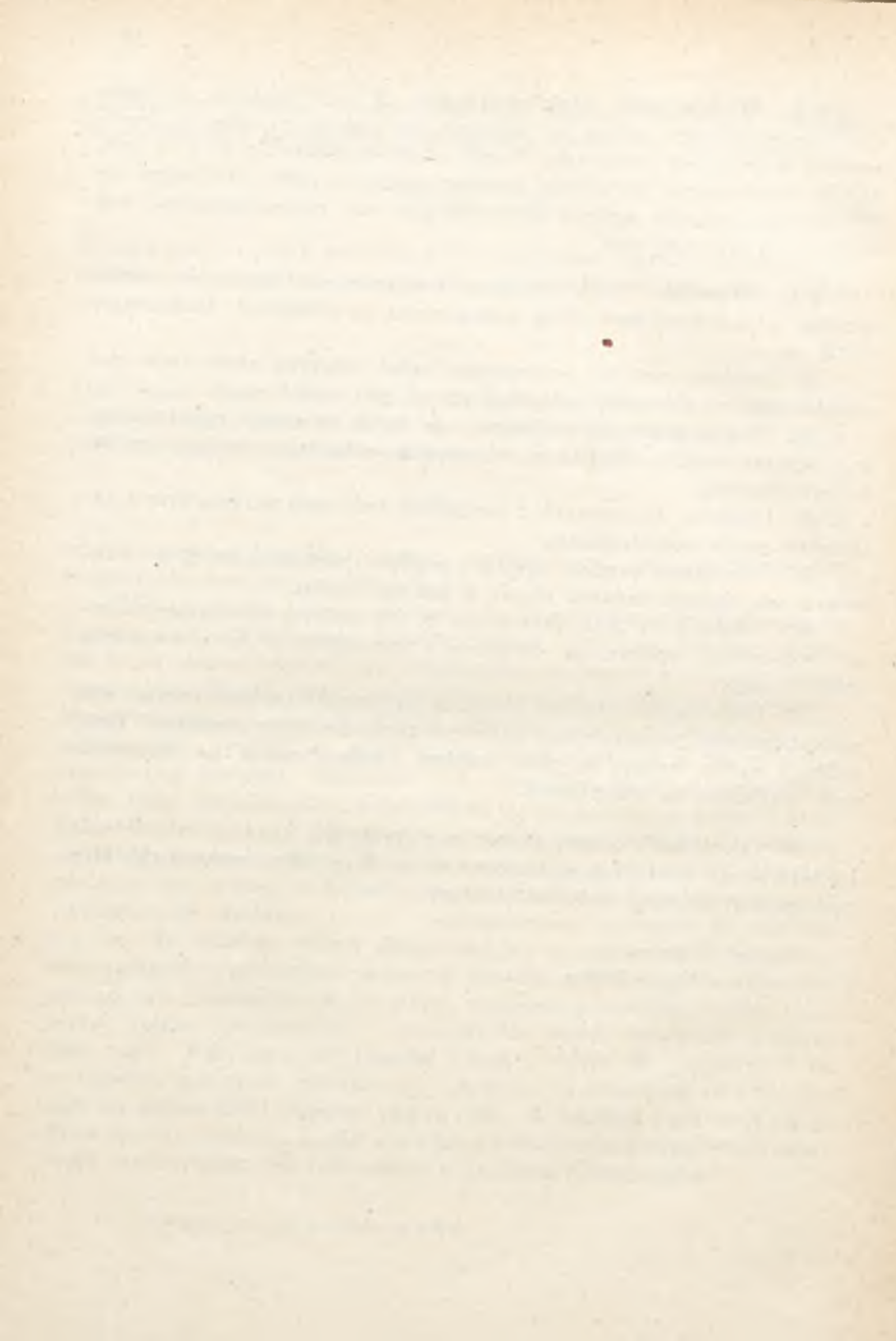
5) Pobudzanie prądem stałym i prądem przemiennym 50-tych okresowym nie okazuje żadnych różnic w prawie zaniku.

6) Ustalono, że pole elektryczne do 250 wolt/cm nie okazuje żadnego widocznego wpływu na natężenie i rozciągłość w rurze świecenia zapóźnionego.

7) Odpowiednia wielkość ciśnienia jest warunkiem koniecznym, lecz niedostatecznym występowania świecenia zapóźnionego w powietrzu. Dość znaczny wpływ wydają się mieć warstwy zaadsorbowane na ściankach rury, względnie na elektrodach.

Na zakończenie pragnę złożyć tu p. prof. dr. Stefanowi Pieńkowskiemu serdeczne podziękowanie za Jego rady i wskazówki, których mi nie szczędził podczas tej pracy.

*Zakład Fizyczny
Uniwersytetu Warszawskiego*



J. EHRENFUCHT

Światło Drummonda, jako źródło nadfioletu ciągłego

La lumière de Drummond comme source de lumière ultraviolette à spectre continu

Sommaire.

Ce travail a pour but de montrer que la lumière de Drummond se prête bien à des recherches sur l'absorption dans l'ultraviolet.

L'auteur a étudié le spectre ultraviolet émis par quelques substances réfractaires portées à haute température dans la flamme du gaz d'éclairage soufflé par un courant d'oxygène.

Les photographies des spectres ont été soumises aux mesures photométriques au moyen d'un microphotomètre photoélectrique enregistreur de Koch-Goos, soit au moyen d'un microphotomètre photoélectrique qui permettait de déterminer facilement la valeur numérique du noircissement.

La courbe type obtenue par l'enregistrement est représentée dans la fig. 2. On y aperçoit les raies du mercure superposées à titre de raies de repère. Les courbes de la fig. 3 ont été tracées d'après les valeurs numériques du noircissement pour les spectres pris dans des conditions identiques mais émis par: A) l'oxyde de zirconium, B) l'oxyde de magnésium, C) le carbonate de calcium.

Le spectre le mieux développé de la partie ultraviolette est donné par l'oxyde de zirconium. On atteint facilement la région de 2200 Å. Ce spectre présente une continuité parfaite; dans le cas du CaCO_3 seulement on aperçoit parfois deux têtes de bandes de $\lambda = 3080 \text{ \AA}$ et $\lambda = 2817 \text{ \AA}$.

Etant donnée la facilité avec laquelle on obtient la lumière de Drummond, son intensité assez grande, sa parfaite continuité et l'extension du spectre jusqu'à 2200 Å, — cette source peut rendre de réels services dans les recherches sur l'absorption dans l'ultraviolet.

§ 1. Wstęp. Do badania absorbcji w nadfioletowej części widma konieczne jest źródło, dające widmo ciągłe, sięgające dość daleko w dziedzinę krótkich fal.

W najczęściej używanych dotychczas źródłach część ciągła stanowi w rzeczywistości tło widma nieciągłego; w tem ostatniem zebrana jest znaczna część energii promienistej, wysyłanej przez źródło. Źródła te nie spełniają warunków, jakie im stawiamy. Warunkami temi są: istotna ciągłość bez jakichkolwiek prążków czy pasm, możliwość dowolnie długiego czasu świecenia źródła, jaknajdalszy zasięg widma w kierunku krótkich fal. Pożądana jest również możliwa łatwość otrzymywania tego świecenia.

Używana najczęściej iskra, bijąca między elektrodami aluminiowymi, zanurzonemi w wodzie, daje widmo sięgające do 2200 Å, ale prócz tła ciągłego mamy w tem widmie wiele prążków, utrudniających badanie absorbcji w obszarach blisko nich leżących. Samo zresztą otrzymywanie iskry, dającej dostatecznie intensywne tło ciągłe, przedstawia pewne trudności. Poza tem świecenie iskry trwa czas bardzo krótki, w całkowitym więc czasie naświetlania jest istotnie zużytkowany zaledwie jego drobny ułamek.. W pewnych przypadkach czynnik ten gra rolę zasadniczą.

Przewoltowane żarówki nie pozwalają na długie ekspozycje, gdyż żarząca się nitka przepala się bardzo prędko, a powstające na ściankach kwarcowych naloty pochłaniają w znacznym stopniu nadfiolet.

Lampa Nernsta, łatwa w użyciu i dająca widmo ciągłe, nadaje się jedynie do badania nadfioletu bliskiego, o czem zresztą będzie mowa później.

Praca moja miała na celu zbadanie, o ile wyżej wymienionym warunkom czyni zadość światło Drummond a.

§ 2. Metodyka doświadczalna. Do otrzymywania światła Drummond a posilkowałem się palnikiem t. zw. tleno-wodorowym, jednak zamiast wodoru spalałem gaz świetlny. Tlen wpływał do palnika pod ciśnieniem o 1 atm mniej więcej wyższem, niż normalne; ciśnienie gazu świetlnego wynosiło około 10 cm. wody.

Płomień palnika był skierowywany na płytki z badanych ciał, które się w nim silnie rozżarzały. W celach porównawczych używałem marmuru, tlenku magnezu i tlenku cyrkonu. Dwie pierwsze substancje umieszczałem w postaci dość dużych brył (średnicy około 3—4 cm) na podstawie azbestowej w najgorętszej części płomienia, tlenek cyrkonu, natomiast, który miałem w postaci cienkich płytek (grubość około 1,5,

średnica 15 mm), umieszczałem, ze względu na zmniejszenie strat ciepła, w zagłębieniu, zrobionem w bryle marmuru, lub tlenku magnezu.

Nie wszystkie te ciała wytrzymują żarzenie w jednakowym stopniu. Okazało się z licznych prób, że najtrwalszy, a więc najbardziej nadający się przy długich ekspozycjach, jest tlenek cyrkonu. Marmur, a szczególnie tlenek magnezu, rozproszkuje się pod wpływem wysokiej temperatury, pierwszy po 5 — 10 minutach żarzenia, drugi o wiele prędzej. Skutkiem tego przy dłuższych ekspozycjach należy wstawiać do płomienia coraz nowe bryłki, przez co obniżamy temperaturę żarzenia.

Rozżarzone ciało wraz z palnikiem umieszczałem w osłonie blaszanej z otworem; wiązka światła, wychodząca na zewnątrz, była skierowywana na szczelinę spektrografu kwarcowego.

Używałem a) spektrografu Leissa o niewielkiej dyspersji, wynoszącej 65,5 Å na mm dla nadfioletu bliskiego, a 35,5 Å na mm dla dalszego (okolice linii rtęci 2537 Å).

b) spektrografu Pellina o dyspersji większej.

Zdjęcia wykonywałem na kliszach różnych marek, ale nie zauważyłem wybitniejszych różnic w użyciu którejkolwiek marki.

Podczas zdjęć otrzymywałem tak silne światło rozproszone, że cała część kliszy, pozostająca w otworze ramki w płaszczyźnie ogniskowej, była dość silnie wyświetlana.

Sądziłem początkowo, że jedyną przyczyną tego wyświetlenia jest światło rozproszone wewnątrz spektrografu, a więc w pryzmatach, soczewkach i częściowo, przy wiązkach padających zbyt rozbieżnych, na ściankach kolimatora. Oświetlałem więc szczelinę wiązkami prawie równoległymi.

Ponieważ wszystkie zabiegi, podjęte w tym kierunku, zmniejszyły tylko w słabym stopniu tło ogólne, powstające na kliszy, wnioskowałem, że przyczyna jego powstawania leży głównie w rozpraszaniu promieni na kliszy. Rzeczywiście warstwa światłoczuła, jako powierzchnia matowa, rozprasza silnie intensywne promienie świetlne, na nią padające. Nasuwało się więc następujące rozstrzygnięcie: usunąć z całkowitego promiennowania źródła intensywną część widzialną, zostawiając nadfiolet.

Aby to skutecznie, rzucałem wiązkę światła ze źródła na pryzmat kwarcowy; w otrzymanem po rozszczepieniu widmie usuwałem za pomocą przesłonki część widzialną, a resztę, za pomocą soczewki zbierającej walcowatej, skierowywałem na szczelinę spektrografu. Wyniki tych prób nie były jednak dość pomyślne, gdyż aberacje stosowanych soczewek nie pozwalały otrzymać czystego widma po przejściu promieni przez pryzmat, ani też zogniskować wszystkich promieni nadfioletowych na

szczególnie spektrografu. Poszukiwania w tym kierunku zostały więc zarzucone.

Drugi sposób usunięcia promieni widzialnych polegał na zasłonięciu części kliszy, na którą padają te promienie, kawałkiem czarnego matowego papieru. Sposób prosty i skuteczny, gdyż zaczernienie ogólnego tła zmniejszyło się wybitnie.

To wskazuje jednocześnie, że główną przyczyną powstawania znacznej ilości światła rozproszonego jest powierzchnia kliszy.

W ostatnich zdjęciach, które dały najlepsze wyniki, umieszczałem źródło w odległości 1,5—2 mtr od szczeliny; promienie, źródła były skierowywane na soczewkę, która rzucała je na szczelinę w postaci wiązki słabo rozbieżnej. Część kliszy, odpowiadająca promieniom widzialnym,



Rys. 1

A rtęciowej kwarcowej.

B Rys. 1 daje przykład typowego widma, otrzymanego za pomocą spektrografu o małej dyspersji.

C Trzy widma, uwidocznione na tym rysunku, były otrzymane na jednej kliszy (Lumière et Jouglé) w analogicznych

warunkach:

Czas ekspozycji: — 15 n.

Szczelina: około 0,02 mm.

Płomień: gaz świetlny — tlen.

Żarzone substancje były różne, mianowicie:

Widmo : — tlenek cyrkonu

„ B: — tlenek magnezu.

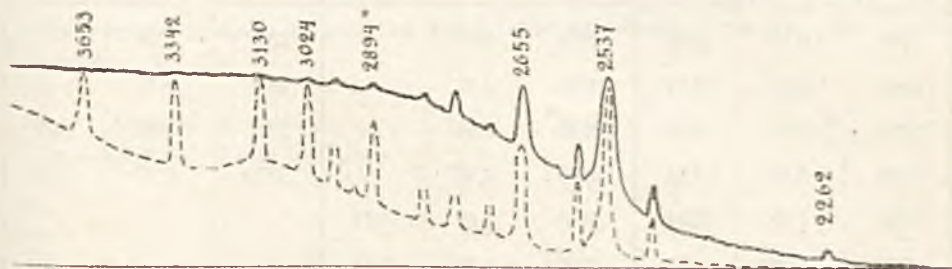
„ C: — marmur¹⁾.

Nawet z załączonych tu reprodukcji widać odrazu, iż najdalej w nadfiolet sięga widmo A, najsłabiej zaś rozwinięte jest widmo C. Jeszcze mniejszą rozciągłość posiada widmo lampy Nernsta (na rys. nie uwidocznione); poniżej 2900 Å niknie ono zupełnie. Prawdopodobnie pręcik lampy Nernsta jest silniej chłodzony, niż na przykład płytka tlenku cyrkonu.

¹⁾ Na widma ciągłe nałożone są prążki łuku rtęciowego.

Otrzymane zdjęcia widm fotometrowałem na całej ich długości za pomocą mikrofotometru fotoelektrycznego samopiszącego typu Koch-Goos.

Typową krzywą rozkładu zaczernień, otrzymaną za pomocą tego fotometru, daje rys. 2. Na rysunku tym widać prążki rtęci, nałożone na



Rys. 2

widmo ciągłe. Krzywa kreskowana daje rozkład zaczernień tła w pobliżu widma. Widzimy tu, że widmo ciągłe dochodzi do 2200 Å.

Takim samym pomiarem fotometrycznym były poddane widma marmuru i tlenku magnezu.

Muszę jednak zaznaczyć, że na niektórych zdjęciach widma marmuru wystąpiły dwa pasma o dł. fali 3080 Å i 2817 Å¹⁾. Zajmują one jednak niewielki obszar.

W celu wyznaczenia wartości liczbowej zaczernień fotometrowałem widma A, B i C (rys. 1) za pomocą mikrofotometru fotoelektrycznego²⁾. Wyniki tych pomiarów są zebrane w poniższej tabelicy (str. 42).

Krzywe zaczernień, otrzymane na zasadzie tych samych pomiarów, przedstawia (rys. 3).

Z zestawienia tego wynika, że rozkład zaczernień jest analogiczny dla wszystkich użytych substancyj. Mianowicie zaczernienie rośnie w sposób ciągły ze wzrostem długości fali. Co się tyczy stosunku zaczernień w poszczególnych widmach dla danej długości fali, przedstawia się on w sposób następujący: zaczernienie dla widm obu tlenków mniej więcej jednakowe, przewaga po stronie tlenku cyrkonu, ale tylko pozorna, ze względu na duże zaczernienie tła; zaczernienie poszczególnych części marmuru naogół znacznie słabsze, zbliża

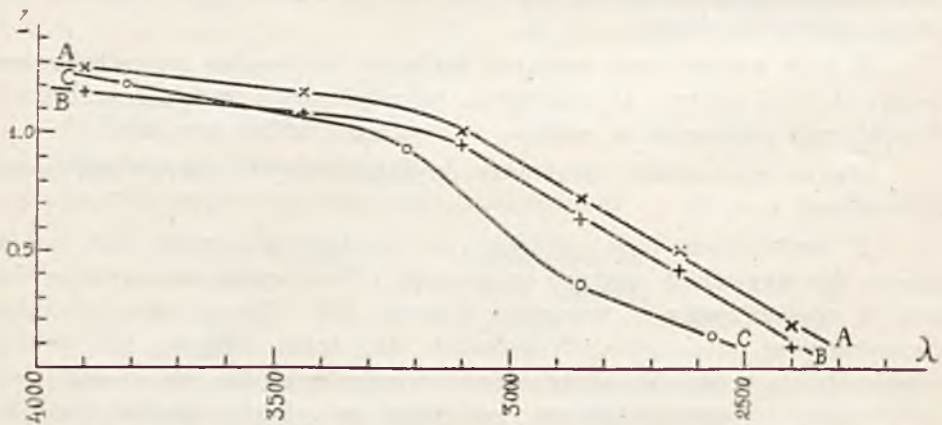
¹⁾ Prawdopodobnie należą one do tlenku wapnia.

²⁾ S. Pieńkowski. Bull. Acad. Pol. d. Sc. et d. L. (Cracovie). Sec. A. p. 276. 1924.

Tlenek cyrkonu			Tlenek magnezu			M a r m u r		
Długość fali	Zaczerzenie		Długość fali	Zaczerzenie		Długość fali	Zaczerzenie	
	widma	tła		widma	tła		widma	tła
2400	0.19	0.08	2400	0.09	—	2570	0.14	—
2640	0.51	0.14	2640	0.42	—	2850	0.36	—
2850	0.73	0.33	2850	0.64	—	3220	0.96	0.05
3100	1.02	0.35	3100	0.96	—	3810	1.21	0.16
3440	1.18	0.44	3440	1.09	0.07			
3900	1.28	0.75	3900	1.18	0.12			

się do wartości zaczerzenia pierwszych dwu widm jedynie dla fal długich.

§ 3. **Wyniki.** Badano światło Drummond a, otrzymane przez żarzenie w płomieniu tlenowo gazowym tlenku cyrkonu, tlenku magnezu i marmuru.



Rys. 3

Najwytrzymalszym na żarzenie okazał się tlenek cyrkonu.

Stwierdzono, że widma badanych substancyj są istotnie ciągłe i sięgają daleko w nadfiolet (do 2200 Å).

Tak więc dzięki łatwości w otrzymywaniu światła Drummond a,

jego znacznej intensywności oraz istotnej ciągłości jego widma, sięgającego dość daleko do nadfioletu, światło to może oddać rzeczywistą usługę przy badaniu absorpcji w krótkofalowej części widma.

Panu Profesorowi Stef. Pieńkowskiemu, pod którego kierownictwem wykonałem tę pracę, czuję się w obowiązku złożyć najserdeczniejsze podziękowanie za udzielenie mi wielu cennych rad i wskazówek.

*Zakład Fizyczny
Uniwersytetu Warszawskiego*

Date	Description	Amount
1870	Jan 1	100.00
1870	Feb 1	200.00
1870	Mar 1	300.00
1870	Apr 1	400.00
1870	May 1	500.00
1870	Jun 1	600.00
1870	Jul 1	700.00

The following is a list of the items received from the various sources during the year 1870. The total amount received is \$2,800.00.

From the State of New York \$1,000.00
 From the City of New York \$1,200.00
 From the County of New York \$600.00
 From the various sources \$400.00

The total amount received is \$2,800.00.

H. MIERZEJEWSKI I S. CEGLIŃSKI

Opór elektryczny słupka złożonego z płytek mikrofonowych

La résistance électrique d'une colonne de plaques de microphone

Sommaire

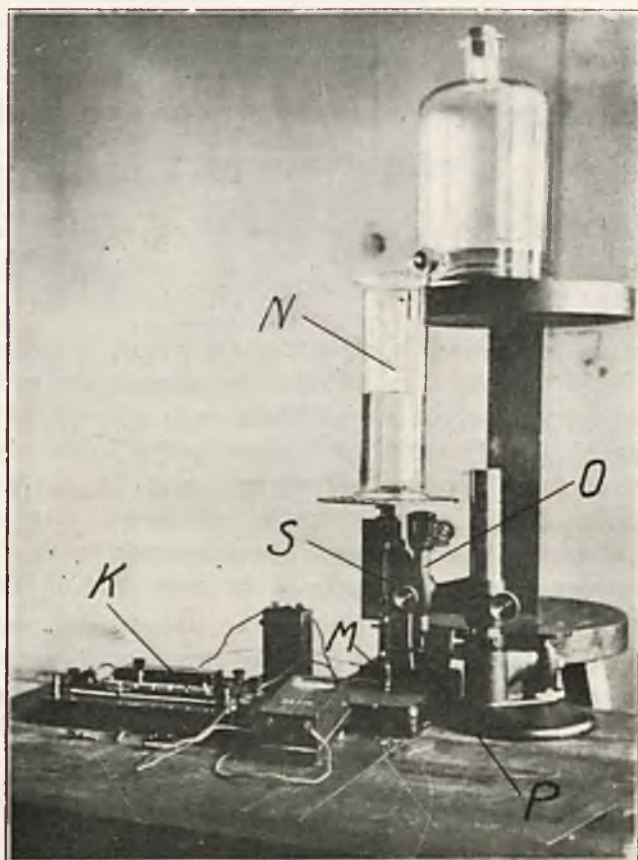
Les auteurs ont mesuré la résistance électrique, en même temps que la réduction de la hauteur d'une colonne de plaques de microphone, en fonction de la charge exercée suivant l'axe de la colonne. Le chariot vertical de l'appareil (fig. 1) était muni d'une petite table pour placer un récipient calibré dans lequel on versait de l'eau. Le chariot était muni de guides à billes d'acier pour réduire le frottement. Les déplacements verticaux du chariot étaient mesurés par intermédiaire de l'optimètre de Zeiss, la résistance électrique d'après la méthode de Kohlrausch.

Les auteurs ont obtenu les diagrammes, représentés sur la fig. 2 et 3. Les cycles d'hystérésis étaient les plus étroits pour la charge variant depuis 4 à 6 kg. La résistance électrique était proportionnelle aux déplacements de la colonne avec la précision de 1 à 2% de cette résistance.

Ze względu na badanie szybkich drgań mechanicznych w ostatnich czasach zajęto się zastosowaniem zmiany oporu elektrycznego słupka złożonego z płytek mikrofonowych w zależności od obciążenia. Na tej zasadzie O. S. Peters i R. S. Johnston¹⁾ zbudowali w Bureau of Standards (Waszyngton) kilka pomysłowych dynamometrów, które posłużyły do przeprowadzenia pomiarów drgań w mostach i statkach powietrznych. Aby zdać sobie sprawę z wartości tej metody, przeprowadziliśmy doświad-

¹⁾ O. S. Peters and R. Johnston. New Developments in Electric Telemeters. Engineering, 116, 1923, str. 253.

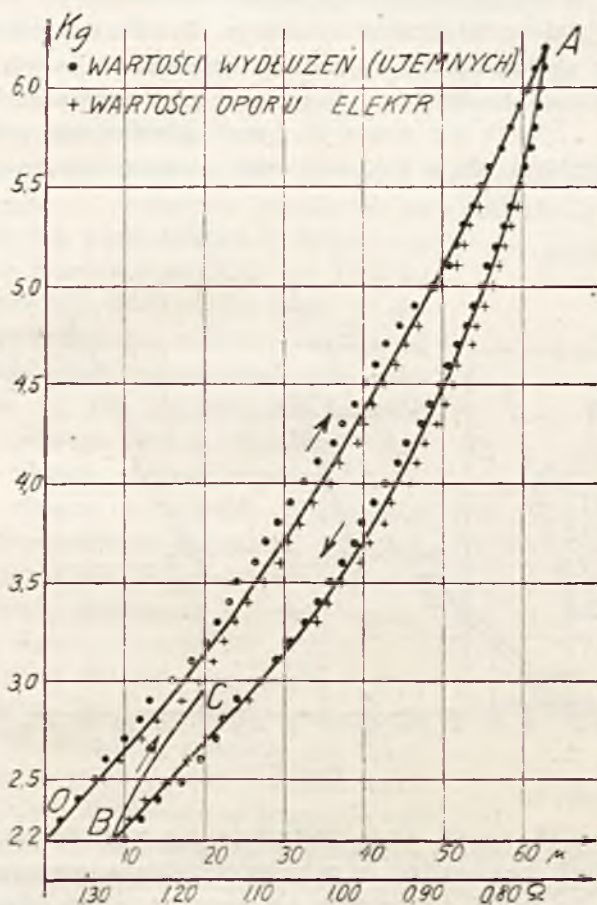
czenia mające na celu określenie stopnia czułości i pewności działania takiego dynamometru. W tym celu słupek węglowy wysokości 30 mm, złożony ze starannie wymytych w spirytusie płytek mikrofonowych o grubości 0.5 mm i średnicy 15 mm, obciążano stopniowo lub nagle, mierząc jego opór zapomocą mostka Kohlrauscha, zaś zmianę wysokości zapomocą optimetru Zeiss'a.



Rys. 1

Przyrząd w tym celu zbudowany jest przedstawiony na rys. 1. Składa on się z ruchomych saneczek *S*, przesuwających się w kierunku pionowym w przewodnicach odpowiedniej podstawki. Do górnej części saneczek jest przekreślony stolik, na którym stawia się kalibrowane naczynie szklane *N*. W dolnej części saneczki posiadają końcówkę, naciskającą na słupek węglowy *M* wzdłuż jego osi.

Nalewając lub wylewając wodę z naczynia szklanego, umieszczonego na stoliczku saneczek, można było zmieniać obciążenie słupka węglowego w granicach od 2,2 do 9 kg. Dzięki zastosowaniu przewodnic kulkowych tarcie saneczek przy przesuwaniu pionowym zmniejszone zostało do kilku gramów. Przesunięcia pionowe saneczek mierzone były zapomocą optimetru O , którego guziczek dotykał się lekkiej sztywnej poprzeczki P ,



Rys. 2

przymocowanej do saneczek. Nacisk stały guziczka optimetru wynosił około 20 gr. Przesunięcia mierzone były z dokładnością 0,5 μ , zaś opór elektryczny z dokładnością 0,01 Ω (przy pomocy mostka Kohlrauscha K), co stanowi około 1% oporu całkowitego. Przy unikaniu wstrząszeń, zwłaszcza przy nalewaniu lub wylewaniu wody za pośredni-

ctwem rurki kauczukowej, osiągnięta została zgodność kilku serji pomiarów.

Doświadczenia wykazały, że zależność oporu elektrycznego od obciążenia jest ta sama, co i zależność zmiany wysokości słupka węglowego od obciążenia. Innymi słowy: opór elektryczny jest dokładnie proporcjonalny do przyrostu (ujemnego, czy dodatniego) wysokości słupka. Widzimy, że w miarę nalewania wody opór maleje, zaś wysokość słupka zmniejsza się według tej samej krzywej OA (rys. 2). Po doprowadzeniu ogólnego obciążenia słupka do 6,2 kg zaczęto zmniejszać obciążenie, wylewając wodę z naczynia na stoliczku. Temu okresowi doświadczenia odpowiada krzywa AB . Słupek nie wraca do swego pierwotnego położenia: jego wysokość zmniejszyła się o 9 μ , zaś opór elektryczny spadł z 1,35 do

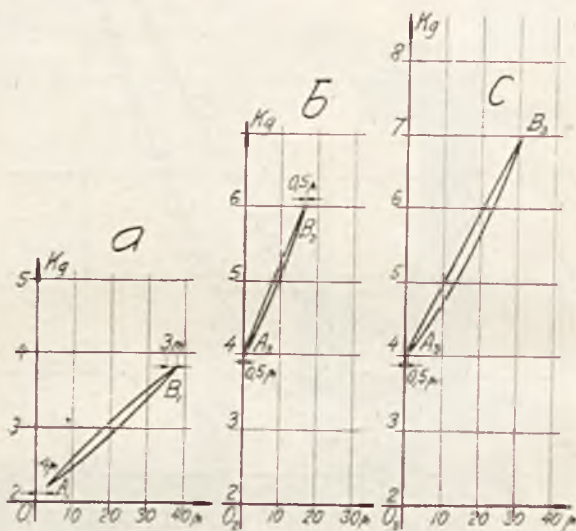


Fig. 3

1,27 Ω . Dolewając znowu wodę otrzymuje się wartości wzdłuż krzywej BC , przytem, jeśli doprowadzić do pełnego obciążenia, wynoszącego 6,2 kg, to okazuje się, że punkt A przesunie się nieco w prawą stronę. Po przejściu kilka razy od obciążenia najmniejszego do największego ustala się pewien stały cykl wartości, jak na rys. 3.

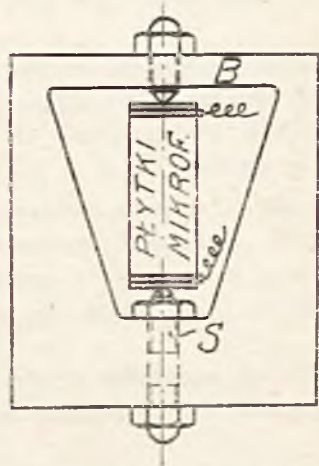
Krzywa ABC na rys. 2 przedstawia zarówno zależność oporu elektrycznego od obciążenia, jak i zależność zmiany wysokości słupka od obciążenia. Właściwie otrzymuje się dwa wykresy, nałożone jeden na drugi, dzięki odpowiedniemu doborowi skal na osi odciętych. Z wyników kilku doświadczeń tego rodzaju przekonaliśmy się, że istnieje dokładna

proporcjonalność pomiędzy oporem elektrycznym, a zmianą wysokości słupka. Na specjalną uwagę zasługiwał przytem wielokrotnie sprawdzony fakt, że każde zakłócenie w postaci wstrząśnienia lub nagłego obciążenia w jednakowy sposób odbijało się na przesunięciu wskazówki optimetru, jak i na zmianie oporu elektrycznego. Charakter krzywej $OABU$ i wykresów, podanych na rys. 3, wykazuje, że mamy tu do czynienia przede wszystkim ze zjawiskami hysterezy mechanicznej, badanej przez Bouasse'a i innych¹⁾. Struktura materiału, z jakiego wykonane są płytki mikrofonowe, otrzymywane przez prasowanie specjalnie preparowanego proszku węglowego, pozwala przewidywać, że opóźnienia sprężyste przy odkształceniach odgrywać tu muszą poważną rolę.

Następna serja doświadczeń dotyczyła zależności pomiędzy zmianą wysokości słupka od obciążenia i miała na celu znalezienie takich warunków, przy których pętla hysterezy byłyby najwęższe. W tym celu obciążano słupki w granicach od 2,25 do 3,75 kg (ys. 3 a), nalewając i wylewając wodę z naczynia i uskuteczniając pomiary zapomocą optimetru w odstępach, odpowiadających zmianie obciążenia co 0,5 kg. Po 20-krotnym powtórzeniu pełnego cyklu obciążeń okazało się, że słupki stopniowo osiadały, dochodząc do stałych wysokości. Mianowicie punkt A_1 , odpowiadający obciążeniu 2,25 kg, wykazał ostateczne przesunięcie 4μ , zaś punkt B_1 , odpowiadający obciążeniu 3,75 kg — przesunięcie około 3μ .

Po 20-krotnej zmianie obciążenia w granicach od 4 do 6 kg (rys. 3 b) przesunięcia punktów A_2 i B_2 wynosiły zaledwie po $0,5 \mu$ i odnośna pętla hysterezy była znacznie węższa. Po 20-krotnym obciążeniu w granicach od 4 do 7 kg, punkt A_3 przesunął się o $0,5 \mu$ zaś punkt B_3 pozostał w miejscu. Przy obciążeniach przekraczających 7 do 8 kg zaobserwowano znaczne osiadanie słupka.

Na podstawie otrzymanych danych zbudowany został dynamometr (rys. 4) w kształcie płytki z okienkiem trapezowym, w którym umieszczony został słupki z płytek mikrofonowych. Beleczka B została



Rys. 4

¹⁾ Th. v. Kármán: Physikalischen Grundlagen der Festigkeitslehre. Enz. d. math. Wiss. Mechanik. Tom IV, str. 727, gdzie podana jest obszerna bibliografia przedmiotu.

tak obliczona, by w pewnych warunkach doświadczalnych, ugięcia jej odpowiadały zaobserwowanym wysokościom słupka, odpowiadającym obciążeniu od 4 do 6 kg. Zapomocą śrubki wewnętrznej S uregulowano początkowy opór, posługując się przytem omometrem. Wskazania tego dynamometru są pewne, pod warunkiem kilkakrotnego przejścia przez dany cykl obciążeń i unikania zbyt silnych wstrząśnień. Próby przystosowania tego dynamometru do zapisywania szybkich drgań są w toku.

EDWARD STENZ

Przyczynek do teorji aktynometru

Contribution à la théorie de l'actinomètre

Sommaire.

L'auteur a étudié l'influence de la pression atmosphérique sur les indications des actinomètres de Michelson (actin. bimétallique) et d'Abbot (actin. à disque d'argent) en comparant leurs indications avec celles d'un pyréliomètre absolu d'Ångström.

Les observations exécutées dans les Carpathes Orientales montrent une variabilité du coefficient des actinomètres employés. L'auteur donne à titre d'exemple les valeurs du coefficient de l'actinomètre d'Abbot pour des pressions différentes (v. le tableau dans le texte polonais p. 53).

L'influence de la pression trouve son explication dans la loi de Dulong et Petit confirmée par de la Provostaye et Desains. D'après cette loi la vitesse de refroidissement d'un corps croît avec la pression et avec la différence de température entre le corps et l'entourage (v. formule p. 54).

Or l'auteur a trouvé expérimentalement que la différence de température entre le corps actinométrique et l'air environnant croît lorsque la pression atmosphérique baisse.

La différence de température a été évaluée à diverses hauteurs, ainsi p. ex. à Varsovie ($H = 132$ m) elle atteint 8.9° , au plateau Pożyżewska (1406 m) 11.1° , au sommet du mont Howerla (2058 m) 12.7° C etc.

On voit donc que, quoique la vitesse de refroidissement diminue lorsque la pression baisse, l'échauffement variable du corps actinométrique des appareils sus mentionnés occasionne un phénomène opposé.

W przeciwieństwie do metod bezwzględnych pomiarów natężenia promieniowania słonecznego, metody aktynometryczne zależą od rozmaitych czynników zewnętrznych, a przede wszystkim od własności powietrza. Za-

leżność ta uwydatnia się szczególnie w górach, gdzie gęstość powietrza jest znacznie mniejsza od normalnej.

W związku z tworzeniem górskich stacyj słonecznych w Polsce okazała się potrzeba zbadania używanych obecnie metod aktynometrycznych. W komunikacie niniejszym rozpatrujemy wpływ ciśnienia, jaki ono wywiera na wskazania aktynometrów: dwumetalicznego (Michelsona) i srebrno-tarczowego (Abbota).

Dotychczas nie było ustalonego poglądu na kwestję zależności wskazań aktynometrów od ciśnienia. Langley stwierdził podczas ekspedycji na Mount Whitney w 1881 r., że aktynometr Violle'a w górach ochładza się wolniej, wskutek czego daje wskazanie zbyt wysokie. Abbot początkowo twierdził, że wpływ ciśnienia istnieje, że jednak można go pominąć, gdyż jest bardzo nieznaczny ¹⁾. Później atoli Abbot wogóle zaprzecza istnieniu zależności wskazań aktynometru (srebrno-tarczowego) od ciśnienia ²⁾. Jednakże, według A. Ångströma, wskazania aktynometrów w zasadzie winny ulegać w pewnym stopniu zmianom ciśnienia ze względu na konwekcję, która gra zasadniczą rolę w ostygnięciu ciała czarnego w aktynometrze, a która zależy bezpośrednio od gęstości powietrza.

W latach 1923 — 1924 wykonałem szereg spostrzeżeń nad promieniowaniem słonecznym na różnych wysokościach, przyczem we wszystkich obserwacjach górskich posiłkowałem się dwiema (a w Karpatach Wschodnich nawet trzema) metodami pomiarowymi: bezwzględną (Ångströma) i względną (Abbota i Michelsona). Przyjmując, że w metodzie Ångströma, jako kompensacyjnej, zmiany ciśnienia wpływu nie wywierają, mogłem wyznaczyć zmiany współczynników aktynometrów przez porównanie wskazań tychże ze wskazaniami pyrhelimetru Ångströma. Za podstawę tych cechowań służyły mi pyrhelimetry Nr 142 i 178 a, sprowadzone do skali międzynarodowej. Wskazania miliamperomierzy były sprowadzone do wskazań m-amperomierza normalnego Zakładu Fizycznego Uniwersytetu Warszawskiego (Hartmann u. Braun Nr 520042).

Dla aktynometru Abbota (Nr 37 S. I.) otrzymałem na podstawie spostrzeżeń w Kartatach Wschodnich ³⁾ następujące wartości współczynników w porównaniu z Warszawą:

¹⁾ C. G. Abbot. Annals of the Astrophys. Obs. of the Smiths. Inst. Vol. II, p. 76. 1908.

²⁾ C. G. Abbot. The silver disk pyrhelimeter. Smiths. Misc. Coll. Vol. 56. n. 19.

³⁾ E. Stenz i H. Orkisz. Kom. Inst. Geof. U. J. K. Kosmos, 1925.

	<i>H</i>	<i>P</i>	<i>k</i>
Warszawa	132 ^m	759 ^{mm}	0,3650
Jabłonica	840	694	0,3762
połonina Pożyżewska. . .	1406	645	0,3780
Chomiak, szczyt	1544	634	0,3775
Pożyżewska, szczyt . . .	1822	615	0,3798
Howerla, szczyt	2058	596	0,3803

Według świadectwa Obserwatorium Astronomicznego w Waszyngtonie współczynnik tego przyrządu ma wynosić 0,3648. Z liczb powyższych wynika, że współczynnik tego aktynometru nie jest stały i że się zmienia o 3^o/₁₀₀ na 100 mm różnicy ciśnienia. Należy zaznaczyć, że błąd poszczególnego pomiaru zapomocą tego aktynometru wynosi w warunkach normalnych zaledwie 0,3^o/₁₀₀.

Podobne, lecz nieco większe, zmiany otrzymałem w przypadku aktynometru *Michelsona** (konstrukcja *Michelsona-Martena*, Nr 123). Wobec tego jednak, że przyrząd ten ulegał również znacznym zmianom w zależności od temperatury, podaję jego współczynniki tylko dla jednej temperatury (+ 5^o), a mianowicie: Warszawa 358, połonina Pożyżewska 382, Howerla 388. Zmienność współczynnika aktynometru *Michelsona* w zależności od ciśnienia stwierdziłem również w Beskidach, Zakopanem oraz w Szwajcarii ¹⁾.

Dla wyjaśnienia zmienności współczynników aktynometrów biorę pod uwagę zjawisko ostygania ciała czarnego w aktynometrze. Zarówno w metodach aktynometrycznych statycznych, które operują stanem stacjonarnym ciała (naprzykład w metodzie *Michelsona*), jak i w metodach dynamicznych, polegających na obserwowaniu kolejnych ogrzewań i oziębień ciała czarnego (naprzykład w aktynometrze *Abbota*) zasadniczą rolę gra konwekcja, dzięki której głównie odbywa się ochładzanie ciała. Promienowanie, które jest jedynym źródłem dopływu energii, w odprowadzaniu tej energii bierze udział znikomy (w aktynometrze *Michelsona* zaledwie w 6^o/₁₀₀); rola ta przypada głównie prądom konwekcyjnym powietrza. Z tego względu należy rozpatrzyć przedewszystkiem wpływ ośrodka gazowego na ostyganie ciała.

Pierwsze badania nad ostyganiem ciał przeprowadzili *Dulong i Petit*²⁾. Według tych badaczy szybkość ostygania ciała w atmosferze gazu może być wyrażona przez wzór empiryczny

1) E. Stenz. Prace meteorologiczne, tom I. Warszawa 1925.

2) *Dulong i Petit*. Ann. chim. et phys. 1817.

$$V = V_1 + V_2,$$

gdzie V_1 oznacza szybkość ostygnięcia w próżni, zaś V_2 wyraża wpływ gazu. Według *Dulonga i Petita* wielkość V_2 wzrasta 1,36 razy, gdy ciśnienie p zostanie powiększone dwukrotnie, natomiast wzrasta 2,35 razy, gdy powiększona zostanie dwukrotnie różnica temperatur ciała i otoczenia, t . Prędkość ostygnięcia w powietrzu da się zatem wyrazić przez wzór

$$V = V_1 + B \cdot p^{0,45} t^{1,232}.$$

Prawo to zostało sprawdzone i potwierdzone doświadczalnie przez *De la Provostaye i Desains'a* ¹⁾, którzy znaleźli nadto, że reguła proporcjonalności nie stosuje się do wszelkich ciśnień. Jednakże zastrzeżenie *De la Provostaye'a i Desains'a* dotyczy tylko ciśnień małych (do 20 mm); na podstawie ich spostrzeżeń znajdujemy, że powyżej 500 mm szybkość ostygnięcia ciał jest funkcją liniową pewnej potęgi ciśnienia, stosownie do prawa *Dulonga i Petita*.

Opierając się na wyrażeniu *Dulonga i Petita* i stosując je do rozpatrywanego przez nas zagadnienia aktynometrycznego, przyjmujemy, że szybkość ostygnięcia ciała czarnego w aktynometrze podlega z jednej strony bezpośredniemu wpływowi ciśnienia, z drugiej zaś zależy od różnicy temperatur tego ciała i otoczenia. Za otoczenie ciała aktynometrycznego przyjmuje się zwykle wnętrze aktynometru; jednak temperatura wewnętrznych ścianek aktynometru nie jest znana. Wobec tego braliśmy pod uwagę temperaturę powietrza otaczającego, która nie różni się wiele od temperatury przyrządu.

Obserwacje, które przeprowadziłem nad temperaturą ciała aktynometrycznego w górach, stwierdzają, że stopień nagrzania ciała ponad temperaturę powietrza zewnętrznego nie jest stały, lecz zmienia się zależnie od ciśnienia. I tak, dla przyrządu *Abbota*, otrzymałem na różnicę temperatur wartości następujące:

Warszawa	8°,9
połonina Pożyżewska	11°,1
Howerla, szczyt	12°,7

Dla wyjaśnienia zmienności wskazań aktynometru mamy więc z jednej strony różne ciśnienia powietrza, z drugiej — różny stopień nagrzania ciała aktynometrycznego. Aby w przybliżeniu ocenić prędkość osty-

¹⁾ *F. De la Provostaye et P. Desains. Ann. chim. et phys. 12, 1844; 16, 1848; 22, 1848. Pogg. Ann., 68, 1846, 69, 1846.*

gania aktynometru w górach w stosunku do tejże w warunkach normalnych, przyjmując, że różnica temperatur ciała aktynometrycznego i jego otoczenia wzrasta w tym samym stosunku, co zaobserwowana przezemnie różnica temperatur ciała i powietrza. Można wówczas napisać, że prędkość ostygnięcia ciała w górach w stosunku do tejże pod ciśnieniem normalnym wyrazi się wzorem

$$\frac{V'_2}{V_2} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{0,45} \cdot \left(\frac{t'}{t}\right)^{1,222}$$

Biorąc, jako przykład, warunki aktynometryczne w Karpatach Wschodnich, otrzymujemy: stosunek ciśnień 0,85 (Poż.) względnie 0,79 (How.), stosunek różnic temperatur 1,25 (Poż.) wzgl. 1,42 (How.). Stąd otrzymujemy stosunek wielkości $V'_2 : V_2$ równy 1,22 (Poż.) i 1,39 (How.). Ponieważ jednak wielkości V'_2 i V_2 odtwarzają tylko rolę gazu, więc stosunek prędkości ostygnięcia $V' : V$ będzie w obu przypadkach nieco mniejszy. W każdym razie z rozważań nad ostygnięciem ciał wynika, że jakkolwiek pod zmniejszonym ciśnieniem szybkość ostygnięcia powinna być mniejsza, to jednak z powodu większego spadku temperatur między wnętrzem aktynometru a powietrzem zewnętrznym szybkość ostygnięcia wzrasta, powodując zmniejszenie wskazań aktynometru. To zmniejszenie się wskazań aktynometru objawia się przez powiększenie jego współczynnika.

Dla wyżej przytoczonych punktów obserwacyjnych w Karpatach powiększenie wartości współczynnika wynosi dla przyrządu *Abbota* około 4% i dla aktynometru *Michelsona* około 7 — 8%, a więc znacznie mniej, niż by to wynikało ze wzoru *Dulonga i Petita*. Stąd przypuszczać należy, że zwiększenie ochładzania się ciała aktynometrycznego odbywa się w znacznie mniejszym stopniu. Tem niemniej jednak wpływ zmian ciśnienia i związanych z nimi zjawisk wtórnych na wskazania aktynometrów wydaje mi się stwierdzony, zarówno na podstawie spostrzeżeń, jak i przez rozważania teoretyczne. Okoliczność ta znacznie ogranicza zakres stosowania metod aktynometrycznych do badań promieniowania słonecznego.

W. KAPUŚCINSKI.

O fluorescencji par kadmu

Komunikat wstępny

Sur la fluorescence de la vapeur du cadmium

Sommaire.

L'auteur est parvenu à mettre en évidence la fluorescence de la vapeur du cadmium. La vapeur contenue dans un ballon en quartz, soigneusement vidé et chauffé à 500° environ, éclairée au moyen d'un faisceau de la lumière ultraviolette, montre une belle fluorescence bleue.

La lumière excitatrice s'étend à un assez grand intervalle de longueur d'onde. En effet, quoique la lumière d'une étincelle condensée entre électrodes en *Cd* soit particulièrement active, néanmoins la lumière d'autres sources (étincelle entre électrodes en *Sn*, *Pb*, *Fe*, *Cu* etc., ainsi que celle donnée par l'arc au *Fe*, *Cd*, *Hg*) excite une fluorescence perceptible.

L'interposition d'une lame en verre uviol fait disparaître la fluorescence complètement. Les ondes excitatrices s'étendant donc à partir de 3000 Å environ.

La pureté tout-à-fait exceptionnelle de la vapeur du *Cd* semble être la condition nécessaire pour l'excitation de la fluorescence. L'addition d'une petite quantité d'hydrogène qui était introduit par diffusion en chauffant le ballon contenant la vapeur du *Cd* dans une flamme d'un bec Bunsen pendant 14 heures fait disparaître totalement la faculté de fluorescence.

En faisant augmenter la température du ballon on aperçoit la fluorescence vers 450° C. Progressivement elle devient plus intense, atteignant le maximum vers 650°—700°, pour diminuer ensuite. Elle devient difficilement perceptible au-dessus de 950°.

D'autre part on a remarqué que l'évaporation rapide du métal rassemblé en un point de la paroi augmente l'intensité de la lumière de fluorescence d'une façon notable.

Le spectre de la lumière de fluorescence présente dans la partie visible une bande continue large et diffuse, s'étendant de 5000 Å à 3950 Å environ et dont le maximum d'intensité se trouve vers 4630 Å.

W związku z badaniem widm pasmowych kadmu i cynku nasunęło się pytanie, czy pary tych metali wykazują fluorescencję, analogiczną do znanej zielonej fluorescencji par rtęci. W celu rozstrzygnięcia tego zagadnienia, wykonano następujące doświadczenie:

Do kulki kwarcowej, starannie opróżnionej i uwolnionej od gazów zaadsorbowanych przez parodniowe ogrzewanie do wysokiej temperatury, wdestylowano kilka miligramów czystego kadmu, poczem odcięto kulkę od pomp. Umieściwszy ją w piecu nichromowym, przepuszczano przez nią przy pomocy soczewki kwarcowej wiązkę światła pobudzającego: skondensowanej iskry, łuku, względnie lampy rtęciowej.

Stwierdzono, że w szerokim przedziale temperatur i gęstości pary występuje istotnie fluorescencja par kadmu w postaci wiązki o barwie niebieskiej wyraźnie odgraniczonej odpowiednio do biegu promieni pobudzających. Przy stopniowym podnoszeniu temperatury pieca pojawiają się około 450° C pierwsze ślady światła fluorescencji; natężenie jej wzrasta wraz z dalszym wzrostem temperatury i w granicach od 600° do około 750° C, stanowi ona zjawisko bardzo wybitne. Przy temperaturach jeszcze wyższych, jasny blask pieca przeszkadza bezpośredniej obserwacji fluorescencji; jednakże ekran ze szkła niebieskiego, usuwając blask pieca, pozwala stwierdzić wizualnie występowanie fluorescencji do temperatury 950° C i wyżej, chociaż natężenie jej jest znacznie mniejsze.

W celu odgraniczenia obszaru pobudzenia fluorescencji, używano najrozmaitszych źródeł światła, jak na przykład iskrę skondensowaną pomiędzy elektrodami z *Cd*, *Zn*, *Al*, *Cu*, *Fe*, *Mg*, *Pb*, *Sn*, *C*, *Bi* i *Tl*; łuki: żelazny, kadmowy, węglowy; wreszcie lampę rtęciową. Niemal wszystkie te źródła dawały mniej lub więcej intensywną fluorescencję. Szczególnie aktywną okazała się pod tym względem iskra *Cd*; iskra *Mg* daje bardzo słabą fluorescencję, łuk węglowy nie daje jej wcale w stopniu dostreżalnym.

Fakt, że tak różne źródła promieniowania pobudzają omawianą fluorescencję, przemawia za tem, że obszar jej pobudzenia musi być dość szeroki; leży on w każdym razie poniżej 3000 Å, ponieważ nie tylko cienka warstwa szkła zwykłego, ale i uwiolu, umieszczona w biegu promieni pobudzających, gasi fluorescencję całkowicie.

Niewielkie domieszki gazów obcych zdają się mieć również wpływ

niszczący na omawianą fluorescencję, jak to wynika z następującego doświadczenia:

Kulkę, która wykazywała bardzo intensywną fluorescencję, ogrzewano palnikiem Bunsena w ciągu 14 godzin, poczem przekonano się, że jej zdolność fluoryzowania zanikła całkowicie. Jest to zapewne w związku z dyfuzją wodoru z gazu świetlnego poprzez kwarc rozżarzony. Aby przekonać się o obecności wodoru w kulce, pobudzano ją do świecenia w temperaturze zwykłej zapomocą wyładowań bezelektrodowych transformatora Tesli. W widmie stwierdzono występowanie prążków wodoru, których przed ogrzewaniem nie było.

W celu zbadania oddzielnie wpływu temperatury i gęstości na fluorescencję, użyto naczynka kwarcowego, o 2 okienkach płaskorównoległych, opatrzonego boczną rurką, dolutowaną pod kątem prostym. Naczynko i rurka mogły być ogrzewane niezależnie od siebie w dwu piecykach oddzielnych.

Stwierdzono to przedewszystkiem, że podczas szybkiego parowania kropelek metalu skroplonych na jednym z okienek, fluorescencja występowała szczególnie intensywnie. Jednakże istnienie jej w kulce, gdzie trwała destylacja jest wykluczona, dowodzi, że proces parowania nie jest warunkiem niezbędnym występowania fluorescencji omawianej.

Badanie jej widma jest dość utrudnione ze względu na długie ekspozycje, konieczne wobec stosunkowo niewielkiego natężenia jej światła (kilka godzin nawet przy użyciu spektrografu o małej dyspersji). Trudności sprawia również usunięcie światła pobudzającego, rozproszonego przez ścianki naczynia. Jednakże zarówno sam wygląd widma, jak krzywe, otrzymane przez sfotometrowanie klisz zapomocą mikrofotometru samozapisującego, wykazują, że widmo to ma charakter bardzo szerokiego, rozmytego pasma ciągłego, rozciągającego się od 5000 Å do 3950 Å w przybliżeniu, przyczem zwłaszcza po stronie krótkofalowej spadek natężenia jest bardzo łagodny.

Maximum natężenia przypada około 4630 Å. Ten typ widma odpowiada zupełnie analogicznemu widmu fluorescencji par rtęci.

Dalsze szczegółowe badania nad omawianymi zjawiskami są w toku.

Panu Profesorowi S. Pieńkowskiemu za cenne rady i wskazówki, których mi nie szczędził podczas mej pracy, pozwalam sobie złożyć najserdeczniejsze podziękowania.

*Zakład Fizyczny
Uniwersytetu Warszawskiego*

F. E. VOLOCHINE

O budowie jąder atomowych

La structure des noyaux atomiques

§ 1. **Introduction.** D'après les théories de sir E. Rutherford et de M. Bohr, l'atome est formé d'un noyau chargé d'électricité positive, portant presque toute la masse atomique, et d'un nombre correspondant d'électrons éloignés du noyau. Le numéro d'ordre de l'élément détermine la charge positive du noyau ainsi que le nombre d'électrons extérieurs. Nos connaissances actuelles ont amené M. Bohr à construire un schéma de la distribution des électrons extérieurs.

Le phénomène de la désagrégation naturelle et artificielle des éléments constitue la base de nos études sur la structure du noyau. Nous avons constaté dans la désintégration naturelle les radiations dites α , β et γ . Quant à la désagrégation artificielle, on a découvert d'abord la radiation hydrogénique (Rutherford), ensuite la radiation α (Kirsch et Pettersson). Il est probable qu'on parviendra à l'avenir à constater aussi les radiations β et γ provenant des éléments légers et la radiation hydrogénique des éléments lourds. Ces faits suffisent pour montrer que tous les noyaux atomiques sont formés par les mêmes systèmes élémentaires soumis à des lois identiques.

Il a été constaté, après la découverte des lois du déplacement (Fajans—Soddy) que tous les éléments (et non pas seulement les éléments lourds) suivent la loi relative à la transformation α . La découverte due à Aston, des éléments isobariques parmi les éléments non radioactifs permet d'étendre, en outre, la deuxième loi de déplacement β - à l'ensemble du système périodique et de fonder là-dessus notre conception de l'unité de la structure de tous les noyaux atomiques.

§ 2. **Aperçu des idées actuelles sur la structure des noyaux atomiques.** Il est universellement admis que les unités fondamentales dont les noyaux sont formés, sont le proton (noyau d'hydrogène H^1) et l'électron β . Le nombre de protons correspond au poids atomique

de élément; à ce groupe de protons vient s'ajouter un nombre d'électrons, égal à la différence du poids atomique et du numéro d'ordre du noyau. Tous ces protons et électrons formant la masse compacte du noyau sont maintenus en état d'équilibre statique par les forces électrostatiques (loi de Coulomb) Pour expliquer les radiations α , on admet que le noyau contient des systèmes statiques spéciaux formés de 4 protons et de 2 électrons chacun (particules α); ces systèmes sont intimement liés entre eux et isolés dans un certain degré du reste des protons et des électrons.

Pour expliquer pourquoi la transformation α est suivie de la transformation β , on croit devoir supposer (L. Meitner) l'existence d'un système de 4 protons et de 4 électrons qui ne forment pas dans leur ensemble un atome d'hélium, mais un noyau neutre de cet élément. A ce point de vue les noyaux ne sont formés que de particules simples, H_1^+ et β , qui constituent dans le noyau une masse compacte, formée d'un petit nombre de H_1^+ et β (H_4^+ , H_4^+) liés entre eux par des forces électrostatiques. Au point de vue de ces théories, précisée par Sir E. Rutherford dans sa „Bakerian Lecture“¹⁾ les noyaux des éléments tels que C_{12}^6 et O_{16}^8 ne pourraient être formés seulement de particules α (H_4^+), étant donné que celles-ci pourraient uniquement se repousser.

§ 3. Nouvelle théorie de la constitution des noyaux.

Contrairement aux théories qui dominent aujourd'hui, l'auteur suppose que le noyau d'hélium ne constitue pas un système statique, mais bien un système dynamique formé de $4H_1^+$ et 2β , possédant un moment magnétique. En se plaçant à ce point de vue il est possible de considérer le noyau comme étant formé uniquement de particules α (H_4^+), sans qu'il y ait des électrons supplémentaires destinés à assurer la cohésion de ces dernières; les particules α se repousseraient mutuellement en vertu des forces électrostatiques, mais elles seraient attirées les unes vers les autres par les forces magnétiques. Or, comme on ne saurait construire tous les noyaux à l'aide de particules α j'ai cherché à trouver des systèmes dynamiques plus élémentaires encore que H_4^+ , formés d'un certain nombre de protons et d'électrons et possédant une charge positive et un moment magnétique. J'ai été guidé dans ces recherches par une hypothèse sur la corrélation existant entre le poids atomique (isotopique A) et la charge positive du noyau (Z) et exprimée par la formule

$$3Z > A \geq 2Z \quad (1)$$

Au moyen de la condition $2Z = A$, l'auteur a trouvé H_2^1 (isotope de l'hy-

¹⁾ Proc. R. S., London, 1920, 97, p. 378.

drogène de poids atomique deux (2)) qui entre dans la constitution de la particule α , tandis que la condition $A > 2Z$ l'a conduit à trouver H_2^1 (l'autre isotope de l'hydrogène, de poids atomique trois (3)). Comme résultat définitif, l'auteur propose ¹⁾ la formule suivante pour la structure des noyaux atomiques

$$H^Z = (3Z - A) H_2^1 + (A - 2Z) H_3^1, \quad (2)$$

A et Z étant des nombres positifs, entiers.

Un noyau poids atomique A (isotope) et de la charge positive Z est formé de $(3Z - A)$ isotopes d'hydrogène de poids atomique 2 et de $(A - 2Z)$ isotopes d'hydrogène de poids atomique 3. Il faut ajouter qu'on n'a trouvé aucun élément formé exclusivement de H_3^1 .

Les transformations radioactives expliquent ce fait et répondent à la question pourquoi les particules H_2^1 ne sauraient former un noyau à elles seules; pour que le système soit stable, il doit renfermer à côté de H_2^1 et H_3^1 les particules $\alpha = H_4^2$ (Voir le § suivant).

§ 3. Transformations radioactives. En appliquant à notre formule les lois de déplacement de Fajans et de Soddy, nous considérerons les phénomènes comme se déroulant à l'intérieur du noyau et conduisant à la transformation d'un élément en un autre, ainsi qu'aux radiations α et β . La transformation α change Z en $Z - 2$ et A en $A - 4$; en remplaçant A et Z respectivement par $A - 4$ et $Z - 2$ nous obtiendrons pour le noyau du produit dérivé la formule suivante

$$H_{A-4}^{Z-2} = (3Z - A - 2) H_2^1 + (A - 2Z) H_3^1 \quad (3)$$

qui montre que le nombre de H_3^1 n'a pas changé, tandis que le nombre de H_2^1 est diminué de 2.

La transformation β change Z en $Z + 1$, sans modifier A ; le produit dérivé sera donc représenté dans ce cas par la formule

$$H_A^{Z+1} = (3Z + 3 - A) H_2^1 + (A - 2Z - 2) H_3^1 \quad (4)$$

Cette formule montre que la perte d'un électron par le noyau est due à la transformation de $2H_3^1$ en $3H_2^1$.

Les transformations α et β sont accompagnées d'émission d'une grande quantité d'énergie. Pour expliquer ce fait on est obligé d'admettre que les poids atomiques des H_2^1 et H_3^1 diffèrent un peu de nombres entiers.

¹⁾ F. E. Volóšin. Sur la structure des noyaux atomiques des éléments chimiques du système périodique tout entier. Casopis pro přest. mat. a fys. roč. LII, 1923.

Les déterminations du poids atomique de Li_6^3 et de Li_7^3 ($6,005 \pm 0,005$ et $7,005 \pm 0,005$) faites par Aston au moyen du spectrographe de masse, et de Be_9^4 et N_{11}^7 (9,018 et 14,008) faites par Hönigschmidt, ont beaucoup contribué à la détermination des poids exacts des isotopes en question. Je suppose que le noyau d'azote ne diffère des noyaux de C et O que par la présence d'une particule H_2^1 ; les structures de ces atomes seraient par conséquent

$$C = 2 H_4^2 + 2 H_2^1,$$

$$N = 2 H_4^2 + 3 H_2^1,$$

$$O = 3 H_4^2 + 2 H_2^1.$$

C et O ne diffèrent entre eux que par le nombre de H_4^2 . Il en résulte que le poids atomique de H_2^1 est 2,008. En supposant que Be_9^4 soit formé de $H_4^2 + H_3^1 + H_2^1$ on obtient pour H_3^1 le poids atomique 3,010, ceci en supposant le poids atomique d'hélium égal à 4.

Ainsi la transformation α consisterait en ce que $2 H_2^1$ s'unissent dans le noyau pour former une particule plus complexe H_4^2 , ce qui est accompagné d'une transformation de masse en énergie en raison du „Packeffekt“. L'énergie obtenue ainsi est destinée: 1^o) à arracher la particule α du noyau, 2^o) à lui communiquer l'énergie cinétique et 3^o) à accomplir dans le noyau le travail du déplacement et du regroupement des systèmes élémentaires H_2^1 et H_3^1 . La transformation α satisfait donc aux formules

$$H_2^1 + H_2^1 = H_4^2 + 0,016 c^2, \quad (5)$$

$$2,008 + 2,008 = 4,000 + 0,016,$$

c étant la vitesse de la lumière.

On a pour la transformation β

$$H_3^1 + H_2^1 = H_4^2 + H_2^1 + 0,012 c^2 + \beta, \quad (6)$$

$$3,010 + 2,008 = 4,000 + 2,008 + 0,012$$

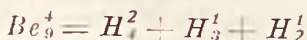
On voit ainsi que H_4^2 se forme dans ces deux cas mais il quitte le noyau dans le premier cas tandis que dans le second il reste avec le H_2^1 nouvellement formé. Si H_4^2 peut se former par la fusion soit de deux H_2^1 soit de deux H_3^1 , on peut aussi admettre qu'il se forme par l'union de H_3^1 avec H_2^1 . En faisant cette hypothèse et en observant que, d'après notre théorie, H_3^1 et β ne peuvent pas rester dans le noyau, on obtient la formule suivante

$$H_3^1 + H_2^1 = H_3^2 + \beta + H_1^1 + 0,010 e^2,$$

$$3,010 + 2,008 = 4,000 + 1,008 + 0,010. \quad (7)$$

Cette transformation est aussi accompagnée d'une émission d'énergie, mais en quantité moindre que dans les deux cas précédents. La transformation (7), a comme résultat l'émission d'hydrogène neutre ($H_1^1 + \beta = H_1^0$); l'atome en désagrégation retient donc sa charge; en d'autres termes, on obtient un isotope du même élément de poids atomique $A - 1$.

Il est probable que cette transformation explique la présence d'hydrogène dans beaucoup d'éléments. Cette loi explique en outre l'existence des isotopes dont les poids atomiques diffèrent d'une, de deux ou de trois unités ($A - 1$, $A - 2$, $A - 3$). La même loi de radiation hydrogénique explique d'une façon très simple l'existence des rayons corpusculaires particulièrement longs de H_1^1 lorsqu'on désagrège artificiellement certains éléments, comme p. ex. l'aluminium. Cette loi appliquée à la formule



permet d'expliquer l'absence d'un isotope du *Be* de poids atomique 8 et la présence d'une grande quantité d'hélium et hydrogène dans les composés du *Be* qui se décompose sous l'influence de la transformation hydrogénique en deux H_3^2 et un H_3^0 ; il devrait y avoir un atome d'hydrogène pour deux atomes d'hélium.

L'énergie émise (en raison du „Packeffekt“) lors de la formation d'un H_3^2 par la fusion de deux H_2^1 est égale à $23,76 \cdot 10^{-6}$ ergs et pour la transformation d'une particule β — à $17,82 \cdot 10^{-6}$ ergs. L'énergie cinétique des particules α les plus rapides, émises par le *ThC'* (voir le tab. IV) est de $14,00 \cdot 10^{-6}$ ergs; celle des rayons β les plus rapides de *RaC* est de $3,04 \cdot 10^{-6}$ ergs.

Nous supposons qu'une certaine quantité d'énergie est dépensée même dans les particules α et β les plus rapides pour arracher les particules et pour le regroupement des systèmes élémentaires, composant le noyau, ce qui modifie la constante de désagrégation.

L. Meitner et surtout Ellis qui ont dernièrement mesuré par la méthode photoélectrique certains rayons γ émis par le *RaB + C*, *ThB + C*, ont démontré d'une façon évidente que les rayons γ suivent la même loi additive que celle qui se rapporte aux rayons X . Nous étendons de même la théorie des quanta au noyau, ce qui nous amène à supposer dans le noyau l'existence de niveaux d'énergie. Nous devons,

par conséquent, placer les systèmes élémentaires composant le noyau: H_4^2 , H_2^1 , H_3^1 à des niveaux correspondants et supposer, en outre, l'existence d'autres niveaux autour du noyau, qui peuvent être atteints par les particules lorsque le noyau absorbe une certaine quantité d'énergie.

L'origine des rayons γ s'expliquerait donc de la façon suivante: ces rayons prennent naissance lors du passage des particules H_2^1 et H_3^1 à des niveaux plus bas. Cette conception du noyau permet d'établir une corrélation intéressante entre l'énergie des particules α et β d'une part et l'énergie des rayons γ de l'autre.

La transformation α consiste en ce que deux particules H_2^1 approchent si près l'une de l'autre qu'elles s'unissent en une masse compacte et émettent en même temps l'énergie correspondant au „Packeffekt“. Cette énergie est dépensée 1) pour communiquer à la particule α une vitesse déterminée, 2) pour l'arracher du reste du noyau et 3) pour faire passer des systèmes élémentaires du noyau à des niveaux plus élevés. Une partie de cette dernière portion d'énergie peut être émise sous la forme de rayons γ lors d'une transformation α ce qui a lieu p. ex. dans le *Ra*, le *Ra Th*, le *Ra Ac*.

En supposant que le travail d'arrachement soit différent pour α et β , mais identique pour tous les α ainsi que pour tous les β de chaque série radioactive et étant donné que la somme totale d'énergie émise est constante pour tous les α et pour tous les β respectivement, nous arrivons à la conclusion que la quantité d'énergie absorbée par le noyau est d'autant plus considérable que l'énergie cinétique des particules est moindre. Or, comme l'absorption de l'énergie cinétique dans le noyau est sujette à la loi des quanta, celle-ci doit déterminer l'énergie des particules α et β : les différences d'énergie existant entre diverses particules α et β doivent être égales à celles qui distinguent divers niveaux et qui sont révélées par les rayons γ . En désignant l'énergie dégagée lors de la formation d'une particule α par $E_\alpha = 23,76 \cdot 10^{-6}$ ergs = const., l'énergie d'arrachement par $A_\alpha = \text{const.}$, l'énergie cinétique des particules α par E_α^{Ra} (selon l'élément) et finalement le travail accompli à l'intérieur du noyau par J_α^{Ra} , on obtient pour *Ra* et *Jo* (p. ex.) les [deux formules suivantes

$$E_\alpha = E_\alpha^{Ra} + A_\alpha + J_\alpha^{Ra},$$

$$E_\alpha = E_\alpha^{Jo} + A_\alpha + J_\alpha^{Jo},$$

d'où

$$J_\alpha^{Jo} - J_\alpha^{Ra} = E_\alpha^{Ra} - E_\alpha^{Jo}.$$

Cette formule permet de déterminer les relations mutuelles des niveaux en se basant sur les connaissances actuelles de l'énergie des particules α .

Si cette conclusion est exacte, les différences d'énergie cinétique de diverses particules α devraient subir, ainsi que les rayons γ , la même loi additive. Cela a lieu en effet. Dans le tableau 4 on voit les différences minima de l'énergie cinétique de deux particules α . Par exemple $E_{\alpha}^{K\alpha}$ est diminué de $E_{\alpha}^{J\alpha}$ et non de E_{α}^{III} ou E_{α}^{VI} puisqu'il s'agit d'obtenir une différence minima; les autres différences d'énergie ont été calculées d'une façon analogie. Le tableau 3 relatif aux particules β montre les différences minima (I—V) de l'énergie cinétique de ces particules. Le tableau 1 exprime les énergies γ directement observées par Ellis et Meitner.

L'examen de ces tableaux permet de constater ce qui suit:

1) La loi additive régit tant les rayons γ que les différences d'énergie cinétique des particules α (voir I α , II α et VI α — V α),

2) Sur les onze rayons γ jusqu'ici étudiés de la série *Ra* l'énergie de quatre rayons est identique à la différence d'énergie des particules α ou des particules β (tableau 1, voir III, IV, VII, XI); l'énergie de six rayons γ est identique aux différences des différences de l'énergie cinétique des particules α ou β (tableau 1, voir I, II, VI, VIII, IX, X) et l'énergie d'un rayon γ est identique à la différence d'énergie de deux autres rayons γ .

3) Les différences d'énergie cinétique des particules β proviennent soit des énergies des rayons γ ou de leurs différences, soit des différences d'énergie cinétique des particules α .

Nos trois tableaux (4, 3, 1) permettent de prévoir, l'existence de rayons γ monochromatiques et doués d'une énergie plus grande mais qui jusqu'à présent n'ont pu être soumis à des mesures. Le tableau 1 ne contient pas de rayons γ correspondant aux différences maxima de l'énergie cinétique α (voir III α = $2,782 \cdot 10^{-6}$ ergs) et β (voir V β = $1,531 \cdot 10^{-6}$ ergs). Cela est dû aux défauts de la méthode de Ellis et de Meitner. On ne saurait se servir de la méthode photoélectrique pour la détermination des rayons γ particulièrement courts et doués par conséquent d'une grande énergie; or la présence de ces rayons dans la série *Ra* a pu être constatée à l'aide d'autres méthodes. La détermination de ces rayons γ constitue un problème des plus importants et notre théorie peut contribuer à sa solution en donnant des indications à quelle énergie des rayons on devrait s'attendre.

Nous nous abstenons de donner la liste complète des rayons γ en nous bornant à indiquer quatre rayons parmi les plus courts postulés par no-

tre théorie (voir tableau 1). L'énergie des rayons γ — $1,223.10^{-6}$ — est presque égale à l'énergie $\text{III}\beta + \text{IV}\beta$ et $\text{VII}\alpha - \text{V}\beta = 1,251.10^{-6}$ ergs; on voit que les deux combinaisons donnent des résultats presque identiques; la différence $\text{V}\beta - \gamma$ (1,23) fait $0,30.10^{-6}$ ergs (1,53 — 1,23) ce qui représente l'énergie de $\text{III}\gamma$.

De plus, notre théorie explique aisément l'ordre dans lequel se succèdent les transformations radioactives: $\alpha\beta\beta\alpha$ et $\alpha\beta\alpha\beta\alpha$. La transformation β donnant origine à de nouvelles particules H_2^1 , la transformation α redevient possible; or, comme après deux transformation β on voit apparaître dans le noyau deux nouvelles particules H_2^1 , les chances pour qu'une particule α prenne naissance s'accroissent davantage.

Il n'est point indispensable de recourir à des hypothèses spéciales (comme celle de Meitner par exemple) afin d'expliquer l'ordre des radiations consécutives.

Il importe de préciser que les phénomènes qui ont lieu au dedans du noyau et qui aboutissent aux radiations α et β donnent naissance dans les deux cas aux particules H_4^2 ; pourtant, dans le premier cas la particule H_2^1 est émise tandis que dans le second elle reste dans le noyau dont elle semble former la partie la plus stable. Ceci occasionne la formation d'un élément nouveau plus stable que l'élément d'origine. Nous estimons pour cette raison que tout noyau stable n'est point uniquement formé de H_2^1 et de H_3^1 ; il contient aussi de H_4^2 ce qui explique les différentes quantités des isotopes. Nous pensons que les isotopes les plus stables sont, en même temps, ceux dont la quantité est plus grande. Pour un même nombre de H_4^2 l'isotope est d'autant plus stable qu'il contient plus de H_3^1 par rapport au nombre de H_2^1 et pour un nombre égal de H_4^2 il est d'autant moins stable qu'il y a plus de H_2^1 et moins de H_3^1 . Le remplacement de H_4^2 par H_2^1 rend possible l'existence d'isotopes ayant des poids atomiques différant entre eux de 0,016 et apparaissant aussi, bien entendu, dans des quantités différentes. Ce fait rend nécessaire l'étude de la structure des lignes obtenues à l'aide du spectrographe de masse (Aston, Dempster).

§ 5. L'origine des éléments. D'après notre théorie des transformations radioactives la constitution des éléments lourds U , Th ne permet pas de faire dériver de ces éléments tous les membres du système périodique. Il suffit de faire avec



les trois transformations radioactives énoncées ci-dessus pour se convaincre qu'il est impossible d'obtenir de l'uranium un élément ayant un nu-

méro d'ordre inférieur à 56 (*Ba*). Il en résulte immédiatement que l'origine des éléments est à chercher non seulement dans la désagrégation des noyaux mais aussi dans leur synthèse.

Nous laisserons de côté la question de la formation de H_2^1 et de H_3^1 . En supposant l'existence d'un milieu gazeux formé de H_1^1 , β , H_2^1 , H_3^1 nous admettons la formation de groupes composés de ces particules élémentaires et liés d'une façon plus ou moins intime.

En examinant toute une série de combinaisons de plusieurs particules H_2^1 , H_3^1 et en les soumettant à toutes les transformations possibles: α , β , $H_1^1 + \beta$, nous trouvons que tout groupe de ce genre donne, comme résultat final de sa désagrégation, un des éléments réellement observés.

A l'appui de notre thèse, examinons, à titre d'exemple, les groupes formés par

$$1) 3 H_2^1, \quad 2) 2 H_2^1 + H_3^1, \quad 3) 2 H_3^1 + H_2^1, \quad 4) 3 H_3^1,$$

Le premier groupe subit la transformation α qui conduit à l'émission d'une énergie double de celle qui est nécessaire pour décomposer H_2^1 en $2 H_1^1$ et β .

Le deuxième groupe est susceptible de subir deux sortes de transformations: α et hydrogénique $H_1^1 + \beta$. La transformation α dégage une énergie de $0,016 c^2$ ergs suffisante pour la décomposition d'un H_3^1 en $3 H_1^1$ et 2β ce qui ne demande que $0,016 c^2$ ergs. Comme résultat de la transformation α apparaissent soit le $H_4^2 + H_2^1 = Li_6^3$ soit l'hélium et l'hydrogène. Or la transformation hydrogénique du deuxième groupe doit aboutir à la naissance du groupe $H_4^2 + H_2^1 = Li_6^3$, mais dans ce cas la quantité d'énergie émise est de $0,010 c^2$ ergs ce qui suffit également pour décomposer un H_2^1 en $2 H_1^1 + \beta$ isolés; nous obtiendrons donc soit Li_6^3 soit l'hélium et l'hydrogène; mais dans le second cas nous obtiendrons une quantité d'énergie moindre que dans le premier. Pour cette raison, il est plus probable que Li_6^3 se forme de la deuxième manière et non de la première.

Le troisième groupe est susceptible de subir soit la transformation β soit la transformation hydrogénique. La transformation β donne le groupe $H_1^1 + 2 H_2^1 = Be_4^4$, l'énergie émise — $0,012 c^2$ ergs — décompose une particule de H_2^1 en $2 H_1^1$ et β ce qui peut de nouveau aboutir à la formation de Li_6^3 ou bien, ce qui est plus probable, cette énergie prépare la transformation suivante α précédée par β et qui change finalement le groupe entier en hélium. C'est là un exemple de transformations consécutives β et α qu'on observe dans la série *Ac*. L'absence d'un isotope de *Be* du poids atomique huit est facilement expliquée par notre théorie.

La transformation hydrogénique du même groupe ($H_2^1 + 2 H_3^1$) con-

duit au $H_4^2 + H_3^1 = Li^3$; l'énergie émise lors de ce phénomène $-0,010 c^2$ ergs — ne suffit pas pour décomposer un H_3^1 en $3 H_1^1 + 2 \beta$ ce qui est important pour expliquer les différences des quantités d'isotopes du Li^3 et Li^7 .

Le quatrième groupe n'est susceptible de subir que la transformation β et donne



l'énergie qui se dégage à cette occasion $-0,012 c^2$ ergs — suffit pour arracher H_2^1 et pour le décomposer en $2 H_1^1 + \beta$ ce qui ferait naître $H_2^4 + H_3^1 = Li^3$. Il est pourtant plus probable que l'énergie en question contribue à préparer la transformation hydrogénique qui fait suite à la transformation β . Ce phénomène est accompagné d'une nouvelle émission d'énergie libre d'une quantité de $0,010 c^2$ ergs; les $2 H_1^1$ restants se décomposeront sous l'influence de cette énergie en H_1^2 isolés, c'est-à-dire en deux particules α . La transformation hydrogénique du Be ne donne donc pas d'isotope de cet élément du poids atomique 8, mais donne lieu à la naissance de l'hélium et de l'hydrogène.

Il est intéressant de noter que Lord Rayleigh a trouvé dans les composés du Be une grande quantité d'hélium, ce qui s'accorde bien avec notre théorie.

Ces deux faits, notamment d'une part l'absence d'un isotope du Be ayant le poids atomique 8, d'autre part la présence d'une grande quantité d'hélium dans cet élément — constituant, d'après notre théorie, deux phénomènes étroitement liés et dont l'un explique l'autre.

§ 5. **Les isotopes de l'hydrogène H_2^1 et H_3^1 .** Ce n'est pas seulement par leur masse que nos isotopes d'hydrogène de poids atomique 2,008 et 3,010 diffèrent de l'hydrogène ordinaire de poids atomique 1,008. Nous supposons qu'ils possèdent un énorme moment magnétique qui ne provient pas de l'électron extérieur mais bien du noyau même, ce dernier représentant, selon notre théorie, un système dynamique. Ces énormes forces magnétiques permettent d'unir plusieurs H_2^1 et H_3^1 en des groupes séparés constituant les noyaux des éléments connus. Mendéléeff supposait l'existence d'un élément du poids atomique 2 ou 3 dans la septième colonne avant l'hélium et possédant, par conséquent, le numéro d'ordre $Z = 1$; il attribuait à cet élément une affinité chimique universelle dépassant celle que possède le fluor.

La présence dans les noyaux H_2^1 et H_3^1 d'un champ magnétique intense explique parfaitement l'absence sur la terre de ces éléments; il est probable qu'ils existent dans les étoiles à température élevée. Les lignes

démessurement larges d'hydrogène dans les spectres de certaines étoiles ainsi que lignes spectrales inconnues sur la terre qui y ont été révélées militent en faveur de l'hypothèse de Mendéléieff de notre théorie.

LITTÉRATURE

1. Ellis C. D., Proc. R. S. London. A. 99, 101, 105. 1921—4.
2. Meitner L., Z. f. Phys. 1920—4.
3. Meitner L., Ergebnisse d. exakt Naturwiss. v. III, 1924.

Prague

Institut de Physique Expérimentale

2/II 1925.

T A B L E A U 1

L'énergie mesurée γ de la série *Ra*.

Énergie mesurée expérimentalement	Énergie calculée	La loi additive
i RaD 0,0727.10 ⁻⁶	0,072.10 ⁻⁶ =III β -II α	.10 ⁻⁶
II RaB 0,0850 „	0,089 „ =III α -I α 0,092 „ =I β	0,085=IV γ -III γ ; 0,090=X γ -VIII γ 0,084=VII γ -IV γ ; 0,093=IX γ -VII γ
III Ra 0,298 „	0,297 „ =IV α	0,298 = IV γ - II γ
IV RaB 0,383 „	0,379 „ =VII β	
V RaB 0,409 „	—	0,402 = XI γ - IX γ
VI RaC 0,433 „	0,441 „ =V α -II α	0,439 = XI γ - VIII γ
VII RaB 0,467 „	0,471 „ =VII β	
VIII RaC 0,523 „	0,521 „ =VI α -IV α	
IX RaB 0,560 „	0,569 „ =V β -IV β	0,553 = XI γ - V γ
X RaC 0,613 „	0,609 „ =IV β -VI β	
XI RaC 0,962 „	0,962 „ IV β	

Notre théorie prédit l'existence des rayons γ suivants:

longueur d'onder

1,23.10⁻⁶ — 1,58.10⁻¹⁰ cm

1,53 „ 1,28 „

1,96 „ 1,00 „

.....

.....

les plus courts 23,8. „ 0,8.10⁻¹¹ cm.

T A B L E A U 2

			$V \frac{\text{cm}}{\text{sec.}}$	$E\alpha \text{ erg.}$	$E\beta$	$E\gamma$
UI ⁹² ₂₃₈	$38 \text{ H}_2^1 + 54 \text{ H}_3^1$	α	$1,396.10^9$	$6,432.10^{-6}$	—	—
UXI ⁹⁰ ₂₃₄	$36 \text{ H}_2^1 + 54 \text{ H}_3^1$	β	$1,77.10^{10}$	—	$0,193.10^{-6}$	—
" ⁹¹		γ	—	—	—	NB
UXII ⁹¹ ₂₃₁	$39 \text{ H}_2^1 + 52 \text{ H}_3^1$	β	$2,88.10^{10}$	—	$2,077 \text{ ''}$	—
" ⁹²		γ	—	—	—	NB
UII ⁹² ₂₃₄	$42 \text{ H}_2^1 + 50 \text{ H}_3^1$	α	$1,463.10^9$	$7,062 \text{ ''}$	—	—
Jo ⁹⁰ ₂₃₀	$40 \text{ H}_2^1 + 50 \text{ H}_3^1$	α	$1,482.10^9$	$7,247 \text{ ''}$	—	—
Ra ⁸⁸ ₂₂₆	$38 \text{ H}_2^1 + 50 \text{ H}_3^1$	α	$1,512 \text{ ''}$	$7,544 \text{ ''}$	—	—
" ⁸⁶		γ	—	—	—	$0,298.10^{-6}$
RaEm ⁸⁶ ₂₂₂	$36 \text{ H}_2^1 + 50 \text{ H}_3^1$	α	$1,614 \text{ ''}$	$8,597 \text{ ''}$	—	—
RaA ⁸¹ ₂₁₈	$34 \text{ H}_2^1 + 50 \text{ H}_3^1$	α	$1,689 \text{ ''}$	$9,415 \text{ ''}$	—	—
RaB ⁸² ₂₁₄	$32 \text{ H}_2^1 + 50 \text{ H}_3^1$	β	$2,41.10^{10} \text{ cm}$	—	$0,546 \text{ ''}$	—
		γ_1	—	—	—	$0,085 \text{ ''}$
		γ_2	—	—	—	$0,383 \text{ ''}$
		γ_3	—	—	—	$0,409 \text{ ''}$
		γ_4	—	—	—	$0,467 \text{ ''}$
		γ_5	—	—	—	$0,560 \text{ ''}$
RaC ⁸³ ₂₁₁	$35 \text{ H}_2^1 + 48 \text{ H}_3^1$	β	$2,94.10^{10}$	—	$3,039 \text{ ''}$	—
		γ_1	—	—	—	$0,433 \text{ ''}$
		γ_2	—	—	—	$0,523 \text{ ''}$
		γ_3	—	—	—	$0,613 \text{ ''}$
		γ_4	—	—	—	$0,962 \text{ ''}$
— ⁸¹		α	$1,57.10^9$	$8,134 \text{ ''}$	—	—
RaC' ⁸¹ ₂₁₄	$38 \text{ H}_2^1 + 46 \text{ H}_3^1$	α	$1,922.10^9$	$12,197 \text{ ''}$	—	—
RaD ⁸² ₂₁₀	$36 \text{ H}_2^1 + 46 \text{ H}_3^1$	β	$1,21.10^{10}$	—	$0,075 \text{ ''}$	—
	—	γ	—	—	—	$0,0727 \text{ ''}$
RaE ⁸³ ₂₁₀	$39 \text{ H}_2^1 + 44 \text{ H}_3^1$	β	$2,31.10^{10}$	—	$0,454 \text{ ''}$	—
RaF ⁸¹ ₂₁₀	$42 \text{ H}_2^1 + 42 \text{ H}_3^1$	α	$1,588.10^9$	$8,323 \text{ ''}$	—	—

T A B L E A U 3

Différences minima d'énergie des rayons β .

I	RaB — RaE = 0,092.10 ⁻⁶ erg.	0,089.10 ⁻⁶ = III α — I α
II	UXI — RaD = 0,118 „	0,112 „ = IV α — I α
III	RaE — UXI = 0,261 „	0,262 „ = IX γ — III γ
IV	RaC — UXII = 0,962 „	0,962 = XI γ
V	UXII — RaB = 1,31 „	—
VI	I β + III β = 0,353 „	0,356.10 ⁻⁶ = V α — III α 0,349 „ = XI γ — X γ
VII	II β + III β = 0,379 „	0,383 „ = IV γ
VIII	I β + II β + III β = 0,471 „	0,467 = VII γ

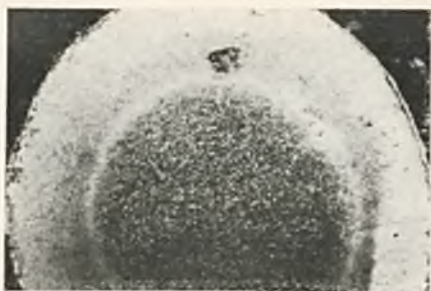
T A B L E A U 4

Différences minima de l'énergie des rayons α .

I	J α — UII = 0,185.10 ⁻⁶ erg. }	0,181.10 ⁻⁶ = IX γ — VII β
II	RaF — RaC = 0,189 „	0,188.10 ⁻⁶ = VI α — V α ; 0,193 „ = VII γ — III α 0,180 „ = X γ — VI γ ; 0,189 „ = III α — II γ 0,188 „ = III β — I γ
III	RaEm — RaF = 0,274 „	0,277 „ = I α + II β
IV	Ra — J α = 0,297 „	0,298 „ = III γ ; 0,298 „ = IV γ — II γ
V	UII — UI = 0,630 „	0,627 „ = III α + VI β
VI	RaA — RaEm = 0,818 „	0,819 „ = V α + II α ; 0,815 = V α + I α
VII	RaC' — RaA = 2,782 „	—



1 × 9



2 × 9



3 × 210



4 × 210



5 × 120



6 × 120



7 × 120



8 × 120



1 × 200



2 × 200



3 × 9



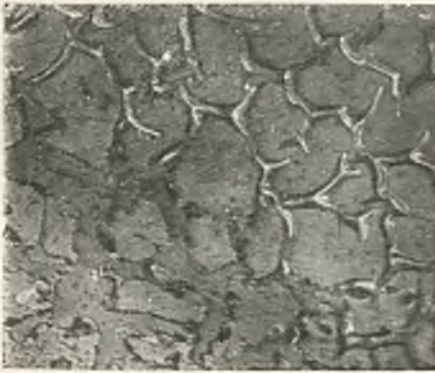
4 × 167



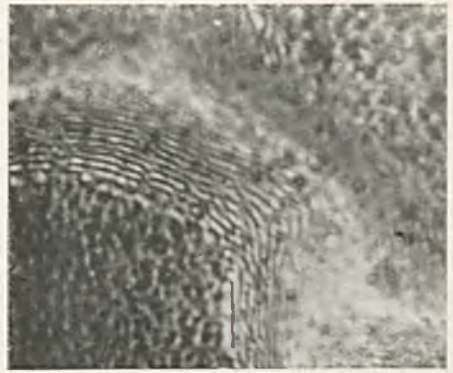
5 × 550



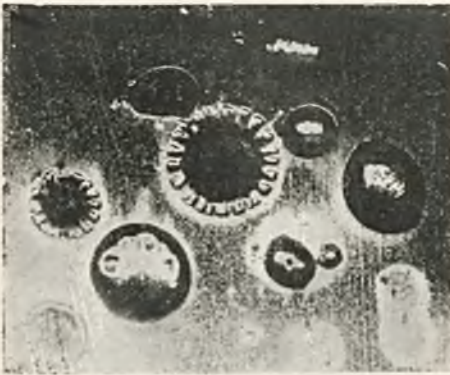
6 × 167



1 × 167



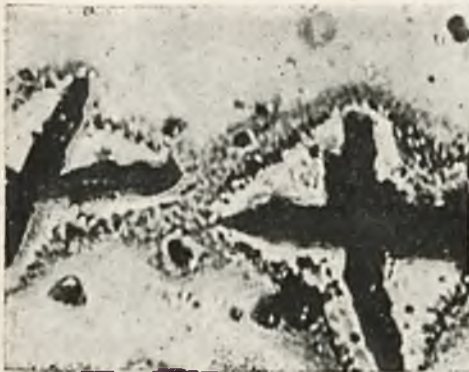
2 × 1000



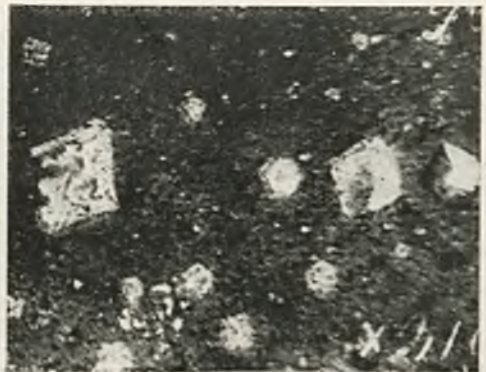
3 × 320



4 × 320



5 × 530



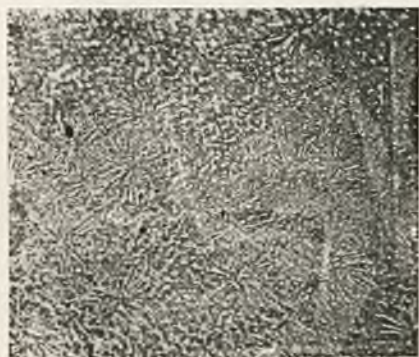
6 × 210



1 $\times 120$



2 $\times 167$



3 $\times 167$



4 $\times 340$



5 $\times 420$



6 $\times 340$

**SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO**

ZESZYT VI

SPIS RZECZY. TABLE DES MATIÈRES

*COMPTES RENDUS DES SÉANCES
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE*
FASCICULE VI

«Mathesis Polona»

WARSZAWA
WYDANE Z ZASIŁKU WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA W. R. I O. P.

1926

SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO

ROK VI

COMPTES RENDUS DES SÉANCES

TOME VI

SPIS RZECZY — TABLE DES MATIÈRES

Str.—Page

- Wacław Werner i H. W. Keesom.* Zależność stałej dielektrycznej ciekłego i stałego wodoru od temperatury. — Sur la variabilité de la constante diélectrique de l'hydrogène liquide et solide en fonction de la température . . . 1
- Witold Majewski.* Świecenie par rtęci w wyładowaniu bezelektrodowym. — Sur la luminescence des vapeurs de mercure dans les décharges sans électrodes 15
- Cezary Pawłowski.* Badania nad własnościami dielektrycznymi emulsyj gazowych.— Sur les propriétés diélectriques des émulsions gazeuses 45

WACŁAW WERNER i W. H. KEESOM

Zależność stałej dielektrycznej ciekłego i stałego wodoru od temperatury¹⁾

Sur la variabilité de la constante diélectrique de l'hydrogène liquide et solide en fonction de la température

Sommaire.

Les auteurs ont perfectionné la méthode de Wolfke et de Kamerlingh Onnes²⁾ en stabilisant entre autres la température de la lampe à 3 électrodes au moyen d'un manteau à eau courante et en établissant un couplage intense entre les deux circuits: la partie de la courbe de résonance située entre les deux maxima (battements dans le circuit secondaire) est fortement inclinée ce qui fait augmenter la sensibilité des mesures.

Les températures dans le condensateur et dans le bain d'hydrogène liquide ont été déterminées en mesurant les pressions des vapeurs; une différence de 0.^o1 — 0.^o9 fut constatée, la température du condensateur étant la plus haute.

La précision des mesures de capacité était de 0,02%, celle de la constante diélectrique de 0,04%; les mesures de la température de l'hydrogène liquide étaient exactes jusqu'à 0.^o01 près, pour l'hydrogène solide jusqu'à 0.^o1.

La valeur de la constante diélectrique au point d'ébullition ($T = 20.36^{\circ} K$) a été fixée à $\epsilon_B = 1.2311 \pm 0.0002$, (la dispersion donne pour $\lambda = \infty$; $n_D^2 = 1.2301$).

La fonction de Clausius-Mossotti $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho}$ entre le point d'ébul-

¹⁾ Praca, przedstawiona Królewskiej Akademji Nauk w Amsterdamie (Versl. d. Kon. Ak. de Wet. te Amst. 31, 745, 1925) i drukowana jako Nr 178a Leiden Comm.

²⁾ M. Wolfke and H. Kamerlingh Onnes. Versl. d. Kon. Ak. Amst. 33, 301, 1924; Leiden Comm. N. 171c; Spraw. i Pr. Warsz. Tow. Polit. III, 7, 1924.

lition et le point de fusion est constante jusqu'à 0,2% près; sa valeur moyenne est de 1.010 (pour l'hydrogène gazeux sous une pression de 20—100 atm. elle varie de 1.0106 à 0.9994).

L'hydrogène solide étant une masse épongeuse, sa constante diélectrique est mal définie. En admettant une contraction de 4,8% pendant la solidification, on calcule la constante diélectrique d'une masse compacte $\epsilon_s = 1,206 - 1,209$.

§ 1. Wstęp. Stała dielektryczna ciekłego wodoru była w Leydzie mierzona prowizorycznie przez Breita i Kamerlingh Onnesa¹⁾, następnie przez Wolfkego i Kamerlingh Onnesa²⁾. Ci ostatni autorowie rozszerzyli swoje badania na stan stały, oraz badali zależność stałej dielektrycznej od temperatury. Zgodnie z ich własnym oświadczeniem, pomiary w niższych temperaturach nie mogą sobie rościć pretensji do tej dokładności, z jaką były wykonane pomiary w temperaturze wrzenia. Pytanie, jak stała dielektryczna zmienia się z temperaturą, jest o tyle doniosłe, że wydawało nam się celowym powtórzenie tych pomiarów z większą dokładnością.

§ 2. Metoda pomiaru. Metoda była ta sama, której używali Wolfke i Kamerlingh Onnes; i aparaty również były te same. W niektórych tylko szczegółach wprowadzono ulepszenia. Możemy się więc powołać na cytowaną pracę.

Czułość i dokładność metody pomiaru znajduje granice przede wszystkim w trudności utrzymania przez dłuższy czas bez zmiany natężenia i częstości drgań elektrycznych, wzbudzanych w obwodzie pierwotnym zapomocą lampki trójelektrodowej (triody). Decydującym czynnikiem jest tu temperatura rozżarzonej katody³⁾. Stałość prądu żarzenia była zapewniona przez użycie akumulatorów o dużej pojemności (130 Amp-godz.), przez częstą ich zmianę oraz przez zlutowanie wszystkich połączeń w obwodzie pierwotnym.

Mimo to pozostały jeszcze ciągle zmiany częstości, które zdawały się

¹⁾ G. Breit and H. Kamerlingh Onnes. Versl. d. K. Ak. Amst. 33, 705, 1924; Leiden Comm. Nr 171 a.

²⁾ M. Wolfke and H. Kamerlingh Onnes. Versl. d. K. Ak. Amst. 33, 701, 1924; Leiden Comm. N. 171 c; Spraw. i Pr. Warsz. Tow. Polit. III, 7, 1924.

³⁾ Por. między innymi: J. Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 572, 1919. W. H. Eccles and J. H. Vincent, Proc. Roy. Soc. A 96, 455, 1919. M. H. Belz, Phil. Mag. 11, 479, 1922.

ściśle wiązać się ze zmianami temperatury otoczenia. Ten wpływ zmniejszono wydatnie, zakrywając tródkę płaszczem metalowym, pomiędzy którego ściankami krążyła woda. Przez regulację strumienia wody można było skompensować ewentualnie pozostałą jeszcze tendencję do zmian.

Czułość metody zależy bardzo od stromości krzywej rezonansu. Z powodu dużego oporu ogniwa termoelektrycznego krzywa ta była dość płaska. Dla zwiększenia czułości przeszliśmy do silniejszych sprzężeń (odległość obu spiralnie nawiniętych drutów samoindukcyjnych wynosiła około 8 cm.). Wskutek tego w obwodzie wtórnym występują dudnienia i krzywa rezonansu posiada 2 maxima. Część krzywej pomiędzy maximami ma stromość znacznie większą, niż części zewnętrzne. W naszej metodzie nie można mieć zastrzeżeń przeciw użyciu silnego sprzężenia, ponieważ chodzi w niej tylko o osiągnięcie tego samego stanu przed i po włączeniu mierzonej pojemności; należy dbać jedynie o to, aby podczas całego pomiaru posilkować się tą samą gałęzią krzywej.

Czułość pomiaru wynosiła od 7 do 20 cm. wychylenia galvanometru na 1 mm. odczytania kondensatora obrotowego. Te odczytania były dokonywane z dokładnością do $\frac{1}{4}$ mm., co odpowiada $\frac{1}{5000}$ mierzonej pojemności. Przy takiej dokładności odczytania należało skalę kondensatora wykalibrować zapomocą kondensatora pomocniczego o stałej pojemności. Wartości stałej dielektrycznej, skorygowane na podstawie wyników kalibrowania, były stale większe od nieskorygowanych o 0.0015 do 0.0091.

W celu osiągnięcia większej stałości zastąpiono następnie skalę tekturową przez skalę, naciętą na pasku polerowanej blachy niklowej. Serje III i IV naszych pomiarów zostały wykonane z tą skalą. Była ona przytwierdzona do masywnej ramy drewnianej, tworzącej łuk koła o promieniu 1,5 m. W środku tego koła znajdowało się zwierciadło, przymocowane do osi kondensatora obrotowego. Podziałki odpowiednio oświetlonej skali były odczytywane zapomocą lunety; nastawiano na pełne milimetry, a zapomocą interpolacji oceniano części dziesiąte. Nowa skala została skalirowana podobnie jak stara.

§ 3. Kondensator próbny. Budowa kondensatora próbnego i umieszczenie go w kryostacie było takie same, jak u Wolfkego i Kamerlingh Onnesa. Ponieważ rurka szklana, do której były przymocowane części kondensatora, pękała kilkakrotnie z powodu silnego oziębienia, pierścienie, zapomocą których te części były przymocowane do szkła, zrobiono z żelaza.

Specjalnie wykonane próby przekonały, że wprowadzenie żelaza nie ma szkodliwego wpływu na pomiary. Z powodu kilkakrotnego pęknięcia

rurki szklanej pomiary nasze rozpadają się na kilka oddzielnych seryj. Do każdej serji stosuje się inna, wewnątrz serji stała, wartość pojemności kondensatora.

Kołpaczek, służący do doprowadzania prądu do kondensatora, został zaopatrzony w srebrną płytkę, co zapewniało zawsze dobry kontakt.

Ciśnienia wodoru, zarówno w kondensatorze jak w zewnętrznej kąpeli, mogły być mierzone zapomocą manometrów rtęciowych.

§ 4. Przebieg pomiarów. Porządek pomiarów był następujący: 1) pomiar pojemności w ciekłym wodorze pod ciśnieniem atmosferycznym; 2) następnie pomiar pod ciśnieniem zredukowanym, po ustaleniu się wskazań obu manometrów; 3) pomiar pojemności po opróżnieniu naczynia wewnętrznego i doprowadzenie kąpeli w kryostacie do temperatury wodoru wrącego pod ciśnieniem atmosferycznym. W niektórych przypadkach pomiar ten musiał być zastąpiony pomiarem w temperaturze pokojowej, wykonanym następnego dnia; służyło to do kontroli, czy nie nastąpiła zmiana pojemności wskutek uszkodzenia kondensatora.

Każdy pomiar pojemności składał się z 5 lub 6 pomiarów poszczególnych. W razie występowania nieprawidłowości w obwodach drgających lub gdy chodziło o szybkie zbadanie bliskich siebie punktów, liczba ta bywała zredukowana do 4 lub 3. Pomiar poszczególny trwał od $\frac{3}{4}$ do 2 godzin.

Każdy pomiar poszczególny składał się z 7 po sobie następujących nastawień kondensatora obrotowego dla otrzymania prądu równego zeru; nastawienia były dokonywane kolejno z wyłączonym i włączonym kondensatorem próbnym.

Wyniki poszczególnych pomiarów różniły się czasem od siebie więcej, niżby to odpowiadało ich dokładności. Widocznie, poza błędami przypadkowymi, były tu jeszcze inne, nieuwzględnione źródła błędów.

Długość fali, użyta do pomiarów, wynosiła około 500 m. Zmiany długości fali od 300 do 600 m były bez wpływu na wyniki pomiarów.

Stała dielektryczna była obliczana jako stosunek pojemności kondensatora napełnionego i próżnego; wynik był korygowany przez uwzględnienie pojemności kołpaczka doprowadzającego prąd¹⁾.

§ 5. Temperatura i gęstość wodoru. Temperatura ciekłego wodoru była obliczana z ciśnienia pary nasyconej na podstawie wzoru

¹⁾ Pojemność kołpaczka w ciekłym wodorze wynosiła 0,46; poprawka stałej dielektrycznej wynosiła $+ 0,0006$ dla wodoru ciekłego i $- 0,0005$ dla wodoru stałego.

Verschaffelta¹⁾; temperatura wodoru stałego była obliczona interpolacyjnie z danych Simona²⁾. Ciśnienie w naczyniu wewnętrznym p_i , a zatem i panująca tam temperatura T_i , były stale nieco wyższe, niż wartości p_e i T_e , odnoszące się do kąpeli wodorowej w kryostacie. Różnica wynosiła 0,10° w temperaturze wrzenia, podnosiła się do 0,35° w temperaturze krzepnięcia, a dochodziła do 0,7° a nawet 0,9° w wodorze stałym. Tę różnicę temperatur należy przypisać wpływowi promieniowania, które poprzez szpary, pozostawione w posrebrzaniach naczyń próżniowych, przenikało do naczynia wewnętrznego i tam było pochłaniane przez metalowe zbroje kondensatora. Temperaturę wodoru można uważać za wystarczająco wyrównaną (cieńkość warstw wodoru [2 mm.], pionowe położenie zbroi kondensatora). Mogące się nasunąć wątpliwości, czy ciśnienie pary wodorowej w naczyniu wewnętrznym istotnie odpowiada temperaturze cieczy, zostały rozstrzygnięte przez spostrzeżenie, że przy ciśnieniu od 5.7 do 5.6 cm Hg pojemność podlegała szybkiemu zmniejszaniu, co wskazywało, że wodór pod tem ciśnieniem przechodzi w stan stały. To odpowiada wcale dobrze dawniej już znalezionej wartości ciśnienia wodoru w punkcie potrójnym³⁾ 1).

Gęstości były interpolowane z danych Mathiasa, Crommelina i Kamerlingh Onnesa⁴⁾. Poniżej 14.8° K. wartości musiały być ekstrapolowane.

§ 6. Dokładność metody. Średni błąd poszczególnego pomiaru, obliczony z wartości różnic kolejnych nastawień kondensatora (ob. § 4), zmieniał się od 0.003‰ do 0.03‰, przeciętnie 0.015‰. Natomiast różnice pomiędzy wartościami poszczególnych pomiarów wykazywały różnice do 0.06‰. Jeśli obliczymy błąd średni wartości ostatecznej serji pomiarów, biorąc odchylenia od tej średniej wszystkich liczb, które do jej utworzenia służyły, to wartość błędu średniego wyniesie przeciętnie

1) J. Palacios Martinez i H. Kamerlingh Onnes. Arch Néerl., sér. VIII, 6, 31, 1923. Leiden Comm. N. 156 b.

2) F. Simon, Z. S. f. Phys. 15, 307, 1923.

3) H. Kamerlingh Onnes i C. Braak. Versl. d. K. Ak. Amst. Oct. 1906, p. 349, Leiden Comm. N. 95e. H. Kamerlingh Onnes i W. H. Keesom. Versl. d. K. Ak. Amst. 22, p. 389, 1913, Leiden Comm. N. 137 d.

4) W niektórych przypadkach wskazania manometru od naczynia wewnętrznego były wyraźnie zbyt wysokie i nieregularne, co należy przypisać częściowemu zatknięciu rurki łączącej. W tych przypadkach T_i obliczano z T_e , na podstawie wartości $T_i - T_e$, przy innych pomiarach.

5) E. Mathias, C. A. Crommelin i H. Kamerlingh Onnes. Versl. d. K. Ak. Amst. 29, 935, 1921, Leiden Comm. N. 154 b.

0.02⁰/₀. Przy obliczaniu stałej dielektrycznej daje to błąd 0.04⁰/₀, co dla ciekłego wodoru stanowi niepewność wyniku, wynoszącą 0.0005.

Pomiary w temperaturze wrzenia wodoru (tabl. II) potwierdzają tę ocenę dokładności. Były one dokonywane w różnych dniach; pojemność kondensatora próżnego miała też wartości różne; jednak wyniki odchylają się od wartości średniej nie więcej niż o 0.0005.

Wartości względne wyników mogą być zatem uważane za dokładne do $\frac{1}{25}^0$ /₀ ich wartości. Przy ocenie wartości bezwzględnych należy jeszcze wziąć pod uwagę pojemność kołpaczka, przez co niepewność może być jeszcze nieco powiększona, lecz nie więcej jak o 0.0002.

Ciśnienia były odczytywane z dokładnością do 1 mm Hg, co odpowiada dla wodoru ciekłego dokładności do 0.01⁰ przy obliczaniu temperatury. W wodorce stałym, którego ciśnienia nie mogły być utrzymywane równie stale, dokładności pomiaru temperatury nie można uważać za większą od 0.1⁰.

§ 7. Wyniki. Wyniki pomiarów są zestawione w tablicy I. Kolumna 8 zawiera pojemności kondensatora, napełnionego ciekłym, względnie stałym wodorem, C_{H_2} ; kolumna 9 podaje pojemności kondensatora opróżnionego, C_v . W kolumnie 10 są podane wartości stałej dielektrycznej, obliczone z danych kol. 8 i 9; w kolumnie 11—wartości skorygowane ze względu na pojemność kołpaczka doprowadzającego.

Stała dielektryczna wodoru ciekłego w temperaturze wrzenia.

Przy pomiarach numerów 1, 7, 12 i 9 wodór wrzał w kryształce pod panującym ciśnieniem atmosferycznym. Z pomiarów numerów 19 i 20 obliczono współczynnik temperaturowy $\alpha = -0.0036$. Przy pomocy tego współczynnika zredukowano otrzymane wartości stałej dielektrycznej do normalnej temperatury wrzenia wodoru, to jest do $T = 20.36^{\circ} K$ ¹⁾. Tak obliczone wartości są oznaczone w tablicy II przez ϵ_B . Pomiar numer 19 nie został tu uwzględniony, jako niekompletny (ob. str. 10, odsyłacz 2).

Za wartość stałej dielektrycznej ciekłego wodoru w temperaturze 20.36⁰ K. możemy więc przyjąć

$$\epsilon_B = 1,2311$$

z błędem średnim, wynoszącym około 0,02⁰/₀.

¹⁾ J. Palacios Martinez i H. Kamerlingh Onnes, l. c.

TABLICA I.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Serja	Nr	Data	Ciśnienie		Temperatura		Pojemność		Stała dielektr.	
			P_i cm.	P_r cm.	T_i	T_r	C_{II_2}	C_V	kor.	
I	1	25.II	76.8	74.5	20.40	20.29	152.62		1.2309	1.2315
	2	"	21.3	20.1	16.73	16.60	154.35		1.2449	1.2455
	3	"	12.1	10.9	15.47	15.24	154.71		1.2478	1.2484
	4	"	8.3	7.0	14.71	14.40	154.81		1.2486	1.2492
	5	"						123.99		
	7	28.II	76.9	74.6	20.40	20.30	152.52		1.2301	1.2307
II	12	10.III	79.0	76.7	20.49	20.39	153.68		1.2299	1.2305
	13	"					124.95			
	15	12.III	7.6	6.3	14.56	14.20	156.07		1.2491	1.2497
	16	"	6.6	5.9	14.29	14.09	156.18		1.2499	1.2505
	17	"	6.0	5.5 ¹⁾	14.12	13.99	156.39		1.2516	1.2522
III	19	7.IV	77.6	75.4	20.43	20.33	115.59			1.2369
	20	"	51.9	49.7	19.11	19.02	116.03			1.2356
	21	"	31.6	30.0	17.73	16.59	116.52			1.2408
	22	"	5.5	2.9	14.0	13.0	113.24			1.2058
IV	25	17.VI						85.33		
	26	"	4.9	3.0	13.8	13.1	102.23		1.1981	1.1986
	27	"	3.9	2.4	13.5	12.8	102.10		1.1966	1.1971
	28	1.VII						85.34		
	29	"		6.5	(14.69)	14.26	106.73		1.2506	1.2512
	30	"		5.8	(14.33)	14.07	106.80		1.2515	1.2521
	31	"		5.4 ¹⁾	(14.10)	13.95	106.90		1.2527	1.2533

ciekły

stały

ciekły

1) Kapel zastalona.

T A B L I C A II.

Nr	T	ε	$\Delta\varepsilon$	ε_{II}	Wartość średnia
1	20.40	1.2315	0.0001	1.2316	
7	20.40	1.2307	0.0001	1.2308	1.2311 ± 0.0002
12	20.49	1.2305	0.0005	1.2310	

Ten wynik jest pokaznie większy od wartości prowizorycznej Brei-
ta i Kamerlingh Onnesa¹⁾ ($\varepsilon = 1.21$), różni się też nieco od war-
tości Wolfkego i Kamerlingh Onnesa ($\varepsilon = 1.225$). Pierwsza różnica
jest spowodowana prawdopodobnie zbyt niską wartością przyjętą przez
B. i K. O. na pojemność przewodów doprowadzających; należy zaznaczyć,
że i wartość stałej dielektrycznej ciekłego tlenu, znaleziona przez tych
samyh badaczy, jest też około 1.5% niższa od wyników naszych tym-
czasowych pomiarów tej stałej.

Różnica naszych pomiarów i pomiarów Wolfkego i Kamer-
lingh Onnesa, którzy pracowali według tej samej metody i przeważnie
z temi samymi przyrządami, może mieć następujące przyczyny:

a. Wpływ nierównomierności skali kondensatora: poprawka podnosi
wartość stałej dielektrycznej o 0.0015 do 0.0021; przy użyciu innych czę-
ści skali ta poprawka mogła być jeszcze większa.

b. Poprawka na pojemność kołpaczka doprowadzającego podnosi
wynik o dalsze 0.0006.

c. Wolfke i Kamerlingh Onnes obliczali temperaturę z ciś-
nienia w kąpeli w kryostacie. W temperaturze wrzenia wodoru różnica
tej temperatury i temperatury w naczyniu kondensatora wynosi około
0.1°; uwzględniając to, należy wartość stałej dielektrycznej podnieść znów
o 0.0004.

Na podstawie tych trzech okoliczności należałoby wartość znalezio-
ną przez wymienionych badaczy powiększyć o jakie 0.003, to jest przy-
jąć ją za równą 1.228. Pozostaje jeszcze różnica 0.003, czyli 0.15%.

d. Wolfke i Kamerlingh Onnes oceniają dokładność swoich
pomiarów na 0.1%, my zaś naszych na 0.02%; to tłumaczy częściowo róż-
nicę naszych wyników i redukuje ją do 0.1%²⁾.

¹⁾ l. c.

²⁾ Na posiedzeniu Oddz. Warsz. P. T. F. prof. Wolfke wyraził przypuszczenie,
że różnica ta jest spowodowana oporem przejściowym kontaktu, który w jego pomiarach
był nieco kapryśny.

T A B L I C A III.

Nr		T	n	ρ	$\frac{n-1}{n-2}$	$\frac{1}{\rho}$	
12	<i>c</i>	20.49	1.2305	0.07068	1.0095		
1	<i>a</i>	20.40	2315	7082	0116		
7	<i>b</i>	20.40	2307	7082	0083		
20	<i>e</i>	19.11	2356	7215	0092		
21	<i>e</i>	17.73	2408	7360	0096		
2	<i>a</i>	16.73	2455	7457	0145		
3	<i>a</i>	15.47	2484	7573	0697	ciekły	
4	<i>a</i>	14.71	2492	7641	0038		
29	<i>f</i>	14.69	2512	7643	0109		
15	<i>d</i>	14.56	(2497)	7654	(0039)		
30	<i>f</i>	14.33	2521	7675	0100		
16	<i>d</i>	14.29	(2505)	7678	(0037)		
17	<i>d</i>	14.12	(2522)	7694	(0079)		
31	<i>f</i>	14.10	2533	7695	0118		
22	<i>e</i>	14.0	2059				stały
26	<i>g</i>	13.8	1987				
27	<i>g</i>	13.5	1972				

Pomiary Augustina¹⁾ dyspersji w ciekłym wodorze pozwalają obliczyć optyczną stałą dielektryczną. Extrapolując dane Augustina za pomocą najprostszego wzoru rozszczepienia $n = n_0 + ak^{-2}$, znajdujemy dla fali nieskończenie długiej $n_0 = 1.10921$ oraz $n_0^2 = 1.2303$ przy 75.54 cm. Hg, to znaczy w temperaturze $T = 20.30^\circ K$. Redukcja do $T = 20.36^\circ$ daje $n_0^2 = 1.2301$, wartość, której zgodność z naszymi wynikami jest zupełnie zadawalniająca.

¹⁾ H. Augustin, Ann. d. Phys. 16, 419, 1915.

Zmiana stałej dielektrycznej wodoru ciekłego z temperaturą.

Tablica III zawiera osiągnięte wyniki, uporządkowane według opadających temperatur. Obok stałej dielektrycznej ϵ , zamieszczono w niej wielkość $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$, gdzie ρ oznacza gęstość substancji¹⁾.

Rys. 1 przedstawia graficznie przebieg stałej dielektrycznej. Punkty odnoszące się do tego samego dnia pomiarów, są na nim oznaczone temi samymi literami.

Wyniki skupiają się około linii prostej. Odchylenia poszczególnych punktów od tej prostej mogą być objaśnione towarzyszącymi pomiarom okolicznościami²⁾. To nie stosuje się do Nr 2; odchylenie tego punktu wynosi 0.0015, przekracza 3 do 4-krotnie średni błąd pomiarów.

Opierając się na tem, możemy więc powiedzieć, że drobne odchylenia (wynoszące 0.001, pomiar Nr 2) od przebiegu prostolinjowego są prawdopodobne, lecz nie dowiedzione.

Ten przebieg znajduje swój wyraz w wartościach $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$. Jeśli usuniemy Nr Nr 2 i 4 oraz wartości, ujęte w nawiasy (), to funkcja Clausiusa-Mossottiego okazuje się stałą z dokładnością do 0.002. Średnia wartość wynosi 1.010. Z pomiarów Tangla³⁾ wynika dla wodoru gazowego wartość 1.0106 przy 20 atm., oraz 0.9994 przy 100 atm.

¹⁾ Wartości ρ , zaczerpnięte z pracy Mathiasa, Crommelina i Kamerlingh Onnesa (ob. § 5) są ekstrapolowane poniżej 14.8° K.

²⁾ Przy Nr 4, a być może już przy Nr 3, poziom cieczy mógł być nieco za niski, wskutek czego wartości wypadły zbyt małe.

Pomiary Nr Nr 19—22, wskutek przesunięcia przypadkowego skali, nie mogły być bezpośrednio porównane z pojemnością kondensatora próżnego. Obliczenie pośrednie, oparte na pomiarze Nr 19 i na wartości st. d. z tablicy II, jest niezbyt pewne, ponieważ pomiar Nr 19 miał pierwotnie służyć tylko dla kontroli i był wykonany z mniejszą starannością.

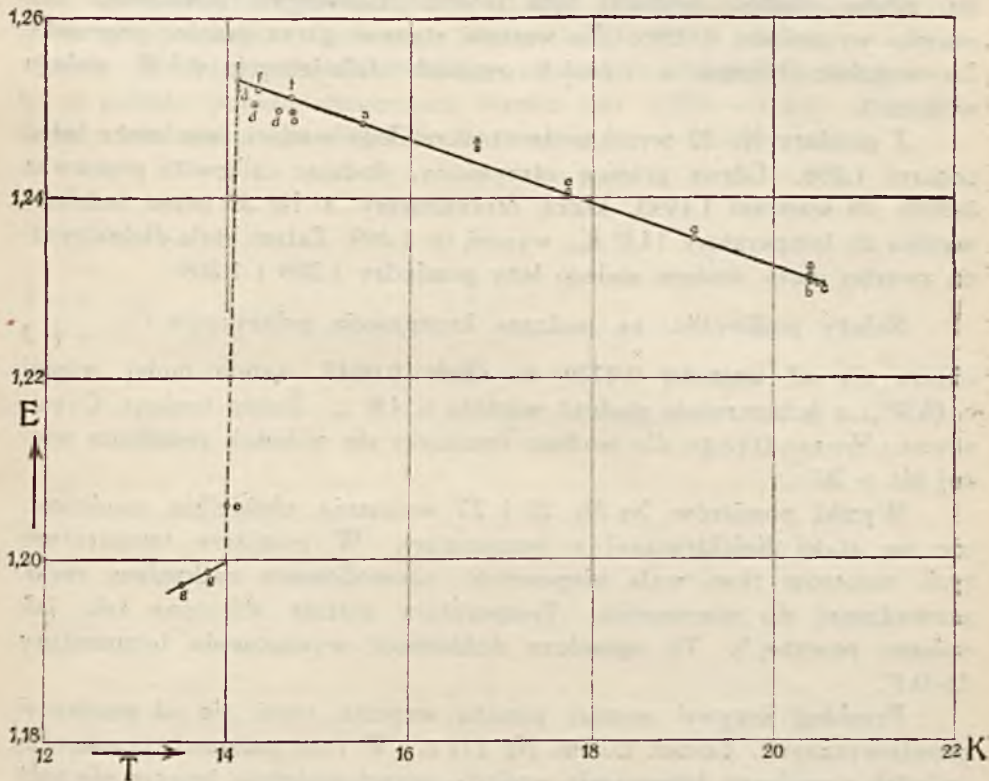
Nr Nr 15—17 nie są pewne, ponieważ po ich ukończeniu skonstatowano pęknięcie w kondensatorze i ponieważ wodór był przy nich zanieczyszczony śladami helu. Przy Nr Nr 29 — 31, które w tym samym obszarze temperatur okazują taki sam przebieg zmian st. d., lecz wyższe wartości bezwzględne, pomiar temperatury był niepewny, przyczyną było zapewne częściowe zatkanie rurki, łączącej naczynie kondensatora z manometrem (por. str. 5, ods. 4). Prawdopodobnie jednak błąd tem spowodowany nie był większy, niż 0.1°, a przytem był jednakowy dla wszystkich 3 temperatur.

³⁾ K. Tangl. Ann. d. Ph. 26, 59, 1908.

Stała dielektryczna wodoru stałego.

Z tablicy I i rys. 1 widać, że st. d. wodoru zmniejsza się podczas krzepnięcia w sposób nagły¹⁾.

Wyniki pomiarów Nr 22 i 26 różnią się pomiędzy sobą tak znacznie, że trudno przypisać tę różnicę wyłącznie zmienności st. d. z temperaturą.



Rys. 1

Trzeba tu pamiętać o gąbczastej budowie stałego wodoru, poprzenikane-go przerwami próżnemi (wakuolami)²⁾. Mierzone wartości odpowiadają w rzeczywistości mieszaninie wodoru stałego i pary o dość nieokreślonym składzie. Dla masy zwartej wartości te byłyby nieco większe.

¹⁾ Różnica temperatur pomiędzy pomiarami Nr 31 i 22 wynosi zaledwie 0.1.

²⁾ Zastanawiającem jest, jak mały opór stawia „stały“ wodór ruchowi rurki szklanej, w której mieści się drut doprowadzający. Także i na kontakt elektryczny, umieszczony w kąpieli wodorowej, skrzepnięcie masy nie wywiera żadnego wpływu, gdy natomiast najmniejsze ślady zestalonego powietrza dają się silnie odczuwać.

Zgodnie z prawidłem Silbersteina¹⁾ poprawka wynosi $\Delta\varepsilon = \frac{\Delta\rho}{\rho} (\varepsilon - 1)$, gdzie $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ wskazuje, jaka część całkowitej objętości zajęta jest przez parę ($\varepsilon_p = 1$). Według Kamerlingh Onnesa i Crommelina²⁾ skurczenie przy krzepnięciu wodoru wynosi 4.8‰. W najgorszym przypadku, gdyby objętość wakuoli była równa całkowitemu skurczeniu, poprawka wynosiłaby 0.0096. Ta wartość stanowi górną granicę poprawki. To wyjaśnia różnicę w trzecich znakach dziesiętnych st. d. stałego wodoru³⁾.

Z pomiaru Nr 22 wynika, że st. d. stałego wodoru nie może leżeć poniżej 1.206. Górną granicę otrzymamy, dodając całkowitą poprawkę 0.0096 do wartości 1.1993, którą otrzymujemy z Nr 36 przez redukcję wyniku do temperatury 14.0° K.; wynosi to 1.209. Zatem stała dielektryczna zwartej masy wodoru stałego leży pomiędzy 1.206 i 1.209.

Należy podkreślić, że podczas krzepnięcia polaryzacja $P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ obniża się od wartości 0.0779 do około 0.0647, zatem mniej więcej o 16.8‰, a jednocześnie gęstość wzrasta o 4.8‰. Zatem funkcja Clausiusa - Mossottiego dla wodoru zmniejsza się wskutek zestalenia więcej niż o 20‰.

Wyniki pomiarów Nr 26 i 27 wykazują niewielkie zmniejszenie się stałej dielektrycznej z temperaturą. W pomiarze temperatury tych numerów tkwi mała niepewność, spowodowana zatknięciem rurki, prowadzącej do manometru. Temperatura została obliczona tak, jak opisano powyżej⁴⁾. To ogranicza dokładność wyznaczenia temperatury do 0.1°.

Przebieg krzywej poniżej punktu wrzenia różni się od pomiarów prowizorycznych, Leiden Comm. Nr 171 c. W tych ostatnich pomiarach, wskutek powolnego krzepnięcia wodoru, prawdopodobnie jeszcze nie cała masa była zestalona.

§ 8. Streszczenie. 1. Wprowadzono pewne ulepszenia do metody Wolfkego i Kamerlingh Onnesa pomiaru stałej dielektrycznej gazów skroplonych.

¹⁾ L. Silberstein. Ann. d. Ph. 56, 677, 1895.

²⁾ H. Kamerlingh Onnes i C. A. Crommelin, Versl. d. K. Ak. Amst. 22, 1, str. 214, 1913, Leiden Comm. Nr 137 a.

³⁾ Należy nadto zaznaczyć, że pomiar Nr 22 jest obarczony tą samą niepewnością, co pomiary Nr 20 i 21 (ob. str. 10 ods. 2).

⁴⁾ Ob. str. 5 ods. 4.

2. Wyznaczono stałą dielektryczną wodoru ciekłego w temperaturze wrzenia, $T = 20.36^{\circ} \text{K}$; z trzech pomiarów wyprowadzono średnią $\epsilon_D = 1.2311 \pm 0.0002_4$.

3. Zmierzono stałą dielektryczną wodoru ciekłego w różnych temperaturach, od temperatury wrzenia aż do samej niemal temperatury krzepnięcia. Znalaziono przebieg prostoliniowy; można jednak przypuszczać istnienie drobnego odchylenia od tego przebiegu. Stała dielektryczna w pobliżu punktu zamarzania wynosi 1.2533.

4. Wyznaczono stałą dielektryczną wodoru stałego; dla masy zwartej w pobliżu punktu zamarzania wynosi ona 1.206 — 1.209. Przy dalszym ochładzaniu stała dielektryczna maleje.

WITOLD MAJEWSKI

Świecenie par rtęci w wyładowaniu bezelektrodowym

*Sur la luminescence des vapeurs de mercure dans les décharges
sans électrodes*

Sommaire

L'auteur a étudié les modifications des spectres des vapeurs saturantes de mercure sous différentes tensions dans les décharges sans électrodes. Pour les études sur l'électroluminescence des gaz, il y a quelquefois avantage à employer ce genre d'excitation.

L'auteur employait des tubes de quartz soufflés aux extrémités de manière à ce qu'aucun épaississement ne vint gêner le passage de la lumière suivant l'axe du tube. Les tubes étaient nettoyés avec le plus grand soin, purgés de gaz, chauffés à 600°—700° C et maintenus dans le vide ultraröntgénien; on y introduisait une goutte de mercure par distillation dans le vide; on scellait ensuite les tubes au chalumeau et on les séparait de la pompe.

Le tube à étudier était introduit à l'intérieur d'un tube de verre sur lequel était enroulée une dizaine de spires de fil de cuivre. Ce dernier était lui-même placé à l'intérieur d'un four électrique en verre à double paroi semblable à ceux dont se servait M. Dunooyer. Le solénoïde placé à l'intérieur du four et servant à exciter la luminescence était introduit dans le circuit secondaire d'un transformateur Tesla, dont le primaire était parcouru par les décharges oscillatoires d'une batterie de condensateurs. Ces derniers étaient chargés par le courant d'un transformateur comme l'indique le croquis de la fig. 1.

Après avoir recherché les conditions de la meilleure excitation, l'auteur a fait une étude spectrographique de la luminescence de la vapeur de mercure. On soumettait ensuite les spectres obtenus à des mesures mi-

crofotométriques. On a effectué, en outre, certaines observations générales concernant l'influence des caractéristiques du champ oscillant sur les variations des spectres mentionnés ci-dessus.

L'étude complète de cette influence n'a pas été poursuivie dans tous ses détails à cause des grandes difficultés expérimentales que l'on a rencontrées. Cette étude fera l'objet d'un travail subséquent.

En leur ensemble, ces expériences peuvent être résumées comme il suit:

1) On a réalisé un dispositif expérimental qui a permis d'étudier la luminescence des vapeurs de mercure dans une large région de pression (0.001—jusqu'à quelques centaines de mm) en laissant invariables toutes les autres conditions expérimentales.

2) La vapeur de mercure à la pression de 0.001 mm s'illumine très faiblement. L'intensité de la luminescence augmente avec la pression. Aux pressions basses elle paraît blanchâtre, avec pression croissante elle devient de plus en plus verdâtre, puis enfin elle disparaît.

3) L'étude des spectrogrammes a permis de reconnaître que la radiation de la vapeur de mercure comprend

- a) un spectre à raies,
- b) un spectre de bandes continues,
- c) un spectre de bandes résolubles.

Les deux premiers spectres appartiennent aux atomes ou molécules de la vapeur de mercure, le troisième apparaît en général seulement en présence de très faibles quantités de gaz étrangers (surtout de l'hydrogène).

4) Le caractère des spectres de la vapeur dépend surtout de sa densité (c'est-à-dire de la pression).

5) La température de la vapeur de densité constante a une influence très faible sur le spectre.

6) Le spectre à raies très faible pour les pressions basses (0.001 mm) se développe progressivement avec pression croissante. Les raies observées appartiennent au spectre d'arc du mercure. Elles sont donc émises, comme il est généralement admis, par l'atome neutre. Les mesures microphotométriques des raies ont montré que l'intensité de certaines raies augmente sans cesse avec la pression, tandis que celle des autres (de longueur d'onde plus courte que 2536 Å, surtout 2399 Å et 2378 Å) passe par un maximum. Ce fait est sans doute lié à l'absorption croissante dans le domaine des courtes longueurs d'onde.

7) Dans les spectres étudiés on a reconnu l'existence de bandes continues dans la région 5769 Å — 2536 Å. En général, on peut distinguer trois bandes 5769—5461 Å, 4916—4359 Å, 3663—3132 Å et un fond continu plus ou moins intense. L'évolution de ces bandes a été étudiée

à pression croissante. Ces bandes apparaissent pour des pressions plus élevées de la vapeur de mercure (depuis quelques mm) et leur intensité augmente avec la pression. D'après les mesures microphotométriques, le maximum de l'intensité de la bande 4916 — 4359 Å est situé à $\lambda = 4620$ Å.

8) On a reconnu dans le spectre de mercure des bandes résolubles. Des études plus approfondies ont montré cependant que toutes ces bandes apparaissent à une pression faible et en présence de traces de gaz étrangers. Leur intensité diminue rapidement avec l'augmentation de la pression de la vapeur de *Hg*. Cependant les bandes $\lambda = 421$ m μ et $\lambda = 401$ m μ existent dans les radiations de la vapeur de mercure aux pressions élevées. Leur intensité augmente avec la pression.

9) Les tubes à vide qui n'étaient pas longtemps et soigneusement nettoyés s'illuminent de ce fait plus facilement et à une pression de la vapeur de mercure plus basse. Ce phénomène tire son origine du fait que les traces des gaz occlus par les parois du tube peuvent se trouver dans la vapeur soumise à l'expérience. Leur quantité est si petite qu'elle ne peut pas causer une augmentation sensible de la pression dans le tube, néanmoins l'existence d'impuretés, si restreinte que soit leur quantité, facilite l'excitation de l'atome du mercure.

10) Le mode d'excitation par décharges sans électrodes est très énergétique et met en évidence (surtout aux pressions basses) les plus petites quantités d'impuretés qui peuvent se trouver dans la vapeur soumise à l'expérience.

§ 1. Wstęp. Zjawisko świecenia pary lub gazu rozrzedzonego, umieszczonego w zmiennem polu elektromagnetycznym, znane było już oddawna. Już Hawksbee¹⁾ w 1707 r. zauważył świecenie rurki, zawierającej gaz rozrzedzony przy zbliżaniu do niej potartej pałeczki szklanej. W późniejszych czasach aż do chwili obecnej wielu fizyków zajmowało się tem zagadnieniem. Wyładowania bezelektrodowe posiadają bowiem w dziedzinie badań wyładowań w gazie wiele stron dodatnich:

a) uniknięcie zanieczyszczeń badanego gazu wszelkimi domieszkami, które np. w wyładowaniach elektrodowych wydzielają się z elektrod i częstokroć są nieuchwytnie dla kontroli.

b) uniknięcie wpływu materiału, rodzaju powierzchni i stopnia czystości elektrod na wielkości, charakteryzujące wyładowania w gazie (np. spadek katodowy).

¹⁾ Phil. Trans. 1707.

c) niezmiennosc formy pola przy zmianie zewnetrznych warunkow, jak np.: temperatury, pręznosci gazu i t. p. Forma wyładowań bowiem może zmieniać się w nieznaczny tylko stopniu wskutek zmiany gęstości czy też przewodnictwa gazu w rurce, znajdujacej się po za obwodem elektrycznym.

d) możność łatwiejszego oczyszczenia rurki próżniowej.

e) nieobecność obcych ciał w obszarze wyładowań.

Są jednak i strony ujemne: zjawiska zachodzace przy tych wyładowaniach są bardzo skomplikowane, a ich wyjaśnienie teoretyczne spotyka bardzo liczne i duże trudności.

Zjawiska te zależą bowiem od wielu różnych czynników, które niezawsze dają się ustalić i dlatego porównywanie faktów doświadczalnych, dostrzeganych bądź przez różnych badaczy, bądź w różnych warunkach doświadczenia, jest częstokroć bardzo trudne.

W pracy tej przez wyładowania bezelektrodowe będę rozumiał wyładowania, zachodzace w rurkach próżniowych, pozbawionych elektrod metalowych, niezaleznie od samych zjawisk lub mechanizmu wyładowań.

Zjawiska, zachodzace w wyładowaniach bezelektrodowych, są bardziej zawiłe niż w wyładowaniach pomiędzy elektrodami. Chociaż bowiem wyładowania bezelektrodowe mogą być wywołane tylko działaniem pola elektrycznego, lecz pochodzenie tego pola może być dwojaki: może ono być wywołane albo przez zmienne pole magnetyczne albo też działaniem ładunków elektrycznych, gromadzacych się na zwojach solenoidu. Wskutek tego musimy przyjąć, że czynnikami posiadajacymi wpływ na badane zjawiska są: pole elektryczne i pole magnetyczne (pośrednio).

§ 2. Wyładowania bezelektrodowe w literaturze fizycznej.

Poglądy fizyków na zjawiska zachodzace w wyładowaniach bezelektrodowych są bardzo rozbieżne: 1) jedni, jak Hittorf, J. J. Thomson, twierdzą, że czynnikiem decydującym w tych zjawiskach jest pole magnetyczne, które, wywołując wir siły elektrycznej, powoduje wyładowanie w gazie; 2) inni, jak Lehmann, Steiner, Lecher, twierdzą, że wyładowania te powstają wskutek działania pola elektrostatycznego prądów; między końcami lub poszczególnymi zwojami solenoidu wytwarza się, skutkiem jego dużego oporu dla prądów szybkozmiennych, duża różnica potencjałów, wywołująca wyładowania w rurce; 3) wreszcie trzecia grupa fizyków, jak Fischer, Harden, Winter, przypisują powstawanie wyładowań bezelektrodowych obu polom.

Wszystkie te punkty widzenia poparte są całymi szeregami doświadczeń. Lecz skutkiem tego, że autorowie nie podają zazwyczaj dostatecznie wyczerpujacych danych, tyczących się czynnego pola elektroma-

gnetycznego, porównywanie materiału doświadczalnego i wyprowadzanie wniosków jest wysoce utrudnione. Taksamo i pomiary przewodnictwa elektrycznego gazu, pobudzonego przez wyładowania bezelektrodowe przy różnych ciśnieniach nie dały wyników jednolitych. Różni autorowie otrzymali nawet różne kształty krzywych, wyznaczających przewodnictwo gazu, pobudzanego temi wyładowaniami, w zależności od jego prężności. Jedni, jak Bergen Davis¹⁾, Lecher²⁾ i Hartmann³⁾, otrzymali krzywe z jednym tylko maximum, wówczas gdy prace Wachsmutha⁴⁾ i Winawera⁵⁾, Junga⁶⁾ dały krzywe, wykazujące dwa maxima; wreszcie sam Wachsmuth⁷⁾, stosując inną metodę pracy, otrzymał również krzywą z jednym maximum. W dalszej swej pracy⁸⁾ stara się wyjaśnić otrzymane sprzeczności i dochodzi do wniosku, iż w badanych zjawiskach istnieje działanie statyczne prądów, które ma wpływ na powstawanie pierwszego maximum⁹⁾.

§ 3. Schemat połączeń i opis metody pracy. Rysunek 1 wskazuje schemat połączeń, używany w niniejszej pracy. Mamy tu cewkę K , używaną jako transformator, zasilany prądem miejskim zmiennym (50 okresów — napięcie 110 v). Natężenie prądu było regulowane zapomocą opornicy suwakowej R , mierzone zaś amperomierzem A ; w większości przypadków wynosiło ono 8 amperów.

Końce wtórnego uzwojenia cewki były połączone z elektrodami wirującego iskiernika B , poruszanego silnikiem elektrycznym. Prędkość jego obrotów była regulowana zapomocą zmian natężenia [poruszającego go prądu stałego. (Obwód elektryczny silnika nie jest wskazany na rys.). Ilość obrotów mierzyłem zapomocą tacheometru; w większości doświadczeń wynosiła ona 3500 obrotów na minutę. Jedna z elektrod iskiernika była połączona z zewnętrzną okładką baterji kondensatorów płaskich C . (Pojemność mogłem zmieniać od 275 cm. do 4400 cm.).

Wewnętrzna okładka baterji C była połączona z pierwotnem uzwo-

¹⁾ Phys. Zeitschrift *f*, 289, 1903.

²⁾ Phys. Zeitschrift *f*, 32, 811, 1902—3.

³⁾ Dissertation, Basel, 1919.

⁴⁾ Ann. d. Phys. *39*, 611, 1912.

⁵⁾ Ann. d. Phys. *42*, 585, 1913.

⁶⁾ Ann. d. Phys. *11*, 284, 1922.

⁷⁾ Festschrift zur Jahrhundertfeier des Phys. Vereins Frankfurt a. M. Oktober 1924.

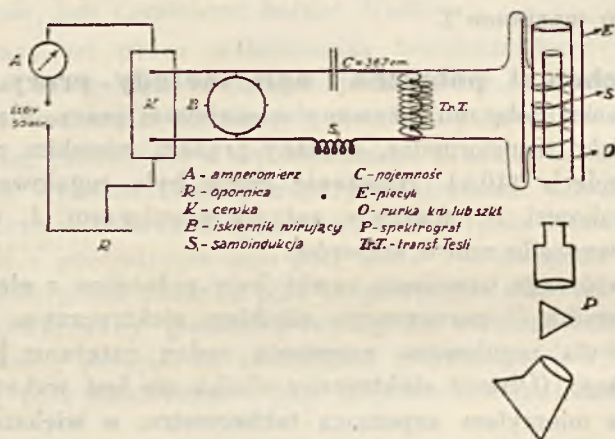
⁸⁾ Ann. d. Phys. *78*, 71, 1925.

⁹⁾ Całokształt badań nad wyładowaniem bezelektrodowem do 1924 r. jest omówiony bardzo szczegółowo w artykule Mierdela Phys. Zeitschr. *35*, 240, 1924, oraz podana jest bibliografia tego przedmiotu.

jeniem transformatora Tesli; drugi koniec jego uzwojenia był połączony poprzez małą samoindukcję¹⁾ *S* z elektrodą wirującego iskiernika. Wielkość samoindukcji mogłem zmieniać od $0,007 \cdot 10^{-3}$ H do $0,5 \cdot 10^{-1}$ H.

Wtórne uzwojenie transformatora Tesli było krótko spięte przez solenoid *S* o kilku zwojach, nawinięty na rurce szklanej lub kwarcowej *U* i umieszczony w piecyku elektrycznym. Piecyk był zbudowany w sposób analogiczny do piecyków używanych przez Dunoyer¹⁾. Temperatury zmieniałem w granicach $20^{\circ} - 350^{\circ}$ C.

W rurce *U* umieszczałem rurkę próżniową, której długość wynosiła 15—20 cm, a średnica—8 mm. Z jednego końca rurki była wydmuchana w ten sposób, aby można było obserwować świecenie par²⁾ w niej zawartej wzdłuż osi rurki.



Rys. 1.

Światło pobudzanych par rtęci padało na szczelinę spektrografu, ustawionego w przedłużeniu osi rurki w odległości 2—3 cm. Spektrografów używałem różnych, tak z optyką szklaną, jak kwarcową o dyspersji, dającej widma długości: 128 mm (5790—2536 Å), 52 mm (5790—3650 Å) i 32 mm (5790—2536 Å).

Rurka próżniowa była pobudzana do świecenia przez oscylacje elektryczne, wytwarzane w obwodach wyżej opisanych, których schemat wskazuje rys. 1.

Używałem klisz Hauffa Ultra-Rapid, Lumière orthochromatiques sans écran, Ernemanna i Perutza.

Używany przezemnie schemat połączeń zapewniał mi:

1) utrzymywanie w ciągu dłuższego czasu stałych warunków elek-

¹⁾ Le Radium 7, 300, 1910.

trycznych obwodu pobudzającego oraz dobre chłodzenie iskiernika (wirującego),

2) zmienianie w dość znacznych granicach częstości drgań,

3) łatwość zmieniania prężności par rtęci przez odpowiednie zmiany natężenia prądu grzejącego w piecyku.

Z drugiej strony użycie tego rodzaju obwodu napotykało pewne trudności doświadczalne, związane z pomiarami stałych obwodu elektrycznego (częstości drgań, współczynnika tłumienia i t. p.) i skutecznieniem odpowiedniej izolacji obwodu grzejącego od solenoidu oscylacyjnego: przy wyższych temperaturach były iskry pomiędzy obu temi obwodami i konieczne było dla ich uniknięcia dobierać odpowiedniej grubości rury na piecyk, wsuwać warstwę azbestu pomiędzy oba obwody i t. p. Również szkodliwie wpływało świecenie warstw powietrza, bezpośrednio otaczającego druty solenoidu oscylacyjnego. Wreszcie przy tego rodzaju pobudzeniu tylko drobna część energii użytej (880 watów) w obwodzie pierwotnym cewki, odnajdywała się w energii zmiennego pola elektromagnetycznego solenoidu oscylacyjnego.

§ 4. Badana para. Do badań używałem pary rtęci, mianowicie ze względu na: łatwość otrzymania, jej jednoatomowość, łatwość zmieniania drogi swobodnej atomu, stosunkową łatwość pobudzania do świecenia, liczne prace o zderzeniach atomów par rtęci w wyładowaniach z elektrodami wewnętrznymi i znaną dobrze budowę jej widma. Poza tem wpłynęło na wybór pary rtęci istniejące zagadnienie związku widma prążkowego z t. zw. widnem ciągłym pary rtęci i wreszcie badania, prowadzone w Zakładzie Fizycznym Uniwersytetu Warszawskiego specjalnie nad widmem tego metalu.

Wielką uwagę zwracałem na usunięcie z rurki wszelkich domieszek w parze rtęci. Przygotowywanie takiej rurki odbywało się w taki sposób: w ciągu 2 do 3 tygodni była ona połączona z aparaturą próżniową, znajdując się cały czas pod próżnią pozaröntgenowską. Aparatura próżniowa składała się z pompy Gaedego, połączonej z pompą dyfuzyjną. Co pewien czas rurka była ogrzewana zapomocą dmuchawki szklarskiej, a jednocześnie wypompowywano wydzielające się ze ścianek gazy adsorbowane. Następnie destylując rtęć kilka razy pod próżnią, przedmuchiwało rurkę jej parą, poczem kroplę rtęci przedestyłowywano do rurki próżniowej, którą wtedy odcinano od aparatury i umieszczano w rurce *D* obwodu oscylacyjnego.

Prawdopodobieństwo istnienia domieszek w rurce kwarcowej jest daleko mniejsze niż w rurce szklanej, a to dlatego, że pierwszą możemy poddać energiczniejszym działaniom różnych czynników jak silne i długo-trwałe ogrzewanie, przepuszczanie silnych prądów, które mają na celu usu-

nięcie gazów adsorbowanych przez ścianki. Jak się okazało, zupełne oczyszczenie rur szkanych jest prawie niemożliwe, gdyż zawsze przy dostatecznie silnem pobudzeniu bezelektrode w widmie pary, znajdującej się w rurce szklanej, zauważymy ślady zanieczyszczeń. Z tych też względów rurki szklane, z którymi początkowo pracowałem, zastąpiłem ostatecznie przez kwarcowe.

Temperatura pary nasyconej rtęci określa jednocześnie i jej prężność. Zależności te są zebrane naprz. u Chwolsona¹⁾. W zjawiskach badanych przeze mnie rolę decydującą między innymi wielkościami powinna odgrywać droga swobodna atomu rtęci. Droga ta zależy od prężności i temperatury. W literaturze fizycznej mamy kilka wzorów, przytaczanych przez różnych autorów, dających wielkość drogi swobodnej. Do wzorów tych wchodzi jednak wielkości nieznane, jak np. współczynnik lepkości pary w różnych temperaturach. Wobec tego rachunek był przeze mnie przeprowadzony inaczej. W tablicach Landolta²⁾ podane są drogi swobodne atomów pary rtęci pod ciśnieniem jednej atmosfery i w temperaturze 0°. Stosując wzór, który daje zależność pomiędzy drogą swobodną a temperaturą

$$L_t = L_0 (1 + 0.04 t) (1 + 0.00164 t)^2 \quad (1)$$

podany przez Winkelmanna³⁾, możemy znaleźć drogę swobodną w żądanej temperaturze i pod ciśnieniem normalnem. Z drugiej strony na zasadzie teorii kinetycznej wiemy, że długości dróg swobodnych są odwrotnie proporcjonalne do prężności (przy stałej temperaturze), mamy więc zależność

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{p_2}{p_1} \text{ lub } L_2 = L_1 \frac{p_1}{p_2}. \quad (2)$$

Opierając się na wzorach (1) i (2) możemy, wychodząc z danych zebranych w tablicach Landolta²⁾, obliczyć drogę swobodną atomu rtęci przy dowolnej temperaturze i prężności. Obliczone wartości są podane w tablicy I.

§ 5. Część instrumentalna. Badania poświęcone optyce wyładowań bezelektrodowych są bardzo liczne. Jednakże niedostatecznie określone warunki wyładowań, niezupełna ich stałość, komplikacja, spowodowana wielością czynników działających, utrudniają w wysokim stopniu bliższą analizę wyników.

¹⁾ Kurs Fiziki S.-Pet., III, str. 550, 1905.

²⁾ Phys.-Chem. Tabellen Landolt i Bornstein.

³⁾ Wied. Ann. 26, 131, 1885.

T A B L I C A I.

Drogi swobodne

Tempe- ratura	Droga sw. odpow. ciśn. norm. w cm wg Landolta	Prężność pary nas. mm	Droga swobodna w cm (para nas.)
0	$344 \cdot 10^{-8}$	0.0002	13.04
50	411. „	0.012	3.12
100	643. „	0.276	0.014
150	855. „	2.95	0.002
200	1091. „	18.25	0.0004
230	1252. „	46.76	0.0002
370	2090. „	211.59	0.00004

W obecnym stanie naszych wiadomości o wyładowaniach bezelektrodowych powiązanie w jednolitą całość wszystkich danych doświadczalnych, często rozbieżnych, a nawet i sprzecznych ze sobą, jest niemożliwe. Głównym celem mojej pracy było zbadanie wpływu zmian prężności pary rtęci na jej widmo charakterystyczne. Ażeby móc jednak przystąpić do tych badań, należało przedtem zbudować taki obwód oscylacyjny, przy którego użyciu te zmiany mogły być obserwowane w stałych warunkach elektrycznych. W dotychczas wykonanych pracach nie znajdujemy dostatecznej ilości danych, tyjących się używanych obwodów pobudzających i dlatego należało przeprowadzić szereg prób przedwstępnych, które w rezultacie doprowadziły do schematu połączeń, wskazanego na rys. 1, i opisanego wyżej.

Nie wdając się w szczegóły, podam tylko wyniki tych przedwstępnych prób.

W pierwszym rzędzie ustaliłem, iż przy pomocy środków, jakimi rozporządzałem, najlepsze wyniki otrzymuje się przy używaniu w obwodzie pierwotnym cewki prądu o natężeniu około 8 A, w obwodzie zaś oscylacyjnym pojemności i samoindukcji rzędu $C = 367$ cm, $S = 0,08 \cdot 10^{-3}$ H.

Ponieważ nagłość przerw odgrywa znaczną rolę, użyłem iskiernika wirującego, przyczem najodpowiedniejsza liczba obrotów wynosiła około 3500 obr. na min.

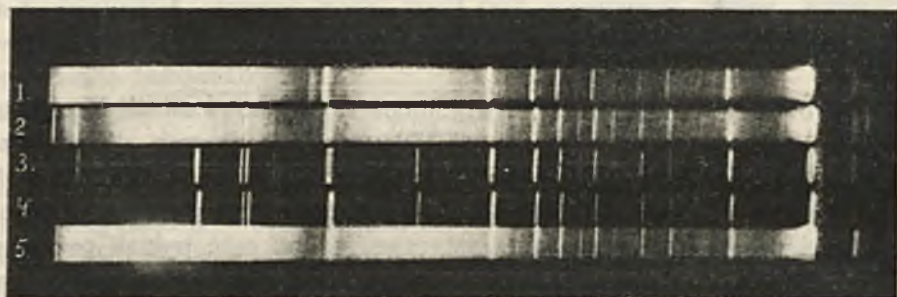
Duży wpływ, jak się okazało, na charakter widma posiada położenie

nie rurki względem solenoidu oscylacyjnego. Jej przesuwanie w solenoidzie wywołuje często zmiany charakteru widma wysyłanego przez parę rtęci, jak to wyraźnie wskazują spektrogramy na rys. 2.

Spektrogramy 1, 2 i 5 są otrzymane przy jednym położeniu rurki, zaś spektrogramy 3 i 4 — po przesunięciu rurki z poprzedniego położenia. Wszystkie pozostałe warunki (charakter oscylacji, prężność pary) dla wszystkich zdjęć na rys. 2 były te same.

Thomson, Lecher, Wachsmuth obserwowali już, że przy umieszczeniu pomiędzy solenoidem oscylacyjnym a rurką próżniową pierścienia czy też walca metalowego następuje osłabienie świecenia. Tłumaczono to pochłanianiem oscylacji (J. J. Thomson) lub też usunięciem wpływu pola elektrycznego (Lecher, Wachsmuth).

Podobne zjawisko było obserwowane i przeze mnie przy umieszczeniu rurki w piecykach elektrycznych, nawijanych na rurze metalowej;



Rys. 2.

walec metalowy był więc umieszczany w ten sposób, iż obejmował rurkę próżniową i solenoid oscylacyjny.

Chociaż przy obecnym stanie naszych wiadomości o tych wyładowaniach nie możemy sprecyzować dokładnie roli rury metalowej, obejmującej solenoid oscylacyjny wraz z rurką próżniową, to jednak wpływ ten z łatwością można stwierdzić doświadczalnie, o ile prężność pary nie jest zbyt duża. Rolę główną odgrywają tutaj prądy indukcyjne wywołane w metalu rury. Wpływ takiej osłony metalowej jest widoczny na spektrogramach 1, 2 i 3 na rys. 3. Prężność pary dla wszystkich trzech zdjęć wynosiła 0,001 mm, elektrody były zewnętrzne (patrz § 10). Dla spektrogramu 1 rurka nie była umieszczona w piecyku, czas ekspozycji 5 min.; dla spektrogramu 3 — rurka znajdowała się w piecyku elektrycznym nawiniętym na rurze szklanej, czas ekspozycji też 5 min.; i wreszcie dla spektrogramu 2 — rurka znajdowała się w piecyku elektrycznym nawiniętym na rurze metalowej,

która była uziemiona¹⁾, czas ekspozycji 15 min. Jak widzimy, widma są coraz słabsze.

Używałem piecyków elektrycznych, nawijanych na rurze szklanej lub kwarcowej.

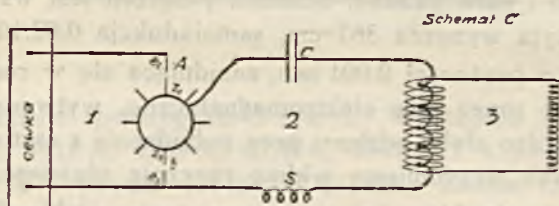
Wreszcie nie zauważono znacniejszego wpływu zmiany mety iskrowej na widmo pary rtęci.



Rys. 3.

§ 6. Wpływ czasu dzielącego dwa pobudzenia na widmo

rtęci. Nim pójdziemy dalej, zwróćmy uwagę, iż w obwodach elektrycznych zachodzą niejako trzy odrębne zjawiska: ładowanie kondensatorów, powstawanie oscylacji w obwodzie CS_1B (rys. 1), które znów przez indukcję elektromagnetyczną wywołują oscylacje w obwodzie pobudzającym. Otóż próbowałem rozdzielić w czasie proces ładowania i rozładowy-



Rys. 4.

wania się kondensatorów. W tym celu schemat połączeń był zrobiony taki, jak to wskazuje rysunek 4. Różni się on tem od schematu połączeń na rysunku 1, że druga okładka kondensatorów jest połączona zapomocą szczotki na stałe z opaską na kole wirującego iskiernika. Dla rozdzielenia obu procesów pozostawiałem na kole jeden tylko ząb. Gdy przechodził on pod elektrodą e_1 , biła pomiędzy nimi iskra (barwy czerwonej), kondensatory się ładowały; gdy zaś przechodził nad elek-

¹⁾ Jeżeli rura nie była uziemiona, świecenia wcale nie było. Walec posiadał wzdłuż swej tworzącej szczelinę szerokości 1 cm.

trodą e_2 , następowało wyładowanie kondensatorów w postaci oscylacji w obwodzie CSB (iskra B barwy białej). Okazało się, że przy tem urządzeniu rurka nie świeciła wcale; świeciła słabo, gdy na kole był co drugi ząb, silniej, gdy były wszystkie zęby.

W tym ostatnim przypadku otrzymywane widma nie różniły się niczym od widm otrzymywanych przy schemacie połączeń, wskazanym na rys. 1.

Różnice zatem w czasie pobudzenia perjodycznego w granicach, na jakie pozwalały używane przyrządy, nie wprowadzają różnic w widmie¹⁾.

§ 7. Elektrody zewnętrzne. Dla porównania rozpatrywałem widma, otrzymywane w parze rtęci, gdy rurka ją zawierająca nie znajduje się w solenoidzie, lecz posiada elektrody zewnętrzne. Pobudzenie w tym przypadku jest daleko silniejsze tak, iż domieszki znajdujące się w parze badanej nawet w bardzo małych ilościach, posiadają znaczny wpływ na charakter wysyłanego widma (głównie przy małych prężnościach pary).

Jako elektrody zewnętrzne służyły kawałki cynfolji, nawiniętej na koniec rurki. Cynfolję łączyłem z końcami obwodu oscylacyjnego, lub wprost końce obwodu oscylacyjnego nawijałem w kilku zwojach na koniec rurki. W ten sposób obwód oscylacyjny był przerywany, końce drutu lub też cynfolja stanowiły niejako okładki kondensatora, między którymi znajdowało się szkło i para badana. Schemat połączeń jest wskazany na rys. 1; pojemność użyta wynosiła 367 cm , samoindukcja $0,02 \cdot 10^{-3} H$.

Para rtęci o prężności 0.001 mm , znajdująca się w rurce kwarcowej, przy pobudzeniu przez pole elektromagnetyczne, wytworzone w solenoidzie, dawała bardzo słabe widmo; przy pobudzeniu z zastosowaniem elektrod zewnętrznych otrzymujemy widmo znacznie silniejsze.

Dzieje się to skutkiem tego, iż przy użyciu elektrod zewnętrznych ścianki rurki są siedliskiem wyładowań poślizgowych, które uwalniają resztki gazów zaadsorbowanych na ściankach. Ilości tych gazów są daleko większe w rurkach szklanych niż kwarcowych i dlatego różnice przy tem pobudzeniu występują szczególnie jaskrawo w widmach, wysyłanych przez parę rtęci, znajdującą się w rurce szklanej. Uwidaczniają

¹⁾ Podczas moich badań nieraz obserwowałem, że świecenie rurki zaczynało się nie w chwili zamknięcia obwodu elektrycznego, lecz dopiero po pewnym czasie. Odstęp czasu pomiędzy zamknięciem obwodu a chwilą rozpoczęcia świecenia dochodził do 25 sek. Zjawiska tego bliżej nie badałem. Zapóźnienie obserwowane może być tłumaczone warunkami samego obwodu: oscylacje po pewnej chwili osiągają swe największe natężenie; lub też źródło tego faktu może tkwić głębiej i być związane z mechanizmem świecenia gazu.

to zupełnie wyraźnie widma przedstawione na rys. 5. Widmo na spektr. 1 jest otrzymane przy pobudzeniu pary Hg o prężności 0,001 mm przez wyładowania oscylacyjne w solenoidzie (eksp. 15 min.); spektrogram 2 przedstawia zaś widmo pary rtęci o tej samej prężności, pobudzonej za pośrednictwem elektrod zewnętrznych (czas eksp. 1 min.). W widmie 1-em znajdujemy wyraźnie zaznaczone pasma, których główce odpowiadają falom o długości: 550 $m\mu$, 547 $m\mu$, 510 $m\mu$, 482 $m\mu$, 470 $m\mu$, 451 $m\mu$, 439 $m\mu$, 414 $m\mu$ i prążki 5460 A, 4359 A, 4078 A, 4047 A prócz szeregu prążków i pasm bardzo słabych. Widmo 2-gie, pomimo bardzo krótkiej ekspozycji, jest o wiele silniejsze i bogatsze.

Jeżeli teraz przy pobudzeniu pary za pośrednictwem elektrod zewnętrznych podniesiemy prężność pary do 20 mm (ogrzewając rurkę piecykiem elektrycznym) to wysyłane widmo przyjmie zupełnie inny charak-



Rys. 5.

ter, jak to wskazuje spektrogram 3 rys. 5. Występują tu prążki 5790 A, 5770 A, 5460 A, 4916 A, 4359 A, 4078 A, 4047 A i 4 pasma: dwa przed prążkiem 4359 A i pasma 421 $m\mu$ i 402 $m\mu$. Pasma te mają zupełnie wyraźną główkę i stopniowo przechodzą w szereg słabych prążków. Pozatem widzimy pasma ciągłe przed prążkiem 5460 A i w obszarze 4916 — 4359 A.

§ 8. Wpływ prężności. W pracy tej chodziło mi o ustalenie zmian charakteru widma pary rtęci wraz ze zmianami prężności pary. W tym celu badałem widma par nasyconych przy różnych temperaturach, które określały ich ciśnienie.

Rurkę kwarcową wyhodowaną w ciągu miesiąca i w której znajdowała się kropla rtęci, umieszczałem w innej rurce szklanej, wszystko zaś wsuwałem do solenoidu oscylacyjnego S (rys. 1), znajdującego się w piecyku elektrycznym. Do obwodu elektrycznego była włączona pojemność 367 cm, samoindukcja $0,02 \cdot 10^{-3} H$ i solenoid oscylacyjny. Jedna okładka

baterji kondensatorów była wprost połączona zapomocą szczotki z kołem wirującym iskiernika (rys. 4), pozostałe połączenia były takie same jak na schemacie wskazanym na rys. 1. Natężenie prądu w obwodzie wynosiło 7,8—8 Amp. Meta iskrowa *A* (rys. 4), przez którą ładowały się kondensatory, wynosiła 2 mm, barwa iskry była różowa. Meta iskrowa *B* wynosiła 9 mm, przez nią odbywały się oscylacyjne wyładowania; barwa iskry biała. Światło rurki próżniowej padało bezpośrednio na szczelinę blisko ustawionego spektrografu.

Temperatura piecyka była wyznaczona zapomocą termooigniwa, połączonego z czułym galwanometrem. Ustalenie równowagi termicznej w piecyku wymagało od 20 do 30 minut. W różnych punktach piecyka występowały pewne różnice temperatur, które jednak nie przenosiły w żadnym przypadku 6^o/₁₀; zazwyczaj były znacznie niższe.

Ponieważ ilość wprowadzonej do rurki rtęci była dostatecznie wielka, aby przy najwyższych temperaturach, przy jakich pracowałem, jeszcze część jej pozostawała w stanie ciekłym, zatem pary badane były zawsze nasycone.

Przy tych warunkach wykonywałem zdjęcia widm, pobudzanych w parze rtęci przy różnych prężnościach. Prężność pary zmieniałem, regulując natężenie prądu w obwodzie piecyka elektrycznego. Przed każdą ekspozycją w ciągu godziny przepuszczałem prąd o stałym natężeniu, a to w celu otrzymania równowagi termicznej; naturalnie, iż w czasie fotografowania zwracałem baczną uwagę, aby natężenie prądu w obwodzie grzejącym nie zmieniało się.

Obserwacja wykazuje, iż nasycona para rtęci o prężności w granicach 0.001—0.093 mm pobudzona bezelektrodowo, świeci światłem białawym, przy wzroście prężności świecenie staje się coraz bardziej zielone, aż dochodzi do jaskrawej silnej barwy zielonej i wtedy przy dalszem podniesieniu prężności znika. Prężność, przy której świecenie pary znika, jest zależne od natężenia pobudzenia: im natężenie jest silniejsze, tem prężność graniczna jest większa. W warunkach niniejszej pracy otrzymywałem świecenie pary rtęci jeszcze przy prężności około 200 mm.

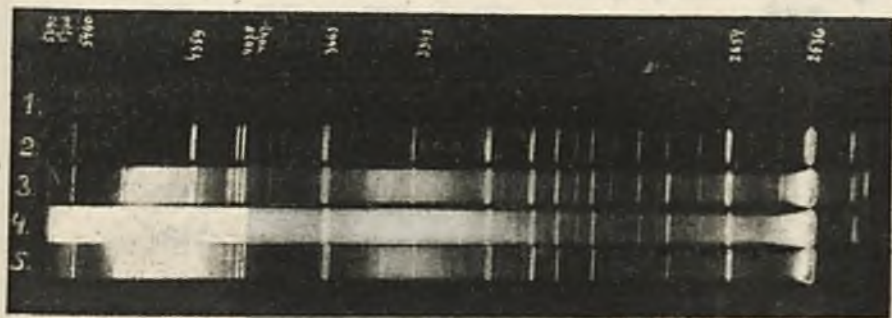
Zdjęcia były robione zapomocą spektrografu kwarcowego o dużej dyspersji. Otrzymane widma są wskazane na rys. 6. Ekspozycja widma na spekt. 1 (rys. 6), wysyłanego przez parę o prężności 0.001 mm, trwała 2 godziny, ekspozycja pozostałych zdjęć godzinę.

Ze zdjęć tych widzimy, że para rtęci o prężności 0.001 mm promieniuje widmo (spektr. 1—rys. 6) dość biedne, w którym wyróżniają się natężeniami prążki: 4359 Å, 3663 Å, 3132 Å i 2536 Å. Przy prężności w granicach mniej więcej 1.2—1.9 mm, liczba prążków się powiększa, ich natężenie wzrasta, jak to wskazuje spektr. 2 (rys. 6) zrobiony dla pary o pręż-

ności 1,2 mm. Przy tej prężności świecenie rurki jest nieco silniejsze i przybiera barwę zielonkawą, gdy poprzednie było białawe.

Przy prężnościach wynoszących kilka milimetrów (świecenie rurki białawo-zielonkawe) para rtęci wysyła widmo, w którym zauważamy w obszarze 4916 — 2536 Å widmo pasmowe, składające się niejako z pasków pasma ciągłego i szereg słabych prążków w obszarze 4047—3663 Å; przed prążkiem 4109 Å widoczne są dwa pasma; prążki poprzednio występujące pozostają. Typ takiego widma przedstawia spektrogram 3 (rys. 6) otrzymany dla pary o prężności około 3 mm.

Ze wzrostem prężności obszary widma ciągłego rozszerzają się, ich natężenie stale wzrasta, aż przy prężności pary około 58 mm (sp. 4, rys. 6), występuje silne pasmo ciągle rozciągające się od 5790 do 2536 Å (świecenie rurki silnie zielonkawe), na którego tle giną prążki 4359 Å, 4109 Å, 4078 Å, 4047 Å i 3342 Å. Na tle tego pasma ciągłego zjawiają się silne maxima



Rys. 6.

natężenia, np. w obszarze 5770—3907 Å, z obu stron prążka 3342 i przed prążkiem 2536 Å.

Spektrogram 5 (rysunek 6) wskazuje widmo otrzymane, gdy iskier- niki jest nieruchomy, pozostałe warunki są te same jak dla spektro- gramu 4.

Opisane wyżej zmiany widma pary rtęci w związku ze zmianami prężności pary były obserwowane na wszystkich zrobionych przeze mnie spektrogramach, otrzymanych zapomocą spektrografów o dużej jak i o ma-łej dyspersji.

Naogół natężenie prążków wzrasta wraz ze wzrostem prężności, za- uważano jednak, iż przy znaczniejszych gęstościach pary natężenie prąż-ków krótko-falowych (głównie 2399 i 2378) słabnie, co związane jest za- pewne z silnem pochłanianiem w gęstej parze. Do sprawy tej powrócę jeszcze w § 9.

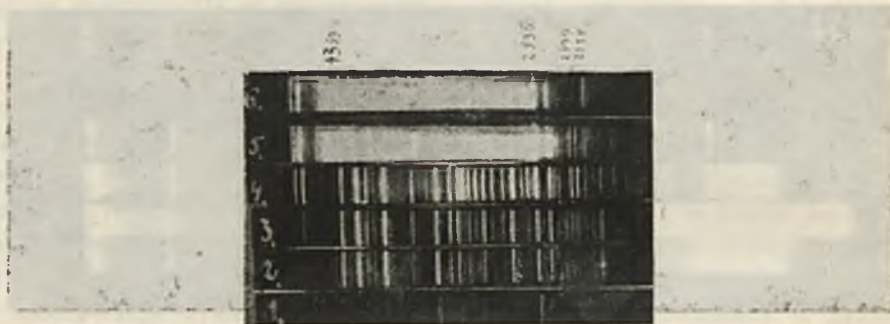
Z całego szeregu spektrogramów widm pary rtęci, które były robione przy różnych jej prężnościach, przyczem para znajdowała się tak w rurkach kwarcowych, jak i szklanych, wynika, że w parach rtęci przy jednakowym pobudzeniu bezelektrodowym występują w warunkach, w których pracowałem, trzy różne typy widm:

- a) prążkowe
- b) t. zw. ciągłe
- c) pasmowe.

Dwa pierwsze typy należy, zdaje się, przypisać parom rtęci, trzeci zaś domieszkom czy też związkom tego metalu (głównie z wodorem).

Z kolei przejdę do rozpatrzenia oddzielnie każdego powyżej wymienionego typu widma.

§ 9. Widmo prążkowe. Jak to wynika ze spektrogramów na



Rys. 7.

rys. 6 i 7 [prężność pary wzrasta od sp. 1 (0.001 mm) do sp. 6], widmo prążkowe przy ciśnieniach rzędu 0.001 mm jest bardzo słabe, w miarę wzrostu prężności rozwija się i staje się coraz bogatsze. Tablica II podaje prążki wykryte przy różnych ciśnieniach według spektrogramów na rys. 6; w tablicy III zebrałem prążki, odpowiadające krótszym falom niż 2536 Å, występujące na rys. 7. W tablicach tych podałem zarazem przynależność każdego prążka do charakterystycznego widma rtęci (łuk, iskra) i jego przynależność seryjną.

Rzuca się odrazu w oczy, że prążki występujące w tych zdjęciach są wszystkie prążkami łuku, a więc, według panujących poglądów, są wypromieniowane przez atom elektrycznie obojętny. Jeśli spojrzymy na schemat widma par rtęci, zauważymy, że prążki wysyłane przez parę rtęci przy prężności 0,001 mm powstają przy powrocie elektronu

T A B L I C A II.

P R E Ż N O Ś Ć P A R Y N A S Y C O N E J

0.001 mm	0.779 mm	1.2—1.9 mm	2.9—4.3 mm	58.8 mm	Przyna- leżność	S e r j a
d ł u g o ś c i f a l w A n g s t r ö m a c h						
	—	5790	5790	5790	łuk	$2P-3I$
	—	5770	5770	5770	"	$3P-4I$, $2P-3I_2$
	—	5460	5460	5460	"	$2s-2p_1$
	—	4916	4916	4916	"	$2P-3S$
4359	4359	4359	4359	4359	"	$2s-2p_2$
	4346	4346	4346	4346	"	$2P-4I$, $2P-4I_2$
	4340	4340	4340	4340	"	$2P-4I_2$
	—	4109	4109	4109	"	$2P-4S$
	4078	4078	4078	4078	"	$2p_2-2S$
	4047	4047	4047	4047	"	$2s-2p_3$
	—	3907	3907	3907	"	$2P-5I$
	3663	3663	3663	3663	"	$2p_1-3I$, $2p_1-3I_2$
	3655	3655	3655	3655	"	$2p_1-3I_2$
3650	3650	3650	3650	3650	"	$2p_1-2I_1$
	3342	3342	3342	3342	"	
3132	3132	3132	3132	3132	"	$2p_2-3I$, $2p_2-3I_2$
3126	3126	3126	3126	3126	"	$2p_2-3I_2$, $2p_1-4I$
	3028	3028	3028	3028	"	$2p_1-4I_2$
	3024	3024	3024	3024	"	$2p_1-4I_1$
	—	2967	2967	2967	"	$2p_3-3I_2$
	—	2926	2926	2926	"	$2p_3-3I$, $2p_1-4s$
	2894	2894	2894	2894	"	$2p_2-3s$

PRĘŻNOŚĆ PARY NASYCONEJ

0,001 mm	0,779 mm	1,2—1,9 mm	2,9—4,3 mm	58,8 mm	Przyna- leżność	Serja
długości fal w Angströmach						
	—	2857	2857	2857	łuk	$2p_2-3S$
	2804	2804	2804	2804	„	$2p_1-5d_2$
	—	2760	2760	2760	„	$2p_1-5s$
	—	2755	2755	2755	„	$2p_3-3s$
	—	2700	2700	2700	„	$2p_1-6d_2$
	2655	2655	2655	2655	„	$2p_2-4d_2, 2p_3-1S$
	—	2654	2654	2654	„	$2p_2-4d_2$
	—	2652	2652	2652	„	$2p_1-10p_1$
	—	2603	2603	2603	„	$2p_1-8d_1$
	—	2576	2576	2576	„	$2p_2-4s$
2536	2536	2536	2536	2536	„	$2p_2-1S$
			Pasmo ciągłe 4916— 2536	Pasmo ciągłe 5769— 2436		
			Szereg prążków w obsza- rze 4047 —3663	Max. nat. koło 5460 4916— 4359 i koło 3342		

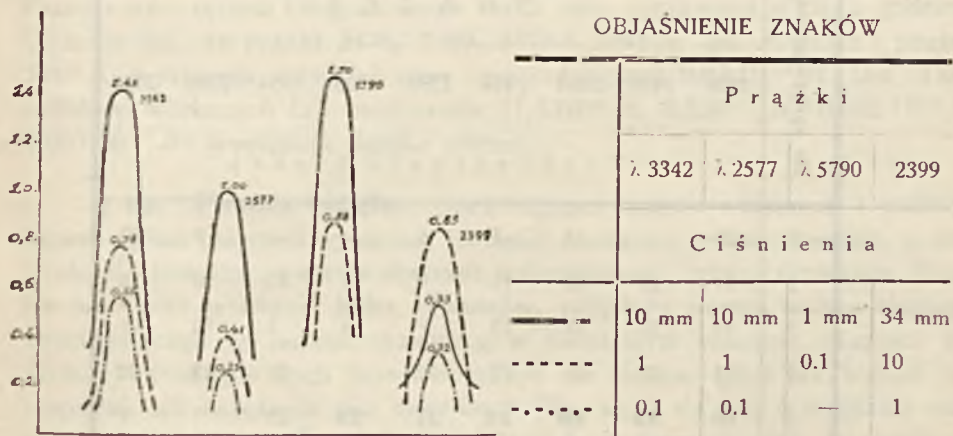
z wyższych poziomów na poziomy $1S$, $2p_2$ i $2p_1$. Naogół prążki, występujące w rozpatrywanych widmach, otrzymujemy przy spadku elektronu na poziomy $1S$, $2p_3$, $2p_2$, $2p_1$, $2p'$ i $3p'$.

Zmiany wyżej opisane nie są jedyne, jakie zachodzą w widmie prążkowym. Analiza natężeń prążków wykazała interesujące zmiany i różny sposób zachowania się różnych prążków wraz ze wzrostem prężności. Zwróćmy uwagę na prążki odpowiadające falom dłuższym niż 2536 A, np. 5460 A lub 3132 A na spektrogramach 1, 2, 3, 4, 5, i 6 na rys. 7. Widzimy, że w miarę wzrostu prężności natężenie ich wzrasta

TABLICA III.

Długość fali	Przynależność	Serja
2478 A	—	$2j_{2'}-5f_3$
2464 „	łuk	$2j_{3'}-4e$
2446 „	„	$4j_{2'}-5s$
2399 „	„	$2j_{2'}-6l_{2'}$
2378 „	„	$2j_{2'}-6s$
2354 „	E_2	—
2296 „	E_1	—
2260 „	E_1	—

bardzo znacznie. Natomiast prążki 2399 A i 2378 A na tych samych zdjęciach okazują inne zmiany. Przechodząc od prężności małych do coraz większych, widzimy, iż w przejściu kolejnym od widma 1 do 4 natężenie ich wzrasta, zaś przy przejściu do widma 5 i następnie 6 maleje



Rys. 8.

dość znacznie. Natężenie tych prążków wzrasta zatem stopniowo wraz z ciśnieniem, dochodzi do pewnego maximum i dalej zmniejsza się pomimo wzrostu prężności. Obserwacje te są potwierdzone w zupełności przez pomiary mikrofotometryczne.

T A B L I C A I V.

Nr spektrogramu	P R A Ż K I								
	5769	5461	4916	4359	4346	4100	4047	3907	3650
	Zaczerwienia kliszy								
1	13	19	—	36	23	35	48	40	42
2	15	44	10	76	48	46	75	66	59
3	22	63	10	78	48	32	75	70	59
4	66	69	35	75?	30	34?	75	73	59
5	76	76	73	76?	—	—	75	—	—
6	78	78	—	79	—	—	79	—	—

T A B L I C A V.

Nr spektrogramu	P R A Ż K I								
	2536	2478	2464	2446	2399	2378	2354	2296	2260
	Zaczerwienia kliszy								
1	23	—	3	4	5	—	—	5	10
2	51	25	10	11	9	6	3.5	10	30
3	48	37	14	13	?	15	5	10	18
4	55	49	26	22	35	31	20	12	21
5	60	55	40	28	31	29	23	7	7
6	55	45	16	6	8	9	32	11 tło	8

Prążki 5790, 3342, 2577 i 2399 Å były poddane pomiarom mikrofotometrycznym zapomocą mikrofotometru fotoelektrycznego. Zaczerwienia kliszy (w jednostkach dowolnych) dla odpowiednich prążków są podane na rys. 8. Widzimy odmienne zachowywanie się prążka 2399 od pozostałych

Na fotometrze typu Kocha były sfotometrowane na kliszy dwa obszary: 5767 — 3650 i 2536 — 2260 Å. Rzędne krzywych mikrofotometrycznych, wskazujące zaciernienia kliszy dla odpowiednich prążków, są zebrane w tabl. IV i V. Widzimy z nich, że natężenia prążków 5769, 5461, 4359, 4047, 3907, 3650, 2536, 2354 Å wzrastają ze wzrostem prężności; odmiennie zachowują się prążki 4346, 2478, 2464, 2446, 2399, 2378, 2296, 2260 Å.

Dane te nasuwają myśl, iż w widmie wyładowań bezelektrodowych nasyconej pary rtęci istnieją niejako dwa rodzaje prążków: natężenie jednych stale wzrasta wraz ze wzrostem prężności, natężenie drugich zaś okazuje największość dla pewnych prężności. Tak postawiony wniosek jest może jednak zbyt śmiały i ogólny, gdyż trzeba wziąć pod uwagę i to, że światło dochodzące do szczeliny przechodzi częściowo przez warstwę pary Hg , której zdolność pochłaniania zmienia się wraz ze zmianami gęstości pary i jest różna dla różnych długości fal. W ten sposób osłabienie natężenia niektórych prążków może być częściowo przypisane silniejszemu pochłanianiu przez parę.

Zwróćmy jeszcze uwagę, iż na natężenie prążków o fali krótszej niż 2536 Å posiada wpływ charakter oscylacji. Było to zaobserwowane na zdjęciach zrobionych dla pary rtęci o prężności około 200 mm przy różnych samoindukcjach w obwodzie pierwotnym transformatora Tesli. Przed rozpoczęciem fotografowania rurka była ogrzewana w ciągu godziny. Okazuje się, że prążki 2478, 2399, 2378 i 2354 Å, jak również i prążek 5769 Å, występują najsilniej przy samoindukcjach $0,02 \cdot 10^{-3} H$. Dla samoindukcyj większych lub mniejszych ($1,3 \cdot 10^{-3} H$, $0,5 \cdot 10^{-3} H$, $0,003 \cdot 10^{-3} H$, $0,007 \cdot 10^{-3} H$) występują daleko słabiej.

§ 10. Pasma ciągłe. Spektrogramy części widzialnej i nadfioletkowej widma par rtęci wykazują istnienie obszarów promieniowania, w których nie jesteśmy w stanie dostrzec najmniejszego zróżniczkowania. Zmiany natężenia wskazują kilka obszarów, jakgdyby pasma widma ciągłego, rozciągającego się jednak zazwyczaj w niewielkim zakresie długości fal. Granic wyraźnych tych pasm oznaczyć nie można, gdyż jak wzrost tak i spadek ich natężenia jest stopniowy. Np. sp. 4 na rys. 6 wskazuje nam pasmo rozciągające się od 5770 po 3663 Å; znaczny spadek natężenia zauważamy za prążkiem 3907 Å. Na tym samym spektrogramie widzimy dalej pasmo w obszarze 3663 — 3132 Å; max. natężenia przypada z obu stron prążka 3342 Å. Następnie przy prążku 2536 Å mamy, również w stronę fal długich, jakby pasek widma ciągłego; jest to prawdopodobnie rozszerzenie wspomnianego prążka. Analogiczne rozszerzenia się prążka 2536 Å w stronę fal długich obserwował Wood w widmach absorbcyj-

nych par rtęci. Na sp. 5 rys. 6 widzimy pasmo ciągle o silnem natężeniu w obszarze 4916 — 4359 A, a o słabszem z obu stron prążka 3342 A. Oba te pasma występują znacznie słabiej na sp. 3 rys. 6. Podobne pasma są uwidocznione na spektrogramach 1, 2 i 5 na rys. 2, rozpatrzonym już wyżej (str. 10). Rozpatrzone spektrogramy wskazują pozatem, że pasma wymienione rozlewają się bardzo silnie tak ku falom długim jak i krótkim.

Występowanie tych pasm zależy od ciśnienia par rtęci: mamy je tylko przy ciśnieniach wyższych. Tak np. nie widzimy ich wcale na sp. 1 i 2 rys. 6, odpowiadających parze o prężności 0,001 mm i koło 2 mm. Gdy prężność pary wzrośnie do 3 mm, zjawia się pasmo w obszarze 4916 — 4359 A i z obu stron prążka 3342 A; prążek 2536 A znacznie jest rozszerzony (sp. 3 — rys. 6). Z dalszym wzrostem prężności do 58 mm obszar, zajmowany przez pasma, powiększa się, ich natężenia silnie wzrastają (sp. 4 rys. 6). Obszary pasm wynoszą tutaj 5770 — 3907 A, 3663 — 3138 A, 3126 — 2536 A (słabe).

Porównyując spektrogramy 1, 2 i 3 na rys. 2 i sp. 3, 4 i 5 na rys. 6 możemy ustalić 3 obszary pasm 5770 — 5460 A, 4916 — 4359 A i z obu stron prążka 3342 A. Najwcześniej powstają pasma 4916—4359 A i z obu stron prążka 3342 A (sp. 3 rys. 6).

Ze wzrostem prężności wzrastają obszary przez nie zajmowane i ich natężenia.

Liczne fotografie widma, otrzymane zapomocą spektrografów szklanych, okazują te same cechy.

W celu wyznaczenia położenia maximum natężenia pasma 4916—4359 A (rys. 6 — sp. 3) poddano je pomiarom mikrofotometrycznym, z których wynika, że max. natężenia odpowiada fali o długości około 4620 A.

Na powstawanie tych pasm wywierają wpływ, prócz prężności, jeszcze i inne czynniki, jak: charakter iskry, położenie rurki względem solenoidu, wartości pojemności i samoindukcji w obwodzie pierwotnym transformatora Tesli.

Spektrogram 5 (rys. 6) był otrzymany przy nieruchomym iskierniku, spektrogram 4 (rys. 6) zaś przy wirującym. Pozostałe warunki były jednakowe dla obu spektrogramów. Zmiany szybkich przerw pierwotnego obwodu Tesli na powolniejsze wywołują kurczenie się pasma 5770—3907 A (sp. 4 na rys. 6); do obszaru 4916—4359 A (sp. 5) i znaczne osłabienie pasma z obu stron prążka 3342.

Powstawanie i znikanie rozpatrywanych pasm w zależności od położenia rurki względem solenoidu wskazują sp. 2, 3, 4 i 5 na rys. 2. Przy pewnem położeniu rurki otrzymujemy bardzo silne i wyraźne pasma w widmie (sp. 2 i 5 na rys. 2); przesunięcie rurki (przy niezmienionych

warunkach) powoduje zniknięcie tych pasm, pozostaje tylko widmo prążkowe (sp. 3 i 4 — rys. 2).

Toż samo stwierdzić możemy, badając wpływ charakteru oscylacji pobudzających. Tak np. okazało się, iż pasmo 4916 — 2536 Å występuje silnie, gdy w obwodzie znajduje się samoindukcja $0,02 \cdot 10^{-3} H$ i pojemność 367 cm, słabiej zaś znacznie, gdy pojemność zmienimy na 275, 550, 825 lub 1100 cm. Zmiany te są głównie widoczne dla obszaru 3663—3132. Prężność pary wynosiła około 10 mm.

Zmieniając samoindukcję przy stałej pojemności w obwodzie pierwotnym transformatora Tesli (dla pary o prężności 20 mm), zauważono, że przy samoindukcji $0,02 \cdot 10^{-3} H$ występuje dość silnie pasmo ciągłe (głównie obszar 3663 — 3132 Å), znacznie zaś słabiej przy samoindukcjach większych lub mniejszych ($1,3 \cdot 10^{-8} H$, $0,5 \cdot 10^{-8} H$, $0,007 \cdot 10^{-8} H$, $0,003 \cdot 10^{-8} H$).

Wnioskować zatem musimy, iż nie każde pobudzenie pary o danej gęstości dać może w widmie omawiane tutaj pasma ciągłe.

Dalej zauważono również, że przy stałym charakterze pobudzania, lecz przy zmianie prężności, wraz z powstawaniem pasma ciągłego 4916—2536 Å słabnie natężenie prążków krótszych niż 2536 Å (głównie 2399 Å i 2378 Å), jak to wskazuje porównanie spektrogramów na rys. 7.

Zmiany charakteru oscylacji (samoindukcji w pierwotnym obwodzie transform. Tesli) przy stałej prężności pary wywołują najsilniejsze występowanie prążków 2478, 2399, 2378 i 2354 Å wraz z największym natężeniem pasma 4916—2536 Å.

Na zakończenie wspomnę, iż omawiane pasma spotykają się również w wyładowaniach z elektrodami zewnętrznymi (spektr. 3 rys. 5) i wewnętrznymi. Wood obserwował pasmo ciągłe od prążka żółtego do 3000 Å z minimum natężenia dla obszaru około 3600 Å w promieniowaniu fluorescencji pary rtęci.

Kwestja nośników tego widma pasmowego była dyskutowana wielokrotnie, jednak dane doświadczalne są narazie niedostateczne i nie pozwalają na pełne rozwiązanie tego zagadnienia. Zdaje się nie ulegać żadnej wątpliwości, że pasma ciągłe musimy przypisać parom rtęci, a nie domieszkom czy też związkom tego metalu.

§ 11. Pasma zwykle rozszczepialne na prążki. Na wielu fotografiach widm pary rtęci występują pasma z wyraźnie zaznaczonymi główkami i rozszczepialne na prążki. Sądzę jednak, iż nie są one pasmami *H_g*. Istotnie, mogłem stwierdzić, iż w miarę bardziej dokładnego czyszczenia rurek występowały one coraz słabiej. Musimy zwrócić uwagę, iż silne wyładowania bezelektrodowe zdolne są pobudzić do świecenia bardzo

drobne zanieczyszczenia, które mogą ewentualnie pozostać jako ślady na ściankach rurki. Wówczas, gdy starannie wyhodowana próżniowa rurka z elektrodami wewnętrznymi nie wykaże żadnych zanieczyszczeń, w widmie dostatecznie potężnych wyładowań bezelektrodowych wnet je spostrzeżemy. Przy badaniach tych należy zatem zwrócić specjalną uwagę na dokładne czyszczenie rurek próżniowych.

Okazało się dalej, że niektóre z tych pasm nie występują wcale w rurek kwarcowych bardzo starannie oczyszczonych, wówczas, gdy inne, jak 439, 421 i 401 m μ . niekiedy się w nich pojawiały. Aczkolwiek pasma powyżej wymienione noszą w literaturze miano pasm rtęci (Stark i Wendt, Hagenbach i Konen, Eder i Valenta, Liese, Kratzer, Nagaoaka), jednakże, jak to wykazał Sołtan, należą one do związków H γ i H. Do tego wniosku przychyliłbym się.

Pasma 439 m μ , 421 m μ i 401 m μ otrzymywałem w niedoskonale oczyszczonych rurek szklanych i starannie wyhodowanych rurek kwarcowych.

Uznając hipotezę Sołtana za stwierdzoną, należałoby przypuścić, że w rurce kwarcowej były ślady wodoru, którego obecność w takim razie może być objaśniona tylko dyfuzją wodoru poprzez kwarc w czasie jego wygrzewania palnikiem szklarskim.

Zjawisko dyfuzji wodoru poprzez rozgrzany kwarc było stwierdzone przez Villarda, E. Mayera, Wiestnera i Berthelota. W każdym razie ilości wodoru musiały być znikomo małe, gdyż trudno przypuścić, iż w czasie ogrzewania mogły przedyfundować poprzez ścianki rurki większe jego ilości. Następnie rurka kwarcowa we wszystkich badaniach nie okazywała zawartości najdrobniejszych zanieczyszczeń.

Ciekawe są zmiany natężeń tych różnych pasm w zależności od gęstości par H γ .

Ponieważ pasma te najsilniej występują, gdy mamy parę zawierającą w małych ilościach zanieczyszczenia, przeto zmiany te są najwidoczniejsze na zdjęciach widm pary, znajdującej się w rurek szklanych, w których prawdopodobieństwo istnienia domieszek jest znacznie większe.

Badając otrzymane spektrogramy, zauważyłem, że w widmie pary o prężności 0.001 mm występuje 8 pasm: 550 m μ , 547 m μ , 510 m μ , 482 m μ , 470 m μ , 451 m μ , 439 m μ , 414 m μ . Co się tyczy budowy subtelnej tych pasm, to nie okazują one wyraźnych głowic, trudno również ustalić, w którą stronę pasma te zanikają. Podniesienie prężności do 0.093 mm wywołuje silne osłabienie pasm 550 m μ i 510 m μ . Przy prężności 0.2 mm widoczne jest osłabienie wszystkich pasm. Już przy prężności 1.9 mm pasma te znikają zupełnie i zaczynają się rozwijać no-

we pasma 421 $m\mu$ i 402 $m\mu$, których natężenie stopniowo wzrasta wraz z dalszym wzrostem prężności. Co się tyczy subtelnej budowy obu tych pasm (421 i 402 $m\mu$), wykazują one wyraźną głowicę i zanik w stronę fal krótkich.

Całokształt obserwacji i badań w tym kierunku dowodziłby, że 1) i w pewnych rurkach kwarcowych nawet bardzo starannie hodowanych istnieją ślady zanieczyszczeń, 2) wyładowania bezelektrodowe w odpowiednich warunkach wykazują najdrobniejsze nawet zanieczyszczenia, które w wyładowaniach innych rodzajai nie byłyby wcale zauważone.

Wobec dość znacznego wpływu ciśnienia pary H_g na natężenia wypromieniowanych pasm wykonałem kilka pomiarów mikrofotometrycznych dla pasm 482 $m\mu$ (przy prężnościach pary 0.001 mm, 0.093 mm, 0.285 mm i 2 mm) i 421 $m\mu$ (przy prężnościach koło 2 mm, 9 mm i 18 mm). Liczby tablicy VI dają najsilniejsze zaczerwienie kliszy (w dowolnie wybranych jednostkach).

TABLICA VI.

421 $m\mu$		482 $m\mu$	
prężność pary	Zaczerwienie kliszy	prężność pary	Zaczerwienie kliszy
Koło 2 mm	0.11	0.001 mm	1.00
9 "	0.22	0.093 "	0.8
18 "	0.33	0.285 "	0.37
		2.0 "	0.11

Zmiany te, tak silnie się zaznaczające, są widocznie uzależnione od stosunku ciśnień cząstkowych śladów zanieczyszczeń (naprzykład H) i H_g . Tak zwane pasma rtęci występują z największym natężeniem tylko przy pewnym ciśnieniu cząstkowym H_g . W miarę wzrostu stężenia par H_g wpływ śladów domieszek obcych maleje.

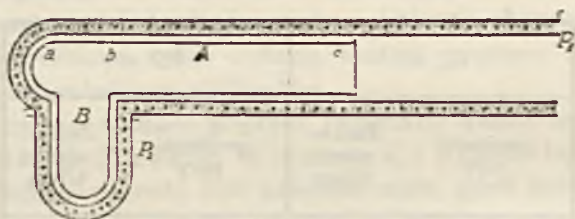
Odmienne zachowują się pasma 421 $m\mu$ i 402 $m\mu$, których natężenie wzrasta wraz ze wzrostem stężenia par rtęci.

Z całokształtu zachowania się rozpatrzonych tu pasm wnioskowałbym, iż nie są one pasmami rtęci, lecz należą raczej do jej związków ze śladami zanieczyszczeń. Pewne wątpliwości co do tego mogłyby tylko na-

stręczać pasma 421 m μ i 402 m μ , lecz i one, jak to zostało stwierdzone na innej drodze przez Sołtana, również nie są pasmami rtęci.

To uporczywe występowanie pasm przy pobudzeniu wyładowaniami bezelektrodowymi wskazuje, jak potężny środek mamy w tych wyładowaniach i jak niezmiernie trudno jest otrzymać rurki istotnie czyste, nie zawierające zaadsorbowanych na ściankach gazów. W przypadku badań tutaj omawianych technika czyszczenia rurek próżniowych musi być szczególnie wysubtelniona.

§ 12. Pary nienasycone. W pracy z parami nasyconemi zmiana prężności jest związana ze zmianami temperatury. Ogrzewając silniej rurkę, zwiększamy zagęszczenie cząsteczek, lecz jednocześnie i ich prędkość. Aby wyjaśnić, który z tych czynników odgrywa rolę decydującą, należałoby mieć możliwość zmieniania tylko jednego z nich. W tym celu pracowałem z innym typem rurki, w której można było zmieniać temperaturę pary, pozostawiając niezmienną jej gęstość. Osiągnąć to można zapomocą rurki typu przedstawionego na rysunku 9. W rurce B



Rys. 9.

znajdowała się rtęć ogrzewana zapomocą specjalnego piecyka elektrycznego P_2 .

Część $b-c$ rurki A znajdowała się w piecyku elektrycznym P_1 . Temperaturę piecyka P_2 utrzymywałem oczywiście poniżej temperatury piecyka P_1 . W ten sposób temperatura P_2 określała prężność pary w rurce A o temperaturze piecyka P_1 . Temperatury obu piecyków mierzyłem termometrem rtęciowym. Rurka była hodowana w ten sam sposób jak poprzednio; obwód pobudzający był taki, jak wskazano na rys. 1. Fotografowano widmo, zachowując stałą prężność pary i przegrzewając ją powyżej 350°.

Zdjęcia te wykazują, że przy stałej prężności pary rtęci nienasyconej zmiany temperatury nie wywołują zmiany charakteru widma.

Czynnikiem decydującym o typie widma przy danym pobudzeniu jest zatem gęstość pary; oczywiście pośrednio, gdyż istotną rolę odgrywa długość drogi swobodnej.

§ 13. Streszczenie otrzymanych wyników. 1) Wypracowano metodę pozwalającą badać widma wyładowań bezelektrodowych par rtęci tak nasyconych, jak i nienasyconych w szerokim obszarze temperatur (20—350°). W ten sposób pary rtęci w różnych warunkach są pobudzane zawsze jednakowo.

2) Nasycona para rtęci o prężności 0.001—0.09 mm pobudzona bezelektrodowo świeci światłem białawym, które przy wzroście prężności staje się coraz bardziej zielone, aż dochodzi do jaskrawej barwy; wtedy przy dalszem podnoszeniu prężności świecenie znika. Spektroskopowe badania wykazały, że w widmie pary o małej prężności otrzymujemy kilka bardzo słabych prążków, ze wzrostem prężności ich natężenie wzrasta, pojawiają się nowe prążki, aż wreszcie przy prężności około 1—2 mm otrzymujemy pełne widmo prążkowe rtęci. Przy dalszym wzroście prężności natężenia tych prążków i ich ilość nie zmienia się, przy prężności około 3 mm pojawia się pasmo ciągłe w obszarze 4916—2536 Å. Przy prężności pary wynoszącej przeszło kilkanaście mm, wspomniane pasmo rozciąga się już od 5769—2536 Å; natężenie jego wzrasta.

3) Wykazano, iż w zależności od ciśnienia pary rtęci to samo pobudzenie dać może:

- a) czyste widmo prążkowe,
- b) widmo prążkowe i pasma pseudociągłe.

O ile w rurce znajdują się ślady zanieczyszczeń (i prawdopodobnie tylko w tym przypadku), występują w widmie jeszcze pewne grupy pasm, rozszczepialnych na prążki.

4) Rolę decydującą co do typu widma odgrywa gęstość pary.

5) Temperatura pary o danej gęstości wywiera niewielki wpływ na widmo.

6) Widmo prążkowe przy ciśnieniach pary rzędu 0.001 mm jest słabe, w miarę wzrostu prężności rozwija się i staje się coraz bogatsze. Występujące w widmie tem prążki są prążkami łukowemi, a więc, według panujących poglądów, są wypromieniowane przez atom niezjonizowany.

7) Pomiarzy mikrofotometryczne wykazały, że natężenie prążków zmienia się w różny sposób dla różnych prążków. Dla jednych wzrasta ono w całym obszarze badanej gęstości, są to prążki 5769, 4561, 4359, 4047, 3907, 3650 Å. Dla innej grupy natężenie początkowo wzrasta, dochodzi do pewnego maximum i dalej znów się zmniejsza. są to prążki: 4916, 4346, 4100, 2478, 2464, 2399, 2378, 2296 i 2260 Å.

8) Stwierdzono występowanie pasm ciągłych w obszarze 5769—2536 Å. Największości natężeń występują w obszarach 5769—5461, 4916—4359, 3663—3132 Å.

9) Pasma ciągłe występują przy wyższych ciśnieniach pary rtęci:

w obszarze prężności od kilku do kilkuset mm (200). Przy prężnościach pary 2—4 mm występują pasma w obszarze 4916—4359 A i z obu stron prążka 3342 A. Ze wzrostem prężności (około 58 mm.) pasmo ciągłe rozciąga się od 5769 do 3907 A, dalej następuje osłabienie natężenia, rozciągające się poza prążek 3663 A, poczem mamy wzmocnienie natężenia jakby widma ciągłego, dochodzącego prawie do 3132 A, w dalszym ciągu natężenie widma wydaje się jednolitem i dopiero w obszarze 2654—2536 A zauważamy wzrost natężenia.

10) a) Przy stałym pobudzeniu elektrycznym i przy zmianie prężności wraz z powstawaniem pasma ciągłego 4916—2536 A słabnie natężenie prążków krótszych niż 2536 A, głównie 2399 A i 2378 A (wpływ pochłaniania).

b) Zmiany charakteru oscylacyj przy stałej prężności pary wskazują, iż wraz z największym natężeniem pasma 4916—2536 A występują najsilniej prążki 2478, 2399, 2378 i 2354 A.

11) Stwierdzono występowanie tak zwanych pasm rtęci (451, 439, 421 i 401 m μ) przy czem pasma 451 i 439 występują silnie w parze rtęci o prężności 0.001 mm w obecności śladów zanieczyszczeń, ich natężenie maleje wraz ze wzrostem prężności. Pasma 421 i 401 m μ pojawiają się przy prężnościach pary około 2 mm, ich natężenie wzrasta wraz ze wzrostem prężności.

12) W zależności od prężności pary rtęci (przy tem samym pobudzeniu) pasma, związane z obecnością śladów zanieczyszczeń, zmieniają swe natężenie. Pasma te występują najsilniej przy prężności pary 0.001 mm, natężenie ich maleje ze wzrostem prężności, a dla prężności około 2 mm znikają one zupełnie.

13) Wartość prężności pary, przy której wysyła ona dane pasma czy prążki, zależy od charakteru pobudzenia. To samo tyczy się również maksymalnej wartości prężności, gdy para jeszcze świeci.

14) Stwierdzono, że para rtęci, posiadająca ślady zanieczyszczeń, świeci przy niższych prężnościach niż para bez nich, potwierdzenie faktu obserwowanego już przez Van der Lingena. W widmie takiej pary występuje cały szereg prążków i pasm, które ze wzrostem gęstości pary znikają.

15) Zauważono, iż zmiana samoindukcji lub pojemności w obwodzie pierwotnym transformatora Tesli wpływa na rozkład natężeń w widmie prążkowym rtęci. Wpływ ten w danej chwili zupełnie wyraźnie sprecyzowany być nie może wobec tego, iż mogą tu w grę wchodzić jeszcze i inne czynniki, obecnie nieustalone.

16) Wpływ zmian pojemności i samoindukcji w pierwotnym obwodzie transformatora Tesli jest różny dla różnych prążków.

17) Stwierdzono, iż zmiany pojemności i samoindukcji wpływają nie tylko na widmo prążkowe, lecz i na pasmo ciągłe.

18) Stwierdzono, iż przy dostatecznie silnem pobudzeniu wyładowaniami bezelektrodowymi występują w otrzymywanych widmach nawet najdrobniejsze zanieczyszczenia (o ile prężność pary badanej nie jest zbyt duża).

Praca niniejsza została wykonana w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego, którego kierownikowi, Panu Prof. Stef. Pieńkowskiemu, uważam za miły obowiązek złożyć tutaj najserdeczniejsze podziękowanie, nie tylko za nadzwyczaj cenne uwagi i wskazówki, jakich mi nie szczędził w ciągu mej pracy, ale i za okazywaną mi stale życzliwość.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego*

CEZARY PAWŁOWSKI

Badania nad własnościami dielektrycznymi emulsyj gazowych

Sur les propriétés diélectriques des émulsions gazeuses

Sommaire.

On appelle émulsion gazeuse une suspension de menues gouttelettes d'un liquide dans un gaz.

Pour déterminer la constante diélectrique K_m d'une émulsion gazeuse dans le cas où les gouttelettes liquides ne portent pas de charges électriques, on peut utiliser la formule de Wiener donnant la valeur de la constante diélectrique d'un mélange de la vapeur (const. diélectr. K_v) et du liquide formant les gouttelettes (const. diélectr. K_w).

En général, les gouttelettes du liquide formant le brouillard possèdent des charges électriques. Placées dans le champ alternatif d'un condensateur électrique, elles seront donc animées d'un mouvement vibratoire. Ce fait modifie, comme il résulte des recherches de l'auteur présentées dans ce travail, les propriétés diélectriques des brouillards.

Une série d'expériences préliminaires a permis à l'auteur d'établir les conditions de formation des brouillards homogènes et d'une durée d'existence assez élevée. Ces expériences conduisent aux conclusions suivantes:

- 1) Avec l'augmentation du degré d'expansion la stabilité des brouillards augmente tout d'abord, passe par un maximum et diminue ensuite pour des expansions plus élevées (tabl. 3).
- 2) La durée d'existence des brouillards augmente avec l'expansion (tabl. 4).
- 3) Dans les limites de température entre 0° et 75° C la durée augmente d'abord, atteint un maximum aux environs de 30° C et diminue à des températures plus élevées. Ces modifications sont liées avec la grandeur des gouttes formées et leur faculté différente d'évaporation.

4) La cause d'instabilité des brouillards réside en première ligne dans l'influence des parois des cuves dans lesquelles on les forme, la température des parois étant plus élevée que celle de l'air détendu. Ce fait amène l'évaporation des gouttes dans cette région. L'auteur a écarté cette influence en recouvrant les parois des cuves de papier buvard imprégné du liquide utilisé.

On a utilisé différentes surfaces de ces „parois liquides“:

$$S_A = 0; S_B = 660; S_C = 1752; S_D = 2756; S_E = 3761 \text{ cm}^2.$$

La stabilité du brouillard augmente avec l'étendue de ces surfaces.

Les mesures étaient exécutées en employant comme liquide l'eau, l'alcool et le toluol et en utilisant l'augmentation de pression $\Delta p = 30; 20; 10 \text{ cm Hg}$ (la fig. 3 montre que, pour les pressions plus élevées, la stabilité du brouillard recommence à diminuer).

Les courbes (fig. 7) montrent que l'eau donne le brouillard le plus stable. Ainsi, dans les meilleures conditions d'expérience, c. v. d. en utilisant une forte expansion et des surfaces liquides de grande étendue on obtient dans la vapeur d'eau un brouillard durant plus de trois minutes. L'alcool éthylique et le toluol, étant des liquides plus volatils, donnent des brouillards beaucoup moins durables. La considérable stabilité du brouillard aqueux a permis d'exécuter des mesures systématiques de sa constante diélectrique. Ces mesures étaient exécutées à l'aide d'une méthode d'interférence d'oscillations non amorties fournies par les lampes électroniques.

L'ensemble des circuits utilisés est représenté dans la fig. 8. Cette méthode convenablement mise au point permettait de mesurer la constante diélectrique avec une précision de $5,2 \cdot 10^{-5}$. Toute mesure comportait deux parties:

1) La détermination du changement de la capacité du condensateur par le fait de la formation du brouillard.

2) La détermination de la masse totale et de la concentration des gouttes constituant le brouillard.

Le brouillard était formé par la détente adiabatique de l'air comprimé saturé de vapeur du liquide étudié.

On faisait des mesures de la variation de la capacité du condensateur (sa construction est montrée dans la fig. 9) aussi bien pendant la compression progressive de l'air qu'après sa détente et cela en plusieurs points dans chacune de ces phases.

On employait „des surfaces liquides“ de diverses étendues ainsi que des expansions différentes: $H = 1,13; 1,26; 1,39$.

Dans le tableau II sont résumés les résultats de telles mesures et les courbes des fig. 11a, 11b, 11c indiquent comment varie la capacité du condensateur pour la même expansion et pour différentes surfaces d'évaporation. Toutes les courbes montrent que pendant la compression la capacité augmente; au moment de la détente elle diminue brusquement devenant même plus petite que la capacité initiale observée avant la compression. Trois faits prouvent que la diminution de la capacité du condensateur après la détente est liée avec la formation du brouillard:

1) La concordance de la durée du brouillard avec le temps de retour du galvanomètre à son état initial (fig. 11, a, b, c).

2) Dans une cuve complètement sèche (où le brouillard ne se forme pas) la diminution de la capacité n'a pas été observée.

3) Pareillement, on n'a pas observé de diminution de capacité lorsque l'air saturé de vapeur était détendu lentement (une telle détente n'est pas accompagnée de la formation du brouillard).

Les mesures optiques, faites simultanément avec les mesures électriques montrent une liaison étroite entre la structure du brouillard examiné et la diminution de capacité du condensateur.

Comme élément de structure interviennent la masse totale du liquide dispersé sous la forme de gouttes et la grandeur de ces dernières.

Pour déterminer la grandeur des gouttes on a utilisé: 1) pour les gouttes de rayon $> 3\mu$, la méthode des anneaux de diffraction, 2) pour les gouttes plus menues, la méthode des teintes du champ central et des anneaux.

La tableau III résume les résultats de ces mesures. La masse M du liquide dispersé sous la forme de gouttes a été déterminée par la méthode spectrophotométrique.

C'est dans le tableau IV que sont réunies les valeurs de M pour différentes expansions et différents états de saturation ainsi que le nombre de gouttes dans l'unité de volume.

L'emploi de différentes surfaces d'évaporation permettait la formation de brouillards de structures très diverses en maintenant leur densité presque invariable.

Ce fait a permis à l'auteur de constater l'influence de ces deux facteurs, pris séparément, sur la constante diélectrique du milieu étudié.

Les nombres du tableau II montrent qu'à densité égale l'accroissement du nombre des gouttes amène une diminution graduelle de la capacité du condensateur.

En comparant les résultats obtenus par l'emploi de surfaces d'évaporation S_B et S_E on voit que le nombre de gouttes augmente (tableau V) et que la durée du brouillard croît également. D'autre part, le main-

Un temps plus long des gouttelettes indique la lenteur de la chute et par conséquent une plus grande viscosité. Ce fait laisse penser que la viscosité du brouillard croît avec la dispersion grandissante des gouttes.

Nous avons vu plus haut que la formation du brouillard dans un condensateur influe particulièrement sur sa façon de se comporter dans un circuit électrique. Imaginons que le condensateur soit rempli d'un diélectrique continu lui donnant les mêmes propriétés. La constante diélectrique K_m de ce milieu sera appelée, conventionnellement, la constante diélectrique du brouillard.

Les courbes (fig. 13) montrent les changements de la constante diélectrique ainsi définie du brouillard K_m , en fonction de sa structure; sur l'axe des abscisses sont mesurées les concentrations du brouillard et sur l'axe des ordonnées les valeurs de $(K_m - 1) 10^{-4}$ (voir tabl. V). Les courbes I, II, III correspondent aux différentes expansions. Leur examen montre que, pour la même quantité d'eau liquéfiée sous la forme de gouttes, la capacité du condensateur diminue à mesure qu'elles deviennent plus petites; la désagrégation de la masse liquide en gouttelettes de plus en plus petites augmente la surface de frottement et par conséquent le rôle de la viscosité devient plus considérable.

Les résultats de ces expériences montrent que la formule de Wiener ne peut pas être directement appliquée aux brouillards; cette formule ne tient aucun compte ni du rôle de la structure du brouillard ni de l'influence de la fréquence des oscillations du champ alternatif; et pourtant le rôle de ces facteurs est manifeste comme le montrent les expériences.

La constante diélectrique K_m du brouillard diminue avec l'augmentation de la fréquence et de l'amplitude des oscillations du champ électrique (tableaux IX et X).

Ces deux faits expérimentaux ne font que confirmer une fois de plus la supposition mentionnée plus haut c. à. d. que c'est le mouvement des gouttes du brouillard et par conséquent sa viscosité qui influe le plus sur les qualités diélectriques du brouillard.

Outre le brouillard aqueux, on a examiné aussi les brouillards du toluol et de l'alcool. Les mesures avec ces liquides sont plus difficiles à cause des durées plus petites de ces brouillards; on a réussi pourtant à faire avec l'alcool des mesures systématiques pour différentes expansions et différentes surfaces d'évaporation. Avec du toluol, au contraire, on n'a réussi qu'une seule mesure de la constante diélectrique K_m en utilisant une augmentation de pression $\Delta p = 30$ cm de Hg et une surface d'évaporation S_v .

Le tableau VIII indique la diminution de la capacité du condensateur pendant la formation des différents brouillards dans des conditions identiques. C'est le brouillard aqueux qui abaisse le plus la capacité du condensateur; ce fait a probablement pour cause la plus grande viscosité de ce brouillard.

Toutes les mesures mentionnées ci-dessus indiquent des propriétés très compliquées des émulsions gazeuses.

I. W S T Ę P.

§ 1. O zachowaniu się emulsyj gazowych w polu stałym i szybkozmiennym. Mechanizm przewodzenia prądu w emulsjach gazowych jest niemniej złożony, jak w emulsjach ciekłych. Przewodnictwo elektryczne emulsyj gazowych w wysokim stopniu zależy od ruchu elementów obydwu faz: cząsteczki pary lub gazu poruszają się ruchem bezładnym, krople zaś są ożywione ruchem Brownowskim.

W polu stałym cząsteczki pary, jako dipole, będą dążyły do ustalenia swoich osi wzdłuż linii sił; jednak to nie może wpłynąć na ruch bezładny cząsteczek, wiadomo bowiem z teorii kinetycznej gazów, że siły zewnętrzne nie zmieniają rozkładu prędkości cząsteczek. Więc cząsteczki pary w żaden sposób nie mogą przyczynić się do przewodzenia elektryczności. Jeśli mgła powstała w powietrzu niezjonizowanym, jej krople też nie będą nośnikami elektryczności.

Inaczej rzecz przedstawia się w przypadku powietrza zjonizowanego. W powietrzu zjonizowanym, nasyconym parą wodną, powstanie mgły obniża przewodnictwo elektryczne. Sir J. J. Thomson zjawisko to tłumaczył wychwytywaniem jonów przez powstające krople. Millikan, obserwując ruch kropli oliwy w polu elektrycznym, zauważył, że jej ładunek zmienia się skokami. Z moich pomiarów nad wodną mgłą, wykonanych przy 500 volt. na okładkach kondensatora, wynikało, że przewodnictwo pary zjonizowanej tem znacznie się zmniejsza, im więcej kropel powstanie przy jej kondensacji; skąd wyciągamy wniosek, iż przewodnictwo mgły maleje ze wzrostem rozproszenia cieczy.

W polu szybkozmiennym o przewodnictwie elektrycznym, czyli o przenoszeniu ładunków przez cząsteczki materialne nie może być mowy. Jeśli prąd przechodzi, to tylko dzięki polaryzacji ośrodka. Cząsteczki pary, jako dipole, w polu zmiennym obracają się, stale dążąc do ustawienia osi wzdłuż linii sił, więc okazują zdolność polaryzacji dipolowej.

Przy bardzo prędkich zmianach kierunku pola ruch dipolowy zanika. Polaryzacja dipolowa cząsteczek pary również zmniejsza się przez utworzenie w niej kropeł. Wpływ kropeł staje się jasnym, gdy zastanowimy się nad tem, w jaki sposób same krople zachowują się w polu szybkozmiennem. W polu o zmiennym kierunku kropla, posiadając pewien ładunek elektryczny o określonym znaku, zostaje raz przyciągnięta, drugi raz odepchnięta przez płytę kondensatora; każda zatem kropla drga około położenia równowagi. Wells i Gerke otrzymali zdjęcia ultramikroskopowe ruchu drobnych zawiesin dymu papierosowego w polu szybkozmiennem. Krzywe, otrzymane na tych zdjęciach, wykazują, iż mniejszym cząsteczkom odpowiadają większe amplitudy drgań.

Należy przypuszczać, że krople mgły zachowują się w sposób podobny. Te drgania kropeł muszą zaznaczyć się w ruchach dipolowych cząsteczek. Wprowadzenie do pary kropeł przyczynia się do częstszych zderzeń cząsteczek, a w takim razie we mgle musi istnieć większa lepkość niż w czystej parze nasyconej bez kropeł, co zresztą wynika z prawa Einsteina, że emulsja zawierająca ziarna posiada większą lepkość aniżeli ośrodek rozpraszający. To zwiększenie lepkości Einsteina wyraził wzorem

$$\frac{\Delta Z}{Z} = 2.5 \frac{v}{V} \quad (1)$$

w którym Z oznacza lepkość ośrodka rozpraszającego, ΔZ zwiększenie lepkości przez wprowadzenie ziaren, v objętość ziaren, a V objętość emulsji.

II. DIELEKTRYCZNE WŁASNOŚCI MGŁY.

§ 2. Stała dielektryczna roztworów koloidalnych. Doświadczenia Errery stwierdziły, iż większość słabo stężonych roztworów koloidalnych posiada tę samą stałą dielektryczną jak rozpuszczalnik i tylko przy znacznych stężeniach występują nieznaczne różnice. Daje się to wytłumaczyć tem, że w roztworach rozcieńczonych ziarna nie wpływają na ich własności dielektryczne. Znaczne zwiększenie stałej dielektrycznej pod wpływem zwiększenia ilości ziaren Errera spostrzegął w roztworach koloidalnych, których ziarna nie posiadały formy symetrycznej. Badany przez niego roztwór koloidalny pięciotlenku wanadowego okazał zmiany stałej dielektrycznej w szerokich granicach (od 80 do 1285). Tak wielki wzrost stałej dielektrycznej przy zwiększeniu stężenia roztworu koloidalnego V_2O_5 można przypisać dipolowym własnościom samych ziaren, które mają postać cienkich walców z zastrzonymi końcami.

Wpływ postaci ziaren na stałą dielektryczną w roztworach koloidalnych, w mieszaninach niejednorodnych, teoretycznie został wskazany przez Rayleigha i Wienera. Podane przez nich teorie stałej dielektrycznej mieszanin niejednorodnych nie są ogólne i stosują się tylko przy pewnych ograniczeniach. Teoria Wienera daje wzór

$$\frac{K_m - K_2}{K_m + U} = \delta_1 \frac{K_1 - K_2}{K_1 + U}, \quad (2)$$

w którym K_m , K_1 , K_2 oznaczają stałe dielektryczne mieszaniny, substancji rozproszonej i ośrodka rozpraszającego; δ_1 jest gęstością substancji rozproszonej, a raczej stosunkiem objętości $v_1 : v_2$, a U jest funkcją, związaną ze stałą dielektryczną ośrodka rozpraszającego równaniem $U = f \cdot K_2$. Jeśli ośrodkiem rozpraszającym jest powietrze, wówczas $U = f$. Spółczynnik proporcjonalności f nazywa się „liczbą postaciową”. Teoria wskazuje, iż w przypadku ziaren kulistych $f = 2$. Wzór Wienera został wyprowadzony w założeniu, że ziarna są bardzo małe i położone względem siebie w znacznych odległościach, a to w tym celu, ażeby uniknąć zaburzeń w polu, spowodowanych przez bliskie sąsiedztwo ziaren.

Badania R. Fuërtha wykazały, że przy zwiększeniu stężenia roztworu koloidalnego jego stała dielektryczna początkowo zwiększa się; następnie, gdy stężenie tak wzrośnie, że wejdzie w grę lepkość, stała dielektryczna wskutek tarcia wewnętrznego zmniejsza się i dochodzi do wartości, którą posiada przy bardzo częstych drganiach, kiedy ruch dipolowy cząsteczek ośrodka rozpraszającego zanika; więc lepkość roztworu koloidalnego przyczynia się do relaksacji dipolowej.

Należy się spodziewać, iż podobny wpływ lepkości na stałą dielektryczną występuje też w gazowych emulsjach. Dotychczas gazowe emulsje były przedmiotem bardzo nielicznych badań. Ponieważ celem pracy niniejszej jest, właśnie, wyznaczenie stałej dielektrycznej emulsyj gazowych w zależności od różnych czynników, uważam za właściwe przed podaniem wyników badań wskazać kilka szczegółów dotyczących warunków powstawania mgły jednorodnej i możliwie trwałej.

§ 3. Ogólne własności mgły.

Warunki tworzenia się mgły. Powietrze wilgotne, nasycone parą wodną, z punktu widzenia teorii roztworów można uważać za roztwór wody w gazie. Cząsteczki wody, rozproszone w gazowym ośrodku, znajdują się w stanie dyspersji molekularnej. Para wodna z powietrzem tworzy mieszaninę jednolitą i przezroczystą. Przy nagłym oziębieniu para nasycona przechodzi w stan przesylenia i część wody wypada w postaci kropeł. Przy oziębianiu tego jednolitego roztworu cieczy w gazie zachodzą

dzi jak gdyby ścinanie się rozczyntu; pojedyncze cząsteczki cieczy łączą się w zespoły cząsteczkowe, stanowiące cechę dyspersji koloidalnej. Wobec tego mgłę wszelkiej cieczy możemy nazwać emulsją gazową tej cieczy. Mętny odcień mgły wskazuje, że ziarna „fazy rozproszonej” muszą być dość wielkie w porównaniu z długością fali świetlnej.

Destylacja kropeł. W chwili powstania mgła posiada krople różnych rozmiarów. Dopiero po jakimś czasie następuje wyrównanie wielkości kropeł. Małe krople znikają, oddając swe cząsteczki kroplom większym; taka samorzutna destylacja cząsteczek zachodzi w myśl znanego prawa Kelvina. Mgła może być w równowadze tylko wtedy, gdy wszystkie krople są jednakowe. Mgła jednorodna jest zrównoważona, stała, nie zmienia samorzutnie swej budowy.

Budowa mgły. Budowa mgły zależy od stężenia, a więc od masy substancji rozproszonej w postaci kropeł i od dyspersji „fazy rozproszonej” czyli od zagęszczenia ziaren. Stężenie i dyspersja wyznaczają optyczną i elektryczną gęstość wszelkiego ośrodka mętnego.

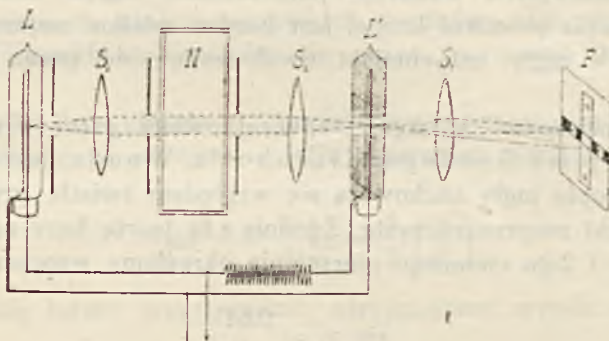
Jednym ze sposobów wyznaczania stężenia mgły jest optyczny, oparty na zastosowaniu wzoru

$$M = -\frac{4}{3} \frac{\delta R}{d^2} \lg \frac{I}{I_0}, \quad (3)$$

wynikającego z prawa Beera. We wzorze tym δ oznacza gęstość cieczy rozpylonej, R promień kropli, d grubość warstwy absorbcyjnej; β jest współczynnikiem proporcjonalności, zależnym od długości fali światła absorbowanego; stosunek $\frac{I}{I_0}$ wyraża przezroczystość mgły. Powyższy wzór wynika z założeń stosunkowo prostych; mianowicie, że krople mgły pod względem działań optycznych zachowują się jak kulki nieprzezroczyste. W rzeczywistości zjawisko pochłaniania światła w mgłę jest daleko bardziej zawile. Krople mgły nie są ekranami nieprzezroczystymi; należy bowiem przyjąć pod uwagę, iż pewna, chociaż nieznaczna część światła przechodzi przez krople, jako promienie osiowe. Naogół absorbcja światła w samych kroplach jest znikomo mała; światło głównie zostaje usunięte przez boczne odbicie. Wszystkie zjawiska optyczne, zachodzące we mgłę, ująć w jednym wzorze nie jest rzeczą możliwą. Wobec tego podany wzór na masę mgły będziemy uważali za nieściśły, lecz wystarczający przy pomiarach stałej dielektrycznej mgły.

Dla wyznaczenia M należy określić przezroczystość mgły $\frac{I}{I_0}$ i promień kropeł R . Przezroczystość mgły $\frac{I}{I_0}$ można zmierzyć metodą spektrofotometryczną.

metryczną, stosując spektrofotometr Königa-Martensa. Zasadniczą ideę tych pomiarów wskazuje rysunek 1. Za źródła światła, których natężenia są porównywane, służą dwie lampki węglowe L i L' o pojedynczej nitce, włączone w tę samą sieć elektryczną. Promienie lampki L zebrane soczewką S_1 przechodzą przez naczynie N z mgłą; poczem zostają zebrane soczewką S_2 , w której ognisku jest umieszczona lampka L' . Trzecia soczewka S_3 skierowuje obrazy nitek obydwu lampek na szczelinę spektrofotometru. Po otrzymaniu obrazu nitek na tej podwójnej szczelinie, pole widzenia spektrofotometru jest silne ale bardzo niejednolicie oświetlone. Jednorodność pola łatwo przywrócić, ustawivszy przed szczeliną matowe szkło. Przez włączenie oporu w obwód lampki L' można było wyrównywać różnicę w oświetleniu połówek pola widzenia spektrofotometru. Ponieważ trudno było dobrać opór tak, żeby natężenia światła dwóch lampek dawały jednakowe oświetlenie pola widzenia spektrofotometru, mu-



Rys. 1.

siałem przy obliczaniu pochłaniania światła przez mgłę uwzględnić stosunek natężeń tych źródeł.

Oznaczmy natężenie światła lampki L' przez I' , a natężenie lampki L przez I_0 ; wówczas zgodnie ze wzorem stosowanym do spektrofotometru Königa-Martensa mamy

$$\frac{I'}{I_0} = \operatorname{tg}^2 \alpha_0, \quad (4)$$

gdzie α_0 jest kątem skręcenia nikola. Jeśli w naczyniu wytworzymy mgłę, wówczas natężenie I_0 osłabnie i przybierze pewną wartość I ; to natężenie porównujemy z I' i na zasadzie tegoż wzoru spektrofotometrycznego znowu otrzymujemy

$$\frac{I'}{I} = \operatorname{tg}^2 \alpha. \quad (5)$$

Równanie (4) i (5) dają

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha},$$

co pozwala napisać równanie (3) w formie

$$M = \frac{8 \delta R'}{3 d \log e} (\log \operatorname{tg} \alpha - \log \operatorname{tg} \alpha_0). \quad (6)$$

Wzór ten wymaga pomiaru promienia kropli. Ze znanych obecnie sposobów wyznaczenia wielkości kropeł z wielu przyczyn wydaje się najlepszą metoda pierścieni dyfrakcyjnych. O ile inne metody (Stokesa, Barusa, Thomsona) dają możliwość pomiaru tylko wielkości poszczególnych kropeł, pierścienie dyfrakcyjne umożliwiają obserwację mgły w całości. Pozatem ostrość obrazów dyfrakcyjnych wskazuje jednorodność mgły. Czułość tej metody wyznaczania promieni kropeł jest bardzo wielka: najmniejsze zmiany w budowie mgły natychmiast uwidoczniają się przez przesuwanie pierścieni.

Teoria „wieńców” w mgłę, zapoczątkowana przez Fraunhofera i uzupełniona przez Drudego, Kirchhoffa, Wooda, jest oparta na założeniu, iż krople mgły zachowują się względem światła przechodzącego jak małe krążki nieprzezroczyste. Zgodnie z tą teorią kąty ugięcia φ_1 i φ_2 promieni 1-go i 2-go ciemnego pierścienia określamy wzorem

$$\sin \varphi_1 = \frac{0.61 \lambda}{R} \quad (7)$$

i

$$\sin \varphi_2 = \frac{1.16 \lambda}{R}. \quad (8)$$

Badając sztuczne mgły w świetle różnobarwnym, Barus przekonał się, że pomiar optyczny nie daje wyników zgodnych z pomiarami opartymi na metodzie Thomsona. Przyczyny tej rozbieżności wyników Barus szukał w niedokładności pomiarów i w niestałości sztucznych mgieł. Faktycznie niezgodność tkwiła w założeniu o roli kropełek w zjawiskach świetlnych. Otóż sprawdzianem stosowalności teorii ekranów nieprzezroczystych do zjawiska „barwnych wieńców” we mgłę jest równanie

$$\sin \varphi_1 : \sin \varphi_2 = \text{Const}, \quad (9)$$

wynikające z dwóch poprzednich wzorów.

W ostatnich latach Mecke stwierdził, iż do mgieł subtelnych równanie (9) nie stosuje się. W mgłach drobnokroplistych (o promieniu 0,8—4 μ)

zamiast zwykłych obrazów dyfrakcyjnych występują pierścienie, otaczające środek pola intensywnie zabarwiony. Zmianę barw pola środkowego Mecke tłumaczy działaniem kropeł mgły jako soczewek kulistych. Wówczas obok zjawisk czystej dyfrakcji występuje interferencja promieni odbitych i załamanych przez krople. Mecke ujawnił zależność pomiędzy barwą pola środkowego a wielkością kropeł i stwierdził, że przy zwiększaniu się promienia kropeł barwa pola środkowego zmienia się okresowo, przechodząc wszystkie kolory tęczy. Najmniejszym kroplom, jakie otrzymał Mecke, odpowiada barwa fioletowa, przy wzroście promienia kropli pole przybiera barwy, odpowiadające coraz dłuższym falom, do czerwonej włącznie, poczem następuje nowa faza zmian barw, zaczynając od barwy fioletowej. W granicach od $0,8\mu$ do $3,6\mu$ pole środkowe przechodzi trzy okresy takich zmian. Przy kroplach większych od $3,6\mu$ wodna mgła daje normalne obrazy dyfrakcyjne. Określenie barwy pola środkowego, jak również barw pierścieni jest bardzo subiektywne; wobec tego w moich badaniach użyłem wszystkich środków, aby otrzymać krople większe, do których stosowałyby się prawa normalnej dyfrakcji, ujęte wzorem (7).

Wyrażając kąt ugięcia φ_1 promieni pierwszego pierścienia przez odległość d źródła od naczynia z mgłą i promień pierścienia r na zasadzie wzoru

$$\sin \varphi_1 = \frac{r}{d} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{d} \right)^2 \right], \quad (10)$$

który daje się łatwo wyprowadzić, otrzymujemy wyraz dla promienia kropeł

$$R = \frac{0,61\lambda d}{r \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{d} \right)^2 \right]}. \quad (11)$$

Ponieważ pierścienie dyfrakcyjne, szczególnie przy oświetleniu czerwonym, są bardzo nikle, pomiar promienia r wykonywałem w zupełnej ciemności. W tym celu źródło światła (lampa żarowa 100 św.) była umieszczona w pudle tekturowym, szczelnie zamkniętem. Światło wychodziło z niego przez otwór, który można było zasłaniać przesłonkami o różnych średnicach; przeważnie używałem diafragmy o średnicy 2 cm. Dla otrzymania światła jednobarwnego otwór zasłaniałem odpowiednim filtrem. Obok otworu była przedziurkowana podziałka centymetrowa. Takie urządzenie pozwalało barwny obraz dyfrakcyjny nałożyć na świecąca skalę.

Wyznaczenie wielkości kropeł pozwalało obliczyć dyspersję cieczy we mgłę, czyli ilość kropeł w 1 cm^3 na zasadzie wzoru

$$N = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi R^3 \delta}, \quad (12)$$

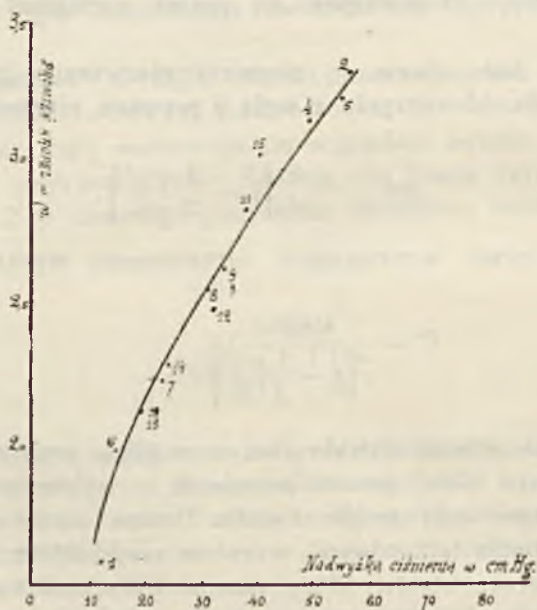
w którym δ oznacza gęstość cieczy użytej do rozpylania, M — masę tej cieczy w 1 cm.³.

Wpływ ekspansji na wielkość kropeł. Dyspersja cieczy, oczywiście, zależy w znacznym stopniu od ekspansji. Za miarę ekspansji przyjmujemy stosunek prężności powietrza nasyconego parą, przed i po rozprężeniu, czyli

$$E = \frac{p_0}{p} = \frac{p + \Delta p}{p} = 1 + \frac{\Delta p}{p},$$

gdzie Δp oznacza nadwyżkę ciśnienia. Zachowując liczbę jąder kondensacji tę samą i zmieniając tylko ekspansję, otrzymujemy niejednakowe rozpro-

WPŁYW EKSPANSJI NA WIELKOŚĆ KROPEŁ



Rys. 2.

szenie cieczy. Przy małej nadwyżce ciśnienia Δp nie na wszystkich jonach tworzą się krople; nieznaczna masa skroplonej cieczy rozprasza się w postaci bardzo drobnych kropeł. Przy zwiększaniu ekspansji rośnie masa skroplonej cieczy; przyczem krople stają się większe. Zależność wielkości kropeł od ekspansji jest widoczną na wykresie (rys. 2).

Trwałość i stałość mgły. Badania nad stałą dielektryczną mgły wymagają, ażeby mgła była możliwie stała i trwała. Mgłę nazywamy *stałą*, jeśli ona nie zmienia swojej budowy w czasie. O stałości mgły najlepiej sądzić z obrazów dyfrakcyjnych. Najmniejsza zmiana jej budowy zaznacza się w świetle jednorodnym przesunięciem się pierścieni, w świetle białym—zmianą barwy pola środkowego. *Trwałą* jest taka mgła, która istnieje przez czas dłuższy. Krople mgły, unosząc się w tłumie cząsteczek pary, są stale przez nie bombardowane. Im krople mniejsze, tem działanie cząsteczek skuteczniejsze; mgły subtelniejsze winny przeto być trwalsze. W rzeczywistości otrzymuje się wynik wprost przeciwny: dro-



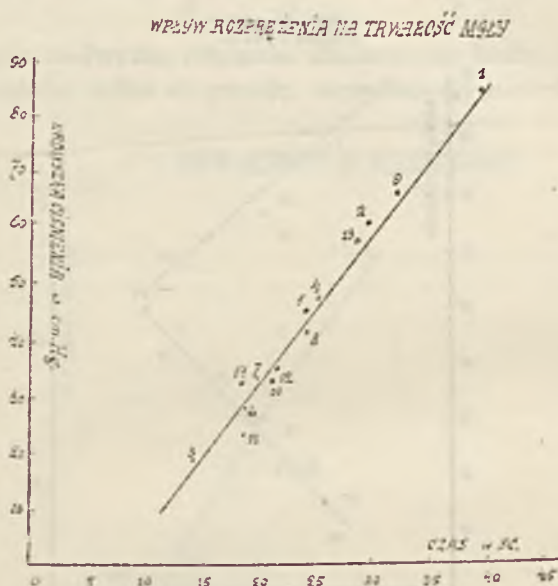
Rys. 3.

bnaziarniste mgły nie są trwałe. Znikanie mgły o drobnych kropłach zachodzi nie przez opadanie, lecz raczej przez prędkie ich parowanie.

Badając wpływ ekspansji na stałość i trwałość mgły, dochodzimy do szeregu zajmujących wniosków. Uprzednio stwierdziliśmy, że przy zwiększeniu ekspansji otrzymujemy mgłę o coraz większych kropłach, można więc stąd wnioskować, iż przy zwiększeniu ekspansji stałość mgły się zwiększa. Wyniki pomiarów nad stałością mgły w zależności od ekspansji są przedstawione na rys. 3. Widzimy, iż krzywa ta posiada największość przy nadwyżce ciśnienia $\Delta p = 35$ cm. Mniejsza stałość przy słabszych rozprężeniach jest spowodowana przez prędkie parowanie kro-

pel, a przy silnych rozprężeniach — przez zbyt szybkie ich opadanie.

W inny sposób zmienia się trwałość mgły w zależności od ekspansji. Duża nadwyżka ciśnień przyczynia się do większej ilości cieczy skropłonej. W chwili powstania mgły obok wielkich kropeł istnieją krople małe. Dla tego też przy wielkich rozprężeniach mgły nie wyróżniają się jednorodnością. Mgłę otrzymuje się tak gęstą, że w pierwszej chwili pierścienie dyfrakcyjne są zupełnie niewidoczne, dopiero po 5—6 sek. wyłania się z mgły piękny pierścień, jako wskaźnik jej jednorodności. Pierścienie powstają wówczas, gdy wielkie krople opadną, pozostają krople małe, opadające powoli; dzięki temu nawet po zniknięciu „wieńców” przez czas dłuższy



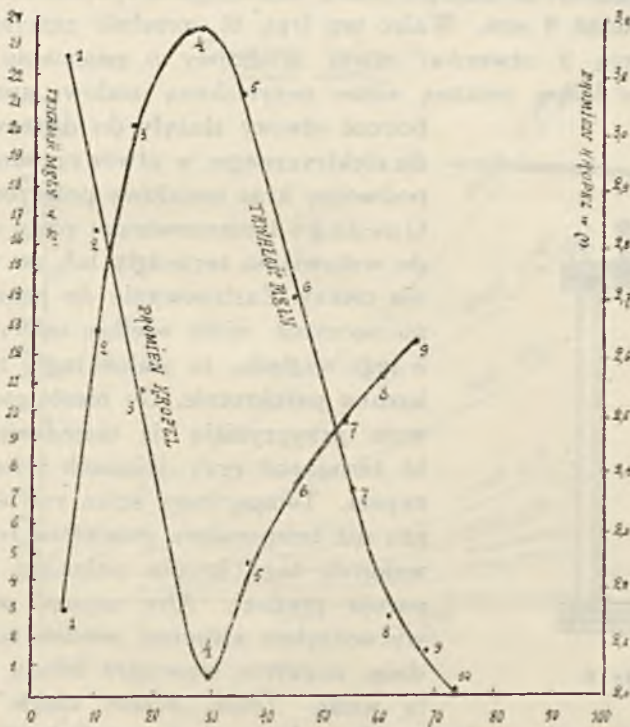
Rys. 4.

zostaje widoczna aureola otaczająca źródło światła, znana jako zjawisko „halo”. Zależność czasu trwania mgły od ekspansji daje linię prostą (rys. 4).

Na trwałość mgły znaczny wpływ wywiera temperatura, w której ona powstaje. Wpływ ten ustaliłem, zanurzając naczynie do wytwarzania mgły w kąpiel wodną, której temperaturę zmieniałem w granicach od 5°—72° C. Niskie temperatury otrzymywałem przez rzucanie do kąpeli wodnej kawałków lodu; ogrzewanie zaś wykonywałem piecykiem elektrycznym. Temperatura wewnątrz naczynia była mierzona termogłą, połączoną z galwanometrem, a w kąpeli był zanurzony termometr rtęciowy. Do pomiarów trwałości mgły przystępowano wtenczas, kiedy galwanometr

i termometr nie wykazywały zmian; świadczyło to bowiem o osiągnięciu równowagi termicznej. Dla umożliwienia obserwacji mgły, kapiel wodna była zrobiona w naczyniu szklanem. Wyniki pomiarów podane są na wykresie (rys. 5). Ekspansja, przy której powstawała mgła w różnych warunkach termicznych, była zachowana ta sama i odpowiadała nadwyżce ciśnienia $\Delta p = 30$ cm. Hg. Przebieg krzywej trwałości mgły łatwo wytłumaczyć. W temperaturach niskich nasycenie powietrza parą jest mniejsze, a więc

Wpływ temperatury na trwałość mgły

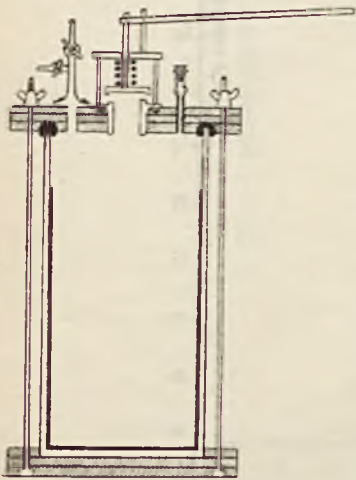


Rys. 5.

i masa cieczy skroplonej winna być mniejsza; dzięki temu, przy zachowaniu tej samej liczby jąder kondensacji, tworzą się krople drobne, łatwo ulegające prędkiej destylacji. W temperaturze 30°C, masa pary nasyconej jest znaczna, tak że od razu powstają krople wielkie nie ulegające tak łatwej destylacji. Przy wyższych temperaturach parowanie jest tak silne, że krople nikną w bardzo krótkim czasie po utworzeniu. W temperaturach wyższych ponad 72°C, nie mogłem otrzymać mgły wodnej przy stosowa-

nych ekspansjach. Na tym samym rysunku jest wykreślona krzywa wielkości promienia kropeł zależnie od temperatury. Zestawiając te krzywe, widzimy, iż największość pierwszej odpowiada najmniejszości drugiej. W temperaturze 30°C wodna mgła jest najtrwalsza, albowiem promień kropeł jest najmniejszy.

Wszystkie te wstępne badania nad własnościami mgły były wykonane w 8-mio litrowem naczyniu z kranem o przekroju 1 cm. Przy tak nieznacznem ujściu dla powietrza zgęszczonego, otrzymana mgła była zbyt drobnokroplista, a więc niestała. Ażeby zwiększyć stałość mgły, użyłem do pomiarów dużego walca szklanego o pojemności 50 litrów i o grubości ścian 8 mm. Walec ten (rys. 6) szczelnie zamykano pokrywą, posiadającą 5 otworów: otwór środkowy o promieniu 3 cm. był zaopatrzony w klapę żelazną silnie przyciskaną stalową sprężyną; dwa



Rys. 6.

boczne otwory służyły do doprowadzeń prądu elektrycznego; w otwór przedni wstawiono podwójny kran metalowy połączony z pompą Gaedego i manometrem; piąty otwór służył do wstawiania termogły lub do wprowadzania cieczy. Zastosowanie do pomiarów dużego naczynia miało wielkie zalety, chociażby z tego względu, że stałość mgły została zwiększona parokrotnie. Do niestałości mgły głównie przyczyniają się niejednakowe warunki termiczne przy ścianach i wewnątrz naczynia. Temperatura ścian zwykle jest wyższa niż temperatura powietrza rozprężonego; wskutek tego krople położone bliżej ścian parują prędzej. Aby usunąć wpływ ścian, wytworzyłem sztuczne „wodne ściany”, okładając naczynie wewnątrz bibułą przesiąkniętą wodą. Takie „ściany ciekłe” prowadziły

do zmniejszenia parowania kropeł, co wysoce dodatnio zaznaczyło się na trwałości mgły. Zmieniając powierzchnie wodnej ściany w szerokich granicach, można było znacznie zwiększyć trwałość mgły. Ponieważ wewnętrzna powierzchnia walca była dość wielka (8152 cm²), mogłem stwierdzić doświadczalnie wpływ powierzchni parowania cieczy na trwałość mgły. Oznaczmy przez

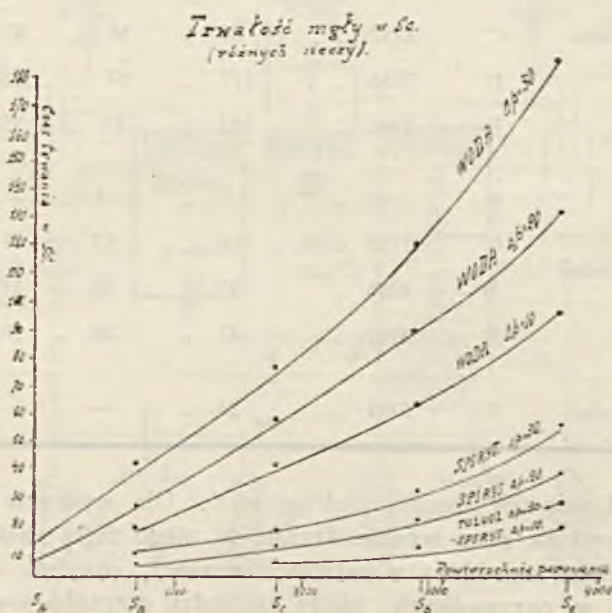
$$A : B : C : D : E$$

pewne stany mgły, odpowiadające powierzchniom „ścianek ciekłych”

$$S_A = 0; S_B = 660; S_C = 1752; S_D = 2756; S_E = 3761 \text{ cm}^2.$$

Widzimy z liczb, podanych w tablicy I, że stan mgły jest tem trwalszy, im powierzchnia parowania większa.

Pomiary wykonałem dla trzech cieczy: dla wody, alkoholu i toluolu przy różnych nadwyżkach ciśnienia $\Delta p = 30; 20; 10 \text{ cm Hg}$. Wykreślając na zasadzie liczb podanych w tej tablicy krzywe (rys. 7), dochodzimy do wniosku, iż wodna mgła jest najtrwalsza. W najdogodniejszych warunkach, a więc przy największej ekspansji i największej powierzchni ciekłej, mgła wodna trwa przeszło 3 minuty, alkohol i toluol, jako cie-



Rys. 7.

cze bardziej lotne dają mgły znacznie krótkotrwsze. Trwałość i stałość wodnej mgły pozwoliła mi wykonać systematyczne pomiary nad stałą dielektryczną.

§ 4. Interferencyjna metoda pomiaru stałej dielektrycznej w zastosowaniu do mgieł.

Pomiary nad własnościami dielektrycznymi mgły składały się z dwóch części: 1) z określenia zmian pojemności kondensatora przy powstaniu mgły i 2) z wyznaczenia masy i zagęszczenia kropeł, z których ta mgła została utworzona.

TABLICA I

Trwałość mgły różnych cieczy.

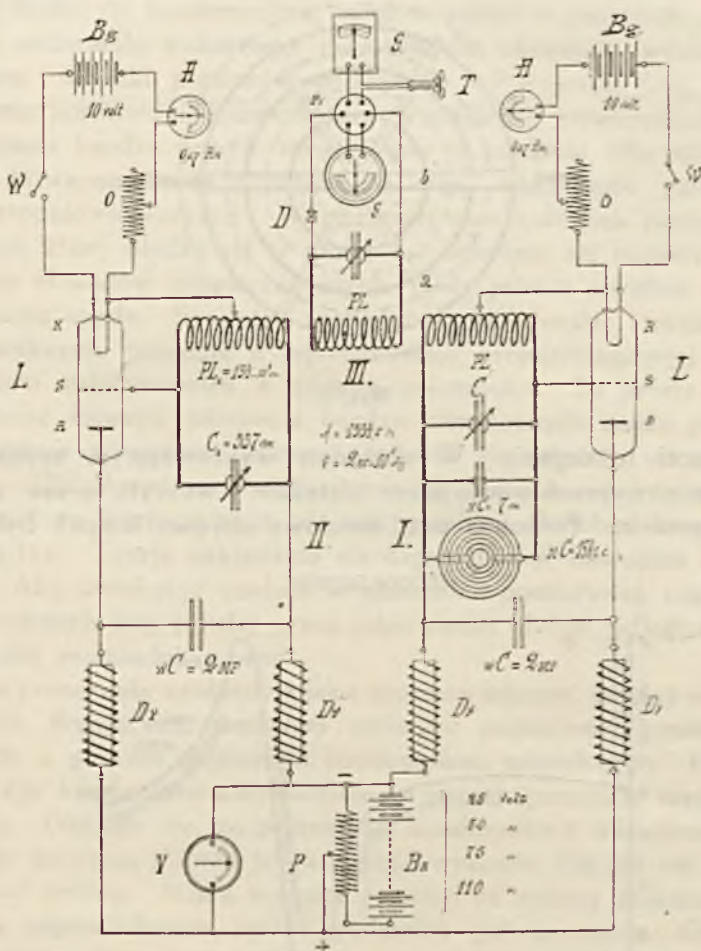
Nadwyżka ciśnienia	Δp cm. Hg		30	20	10
Nazwa cieczy	Stan mgły	Powierzchnia parowania	Trwałość mgły		
Woda	A	0 cm ²	12 sek.	5 sek.	—
	B	660 „	42 „	27 „	20 sek.
	C	1752 „	75 „	58 „	41 „
	D	2756 „	117 „	87 „	63 „
	E	3761 „	183 „	113 „	93 „
Alkohol	B	660 „	7 „	5 „	—
	C	1752 „	16 „	12 „	7 „
	D	2756 „	31 „	20 „	10 „
	E	3761 „	47 „	38 „	18 „
Toluol	E	3761 „	28 „	—	—

Schemat połączeń obwodów elektrycznych. Dla wykrycia zmian pojemności kondensatora przy wprowadzaniu do niego mgły zastosowałem metodę interferencyjną, która w ostatnich czasach znajduje coraz większe zastosowanie w przypadkach, kiedy zachodzi potrzeba wykrycia bardzo nieznacznych zmian pojemności kondensatora. Różne odmiany tej metody widzimy w pracach Graffundera, Falkenberga, Pungsa i Promera.

Odsyłając do prac wskazanych autorów, nie będę podawał szczegółów pomiarów natury technicznej, lecz ograniczę się do wskazania schematu połączeń, na którym umyślnie wyznaczyłem wszystkie dane liczbowe (rys. 8). W moim układzie interferencyjnym użyłem dwóch lampek katodowych jako generatorów prądu szybkozmiennego.

Jeden z obwodów drgających *I* odgrywał rolę obwodu mierniczego. W obwód ten, prócz zwykłego kondensatora obrotowego, był włączony kondensator Kohlrauscha i kondensator cylindryczny, przeznaczony do pomiarów stałej dielektrycznej. Ten kondensator pomiarowy był zbudowany

wany z 7 walców współśrodkowych. Dla uniknięcia możliwych odkształceń jego okładek przy nagłych rozprężeniach powietrza, wzmocniłem je krzyżowym wiązaniem z grubej blachy i drutu mosiężnego (rys. 9). Kondensator Kohlrauscha przyłączony równolegle do kondensatora pomiaro-



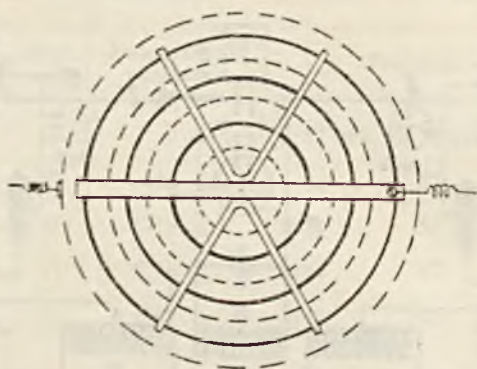
Rys. 8.

wego, służył do kompensowania drobnych zmian pojemnościowych w obwodzie mierniczym. Wymiary tego kondensatora były nieznaczące: średnica płyt wynosiła 6 cm., tak że pojemność kondensatora można było zmieniać tylko w granicach od 2—100 cm.

Drugi obwód drgający (II) posiadał tylko jeden kondensator obrotowy.

Przez zmiany jego pojemności można było obadwa obwody drgające dostrajać.

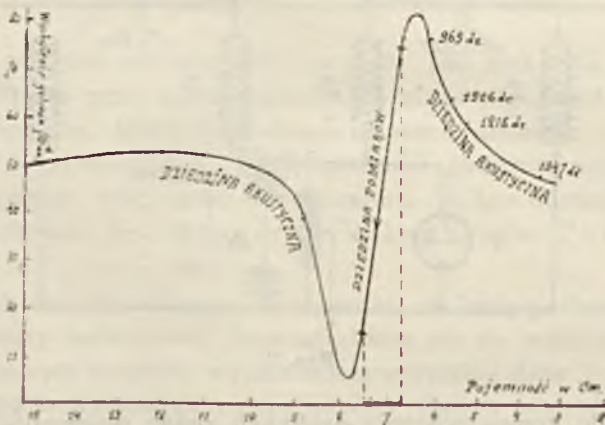
Fale, wysyłane przez obadwa generatory lampkowe, nakładały się w obwodzie (III), który składał się z dwu części: a) współdrgającej i b)



Rys. 9.

wykrywającej te drgania. W obwodzie wykrywającym szybkozmienny prąd zostaje wyprostowany przez detektor i wykryty przez słuchawkę lub galwanometr. Ponieważ prąd anodowy obydwu lampek był czerpany

KĄZYWA DUDNIEN



Rys. 10.

z tej samej baterji akumulatorów, koniecznem było włączyć w obwody anodowe cewki dławikowe, które dzięki swemu oporowi indukcyjnemu odosobniły te obwody. Dla utrzymania możliwie stałego napięcia na ano-

dach, włączyłem równolegle do baterji poza dławikami kondensatory o znacznej pojemności $2 \mu F$.

Wpływ zmian pojemności w jednym z obwodów drgających na natężenie prądu w obwodzie rezonancyjnym wyznaczałem, zmieniając pojemność kondensatora Kohlrauscha. Z położeń wskazówki na podziałce kołowej, przytwierdzonej do kondensatora, mogłem sądzić o zmianach pojemności. Każdemu ustawieniu wskazówki odpowiadały określone wychylenia galwanometru. Wyniki pomiarów podane są na wykresie (rys. 10). Przy zwiększaniu pojemności kondensatora wychylenie galwanometru początkowo wzrasta bardzo powoli; dopiero gdy w telefonie włączonym szeregowo z galwanometrem usłyszymy dźwięk, wychylenie galwanometru zaczyna stopniowo wzrastać. W pierwszej chwili dźwięk posiada bardzo wysoki ton, który obniża się w miarę zmniejszania się różnicy częstości drgań dwu obwodów interferencyjnych. Gdy telefon zupełnie zamilknie, krzywa nagle spada. Spad ten zachodzi po linii bardzo stromej ale prostej, co wskazuje istnienie w tej dziedzinie proporcjonalności pomiędzy wychyleniem galwanometru a zmianą pojemności. Ta prosta zależność daje możliwość łatwego mierzenia bardzo nieznacznych zmian pojemności.

Charakter powyższej krzywej zmienia się zależnie od sprzężności obwodów. Dla obwodów symetrycznych, drgających zupełnie jednakowo, obie gałęzie krzywej mają ten sam przebieg. Podobne krzywe otrzymywał Goltz. Teorię nakładania się drgań dwóch obwodów opracował Möller. Aby zwiększyć czułość w dziedzinie pomiarowej, umyślnie wydłużyłem odcinek linii prostej przez odpowiedni dobór odległości pomiędzy cewkami samoindukcyjnymi.

Dla wyznaczenia czułości, z jaką możemy mierzyć zmiany pojemności w układach drgających, musiałem zmierzyć pojemności kondensatorów rotacyjnych, a głównie pojemność kondensatora mierniczego. Pomiar pojemności tego kondensatora wykonałem na swojej aparaturze metodą kompensacyjną. Okazało się, że pojemność kondensatora mierniczego wstawionego do naczynia dobrze wysuszonego wynosiła 158.201 cm.

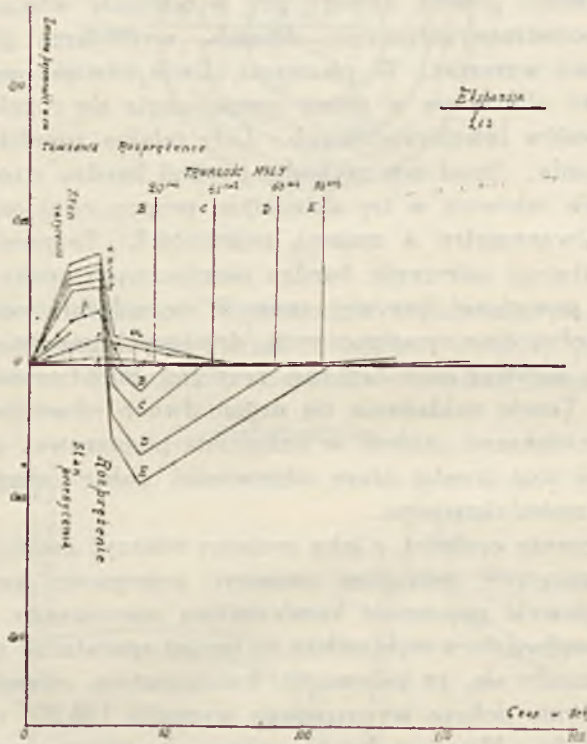
Czułość metody. Miarą czułości pomiaru są zmiany pojemności kondensatora, odpowiadające jednej podziałce galwanometru. Oczywiście czułość będzie zależeć nie tylko od odpowiedniego dobrania obwodów drgających, ale też od czułości samego galwanometru. Posiłkując się do wyznaczania czułości galwanometrem wskazówkowym *H & B* o czułości $3,2 \cdot 10^{-8}$ amp., przekonałem się, że, nawet przy tak znacznej jego czułości, w obranej przezemnie dziedzinie pomiarów zachowuje się ściśle proporcjonalność pomiędzy wychyleniem galwanometru a zmianą pojemności w obwodzie miernicznym. Ta proporcjonalność daje możliwość wyrażenia

wartości podziałki galwanometru w cm. poj. Średnia wartość czułości pomiaru wynosi 0,00805 cm. poj. na jedną podziałkę galwanometru.

Określając dokładność metody pomiarów stałej dielektrycznej, jako stosunek

$\frac{\text{zmiana pojemności kondensatora na 1 podziałkę galwanometru}}{\text{całkowita pojemność kondensatora}}$

otrzymujemy, że dokładność ta stanowi $5,24 \cdot 10^{-5}$.



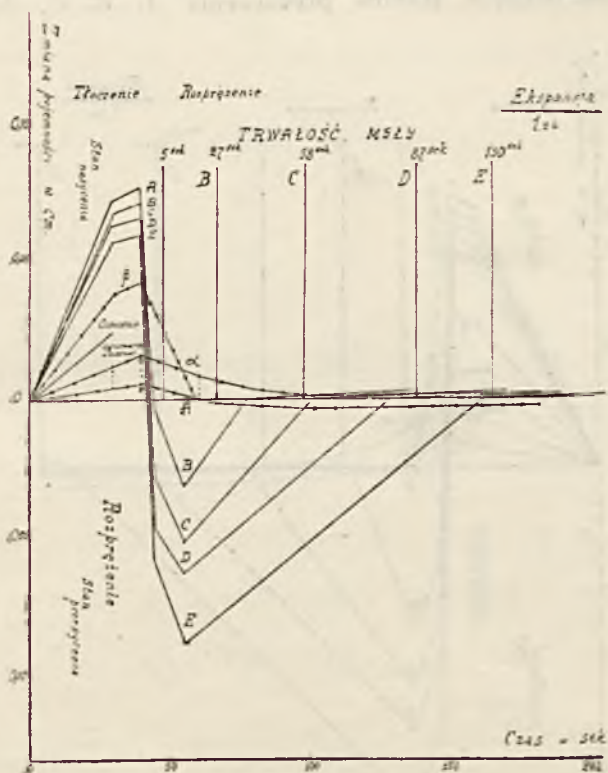
Rys. 11a.

Z pomiarów przekonałem się, że czułość metody zależy: 1) od ustawienia detektora, 2) od prądu żarzenia w lampkach katodowych, 3) od napięcia baterji anodowej, 4) od sprzężności obwodów, 5) od częstości drgań w obwodach mierniczych.

Zasadnicza trudność stosowania metody interferencyjnej polega na tem, że z biegiem czasu położenie galwanometru zmienia się, co jest spowodowane niestalością źródeł prądu szybkodziennego. Jednak przy za-

stosowaniu wszystkich warunków stałości generatorów lampkowych, udało mi się znacznie zwolnić przesuwanie się strzałki galwanometru, tak że w przeciągu 20 minut przesuwała się ona o jedną podziałkę, co odpowiadało zmianie pojemności o 0.008 cm.

Ponieważ zwykły pomiar stałej dielektrycznej trwał nie więcej, jak 4 minuty, więc w czasie jego trwania pojemność mogła zmienić się o 0,0016



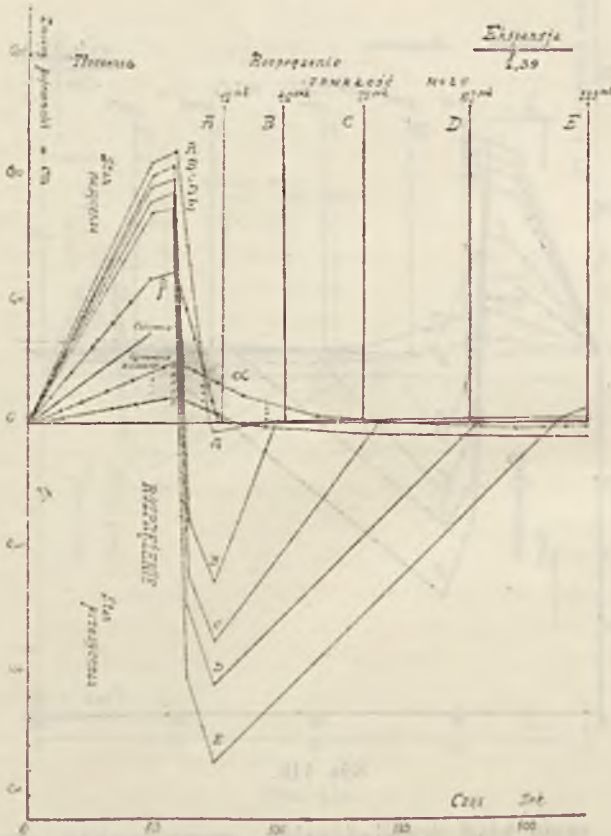
Rys. 11b.

cm. W takim razie błąd doświadczalny, spowodowany stopniowym odchyleniem się galwanometru, wynosi zalednie 1.12%, jeśli przyjmujemy pod uwagę, że przy wprowadzeniu mgły do kondensatora pojemność jego się zmieni o 0,13734 cm.

Technika pomiarów. Pomiarы wstępne wykazały, iż metoda interferencyjna opracowana przezemnie jest dostatecznie czuła, aby wykryć obecność mgły w kondensatorze. Zastosowanie do pomiarów strunowego galwanometru Einthovena pozwoliło z łatwością ustalić wpływ mgły na

pojemność kondensatora i obserwować zanikanie tego wpływu przy jej opadaniu.

Mgłę wytwarzałem przez adjabatyczne rozprężanie powietrza nasyconego parami badanej cieczy. Wobec tego, że wytwarzanie mgły jest związane z procesami adjabatycznymi, którym zawsze towarzyszą nagłe zmiany temperatury, zmuszony byłem mierzyć pojemność kondensatora jak przy tłoczeniu, tak również przy rozprężaniu. W tym celu wykonałem pomiary dla różnych stanów przesylenia *A, B, C, D, E*, stosu-



Rys. 11c.

jąc w każdym poszczególnym przypadku różne ekspansje $E = 1.13; 1.26; 1.39$.

Wyniki pomiarów usystematyzowałem w tabelicy II, dzieląc je na trzy grupy w zależności od różnych ekspansyj. Na zasadzie liczb podanych w tej tabelicy wykreśliłem trzy serie krzywych. Każda se-

T A B L I C A II.

Zmiany pojemności kondensatora przy tłoczeniu i rozprężaniu powietrza nasyconego parami wody

(mierzone w czasie)

EKSPANSJA		$\Delta p = 30 \text{ cm Hg}$																															
STAN PRZESYCENIA	A					B					C					D					E												
	Tłoczenie		Rozprężenie			Tłoczenie		Rozprężenie			Tłoczenie		Rozprężenie			Tłoczenie		Rozprężenie			Tłoczenie		Rozprężenie										
Odstępy czasu	0 sek.	50 sek.	10 sek.	15 sek.	75 sek.	0 sek.	50 sek.	10 sek.	5 sek.	10 sek.	25 sek.	1m.38sek.	0 sek.	50 sek.	10 sek.	5 sek.	10 sek.	68 sek.	1m.23sek.	0 sek.	50 sek.	10 sek.	5 sek.	10 sek.	107 sek.	75 sek.	0 sek.	50 sek.	10 sek.	5 sek.	10 sek.	131 sek.	48 sek.
Położenie galwanometru (średnia wartość z 4-ch pomiarów).	40	32.05	31.72	39.82	39.95	40	26.2	25.86	45	46.4	39.4	39.8	40	28.9	28.9	47	49.9	39.92	39.5	40	33.95	33.77	44.9	46.9	39.9	39.6	40	33.86	33.7	47.41	49.81	39.78	39.5
Odchylenie galwanometru od położenia zerowego.	0	7.95	8.28	0.18	0.05	0	13.8	14.14	-5	-6.4	-0.1	0.19	0	10.91;	11.2;	-7;	-9.9	0.08	0.5	0	6.05	6.23	-4.9	-6.9	0.1	0.4	0	6.14	6.28	-7.41	-9.81	0.22	0.5
Czułość pomiaru.	0.013					0.0074					0.0088					0.015					0.014												
Zmiany pojemności.	0	0,10653	0,11061	0.002412	0.00067	0	0.1021	0.1058	-0.0270	-0.06762	0.00074	0.0014	0	0.0968	0.09873	-0.0617	-0.0877	0.00074	0.0044	0	0.09065	0.0935	-0.0738	-0.1035	0.0015	0.006	0	0.08596	0.08795	-0.10374	-0.13734	0.003	0.012
$\Delta p = 20 \text{ cm Hg}$																																	
Odstępy czasu	0 sek.	30 sek.	10 sek.	9 sek.	54 sek.	0 sek.	30 sek.	10 sek.	5 sek.	10 sek.	25 sek.	88 sek.	0 sek.	30 sek.	10 sek.	5 sek.	10 sek.	46 sek.	42 sek.	0 sek.	30 sek.	10 sek.	5 sek.	10 sek.	73 sek.	65 sek.	0 sek.	30 sek.	10 sek.	5 sek.	10 sek.	103 sek.	42 sek.
Położenie galwanometru (średnia wartość z 4-ch pomiarów).	40	35.35	35	39.87	39.98	40	31.54	31.1	41	44	39.9	39.91	40	32.28	31.9	43.28	46	40	39.8	40	34.1	34.75	43.77	45	39.9	39.7	40	36.46	34.43	43.61	45.4	40	39.5
Odchylenie galwanometru od położenia zerowego.	0	4.65	5	0.13	0.02	0	8.46	8.9	-1	-4	0.1	0.09	0	7.72	8.1	-3.28;	-6;	0;	0.2	0;	5.9;	5.25;	-3.77;	-5;	0.1;	0.3	0	3.54	3.57	-3.61	-5.4	0	0.5
Czułość pomiaru.	0.0153					0.008					0.0085					0.0123					0.016												
Zmiany pojemności.	0	0.071145	0.0765	0.00198	0.00036	0	0.0676	0.0712	-0.008	-0.032	-0.0008	0.00072	0	0.06562	0.06885	-0.02785	-0.0616	0	0.0017	0	0.0615	0.064575	-0.0675	-0.0866	0.00123	0.0037	0	0.0566	0.0585	-0.0577	-0.1186	0	0.008
$\Delta p = 10 \text{ cm Hg}$																																	
Odstępy czasu	0 sek.	15 sek.	10 sek.	5 sek.	45 sek.	0 sek.	15 sek.	10 sek.	5 sek.	10 sek.	9 sek.	54 sek.	0 sek.	15 sek.	10 sek.	5 sek.	10 sek.	19 sek.	25 sek.	0 sek.	15 sek.	10 sek.	5 sek.	10 sek.	51 sek.	49 sek.	0 sek.	15 sek.	10 sek.	5 sek.	10 sek.	69 sek.	55 sek.
Położenie galwanometru (średnia wartość z 4-ch pomiarów).	40	36.73	36.38	39	40	40	35.1	34.1	39.97	41.06	39.94	39.9	40	36.36	36.3	40.7	41.95	39.95	40.02	40	37.64	37.52	41.55	42.57	40	39.9	40	36.98	36.87	43	44.9	40	39.04
Ochylene galwanometru od położenia zerowego.	0	3.27	3.62	1	0	0	4.9	6.9	0.03	-1.16	0.06	0.1	0	3.4	3.7	-0.7	-1.95	0.05	0.02	0	2.36	2.48	-1.55	-2.57	0	0.1	0;	3.02;	3.13;	-3;	-4.9;	0	0.06
Czułość pomiaru.	0.011					0.0069					0.0093					0.0123					0.0087												
Zmiany pojemności.	0	0.03597	0.03982	[0.011	0	0	0.03381	0.03588	0.000207	-0.00804	0.0041	0.0006	0	0.03162	0.03441	-0.0065	-0.0181	-0.00045	0.00018	0	0.02902	0.03088	-0.017065	0.03161	0	0.00123	0	0.02627	0.02724	-0.0261	-0.04263	0	0.0065

ria wskazuje przebieg zmian pojemnościowych w czasie przy tej samej ekspansji a przy różnych powierzchniach parowania. Wszystkie krzywe podczas tłoczenia wznoszą się do góry (rysunek 11 a, b, c) i dochodzą do największości; w chwili rozprężenia nagle opadają na dół, przechodząc na drugą stronę linii początkowej pojemności kondensatora. Ten nagły spad przy rozprężeniu jest ogólną charakterystyką wszystkich krzywych.

Gdy zestawimy krzywe, odpowiadające różnym ekspansjom, przekonamy się, iż zwiększenie i zmniejszenie pojemności, które zachodzą wskutek tłoczenia i rozprężenia, nie są jednakowe dla wszystkich krzywych i są tem większe, im większa była ekspansja. Zestawiając teraz krzywe A, B, C, D, E, zauważymy, że maxima ich zwiększają się w porządku tych liter; wówczas, gdy minima zmniejszają się w porządku wprost przeciwnym. Otóż, ażeby zdać sobie sprawę, dla czego występują te obustronne wychylenia galwanometru, należy przeprowadzić analizę tego zjawiska i rozpatrzyć wszystkie czynniki powodujące zmiany pojemności przy tłoczeniu i rozprężaniu powietrza.

Wpływ różnych czynników na zmiany pojemności kondensatora przy tłoczeniu powietrza. Do przyczyn zwiększających pojemność kondensatora należą:

- 1) Zwiększanie ciśnienia (czyli zwiększanie gęstości powietrza przez tłoczenie),
- 2) ogrzewanie się kondensatora,
- 3) zwiększanie masy pary nasyconej przez ogrzewanie powietrza przy tłoczeniu.

Ponieważ do zmian pojemności kondensatora przyczyniały się jednocześnie wszystkie trzy czynniki, zadaniem mojem było wykonać takie doświadczenia, które dałyby możność ustalenia wpływu każdego czynnika oddzielnie.

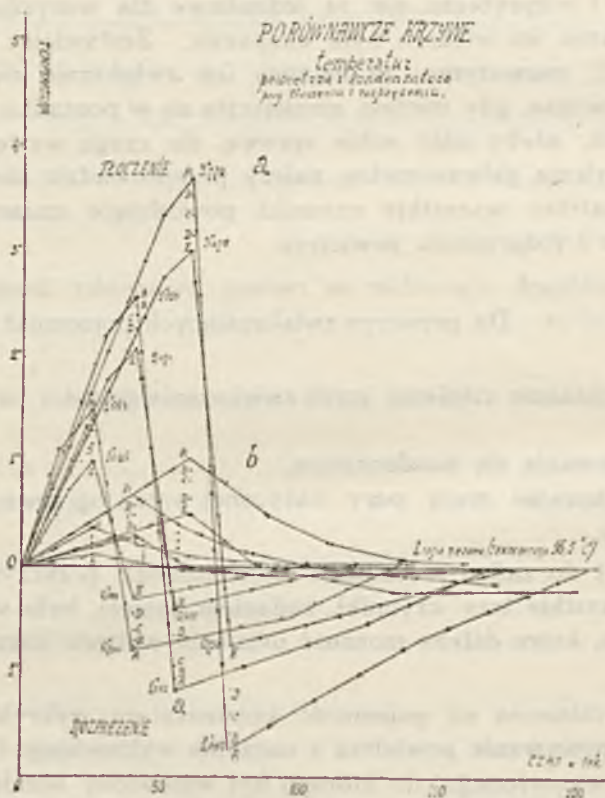
Wpływ ciśnienia na pojemność kondensatora wykryłem przez powolne odpompowywanie powietrza z naczynia walcowatego (rys. 9) uprzednio dobrze wysuszonego, do którego był wstawiony kondensator. Termoisigła umieszczona wewnątrz walca wskazywała niezmiennosc temperatury w czasie powolnego pompowania powietrza. Pomiar pojemności kondensatora wykazał zmniejszenie jej o 0,00123 cm przy obniżeniu ciśnienia o 1 cm. Hg. Na zasadzie tej liczby łatwo było obliczyć pojemność kondensatora przy stosowanych nadwyżkach ciśnień:

Δp	30 cm Hg	20 cm Hg	10 cm Hg
wzrost pojemn.	0.0369 cm	0.0246 cm	0.0123 cm

Wykrycie wpływu ogrzewania kondensatora na jego pojemność wymaga dwóch pomiarów. Celem pierwszego jest wyznaczenie zwiększenia pojemności kondensatora przy ogrzaniu go o 1°C ; celem drugiego—zmierzenie jego temperatury w czasie tłoczenia i rozprężenia. Proste rozumowanie nas przekonywa, że pojemność kondensatora cylindrycznego wzrasta przy podnoszeniu temperatury zgodnie ze wzorem

$$C = C_0 (1 + \alpha \cdot \Delta t),$$

w którym C_0 oznacza pojemność początkową, a Δt wzrost temperatury



przy tłoczeniu; α jest współczynnikiem rozszerzalności liniowej. Wzór ten wskazuje, że doświadczenie pozwala zmierzyć zwiększenie pojemności kondensatora przy ogrzaniu go o 1°C . Do naczynia walcowatego dobrze wysuszonego wstawiłem kondensator, uprzednio przylutowawszy do jednej z jego okładek termogiętę; kondensator włączono w ob-

wód drgający. Stopniowego ogrzewania kondensatora wewnątrz naczynia dokonywano zapomocą przedmuchiwania ciepłego powietrza, ogrzewanego w węzownicy miedzianej. Równoczesny pomiar pojemności i temperatury dał szereg krzywych dla termicznych zmian pojemności kondensatora. Każda linja, w danym przypadku prosta, dawała możność obliczenia termicznego współczynnika zmian pojemnościowych kondensatora; średnia wartość jego wynosi

$$0,0238 \text{ cm poj. na } 1^{\circ} \text{ C.}$$

Zwracając się do pomiarów zmian temperatury kondensatora podczas tłoczenia i rozprężenia, uprzednio zmierzyłem zmiany temperatury powietrza. Temperaturę powietrza wewnątrz walca mierzyłem termoelektrycznie, mierząc wychylenia galwanometru w czasie. Wyniki pomiarów, wykonanych dla ekspansyj 1,13, 1,26, 1,39 i dla różnych stanów przesylenia *A. B. C. D. E* są wyznaczone przez krzywe *a* na wykresie (rys. 12). We wszystkich przypadkach krzywe wykazują przy tłoczeniu maximum, a przy rozprężeniu minimum.

Ze zmian temperatury powietrza nie można jednak sądzić o termicznych zmianach kondensatora.

Bezpośrednie mierzenie temperatury kondensatora termoiągłą przyłutowaną do jednej z jego okładek dało istotnie krzywe o innym przebiegu, mają bowiem one tylko jedno wzniesienie (rys. 12, krzywa *b*) i nie okazują nagłego spadku przy rozprężeniu, lecz stopniowo zbliżają się do linii temperatury początkowej. W przypadkach, gdy przy ekspansji tworzy się bardzo gęsta mgła, temperatura kondensatora może nawet spaść poniżej temperatury początkowej; zachodzi to wskutek opadania na okładki kondensatora kropel mgły, które, osiadając na nich, pochłaniają znaczną ilość ciepła. Zmierzone wartości temperatury kondensatora, wraz ze znanym wzrostem pojemności przy ogrzaniu go o 1° C , dały możność obliczenia zmian pojemności kondensatora, zachodzących przy ogrzaniu i oziębieniu go w czasie ekspansji. Przebieg tych termicznych zmian pojemności kondensatora jest zaznaczony krzywami *a* na wykresach 11 (*a, b, c*).

Tłocząc do naczynia suche powietrze, przekonałem się, że zwiększenie pojemności równa się sumie zmian pojemności, wywołanych przez zwiększenie ciśnienia i przez ogrzanie kondensatora. Jeśli tłoczenie odbyło się w naczyniu zawierającym parę wodną, zwiększenie pojemności kondensatora było o wiele znaczniejsze; widoczny tu jest wpływ pary nasyconej. Zestawiając liczby, odnoszące się do różnych stanów przesylenia *A. B. C. D. E*, widzimy, iż różnice pomiędzy pojemnościami kondensatora w powietrzu wilgotnem i suchem maleją w porządku tych liter,

co jest zrozumiałe, ponieważ w tej kolejności też zmniejsza się stan przesylenia (patrz tabl. IV kolum. M). Również porównanie różnic pojemności kondensatora w stanie suchym i mokrym dla różnych ekspansyj doprowadza do tego samego wniosku, że różnice te są spowodowane zwiększeniem masy pary nasyconej. Obliczając dla każdego stanu przesylenia zwiększenie masy pary nasyconej, powstałe wskutek zwiększenia temperatury tłoczenia, doszedłem do wniosku, że 10^{-3} gr. pary nasyconej powoduje zwiększenie pojemności kondensatora o 0,01535 cm. Tę samą liczbę daje bezpośredni pomiar wpływu pary nasyconej na pojemność kondensatora. Do naczynia walcowego dobrze wysuszonego wprowadziłem niewielką ilość wody, poczem w krótkim czasie nastąpiło znaczne wychylenie galwanometru w stronę zwiększających się pojemności. Okazało się, że zmiana pojemności kondensatora przez wprowadzenie 10^{-3} gr. pary stanowi 0,01595 cm. poj.

Zasadnicze pomiary zmian pojemnościowych były wykonane w temp. $16,5^{\circ}$ C, której odpowiada gęstość pary $13,19 \cdot 10^{-6}$ gr. Objętość pary wprowadzonej do kondensatora wynosiła $1,28448 \cdot 10^3$ cm.³, masa pary znajdującej się w nim równała się $13,19 \times 1,28448 \cdot 10^{-3} = 17,92 \cdot 10^{-3}$ gr.; ta masa pary przyczynia się do zmian pojemności $17,9275 \cdot 0,01595 = 0,24977$ cm. Pomiary w suchym powietrzu wykazały, że pojemność kondensatora równa się 158,201 cm, po utworzeniu w naczyniu pary nasyconej w temperaturze $16,5^{\circ}$ C, pojemność jego wzrosła do 158,45077 cm. Otrzymane przez wprowadzenie pary zwiększenie pojemności kondensatora daje możliwość określenia stałej dielektrycznej pary nasyconej w temperaturze $16,5^{\circ}$ C.

$$K_p = \frac{158.45077}{158.201} = 1.00158$$

Tę wartość stałej dielektrycznej pary nasyconej znaleziono dla $2,5 \cdot 10^3$ drgań na sek.!

Z teoretycznego wzoru Silbersteina, stosowanego do roztworów jednorodnych, otrzymujemy dla stałej dielektrycznej wartość nieco inną

$$K_p = \frac{\sum v k}{\sum v} = \frac{1.00059 (1284,48 - 17,92 \cdot 10^{-3}) + 81 \cdot 17,92 \cdot 10^{-3}}{1284,48} = 1.00167.$$

W tym wzorze v są objętościami składowych części, a k ich stałymi dielektrycznymi. Stwierdzamy zatem daleko idącą zgodność; różnica bowiem 9×10^{-5} leży w granicach błędu doświadczalnego.

Zmiany pojemności kondensatora przy powstawaniu mgły. Przechodząc do zbadania zmian pojemności kondensatora po rozprężeniu, widzimy, że

T A B L I C A III.
Pomiar wielkości kropli.

		w świetle monochromatycznym $\lambda = 640 \text{ m}\mu$ $d = 174 \text{ cm.}$				w świetle białym		
$\Delta\rho$	30 cm. Hg		20 cm. Hg		10 cm. Hg			
Powierzchnia parowania	$r \text{ cm.}$	$R \times 10^{-4} \text{ cm.}$	$r \text{ cm.}$	$R \times 10^{-4} \text{ cm.}$	Barwa pola środkowego	Barwa pierścieni	$R \times 10^{-4} \text{ cm.}$	
A	16.5	4.13	19.63	3.48	—	—	—	
B	14.83	4.76	16.00	4.25	pomarańczowa	czerwona, zielona, fioletowa	2.35	
C	15.06	4.53	17.2	3.96	zielono-żółta	ciemno-niebieska, zielona	2.31	
D	15.92	4.28	18.38	3.72	oliwkowa	ciemno-niebieska, czerwona	2.22	
E	20.12	3.39	22.23	3.08	zielono-niebies.	żółta, fioletowa, zielona	2.07	

wszystkie krzywe (rys. 14 a, b, c) wykazują nagły spadek pojemności; przytem zauważyć się daje, że pojemność prawie we wszystkich przypadkach jest nawet mniejsza niż przed rozpoczęciem tłoczenia, z wyjątkiem krzywych A, dla których minimum nie przechodzi poza linję pojemności początkowej. Stan A odpowiada przypadkowi, kiedy naczynie miało ściany niezwilżone i tylko kilka kroplel wody było na dnie. Wówczas mgła trwała krótko; kroplel znikają nim zaznaczy się ich wpływ na pojemności kondensatora.

Trzy fakty utwierdzają nas w myśli, iż utworzenie się kroplel jest przyczyną zmniejszenia pojemności kondensatora po rozprężeniu powietrza:

1) zgodność czasu trwania mgły z czasem powrotu galwanometru do pierwotnego położenia (p. krzywe rys. 11 a, b, c);

2) w naczyniu zupełnie suchem, w którym nawet przy adjabatycznym rozprężeniu mgła nie powstaje, nie otrzymujemy wychyleń w stronę zmniejszających się pojemności (p. krzywe § rys. 11 a, b, c);

3) przy powolnem rozprężaniu powietrza nasyconego parą, a więc przy takim rozprężeniu, przy którym nie powstaje mgła, zmniejszenie pojemności nie dało się też zaobserwować.

Pomiary optyczne, prowadzone równoległe z pomiarami elektrycznymi, wskazują nawet określoną zależność pomiędzy budową mgły a mierzonym zmniejszeniem pojemności kondensatora. Z poprzednich rozwa-

T A B L I C A IV.
Stężenie i dyspersja mgły

Δp	30 cm Hg						20 cm Hg						10 cm Hg					
	Stan prze- szenia	R 10^{-1} cm	α_1	α_0	M 10^{-8} gr cm ³	N 10^4 cm ³	R 10^{-1} cm	α_1	α_0	M 10^{-8} gr cm ³	N 10^4 cm ³	R 10^{-1} cm	α_1	α_0	M 10^{-6} gr cm ³	N 10^4 cm ³		
A	4.13	40°6'	34°30'	7.724	0.325	3.48	37°27'	34°58'	2.91	1.63	—	—	—	—	—			
B	4.76	40°48'	35°9.6'	8.926	1.961	4.25	38°30'	35°22'	4.43	1.35	2.35	42°40'	40°47'	1.801	3.31			
C	4.53	44°16'	38°33'	8.466	2.167	3.97	42°32'	39°24'	4.03	1.55	2.31	41°37'	39°21'	1.702	3.29			
D	4.28	36°55'	31°39'	7.787	2.34	3.72	35°39'	32°48'	3.66	1.69	2.22	40°7'	38°	1.54	3.35			
E	3.39	39°42'	33°51'	6.651	4.19	3.08	36°	33°33'	2.57	2.094	2.07	42°46'	40°27'	1.53	3.42			
Śr. wart. 7.95						Śr. wart. 3.67						Śr. wart. 1.64						

zań wiemy, że budowa mgły zależy nie tylko od ogólnej ilości wody rozproszanej w postaci kropeł, ale i od ich zagęszczenia. Do wyznaczenia wielkości kropeł zastosowałem metodę pierścieni dyfrakcyjnych dla kropeł o promieniu większym od 3μ i metodę barw pola środkowego i pierścieni dla kropeł mniejszych.

Przyjmując, że we wzorze (11) odległość $d = 174$ cm, a długość fali świetlnej $\lambda = 640$ m μ , otrzymujemy dla promienia kropli wyraz

$$R = \frac{0.64 \cdot 0.61 \cdot 174}{r \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{174} \right)^2 \right]} \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

Dla kropeł o promieniu mniejszym od 3μ , opierając się na teorii soczewek kulistych, podanej przez Meckego, badałem barwy pola środkowego i pierścieni. Wyniki tych pomiarów podane są w tablicy III.

Zestawiając wielkości kropeł przy różnych ekspansjach, widzimy, że przy zwiększeniu rozprężenia promień kropli się zwiększa. Ten sam wynik otrzymałem w pomiarach poprzednich (str. 56). Również na wielkość kropeł wywiera pewien wpływ, правда bardzo nieznaczny, zmiana powierzchni „ciekłych ścian”. Z wartości promienia kropli przy tej samej ekspansji, ale różnych stanach przesylenia, stwierdzamy, iż wielkość kropeł zmniejsza się, jeśli mgła jest otoczona większą powierzchnią parowania. Powstanie mgły o budowie subtelniejszej przy zwiększaniu powierzchni parowania daje się wytłumaczyć ich działaniem. W naczyniu, wyłożonem mokrą bibułą, równowaga drobnych kropeł, wytworzonych w czasie ekspansji, nie jest naruszana, tak że destylacja kropeł jest wstrzymana, a przez to usunięte jest tworzenie się kropeł dużych kosztem małych.

Masę wody skroplonej w postaci mgły wyznaczyłem z pomiarów spektrofotometrycznych, posilując się przybliżonym wzorem (6) wyprowadzonym na str. 54. Wyniki pomiarów, podane w tabl. IV.

Korzystając z liczb wskazanych w tej tablicy, dochodzimy do następujących wniosków: 1) masa skroplonej wody zwiększa się wraz z ekspansją; 2) przy zastosowaniu okładów z bibuły wewnątrz naczynia, a więc przy utworzeniu stanów przesylenia B , C , D , E , masa mgły, zmieniając się w niewielkich granicach, zmniejsza się w porządku tych liter. Wiemy, że naogół masa skroplonej wody zależy od różnicy temperatur początkowej i końcowej; różnica temperatur zależy od ekspansji. Więc przy jednakowych ekspansjach masa mgły powinna być jednakowa. Natomiast moje pomiary wskazują, że przy różnych powierzchniach pa-

rowania, nawet dla tej samej ekspansji, zachodzą chociaż drobne, ale jednak widoczne zmiany masy mgły. Zmniejszenie masy mgły przy zwiększeniu powierzchni parowania powstaje na skutek zmniejszania się różnicy temperatur początkowej i końcowej (patrz str. 71).

Z wartości podanych dla gęstości mgły obliczyłem liczbę kropeł w jednostce objętości czyli dyspersję mgły, na zasadzie wzoru (12) (str. 56).

Błąd doświadczalny pomiarów optycznych dyspersji kropeł nie przekraczał 3,6 %.

Wartości zagęszczenia kropeł dla każdego poszczególnego przypadku są wskazane w tabl. IV, z której wnioskujemy, że liczba kropeł zmniejsza się kolejno w przejściu od stanu *B* do stanu *E*.

Wprowadzenie do naczynia różnych powierzchni parowania pozwalało wytwarzać mgły o różnej strukturze przy utrzymaniu zmian gęstości mgły w bardzo ciasnych granicach. Nieznaczne zmiany stężenia mgły przy znacznych zmianach dyspersji pozwoliły stwierdzić wpływ stężenia i dyspersji na jej stałą dielektryczną.

§ 5. Lepkość mgły, jako najważniejszy czynnik obniżający stałą dielektryczną pary nasyconej.

Niestosowność wzoru Wienera dla emulsyj gazowych. Z obserwacji nad zmianami pojemności kondensatora, które zachodzą przy wprowadzeniu do niego kropeł, wynika szereg wniosków o własnościach fizycznych mgły. Wyżej określiliśmy mgłę jako emulsję wody w powietrzu; wszelka zaś emulsja jest ciałem niejednorodnym. Wiemy, że dla stałych dielektrycznych mieszanin niejednorodnych istnieje wzór Wienera

$$\frac{K_m - K_2}{K_m + U} = \delta \frac{K_1 - K_2}{K_1 + U}$$

Wzór ten jest wprowadzony w założeniu, że substancja jest rozproszona w postaci kulek i że te ostatnie są położone względem siebie w odległościach bardzo wielkich w porównaniu z ich wymiarami. Te warunki są oczywiście zachowane w przypadku mgły.

W zastosowaniu do mgły wzór Wienera przybiera postać

$$K_M = K_p \frac{(K_W + 2K_p) + 2\delta_M (K_W - K_p)}{(K_W + 2K_p) - \delta_M (K_W - K_p)}$$

z której wynika, że stała dielektryczna mgły K_M powinna być większa od stałej dielektrycznej pary nasyconej K_p . W istocie jednak wzór Wienera możnaby stosować, rozpatrując cały układ jako statyczny; nie uwzględ-

T A B L I C A V.

Eks- pansja	1.39				1.26				1.13			
	M 10^{-6} gr cm	N 10^4 cm	ΔC cm	$(K--1)$ $\times 10^4$	M 10^{-6} gr cm	N 10^4 cm	ΔC cm	$(K--1)$ $\times 10^4$	M 10^{-6} gr cm	N 10^4 cm	ΔC cm	$(K--1)$ $\times 10^4$
<i>B</i>	8.926	1.196	0.0676	11.5	4.435	1.55	0.052	15.76	1.801	5.51	0.0080	15.2
<i>C</i>	8.466	2.167	0.0877	10.24	4.055	1.55	0.0616	11.81	1.702	5.29	0.01814	14.42
<i>D</i>	7.787	2.54	0.1035	9.51	5.661	1.69	0.0866	10.29	1.542	2.55	0.05161	15.8
<i>E</i>	6.651	4.19	0.1575	7.71	2.569	2.569	0.1186	9.29	1.550	5.42	0.04262	15.5

T A B L I C A VI.

Eks- pansja	1.39		1.26		1.13	
	Trwa- łość	Zmniejszenie pojemności	Trwa- łość	Zmniejszenie pojemności	Trwa- łość	Zmniejszenie pojemności
<i>S_A</i>	12 sec	—	5 sec	—	—	—
<i>S_B</i>	42 „	0.06768 cm	27 „	0.052 cm	20 sec	0.00804 cm
<i>S_C</i>	75 „	0.08771 „	58 „	0.06161 „	41 „	0.01815 „
<i>S_D</i>	117 „	0.10550 „	87 „	0.08668 „	65 „	0.05161 „
<i>S_E</i>	185 „	0.15754 „	150 „	0.11861 „	95 „	0.04265 „

nia on bowiem ruchu zawieszonych w ośrodku ziaren. W wyznaczonych przez doświadczenie warunkach założenia takiego przyjąć nie możemy. Nie mówiąc już o ruchu brownowskim drobnych kropelek, musimy też uwzględnić, iż krople, niosąc ze sobą ładunki elektryczne, będą ożywione też ruchem drgającym. Dzięki lepkości mgły ruch kropelek będzie hamowany, również będzie zmniejszoną i polaryzacja dipolowa; a zatem część energii pola elektrycznego będzie zamieniona na ciepło. Ten czynnik wpływa znacznie na zachowanie się mgły w polu elektrycznym. Jeśli zatem zwykle wzory stosowane dla mieszanin wskazują pewien wzrost stałej

-dielektrycznej, wniosku tego nie możemy uogólnić do przypadku mgieł, których kropelki posiadają naboje elektryczne.

Wpływ budowy mgły na jej stałą dielektryczną. Anormalny na pozór sposób zachowania się mgieł w kondensatorze, którego pojemność się zmniejsza z chwilą wytworzenia mgły, jest istotnie związany z jej obecnością i zmienia się wraz ze zmianami jej budowy.

Zestawiając wychylenia galwanometru (tabl. II), spowodowane przez zmniejszenie pojemności przy wytworzeniu mgły, z wielkościami cechującymi jej własności (gęstością i rozproszeniem) dla różnych ekspansyj i stanów przesylenia, przekonałem się (tabl. V), że przy zwiększeniu gęstości i dyspersji kropeł pojemność kondensatora wypełnionego parą nasyconą się zmniejsza.

Z liczb tej tablicy widzimy, że zmiana pojemności zależy od budowy mgły t. j. zagęszczenia i wielkości kropeł.

Poniżej też zwracałem uwagę na rolę ruchu ziaren mgły; otóż jasnym jest, iż budowa mgły wpływa znacznie na jej lepkość. Badania lepkości mgieł napotykały znaczne trudności doświadczalne i dotychczas nie znajdujemy żadnych pomiarów tej wielkości. W roztworach koloidalnych kwestja ta była badana; nadmienię, że Arrhenius stwierdził, iż przy zwiększeniu ilości ciała rozproszonego lepkość wzrasta według prawa wykładniczego. Lepkość emulsji Einsteina też uzależnia od ilości ziaren rozproszonych (patrz wzór 1). W przypadku mgieł, nie mogąc dać wartości liczbowej współczynnika lepkości, musimy stwierdzić, iż fakty wskazują wzrost lepkości w miarę zagęszczania kropełek. Przemawiają za tem pomiary dotyczące się trwałości mgły.

Istotnie, zgodnie z prawem Stokesa, kropla, a więc i mgła, spada tem wolniej, im większa jest lepkość ośrodka. Trwałość zaś jej mogłem przedłużać dość znacznie, stosując stopniowo „ścianki ciekłe" o większej powierzchni.

Zestawimy te wyniki trwałości mgły ze zmianami pojemności kondensatora w tablicy VI.

Widzimy, iż w miarę wzrastania trwałości mgły, czyli w miarę zmniejszenia prędkości opadania, zmiany pojemności kondensatora zwiększają się.

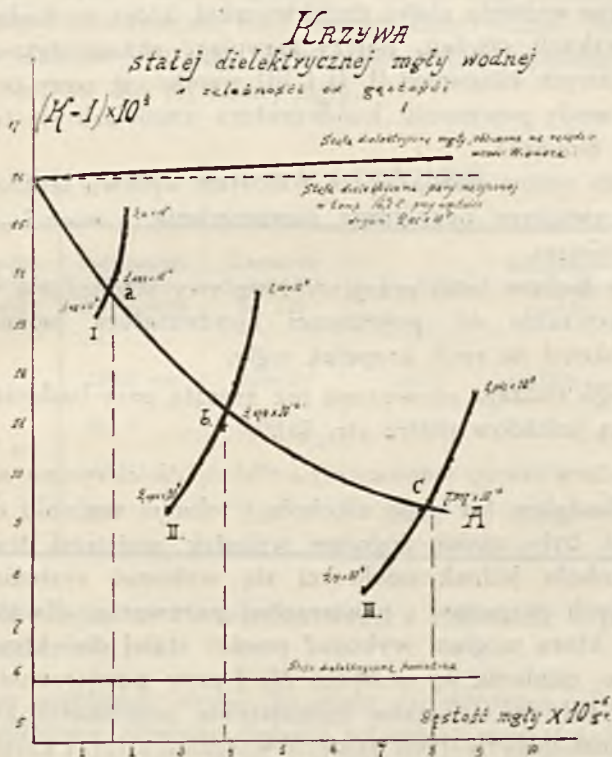
Przyjmując pod uwagę, że mgła powstaje w obszarze nasyconym parą wodną, możemy ze zmniejszenia pojemności kondensatora obliczyć, o ile zmniejsza się stała dielektryczna pary nasyconej przez wprowadzenie do kondensatora kropeł.

Biorąc zatem za podstawę takie zachowanie się kondensatora, mo-

żemy wyliczyć stałą dielektryczną ośrodka ciągłego, który, wypełniając kondensator, nadałby mu taką pojemność, jaką mierzymy przy powstaniu mgły, skąd znajdziemy jej stałą dielektryczną według wzoru

$$K_M = \frac{C_p - \Delta C}{C}$$

gdzie C i C_p są to pojemności kondensatora suchego i z parą, a ΔC oznacza zmianę pojemności wskutek wytworzenia kropelek mgły.



Obliczając stałą dielektryczną mgły, zakładamy, że $C_p = 158.45077$ i $C = 158.201$. Dla skrócenia zamiast wartości K_M w tabelicy V podałem liczby wyrazu $(K_M - 1) \times 10^4$.

Na zasadzie tych liczb wykreśliłem krzywe (rysunek 13), biorąc na osi odciętych stężenia mgły, a na osi rzędnych wartość wyrazu $(K - 1) \times 10^4$. Punkty, odnoszące się do poszczególnych ekspansyj, połączyłem krzywami (I, II i III). Wobec tego, że prawie dla każdej ekspan-

sji masa wody, uniesiona w postaci kropeł, waha się w bardzo małych granicach, wziąłem średnie wartości gęstości mgły i dla nich wyznaczyłem stałe dielektryczne, przeprowadzając rzędne do przecięcia z krzywymi jednakowych ekspansyj. Łącząc te punkty przecięcia (a, b, c), otrzymamy krzywą Δ , która wskazuje, jak zmniejsza się stała dielektryczna pary nasyconej przez częściowe jej przejście do fazy ciekłej w formie drobnych kropełek mgły. Przy zwiększeniu gęstości mgły widoczne jest zmniejszenie jej stałej dielektrycznej. Jeśli przypuścić, że gęstość mgły przy tej samej ekspansji i różnych powierzchniach parowania zostaje ta sama, wówczas znaczne wahania stałej dielektrycznej, które zachodzą przy tych samych nadwyżkach ciśnień, należy przypisać różnej dyspersji kropeł. Z krzywych różnych ekspansyj (I, II i III) wynika, iż przy tej samej masie skroplonej wody pojemność kondensatora zmniejsza się tem bardziej, im kropelki są mniejsze.

Wpływ ten można powiązać ze wzrostem wpływu lepkości. Rozdrobnienie kropeł zwiększa oczywiście powierzchnię, a więc i rola lepkości staje się znaczniejszą.

Wszystkie badane tutaj przejawy i wpływy stwierdzają wyraźnie, iż mierzone zmniejszenia ΔC pojemności kondensatora można powiązać z wpływem lepkości na ruch kropełek mgły.

Wpływ tego rodzaju zauważono już zresztą przy badaniach nad stałą dielektryczną koloidów (patrz str. 51).

Wpłyty natury cieczy rozproszonej na stałą dielektryczną mgły. Prócz mgły wodnej zbadałem też mgłę alkoholu i toluolu; warunki doświadczeń z temi cieczami były mniej dogodne wskutek mniejszej trwałości tych mgieł; dla alkoholu jednak udało mi się wykonać systematyczne pomiary dla różnych ekspansyj i powierzchni parowania; dla toluolu otrzymałem mgłę, z którą mogłem wykonać pomiar stałej dielektrycznej, tylko przy nadwyżce ciśnienia $\Delta p = 30$ cm Hg i przy powierzchni parowania S_p . W tablicy VII są wskazane zmniejszenia pojemności kondensatora przy powstawaniu mgły w tych samych warunkach (przy ekspansji i przesyceń E_{30}) dla różnych cieczy.

T A B L I C A VII.

Nazwa cieczy	Woda	Alkohol	Toluol
ΔC przy E_{30}	0.15754	0.0422	0.00187

Widzimy, że mgła wodna najbardziej obniża pojemność kondensatora. Przypisać to należy największej lepkości mgły wodnej, jak również najsilniejszym własnościom dipolowym cząsteczek pary wodnej.

Wpływ częstości drgań na wartość stałej dielektrycznej. Poparcie wyżej przytoczonego poglądu o roli lepkości we własnościach dielektrycznych mgły dają nam zmiany wartości stałej dielektrycznej dla różnych częstości drgań pola szybkozmiennego. W miarę wzrostu częstości drgania kropelki będą coraz prędsze, a co za tem idzie i opór lepki będzie większy i znaczniejsza ilość energii elektrycznej będzie zamieniona na ciepło. Tablica VIII daje wyniki pomiarów, wykonanych z drganiami o różnej częstości dla tej samej mgły.

T A B L I C A VIII.

Samoi induk- cja obwodu drzającego	Pojemność obwodu drzającego	Częstość drzgań na sek	Czułość	Zmniejsze- nie poje- mności	Stała di- elektrycz- na mgły
154.15 cm	199.8 cm	2,88.10 ³	0.0042	0.1572 cm	1.0071
	281.4 „	2,46 „	0.0062	0.1204 „	1.0082
	490 „	1,80 „	0.0082	0.0836 „	1.0105
	560 „	1,68 „	0.0165	0.0759 „	1.01099

Widzimy tutaj, iż ΔC wzrasta wraz z częstością ν , jak tego należało się spodziewać.

Wpływ amplitudy drzgań na stałą dielektryczną. Do analogicznego wniosku dojdziemy, stosując drzganja tej samej częstości, lecz o stopniowo wzrastającej amplitudzie. Doświadczalnie otrzymamy te warunki, zwiększając napięcie anodowe. Przy użyciu drzgań o większej amplitudzie nadajemy kropelkom mgły znaczniejsze wychylenia, a więc i rola lepkości winna się silniej zaznaczyć. Tablica IX daje wyniki odpowiednich pomiarów.

W liczbach tych wyraźnie zaznacza się zmniejszenie stałej dielektrycznej zależnie od napięcia anodowego.

Pomiary powyższe wskazują dość zawile własności mgieł i zachowanie się ich w polu elektrycznym.

T A B L I C A IX.

Napięcie anodowe	Czułość pomiaru	Zmniejszenie pojemności	Stała dielektr. mgły
25 volt	0.0274 cm poj.	0.0864 cm poj.	1.00102
50 „	0.0196 „ „	0.1071 „ „	1.00092
75 „	0.0102 „ „	0.1194 „ „	1.00085
110 „	0.0085 „ „	0.1255 „ „	1.00077

Z tych pomiarów również wynika, że obecność w powietrzu mgły musi wywierać pewien wpływ na przebieg fal elektromagnetycznych, który zapewne winien być wyraźniejszy przy większych częstościach.

III. WYNIKI.

- 1) Zbadano warunki wytwarzania mgieł jednorodnych i trwałych.
- 2) Stwierdzono, iż w zależności od ekspansji stałość mgły początkowo wzrasta, przechodzi przez pewną największość i dla silniejszych rozprężeń znowu się zmniejsza.
- 3) Trwałość mgły zwiększa się wraz z ekspansją.
- 4) Badania nad wpływem temperatury ośrodka na trwałość mgły wykazały, że w obszarze temperatur od 0° do 75° C trwałość początkowo wzrasta, dochodzi do największej wartości około 30° C i zmniejsza się przy temperaturach wyższych. Zmiany te są związane z wielkością wytwarzanych kropeł i zdolnością ich destylacji.
- 5) Wykazano, iż zwiększenie powierzchni cieczy parującej przedłuża czas stałości i trwania mgły.
- 6) Wpływ „ciekłych ścian“ na trwałość mgły zbadano dla następujących cieczy: wody, alkoholu i toluolu; stwierdzono, iż mgły, wytwarzane w tych samych warunkach, są najtrwalsze dla wody. Alkohol i toluol, jako ciecze bardziej lotne, dają mgły mniej trwałe.
- 7) Do badania dielektrycznych własności mgieł wypracowano metodę interferencyjną drgań niegasnących, dostosowaną do badań mgieł.
- 8) W tem urządzeniu zbadano niezależnie:
 - a) wpływ ciśnienia na pojemność kondensatora,
 - b) wpływ zmian temperatury kondensatora na jego pojemność,

c) termiczne zmiany pojemności kondensatora podczas rozprężeń adyabatycznych,

d) zmiany pojemności kondensatora przy wprowadzeniu pary wodnej.

9) Zmierzono stałą dielektryczną nasyconej pary wodnej w temperaturze 16.5°C i znaleziono, że

$$K_p = 1.00158.$$

10) Wykazano, iż wytworzona wewnątrz kondensatora mgła zachowuje się tak, iż zmniejsza się jego pojemność. Kondensator taki zachowuje się w obwodzie elektrycznym tak jak gdyby był napełniony dielektrykiem o stałej mniejszej aniżeli stała dielektryczna pary wodnej, napełniającej go przed wytworzeniem mgły.

Biorąc zatem za podstawę takie zachowanie się kondensatora, możemy wyliczyć stałą dielektryczną ośrodka ciągłego, który, wypełniając kondensator, nadałby mu taką pojemność, jaką mierzymy przy powstawaniu mgły. Stąd znajdujemy jej stałą dielektryczną według wzoru

$$K_M = \frac{C_p - \Delta C}{C}$$

gdzie C i C_p są to pojemności kondensatora suchego i z parą, a ΔC oznacza zmianę pojemności wskutek wytworzenia kropelek mgły.

11) Stwierdzono, że K_M zależy w znacznym stopniu od budowy mgły. Zwiększenie stężenia i dyspersji mgły zmniejsza stałą dielektryczną K_M .

12) Liczby otrzymane dla K_M wskazują, iż reguły mieszanin nie są stosowalne do mgieł.

13) Wykazano, iż K_M zmniejsza się przy zwiększeniu częstości drgań pola elektrycznego.

14) K_M zmniejsza się wraz ze wzrostem amplitudy drgań pola elektrycznego.

15) Z zachowania się mgieł w polu elektrycznym wynika wniosek, iż czynnikiem wywierającym wpływ najsilniejszy na właściwości elektryczne mgieł jest ruch jej kropelek i jej lepkość.

16) Zmierzono stałe dielektryczne K_M mgieł alkoholu etylowego i toluolu; liczby w zupełności potwierdzają wnioski, wyprowadzone dla mgieł wodnych.

17) W wynikach ogólnych, dotyczących się roli zawieszin na stałą dielektryczną, pomiary wykonane tutaj w warunkach wyjątkowo prostych

(emulsja w gazie), zgadzają się w zupełności z wynikami badań nad roztworami koloidalnymi.

Praca ta została wykonana w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Uważam sobie za miły obowiązek złożyć tutaj wyrazy serdecznego podziękowania p. Kierownikowi Prof. Dr. Stefanowi Pieńkowskiemu za wskazanie tak zajmującego tematu z nieznanego dotąd dziedziny, za stałe kierownictwo i serdeczny stosunek podczas całej pracy.

Literatura.

Do § 1.

- 1) M. v. Smoluchowski. Elektrische Endosmose u. Strömungsströme, Graetz Handbuch d. Elekt. u. d. Magn. Bd II, 1921.
- 2) Coehn. Wied. Ann. 64, 217, 1898.
- 3) W. G. Clayton. Die Theorie der Emulsionen und Emulgierung. 1921.
- 4) F. Hauer. Ann. der Phys. (4) 61, 305—312, 1920.
- 5) M. Jona. Phys. Zeitschr. 20, 14, 1919.
- 6) R. Gans. Ann. der Phys. 64, 481, 1921.
- 7) W. E. Gibbs. Clouds and Smokes. 1924.
- 8) Perrin. Die Atome. 1920.

Do § 2.

- 1) Errera. Jour. de Phys. t. 3, p. 401, 1922; t. 4, p. 225, 1923.
- 2) Wiener. Leipz. Abh. 32, 508, 1912.
- 3) Jona. Ann. der Phys. 55, 299, 1918.
- 4) Banneitz. Ann. der Phys. 59, 239, 1919.
- 5) Debye. Verhand. d. Deutsch. phys. Gesellsch. 15, 777, 1913.
- 6) Ratnowsky. Verhand. d. Deutsch. phys. Gesellsch. 15, 497, 1913.
- 7) Debye. Phys. Zeitschr. 13, 97, 1912.
- 8) R. Fuerth. Ann. der Phys. 70, 63, 1923.

Do § 3.

- 1) Kohlschütter. Die Erscheinungsformen der Materie.
- 2) Barus. Ann. der Phys. 21, 225—242, 1907.
- 3) Kiessling. Deutsch. Meteor. Zeitschr. 1, 117—126, 1884.
- 4) J. J. Thomson. Elektrizitäts-Durchgang in Gasen. 1906.
- 5) W. Thomson. Phil. Mag. (5) 46, 528, 1898.
- 6) W. Thomson. Phil. Mag. (4) 42, 448, 1871.
- 7) Werner. Ann. der Phys. 70, 1923.
- 8) Isnardi. Ann. der Phys. 62, 7, 1920.
- 9) Mecke. Ann. d. Phys. 61, 471, 1920; 62, 623, 1920.

Do § 1.

- 1) Joachim. Ann. der Phys. 60, 570, 1919.
- 2) Errera. Jour. de Phys. t. 3. p. 401, 1922.
- 3) Jeżewski. Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego P. A. U.; T. 60. 1920.
- 4) Graffunder. Ann. d. Phys. 70, 225, 1923.
- 5) Pungs u. Promer. Phys. Zeitschr. 23, 543, 1919.
- 6) Falkenberg. Ann. der Phys. 61, Heft. 2, 1920.
- 7) I. Goltz. Jahrb. d. drahtl. T. u T. 281, 10, 1922.
- 8) Möller. Die Elektronenröhren. S. 183, 2 Aufl., 1922.
- 9) Jaeger. Elektrische Messtechnik. S. 393: 1922.
- 10) Silberstein. Ann. der Phys. 56, 661, 1895.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego*

SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO

ZESZYT VII

COMPTES RENDUS DES SÉANCES
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE

FASCICULE VII

WARSZAWA
WYDANE Z ZASIĘKU WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA W. R. i O. P.

1926

SPIS RZECZY — TABLE DES MATIÈRES

Str.—Page

<i>Aleksander Jabłoński.</i> Niezależność rozkładu natężeń w widmie fluorescencji od długości fali światła pobudzającego. — Sur la répartition de l'intensité dans le spectre de fluorescence excité par la lumière de différentes longueurs d'onde.	1
<i>Piotr Jez.</i> Emisja elektryczności z rozżarzonej platyny w atmosferze jodu. — Emission thermionique du platine incandescent dans les vapeurs d'iode.	21
<i>Wacław Werner i H. W. Keesom.</i> Zależność stałej dielektrycznej ciekłego tlenu od temperatury. — Sur la variabilité de la constante diélectrique de l'oxygène liquide en fonction de la température	31
<i>Edward Stenz.</i> O zależności od szerokości geograficznej rozkładu widmowego promieniowania słonecznego. — Sur la dépendance, en fonction de la latitude géographique, de la distribution spectrale du rayonnement solaire	41
<i>Jadwiga Rakowicz-Pogorzelska.</i> Promieniowanie rezonansowe par telluru. — Rayonnement de résonance des vapeurs du tellure	51
<i>Aleksander Weryha.</i> O amalgamatach srebra, złota i miedzi. — Über Gold-, Silber- und Kupferamalgame	57
<i>Wiktor Ehrenfeucht.</i> Świecenie rezonansowe par seleniu. — Rayonnement de résonance des vapeurs du sélénium	65
<i>Andrzej Soltan.</i> Warunki powstawania nośników pasm wodorowo-rtęciowych. — Conditions de formation des porteurs de bandes dans un mélange d'hydrogène et de vapeurs du mercure	69

ERRATA

<i>Siv. — Page</i>	<i>Zamiast — Au lieu de:</i>	<i>Winno być — Lire:</i>
17	$\log \left(\frac{\mu \cos \alpha}{\mu'' \cos \beta} \right)$	$\log \left(1 + \frac{\mu \cos \alpha}{\mu'' \cos \beta} \right)$

ALEKSANDER JABLONSKI

Niezależność rozkładu napiężeń w widmie fluorescencji od długości fali światła pobudzającego.

Sur la répartition de l'intensité dans le spectre de fluorescence excité par la lumière de différentes longueurs d'onde.

Sommaire

La question de l'influence de la longueur d'onde de la lumière excitatrice sur le spectre de fluorescence des liquides a été étudiée par divers auteurs, dernièrement par MM. Nichols et Merritt en 1904. Mais comme la méthode spectrophotométrique utilisée par ces savants était peu précise, leurs résultats doivent être considérés comme approximatifs; d'autant plus que le domaine d'excitation était très restreint. La méthode photographique mise en oeuvre par l'auteur a permis d'augmenter notablement la précision des mesures. De plus, le domaine d'excitation dans ces expériences s'étend de $\lambda = 5300 \text{ \AA}$ jusqu'à $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. On excitait la fluorescence par la lumière monochromatique isolée au moyen d'un monochromateur à optique en verre ou en quartz (voir fig. 2, 5, 7).

Les spectres de fluorescence que l'on désirait comparer, excités par la lumière de différentes longueurs d'onde, ont été photographiés sur la même plaque en maintenant le même temps de pose. L'expérience était arrangée de telle façon que l'intensité de la lumière fluorescente était à peu près la même pour chaque spectre. Sur la même plaque on photographiait les marques d'intensité sous la forme d'une série de spectres continus dont le rapport d'intensités était connu.

Les plaques ainsi obtenues ont été photométrées au moyen du microphotomètre de M. Moll. Après avoir obtenu les courbes de noircissement des bandes de fluorescence (voir fig. 3, 6 et 8), on déterminait par l'étude des marques d'intensité l'exposant γ de l'équation de Schwarzschild

$$Z = \log \frac{I \gamma t^{\gamma}}{A}$$

Ces courbes ont été corrigées ensuite pour tenir compte de l'absorption intervenant surtout dans le domaine des courtes longueurs d'onde de la bande de fluorescence. On appliquait une correction analogue au faisceau excitateur (voir équation 6 du texte polonais). Si le rapport des intensités admet une valeur constante dans toute l'étendue du spectre, le rapport de la différence de noircissement $Z_1 - Z_2$ des spectres (comparés en les points qui correspondent à la même longueur d'onde corrigée pour l'absorption) au γ doit également conserver une valeur constante dans toute l'étendue du spectre.

En définitive, on comparait donc les valeurs du rapport $\frac{Z_1 - Z_2}{\gamma}$ pour les différentes longueurs d'onde dans la bande de fluorescence.

Par ce procédé on a comparé (v. fig. 4 et tables p. 14 et 17) la répartition d'intensité dans les spectres de fluorescence d'une solution aqueuse de fluoresceine excités par la lumière de longueur d'onde:

$$\text{a) } \lambda = 4900 \text{ \AA} \text{ et } \lambda = 4690 \text{ \AA}$$

$$\text{b) } \lambda = 5300 \text{ \AA} \text{ et } \lambda = 4900 \text{ \AA}$$

$$\text{c) } \lambda = 4790 \text{ \AA} \text{ et } \lambda = 2537 \text{ \AA}$$

Les mesures nombreuses et très soignées ont permis d'atteindre une précision de 3,5%. Il résulte des nombres obtenus que:

1) La position du maximum d'intensité de la bande de fluorescence est indépendante de la longueur d'onde de la lumière excitatrice.

2) La répartition d'intensité dans le spectre de fluorescence ne dépend pas de la longueur d'onde de la lumière excitatrice.

Si l'on admet que la quantité d'énergie absorbée dans un faisceau $(\lambda', \lambda' + \Delta\lambda')$ de la lumière excitatrice par un élément de volume de la solution fluorescente est $J(\lambda')\Delta\lambda'$, et que la quantité correspondante d'énergie émise sous la forme de lumière de fluorescence de longueur d'onde comprise entre λ et $\lambda + \Delta\lambda$ est représentée par $I(\lambda, \lambda')\Delta\lambda\Delta\lambda'$ on peut écrire

$$I(\lambda, \lambda')\Delta\lambda\Delta\lambda' = J(\lambda')\xi(\lambda', \lambda)\Delta\lambda\Delta\lambda'$$

où la fonction $\xi(\lambda', \lambda)\Delta\lambda$ représente le coefficient de rendement de la lumière excitatrice de longueur d'onde λ' en lumière de fluorescence de longueur d'onde λ . En nous appuyant sur les résultats de ce travail nous pouvons présenter cette fonction sous la forme d'un produit de deux fonctions:

$$\xi(\lambda', \lambda) \Delta\lambda = \varphi(\lambda') \psi(\lambda) \Delta\lambda$$

ou $\varphi(\lambda')$ ne dépend que de λ' et $\psi(\lambda)$ ne dépend que de λ .

Les valeurs des coefficients d'absorption ont été empruntées aux mesures de M. Szczeniowski. Pour $\lambda = 2537\text{A}$, le coefficient d'absorption dans la solution de fluoresceine de concentration $4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$ a été déterminé par la méthode de M. le professeur St. Pieńkowski; on a trouvé

$$\mu = 21,36 \text{ cm}^{-1}.$$

Manuscrit reçu le 15 novembre 1925.

§ 1. Wstęp. Lommel¹⁾ po raz pierwszy (wbrew twierdzeniu Stokesa),²⁾ wyraził pogląd, że rozkład natężeń w widmie fluorescencji nie zależy od długości fali światła pobudzającego. Niedokładność stosowanych metod sprawiła, że w wielkiej ilości prac, które ukazały się pomiędzy rokiem 1852 a 1904, to jest rokiem ukazania się pracy Nicholasa i Merritta³⁾, otrzymywano stale zupełnie sprzeczne wyniki.

Praca Nicholasa i Merritta ostatecznie rozstrzygnęła kwestję niestosowalności prawa Stokesa w jego pierwotnej postaci i potwierdziła pogląd Lommela.

Niezależność rozkładu natężeń w widmie fluorescencji od rodzaju światła pobudzającego zaczęto uważać za własność charakterystyczną dla zjawiska fluorescencji; opierano się nawet na tej własności przy dalszych badaniach w tej dziedzinie, na przykład nad wydajnością fluorescencji⁴⁾.

Dalszych prób sprawdzenia tej niezwykle ważnej właściwości nie robiono; widocznie, jak powiadają Nichols i Merritt, słabe natężenie światła fluorescencji odstraszało eksperymentatorów.

Pomiary swoje Nichols i Merritt wykonywali zapomocą spektrofotometru Lummera i Brodhuna.

Jako monochromatora użyli spektroskopu, z którego usunęli szczylinę kolimatora i umieścili w głównym ognisku płomień palnika acetylenowego. Wiązka, wychodząca ze spektroskopu, padała na naczynko z roztworem fluoryzującym; prostopadle do kierunku wiązki pobudzającej ustawiony był kolimator; drugi kolimator skierowany był na płytkę z magne-

¹⁾ Pogg. Ann. 159 p. 514 r. 1876, Wied. Ann. 8 p. 244 r. 1879.

²⁾ Stokes Phil. Transactions 1852 p. 463.

³⁾ L. Nichols i E. Merritt The Phys. Rev. 18 p. 403, r. 1904.

⁴⁾ Np. S. I. Wawilow Zeitschr. f. Phys. 22 p. 269 r. 1924 i Szczepan Szczeniowski w nieogłoszonej jeszcze pracy.

zji, rozpraszając światło źródła porównawczego (palnika acetylenowego); zmieniając szerokość szczeliny kolimatora doprowadzali oni do jednakowych natężeń wycinki widm, widoczne przez okular.

Szerokość szczeliny służyła za miarę natężenia światła. Pomiaru tak słabych natężeń, jakie występują przy pobudzeniu monochromatycznym w widmie fluorescencji, subiektywną metodą mogą być uważane tylko za przybliżone, a tembardziej pomiary wykonywane zapomocą rozszerzania szczeliny; ze zmianą bowiem szerokości szczeliny, zmienia się skład wiązki obserwowanej, co wprowadza błędy z dwóch względów: 1) czułość oka zmienia się w znacznych granicach wraz z λ (naprzykład dla $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ jest 969 razy większa, niż dla 6600 \AA ¹⁾) i 2) natężenie światła w widmie wzorcowem zmienia się wraz z długością fali, przez co natężenie przestaje być proporcjonalne do szerokości szczeliny (wchodzi w grę drugi wyraz zależny od $\frac{\partial^2 I(\lambda)}{\partial \lambda^2}$, gdzie $I(\lambda)$ oznacza natężenie światła, odpowiadającego długości fali λ w widmie wzorcowem).

Nichols i Merritt zbadali szereg ciał, fluoryzujących: roztwory fluoresceiny, eozyny, czerwieni naftalinowej, błękitu rezorcynowego, siarczanu chininowego i chlorofilu oraz „canary glass”, fluspat zielony, fluspat biały i eskulinę.

Błędy pomiarów, wyznaczone przez odchylenia punktów od wyrysowanych krzywych, dochodzą do 30%, naprzykład dla fluoresceiny. Stosunek natężeń przy pobudzeniu różnemi długościami fal, który powinien, zgodnie z Lommelem, zachowywać stałą wartość, waha się w różnych częściach widma bardzo znacznie, jak naprzykład w przypadku siarczanu chininowego od 1.2 do 3.

Fluorescencję pobudzali Nichols i Merritt zapomocą wycinków części widzialnej (z wyjątkiem siarczanu chininowego; w zastosowaniu do tego ciała użyto prążka rtęci $\lambda = 3650 \text{ \AA}$) widma, a więc w dość ciasnych granicach.

Do pobudzania roztworu fluoresceiny użyli Nichols i Merritt trzech wycinków widma ciągłego

$$1) \quad 518 \text{ — } 536 \text{ m}\mu,$$

$$2) \quad 487 \text{ — } 502 \text{ m}\mu,$$

$$3) \quad 460 \text{ — } 471 \text{ m}\mu;$$

fluorescencję jednak można otrzymać nawet przy pobudzeniu prążkiem

¹⁾ V. E. Pauli und R. Pauli Objektive Photometrie, Ann. d. Phys. t. 41 rok 1913, p. 828.

$\lambda = 2536 \text{ \AA}$, a więc falą o 2063 \AA , krótszą niż najkrótsza fala użyta przez Nicholisa i Merritta; z rozszerzeniem obszaru pobudzania można oczekiwać zwiększenia zmian w rozkładzie natężeń, jeżeli takie zmiany zachodzą.

Trudno więc sprawę niezmienności rozkładu natężeń w widmie uważać za rozwiązaną definitywnie i z dostateczną ścisłością.

Ważność tej kwestji posłużyła za pobudkę do wykonania niniejszej pracy, najeżonej wielkimi trudnościami technicznymi, które wynikają ze słabości natężenia światła fluorescencji.

Praca poszła w dwóch kierunkach:

1) rozciągnięcie obszaru pobudzania do dalekiego nadfioletu ($\lambda = 2537 \text{ \AA}$).

2) Otrzymanie możliwie wysokiej dokładności pomiarów.

§ 2. Zasada metody. Zastosowana była metoda fotograficzna. Zapomocą spektrografu o niewielkiej dyspersji (około 80 \AA na 1 mm kliszy) robiono na jednej kliszy zdjęcia dwóch porównywanych ze sobą widm fluorescencji, stosując ten sam czas ekspozycji. Zaczernienie w każdej części widma, jak wiadomo, daje się dokładnie przedstawić zapomocą wzoru Schwarschilda:

$$Z = \log \frac{I \gamma t^p}{A}$$

gdzie I jest natężenie światła, t czas ekspozycji, γ , p i A są stałe zależne dla danej kliszy tylko od długości fali λ światła naświetlającego kliszę. Wzór ten stosuje się do zaczernień większych niż 0.5.

Znając zaczernienia Z dla odpowiednich λ w obu widmach, możemy obliczyć $\log \frac{I_1}{I_2}$ z równań

$$Z_1 = \gamma \log I_1 + p \log t - \log A,$$

$$Z_2 = \gamma \log I_2 + p \log t - \log A;$$

odejmując jedno równanie od drugiego i dzieląc przez γ , otrzymamy

$$\frac{Z_1 - Z_2}{\gamma} = \log \frac{I_1}{I_2}; \quad (1)$$

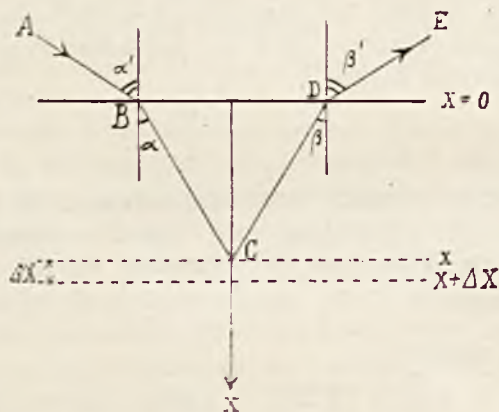
jeżeli rozkład natężeń w widmie 1-em i 2-iem jest ten sam (stosunek $\frac{I_1}{I_2}$ jest stały we wszystkich częściach widma), to stosunek $\frac{Z_1 - Z_2}{\gamma}$ winien zachować stałą wartość.

Natężenie światła starano się tak dobrać, aby $Z_1 - Z_2$ było jak naj-

mniej (najdogodniejsze byłoby porównywanie widm przy $Z_1 - Z_2 = 0$). Ponieważ γ zmienia się wraz z długością fali, niezbędne zatem było fotografowanie na każdej kliszy szeregu widm o znanym stosunku natężeń; w tym celu użyto żarówki samochodowej niskowoltowej o silnie zaciśniętej spirali (źródło światła bardzo zbliżone do punktowego), umieszczonej na ławie optycznej, ustawionej przed kolimatorem spektrografu. Zmieniając odległości żarówki od szczeliny spektrografu, zmieniano natężenie światła w stosunku, dającym się łatwo obliczyć; wartość γ dla każdej dziedziny widma obliczamy ze wzoru:

$$\gamma = \frac{Z'' - Z'}{I'} = \frac{Z'' - Z'}{\log \frac{I''}{I'}}$$

gdzie I' i I'' są natężenia światła w dwóch widmach wzorcowych otrzymanych przy odległościach r' i r'' lampki od szczeliny spektrografu, Z' i Z'' oznaczają odpowiednie zacernienia kliszy.



Rys. 1.

Widzimy, że γ nie zależy od czasu ekspozycji, byłoby był on ten sam dla wszystkich widm wzorcowych; ta własność pozwoliła na ekspozycję widm wzorcowych (znaczków) znacznie krócej od widm fluorescencji: czasy ekspozycji znaczków wahały się pomiędzy 5 a 30 minutami, a czasy ekspozycji widm fluorescencji od 24 do 100 godzin.

Wskutek pochłaniania, część krótkofalowa widma fluorescencji zostaje zniekształcona w stopniu, zależnym od współczynnika absorpcji światła pobudzającego i światła wypromieniowywanego.

Wyobraźmy sobie (rys. 1) równoległą wiązkę światła o długości fali

λ' zawartej w przedziale $[\lambda', \lambda' + \Delta\lambda']$, padającą na powierzchnię roztworu fluoryzującego w kierunku AB pod kątem α' . Oznaczmy jej natężenie przez $J_0(\lambda')\Delta\lambda'$; niech oś optyczna spektrografu ma kierunek ED (kąt β'); założmy, że wiązka wchodząca do spektrografu jest wiązką równoległą; nie wprowadzi to błędu większego nad ułamki procentu.

Wyberzmy normalną do powierzchni za oś x -ów i niech będzie $x = 0$ na powierzchni roztworu fluoryzującego.

Natężenie wiązki w odległości x od powierzchni wyrazi się przez:

$$J_x'(\lambda)\Delta\lambda' = J_0(\lambda')e^{-\frac{\mu'x}{\cos \alpha} \Delta\lambda'},$$

gdzie μ' jest współczynnikiem absorpcji światła pobudzającego, α kątem załamania wiązki padającej. Kąt ten daje się łatwo wyznaczyć, gdyż, jak sprawdziłem zapomocą refraktometru *Abbego*, w przypadku roztworu wodnego fluoresceiny o stężeniu $4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$ współczynnik załamania roztworu różni się mniej niż o 1% od współczynnika załamania rozpuszczalnika (wody).

Natężenie światła fluorescencji $I_1(\lambda, \lambda')\Delta\lambda\Delta\lambda'$, wypromieniowanego w kierunku CDE , to znaczy w kierunku szczeliny spektrografu, z warstwy o grubości Δx , dla λ zawartych w przedziale $(\lambda, \lambda + \Delta\lambda)$, będzie dane przez

$$I_1(\lambda, \lambda')\Delta\lambda\Delta\lambda'\Delta x = K \cdot \xi(\lambda', \lambda)\Delta\lambda \cdot \mu' \cdot J_0(\lambda') \cdot e^{-\frac{\mu'x}{\cos \alpha} \Delta\lambda'} \cdot \Delta x,$$

gdzie K jest współczynnikiem proporcjonalności niezależnym od λ ¹⁾, $\xi(\lambda', \lambda)\Delta\lambda$ oznacza współczynnik wydajności światła pobudzającego o długości fali λ' w świetle fluorescencji o długości fali λ ²⁾.

Po dojściu do powierzchni w kierunku CD natężenie spadnie do

$$\begin{aligned} I_2(\lambda, \lambda')\Delta\lambda\Delta\lambda'\Delta x &= I_1(\lambda, \lambda')\Delta\lambda\Delta\lambda'e^{-\frac{\mu x}{\cos \beta} \Delta x} \\ &= K \cdot \mu' \cdot \xi(\lambda', \lambda)J_0(\lambda')e^{-x\left(\frac{\mu'}{\cos \alpha} + \frac{\mu}{\cos \beta}\right)} \cdot \Delta x \cdot \Delta\lambda \cdot \Delta\lambda', \end{aligned} \quad (2)$$

gdzie μ jest współczynnikiem pochłaniania dla fali o długości λ światła fluorescencji.

Całkując to wyrażenie względem x od 0 do ∞ ³⁾, otrzymamy natężenie

¹⁾ Blizsze określenie tego współczynnika nie jest nam potrzebne.

²⁾ S. Pięnkowski i A. Jabłoński, Sprawozdania i Prace P. T. F., zesz. III, rok 1925, str. 11 i Le Journ de Phys. et le Rad., Ser. VI: T. VI, Nr. 6, p. 177—181.

³⁾ Dla dostatecznie szerokich wiązek padających możemy założyć 0 i ∞ za granice całkowania.

nie światła danej długości fali, wychodzącego w kierunku DE z całkowitej grubości roztworu fluoryzującego:

$$\begin{aligned}
 I(\lambda, \lambda') \Delta\lambda \Delta\lambda' &= K \cdot \mu' \cdot \xi(\lambda', \lambda) \Delta\lambda \cdot J_0(\lambda') \Delta\lambda' \int_0^{\infty} e^{-x \left(\frac{\mu'}{\cos \alpha} + \frac{\mu}{\cos \beta} \right)} dx \\
 &= K \cdot \mu' \cdot \xi(\lambda', \lambda) \Delta\lambda \cdot J_0(\lambda') \Delta\lambda' \frac{1}{\frac{\mu'}{\cos \alpha} + \frac{\mu}{\cos \beta}} \\
 &= K \cdot \cos \alpha \cdot \xi(\lambda', \lambda) \Delta\lambda \cdot J_0(\lambda') \Delta\lambda' \frac{1}{1 + \frac{\mu \cos \alpha}{\mu' \cos \beta}} \quad (3)
 \end{aligned}$$

Mówiąc o rozkładzie natężeń w widmie fluorescencji, mamy na myśli rozkład natężeń nie zniekształcony przez absorpcję; taki rozkład miałoby widmo fluorescencji, wysyłane przez element objętości lub warstwę nieskończenie cienką roztworu fluoryzującego. W tym przypadku natężenie światła fluorescencji o długości fali λ (zawartej w przedziale $[\lambda, \lambda + \Delta\lambda]$), jest proporcjonalne do funkcji $\xi(\lambda', \lambda) \Delta\lambda$, czyli do współczynnika wydajności.

Jest rzeczą jasną, że, jeżeli zachowamy wartość stałą dla λ' , to funkcja $\xi(\lambda', \lambda) \Delta\lambda$ da nam rozkład natężeń w pasmie fluorescencji. Przy pobudzeniu falą λ'' , zawartą w przedziale $[\lambda'', \lambda'' + \Delta\lambda'']$, rozkład będzie dany przez $\xi(\lambda'', \lambda) \Delta\lambda$.

Gdyby więc rozkład był ten sam, to jest gdyby natężenie światła fluorescencji w pierwszym przypadku było proporcjonalne do odpowiedniego natężenia w drugim przypadku, i to dla każdej długości fali λ , to stosunek

$$\frac{\xi(\lambda', \lambda)}{\xi(\lambda'', \lambda)} \quad (4)$$

winien zachować wartość stałą w całej rozciągłości pasma fluorescencji, to jest dla wszelkich wartości λ .

Ponieważ nie mierzymy bezpośrednio natężenia światła fluorescencji, lecz tylko zaczernienia Z kliszy, wywołane przez to światło, musimy więc wyrazić $\xi(\lambda', \lambda)$ w zależności od Z .

Otóż $Z = \gamma \log [I(\lambda, \lambda') \Delta\lambda \Delta\lambda'] + \text{Const}$, a więc na podstawie wzoru (3)

$$Z_1 = \gamma \log \left[\frac{\xi(\lambda', \lambda) \Delta\lambda}{1 + \frac{\mu \cos \alpha}{\mu' \cos \beta}} \right] + A$$

stąd

$$\log \frac{Z_1}{Z_2}(\lambda', \lambda) = \frac{Z_1}{\gamma} + \log \left(1 + \frac{\mu \cos \alpha}{\mu' \cos \beta} \right) + A' \quad (5)$$

gdzie A i A' nie zależą od λ .

Jeśli stosunek (4) zachowuje wartość stałą w całej rozciągłości pasma, to musi być stałym

$$\log \frac{\frac{Z_1}{Z_2}(\lambda', \lambda)}{\frac{Z_1}{Z_2}(\lambda'', \lambda)}$$

a więc na podstawie (5)

$$\frac{Z_1 - Z_2}{\gamma} + \log \left(1 + \frac{\mu \cos \alpha}{\mu' \cos \beta} \right) - \log \left(1 + \frac{\mu \cos \alpha}{\mu'' \cos \beta} \right) = \text{Const}, \quad (6)$$

gdzie Z_2 i μ'' odnoszą się do pobudzenia λ'' .

Wystarczy więc stwierdzić, że lewa strona równania (6) jest wielkością stałą w całym pasmie fluorescencji, aby wykazać niezależność rozkładu natężeń w widmie fluorescencji od długości fali pobudzającej.

§ 3. Wykonanie doświadczenia. Do badań był użyty roztwór fluoresceiny o stężeniu $4.10^{-4} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$. Spółczynniki pochłaniania dla części widzialnej widma w tym roztworze zostały dokładnie określone przez p. Szczeniowskiego. P. Szczeniowski był tak uprzejmy, że mi dostarczył krzywej absorbcji, co mi pozwoliło na wprowadzenie odpowiednich poprawek.

Ekspozycje robione były na panchromatycznych kliszach „Ilford special rapid panchromatic plates”; klisze te są czułe na wszystkie fale krótsze od 7000 \AA . Otrzymane klisze fotometrowano zapomocą fotometru samozapisującego Molla. Natężenia wiązki przechodzącej przez kliszę mierzone są w fotometrze Molla zapomocą termostosu; odchylenia czułego galwanometru są proporcjonalne do natężenia wiązki przechodzącej przez kliszę, co pozwala z łatwością obliczać zacierzenia; zacierzenie mierzymy, jak wiadomo, logarytmem stosunku natężenia wiązki, przechodzącej przez tło kliszy, do natężenia wiązki, przechodzącej przez część zacierzoną; stosunek ten, równy stosunkowi wychyleń galwanometru, łatwo wyznaczyć wymierzając krzywe, otrzymane w wyniku fotometrowania.

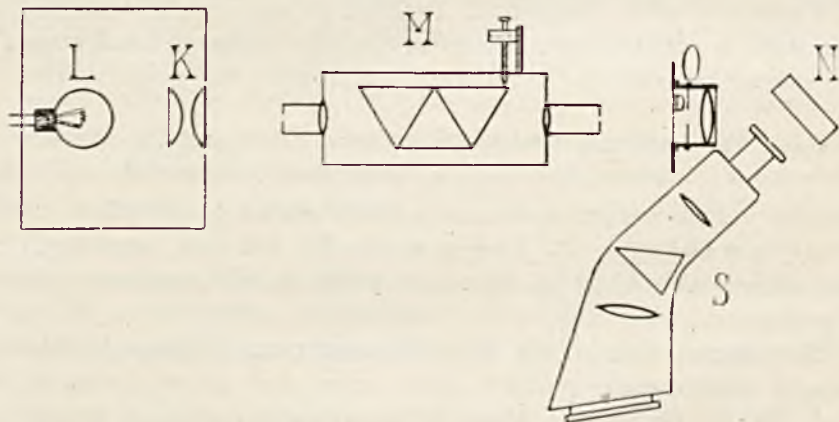
Do pobudzania używano światła o długościach fal od $\lambda = 5300 \text{ \AA}$ (a więc o fali dłuższej od fali, odpowiadającej maximum natężenia w widmie fluorescencji, które leży koło 5140 \AA) do $\lambda = 2537 \text{ \AA}$; spółczynniki pochłaniania zmieniały się przy tem od 0.9 cm^{-1} (dla $\lambda = 5300 \text{ \AA}$) do 124 cm^{-1} (dla $\lambda = 4900 \text{ \AA}$ [maximum absorbcji]).

Wykonane pomiary można podzielić na trzy części:

- a) Pobudzenie $\lambda = 4630 \text{ \AA}$ i 4900 \AA
 b) Pobudzenie $\lambda = 5300 \text{ \AA}$ i 4900 \AA
 c) Pobudzenie $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ i 4790 \AA

a) Porównanie widm fluorescencji przy pobudzeniu $\lambda = 4630 \text{ \AA}$ i $\lambda = 4900 \text{ \AA}$.

Schemat ustawienia przyrządów przedstawia rys. 2. Światło 100-świecowej żarówki niskowoltowej było zebrane zapomocą kondensora K na szczelinie monochromatora M (*à vision directe*); monochromator wydzielał z widma ciągłego wycinek widma koło 80 \AA , który po przejściu przez obiektyw fotograficzny w postaci wiązki równoległej padał pod kątem 45° na naczynko płasko-równoległe N napełnione roztworem fluoresceiny.



Rys. 2

Zapomocą spektrografu S (Fuessa), którego oś optyczna była ustawiona normalnie do powierzchni naczynka, robiono fotografie widm fluorescencji, pobudzonych przez $\lambda = 4630 \text{ \AA}$ i $\lambda = 4900 \text{ \AA}$. Zauważmy, iż przy pobudzeniu $\lambda = 4900 \text{ \AA}$ roztwór fluoryzuje znacznie silniej, niż pod wpływem $\lambda = 4630 \text{ \AA}$. Aby zatem otrzymać w przybliżeniu jednakowe natężenie światła fluorescencji, osłabiano natężenie wiązki pobudzającej zapomocą znajdującej się w obiektywie O diafragmy D .

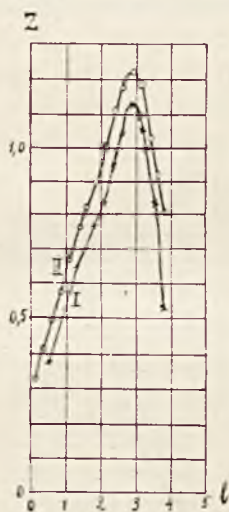
Ekspozycje każdego widma trwały po 96 godzin przy szerokości szczeliny w spektrografie $= 0.15 \text{ mm}$ (dla otrzymanie zdjęcia przy pobudzeniu $\lambda = 4900 \text{ \AA}$ z nieosłabionem natężeniem światła wystarczyłoby 6—8 godzin). Na każde widmo nakładano widmo helu.

Otrzymanie klisz, nadających się do pomiarów mikrofotometrycznych, a więc o odpowiednio dobranych zaczernieniach, napotykało na dość znaczne trudności techniczne.

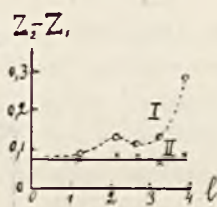
Po bardzo wielkiej liczbie prób otrzymano kliszę o zaczernieniach dostatecznie zbliżonych; klisza zawierała, oprócz dwóch widm fluorescencji, 8 znaczków wyznaczających czułość kliszy w całym widmie. Na kliszy występowały ślady rozproszonego światła pobudzającego, nie wpłynęły one jednak na wynik fotometrowania, ponieważ leżały poza obszarem widma fluorescencji. Dla wszystkich tych widm otrzymywano krzywe przepuszczalności za pomocą mikrofotometru Molla; na ich podstawie wyrachowano zaczernienia, co pozwoliło wykreślić krzywe rozkładu zaczernień dla pasm fluorescencji, przedstawione na rys. 3.

Krzywa I-sza odpowiada pasmu fluorescencji, pobudzonemu przez $\lambda = 4630 \text{ \AA}$, krzywa II: $\lambda = 4900 \text{ \AA}$.

Spółczynnik γ był określony dla wszystkich długości fal na podstawie



Rys. 3



Rys. 4

pomiarów mikrofotometrycznych widm wzorcowych, fotografowanych jako znaczki czułości kliszy.

Widzimy z rysunku 3, że maximum natężenia w widmie, pobudzonem przez $\lambda = 4630 \text{ \AA}$, przypada w tym samym miejscu jak w widmie, pobudzonem przez $\lambda = 4900 \text{ \AA}$ (w rozpatrywanym przypadku wpływ absorpcji na przesunięcie maximum jest znikomy).

W celu zastosowania wzoru (6) (str. 9) należy wyznaczyć dla tych samych λ zaczernienia Z_1 i Z_2 .

Różnice zaczernień $Z_2 - Z_1$ (w granicach stosowalności prawa Schwarzschilda) przedstawia krzywa I-a na rys. 4.

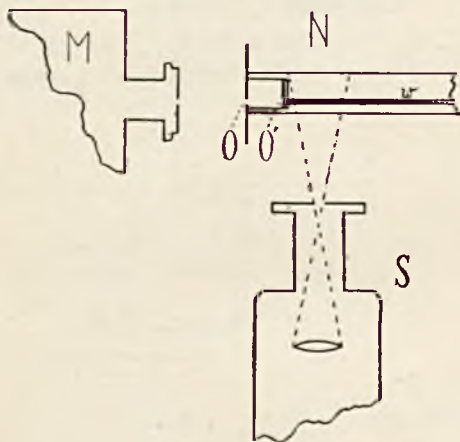
Widzimy, że różnice te wahają się w bardzo znacznych granicach (od $Z_2 - Z_1 = 0,09$ do $Z_2 - Z_1 = 0,285$).

Dzieląc $Z_2 - Z_1$ przez γ i dodając poprawkę w postaci

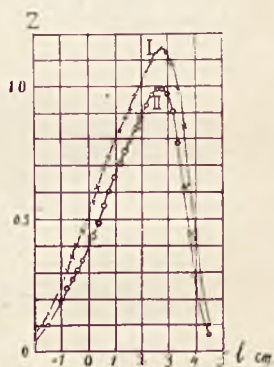
$$\log \left(1 + \frac{\mu}{\mu_{4900}} \cos 31^\circ.85 \right) - \log \left(1 + \frac{\mu}{\mu_{4600}} \cos 31^\circ.85 \right)$$

otrzymujemy krzywą II-gą; wskazuje ona, że wyrażenie dane przez wzór (6) zachowuje wartość stałą $= 0.072$ (co odpowiada stosunkowi natężeń $\frac{I_2}{I_1} = 1.18$). Odchylenia od wartości średniej stosunku natężeń nie przekraczają 3%. Odchylenie to leży w granicach błędów doświadczalnych. Użyte przez nas klisze, jako gruboziarniste, nie dają możliwości posunięcia dalej dokładności pomiarów. Stwierdzić zatem możemy, iż nie tylko maximum natężenia w pasmie zachowuje to samo położenie, lecz również rozkład natężeń jest ten sam.

b) Pobudzenie $\lambda = 5300 \text{ \AA}$ i 4900 \AA .



Rys. 5



Rys. 6

W celu stwierdzenia, czy rozkład natężeń nie zmienia się przy pobudzaniu falami dłuższymi od fali, odpowiadającej maximum natężenia w widmie fluorescencji, musiano zmienić układ przyrządów, aby uniknąć wpływu światła rozproszonego.

W tym celu zastosowano następujący układ przyrządów (rys. 5).

Światło z monochromatora M padało na szczelinę O , wyciętą w płytce mosiężnej, przykrywającej długie szklane naczynko płaskorównoległe N o przekroju 1×1 cm; w odległości 1 cm wewnątrz naczynia znajdowała się płytka mosiężna z taką samą szczeliną O' , przykrytą płytką kwarcową (naczynka tego używano do określania współczynnika absorb-

cji)¹⁾. Szczeliny były tak wycięte, że światło, padające na pierwszą szczelinę, po przejściu przez drugą szczelinę i płytkę kwarcową przechodziło w postaci wiązki równoległej W , równoległe do jednej ze ścianek naczynia, w odległości 1 mm od niej. Prostopadle do tej wiązki umieszczono spektrograf tak, aby płytka kwarcowa znajdowała się poza kątem brylowym objętym przez obiektyw spektrografu. Tym sposobem udało się całkowicie usunąć ślady światła rozproszonego w widmie fluorescencji.

Ponieważ światło fluorescencji przechodzi przez warstwę roztworu fluoresceiny, widmo fluorescencji zostaje zniekształcone, ale zawsze w tym samym stosunku, niezależnie od rodzaju pobudzenia. Stosunek $\frac{I_1}{I_2}$ przez to się nie zmienia. Możemy zatem porównywać widma fluorescencji bez wprowadzania specjalnych poprawek na pochłanianie. Zrobiono zdjęcia widm przy pobudzeniu 1) $\lambda = 5300 \text{ \AA}$ i 2) $\lambda = 4900 \text{ \AA}$. Czas każdej ekspozycji wynosił po 24 godziny. Wyniki fotometrowania, przerachowane na zaczernienia, przedstawia rys. 6.

Krzywa I przedstawia rozkład zaczernień w widmie fluorescencji pobudzonem przez $\lambda = 5300 \text{ \AA}$, krzywa II—przez $\lambda = 4900 \text{ \AA}$.

Tabela na str. 14 przedstawia wyniki fotometrowań (fotometrowano po 2 razy i brano średnie).

Kolumna I-a przedstawia odległości (w centymetrach) na krzywej fotometrowania od prążka $\lambda = 5876 \text{ \AA}$ (1 cm kliszy odpowiada 3.95 cm na krzywej); Z_1 i Z_2 zaczernienia, obliczone z dwóch krzywych fotometrowania, odpowiadających pobudzeniu $\lambda = 5300 \text{ \AA}$ i $\lambda = 4900 \text{ \AA}$.

Widzimy z tabelki, że różnice zaczernień w granicach stosowalności prawa Schwarzschilda, podzielone przez γ , dają wartość stałą. Maksymalne odchylenia od średniej wartości nie przekraczają 0.015; wyjątek stanowią dwa punkty — 3.4 i 3.6, leżące w stronie krótkofalowej widma; wielkie te odchylenia dają się jednak łatwo wytłumaczyć.

Rzeczywiście, krzywe (rys. 6) wznoszą się łagodnie od strony fal dłuższych do maximum, spadają natomiast bardzo nagle po stronie krótkofalowej. Przy tak prędkim spadku drobne nawet zapóźnienia odchyłek galwanometru w mikrofotometrze Molla wpływają bardzo znacznie na obliczoną wartość zaczernień. Z tego powodu rozbieżności pomiędzy poszczególnymi pomiarami tego samego nawet widma są znacznie większe niż odchylenie od wartości średniej $\frac{Z_1 - Z_2}{\gamma}$.

¹⁾ S. Pieńkowski i A. Jabłoński l. c.

Odległość od $\lambda = 5875 \text{ \AA}$ w cm	Z_1	Z_2	$Z_1 - Z_2$	$\frac{Z_1 - Z_2}{\bar{y}}$	Odchylenie od wartości średniej
0.2 cm	0,568	0,441	0,127	0,120	- 0,005
0.4 „	0,651	0,501	0,150	0,125	+ 0,002
0.6 „	0,688	0,551	0,157	0,126	+ 0,005
0.8 „	0,737	0,605	0,154	0,121	- 0,002
1.0 „	0,794	0,656	0,158	0,122	- 0,001
1.2 „	0,837	0,707	0,150	0,112	- 0,011
1.4 „	0,887	0,755	0,152	0,110	- 0,015
1.6 „	0,924	0,795	0,151	0,107	- 0,015
1.8 „	0,975	0,856	0,159	0,112	- 0,011
2.0 „	1,025	0,885	0,142	0,116	- 0,007
2.2 „	1,075	0,929	0,144	0,118	- 0,005
2.4 „	1,115	0,968	0,147	0,122	- 0,001
2.6 „	1,158	0,991	0,147	0,122	- - 0,001
2.8 „	1,155	0,996	0,157	0,129	+ 0,005
3.0 „	1,159	0,974	0,165	0,154	+ 0,011
3.2 „	1,078	0,905	0,175	0,158	+ 0,015
3.4 „	0,991	0,776	0,215	0,167	
3.6 „	0,844	0,600	0,244	0,185	
3.8 „	0,627	0,415	0,212	0,127	+ 0,004
4.0 „	0,424	0,256	0,168		
4.5 „	0,095	0,048	0,045		

$$\frac{Z_1 - Z_2}{\bar{y}} \text{ \textit{średnia}} = 0,123$$

Również i wymierzanie krzywej w miejscach nagłego jej spadku prowadzi do większych błędów.

Możemy zatem w tym przypadku stwierdzić identyczność rozkładów w widmach fluorescencji.

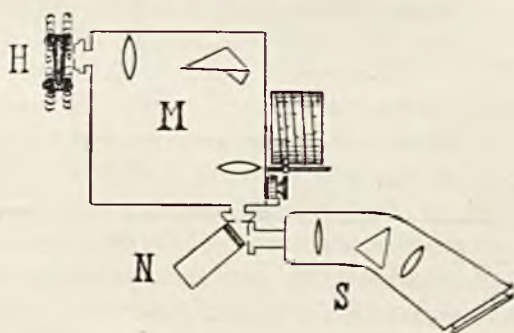
Maxima natężeń, jak widać z rys. 6 i tabelki, są w tem samym

położeniu, dla obu widm; ze względu na absorbcję są one przesunięte w stronę długofalową w stosunku do widm rozpatrywanych poprzednio.

c) *Pobudzenie* $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ i $\lambda = 4790$.

Układ przyrządów przedstawia rys. 7. Za źródło światła służyła lampa rtęciowa *H*; światło jej było rozłożone przez odpowiedni monochromator *M* z optyką kwarcową i w postaci wiązki jednobarwnej skierowane do roztworu fluoresceiny; ten ostatni znajdował się w rurce *N*, zamkniętej płytką kwarcową. W celu otrzymania jaknajsilniejszej fluorescencji przedsięwzięto szereg środków: zaniechano użycia dodatkowych soczewek kwarcowych, natomiast zbliżono lampę bezpośrednio do szczeliny monochromatora; naczynie, zawierające roztwór fluoryzujący, ustawiono bezpośrednio przy drugiej szczelinie, a prostopadle do wiązki naświetlającej spektrograf.

Ponieważ natężenie światła fluorescencji pobudzonej w ten sposób było bardzo słabe, konieczne było użycie szerokiej szczeliny w spektrografie, mającej aż do 0,4 mm szerokości. W celu porównania z widmem fluorescencji, pobudzonem falami dłuższymi, wskazane było w tym samym



Rys. 7

układzie otrzymać i to drugie widmo. Jednak w części widzialnej monochromator kwarcowy daje światło o zbyt małej czystości. W tym przypadku skierowywano na monochromator kwarcowy wiązkę światła, wychodzącą z ustawionego przed nim monochromatora szklanego. Źródłem światła była wtedy żarówka niskowoltowa. Pozatem układ przyrządów pozostał niezmienny. Przy takim ustawieniu przyrządów udało się otrzymać zdjęcia po stosunkowo krótkich ekspozycjach (po 51 godzin) o dobrze dobranych zacernieniach, jednak bez widma wzorcowego na widmie pobudzonem $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, ponieważ niepodobna w tych warunkach (patrz rys. 7) nałożyć widmo helu bez poruszania przyrządów.

Aby móc ustawiać (i usuwać) rurkę helową przed kolimatorem spektrofotografu, musiałem odsunąć odpowiednio naczyńko N .

W tych warunkach czas ekspozycji zmuszony byłem przedłużyć do 100 godzin ¹⁾, nie udało mi się jednak osiągnąć odpowiednio dobranych zaczernień. Skorzystałem jednak z jednej z tych klisz, aby jaknajdokładniej określić zapomocą mikrofotometru położenie maximum w widmie pobudzonem przez $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, względem prążków helowych. Odległość na krzywej mikrofotometrycznej, równa 3.95 mm, odpowiada 1 mm na kliszy (koło 80 \AA). Ze względu na małą ostrość maximum mogłem przy wyznaczaniu jego położenia popełnić błąd, dochodzący do 0,25 mm.

Kierunki wiązek przy ekspozycjach widm fluorescencji, pobudzonych przez $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, pozostawały w przybliżeniu te same, a w takim razie i położenia maximum zaczernień musiały pozostać te same (niezależnie od sposobu wywoływania klisz); zakładając, że to położenie, wyznacza położenie pozostałych części widma, mogłem wyzskać kliszę, na której w widmie, pobudzonem przez $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, brakowało prążków helowych. Tym sposobem mogłem porównać widma fluorescencji, pobudzone przez $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ i $\lambda = 4790 \text{ \AA}$ (na tem ostatniem były nałożone prążki helu i rtęci).

Rysunek 8 przedstawia krzywe fotometryczowania, przeliczone na zaczernienia. Krzywa górna przedstawia widmo fluorescencji przy pobudzeniu $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, krzywa dolna przy $\lambda = 4790 \text{ \AA}$.

Spółczynnik absorpcji dla $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, którego znajomość potrzebna była dla wprowadzenia poprawki na absorpcję, określono metodą prof. Pieńkowskiego²⁾.

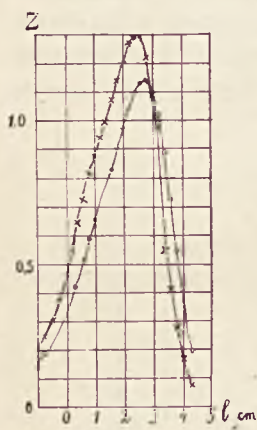
Wartość współczynnika pochłaniania, wyznaczona tą metodą (stężenie roztworu $4.10^{-4} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$), wynosi $\mu = 21,36 \text{ cm}^{-1}$.

Wyniki fotometryczowania (w granicach stosowności prawa Schwarzschilda) przedstawia tabelka na str. 17.

Z tabelki widzimy, że z wyjątkiem punktu 3.2, odchylenia nie przekraczają błędów pomiaru zaczernień. Odchylenie, wynoszące 0,037 dla

¹⁾ Ze względu na to, że z lampą rtęciową nie można było pracować bez przerwy całą dobę, otrzymanie jednej kliszy z pobudzaniem nadfioletowem trwało około 20 dni; otrzymanie 4 klisz trwało około 3 miesięcy.

²⁾ S. Pieńkowski i A. Jabłoński. Nowa metoda oznaczania współczynnika pochłaniania światła w ciałach fluorujących. Sprawozdania i Prace Pol. Tow. Fiz. Zesz. III, rok 1925, str. 3.



Rys. 8

Odległości na wykresie od pr. 5769 Å w cm	Z_1 pobudzenie $\lambda = 2537 \text{ Å}$	Z_2 pobudzenie $\lambda = 4790 \text{ Å}$	$Z_1 - Z_2$	$\frac{Z_1 - Z_2}{\gamma}$	$\frac{Z_1 - Z_2}{\gamma} + P^1)$	Odchylenia od wartości średniej
— 0.6	0.725	0.515	0.210	0.146	0.146	— 0.001
0.8	0.810	0.585	0.225	0.147	0.147	0.000
1.0	0.877	0.652	0.225	0.145	0.145	— 0.004
1.6	1.071	0.828	0.245	0.150	0.150	+ 0.005
1.8	1.139	0.901	0.258	0.142	0.142	— 0.005
2.0	1.202	0.974	0.228	0.154	0.144	— 0.005
2.2	1.268	1.044	0.224	0.127	0.145	— 0.002
2.4	1.290	1.094	0.196	0.108	0.157	— 0.010
2.6	1.290	1.129	0.161	0.086	0.157	— 0.010
2.8	1.214	1.159	0.075	0.059	0.152	— 0.015
5.0	1.089	1.099	— 0.010	— 0.005	0.146	— 0.001
5.2	0.977	1.020	— 0.045	— 0.022	0.184	+ 0.057
5.4	0.646	1.885	— 0.257	— 0.120	0.158	— 0.011
wartość średnia 0.147						

punktu 3.2 da się łatwo wytłomaczyć, jak w przypadku poprzednim, za-
późnieniami w galwanometrze. Poza tym punktem największe odchylenie
(0,015) odpowiada odchyleniu stosunku natężeń $\frac{I_1}{I_2}$ od średniej wartości
o 3,3%.

Wskutek absorbcji maximum natężenia przy pobudzaniu $\lambda = 2537 \text{ Å}$
jest przesunięte w stronę długich fal; po wprowadzeniu poprawki na ab-
sorbcję, maximum wraca do położenia, zajmowanego przez maximum w in-
nych krzywych.

Widzimy więc, że nawet przesunięcie długości fali światła pobudzają-
cego o 2063 Å w stronę krótkofalową od najkrótszej fali, użytej przez

$$^1) P = \log \left(1 + \frac{\mu \cos \alpha}{\mu' \cos \beta} \right) - \log \left(\frac{\mu \cos \alpha}{\mu'' \cos \beta} \right) \text{ [patrz wzór (6)].}$$

Nicholsa i Merritta i znaczne zwiększenie dokładności nie pozwoliło wykryć jakiegokolwiek zmiany w rozkładzie natężeń w widmie fluorescencji.

§ 4. Streszczenie wyników. Porównywano zapomocą metody fotograficznej rozkładu natężeń w widmie fluorescencji roztworu fluoresceiny przy pobudzeniu:

$$\text{a) } 4900 \text{ \AA} \text{ i } 4690 \text{ \AA}$$

$$\text{b) } 5300 \text{ \AA} \text{ i } 4900 \text{ \AA}$$

$$\text{c) } 4790 \text{ \AA} \text{ i } 2537 \text{ \AA}$$

Stwierdzono, że po wprowadzeniu poprawek na absorbcję:

1) Maximum natężeń pasma fluorescencji przypada zawsze na tę samą długość fali.

2) Rozkład natężeń w widmie fluorescencji nie zależy od długości fali światła pobudzającego¹⁾. Można zatem przedstawić ilość energii, wypromieniowanej przez element objętości roztworu fluoryzującego we wszystkich kierunkach, w postaci światła o długości fali, zawartej w przedziale $[\lambda, \lambda + \Delta\lambda]$, jako funkcję następującej postaci

$$I(\lambda, \lambda') \Delta\lambda \Delta\lambda' = J(\lambda') \varphi(\lambda') \Delta\lambda' \psi(\lambda) \Delta\lambda,$$

gdzie $J(\lambda') \Delta\lambda'$ oznacza ilość energii pobudzającej o długości fali λ' , zawartej w przedziale $[\lambda', \lambda' + \Delta\lambda']$, pochłoniętej przez dany element objętości, $I(\lambda, \lambda') \Delta\lambda \Delta\lambda'$ oznacza odpowiednią ilość energii wypromieniowanej.

$$\varphi(\lambda') \psi(\lambda) \Delta\lambda = \xi(\lambda', \lambda) \Delta\lambda$$

jest współczynnikiem wydajności fluorescencji w świetle o długości fali λ przy pobudzeniu λ' ; daje się on przedstawić w postaci dwóch czynników $\varphi(\lambda')$ i $\psi(\lambda) \Delta\lambda$, z których pierwszy zależy tylko od λ' , drugi tylko od λ .

Ponieważ w ciągu pracy okazała się potrzeba znajomości współczynnika pochłaniania $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ w roztworze wodnym fluoresceiny o stężeniu $4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}$, wyznaczono go metodą fotograficzną, znajdując

$$p = 21,36 \text{ cm}^{-1}.$$

¹⁾ Nie od rzeczy będzie tu wspomnieć o pracy H. Kautsky i O. Neitzke (Zeitschr. f. Phys. tom XXXI, 1925 r.), w której autorowie wykazali identyczność (a w każdym razie niezmienność położenia maximum) widm chemiluminescencji i fluorescencji niektórych ciał fluoryzujących.

Panu Profesorowi Dr. St. Pieńkowskiemu za powierzenie mi tematu niniejszej pracy i za wskazówki udzielane w ciągu jej wykonywania pozwalam sobie złożyć najserdeczniejsze podziękowanie. Pozwalam sobie również wyrazić moją wdzięczność panu Szczeniowskiemu za dostarczenie krzywej absorbcji.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego*

Rękopis otrzymany 15 listopada 1925 r.

PIOTR JEŻ

Emisja elektryczności z rozżarzonej platyny w atmosferze jodu.

(DONIESIENIE TYMCZASOWE)

Emission thermionique du platine incandescent dans les vapeurs d'iode,

(Note préliminaire)

Sommaire.

Les mesures ont été effectuées dans un appareil dont le schéma est représenté par les fig. 1 et 2. Dans ces figures AB représente un fil ou une mince bande de platine qu'on porte à l'incandescence par le courant amené par les fils (a, b). CD est une électrode froide. Les parties isolantes en ébonite (PP) empêchent les courants parasites de passer entre les électrodes. Les vapeurs produites par l'échauffement de l'iode dans le récipient Q passent par un tube de verre dans la partie supérieure de l'appareil. La partie centrale de l'appareil est chauffée dans un four électrique $LJKO$ et $IMNK$.

Le schéma des contacts utilisés pendant la marche de l'expérience est représenté dans la fig. 3.

Nous avons mesuré l'émission thermionique du platine en fonction du temps (t) et de la différence de potentiel (V) entre les électrodes. Les résultats des mesures sont représentés par les tableaux I—VI et les courbes 4 — 9.

Le tableau I et la courbe fig. 4 représentent l'émission positive (i) du Pt dans J_2 [$i = f(t)$].

Le tableau II et la courbe fig. 5 représentent l'émission négative (I) du Pt dans J_2 [$I = f(t)$].

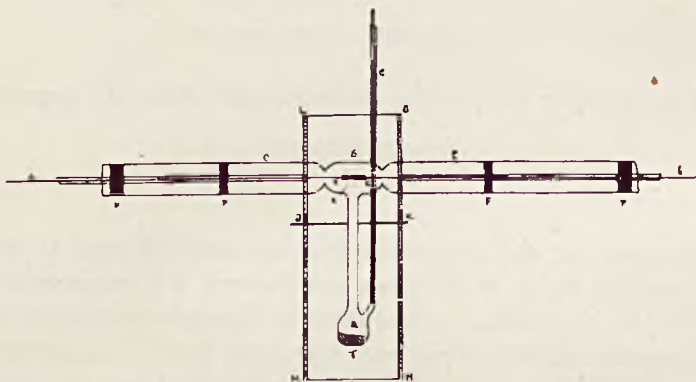
Le tableau III et la courbe 6 donnent I en fonction de V dans les vapeurs de J_2 à sa pression maxima (P) qui correspond à la température de four.

Le tableau IV et la courbe 7 donnent J en fonction de V dans une atmosphère d'iode à faible pression (p).

Le tableau V et la courbe 8 donnent $i=f(V)$ dans J_2 à forte pression (P).

Le tableau VI et la courbe 9 donnent $i=f(V)$ dans J_2 à intense pression (p).

Les résultats des mesures montrent que i est beaucoup plus fort quand AB est dans une atmosphère d'iode que lorsque AB est dans l'air. L'effet est inverse pour les émissions positives mesurées par I . La dépendance de i et de I en fonction de V a été étudiée pour des valeurs de V comprises entre 50 et 405 volts; on n'a pas atteint pour ces tensions le courant thermionique de saturation.



Rys. 1

Les valeurs considérables du courant thermionique i s'expliquent par la formation d'iodure de platine à de hautes températures; ceci est une réaction chimique réversible: $Pt + J_2 = 2PtJ_4$.

Manuscrit reçu le 15 février 1926

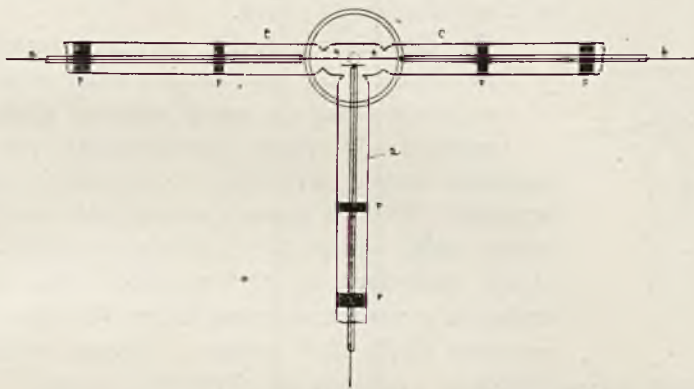
1. Dotychczasowe badania nad zjawiskami termjonicznymi miały przeważnie na celu wyjaśnienie istoty wyrzucanych z rozżarzonego ciała nabożów elektryczności. Dlatego też były prowadzone w próżni lub w atmosferze gazów obojętnych¹⁾. Nie posiadamy natomiast prawie wcale doświadczeń nad emisją termjoniczną w gazach, reagujących z rozżarzonym metalem, do jakich zaliczyć można haloidy²⁾.

¹⁾ Spis literatury patrz w dziele: O. W. Richardson: The emission of electricity from hot bodies, 1921.

²⁾ Badając przewodnictwo płomienia chlorowodorowego, S. Kalandyk wykazał (Journal de Physique, T. V, p. 345, 1924), że w atmosferze czystego chloru rozżarzona platyna okazuje większą ujemną emisję niż dodatnią. Wręcz przeciwnie zachowuje się platyna w tej temperaturze w powietrzu.

Niniejsza praca ma na celu zbadanie emisji elektryczności z rozżarzonej platyny w atmosferze jodu.

2. Metoda badania zjawiska była następująca. Dwie elektrody platynowe były umieszczone w rurce, wyobrażonej w dwu przekrojach na rysunkach 1 i 2. Elektroda gorąca składała się z cienkiego drucika o długości około 50 — 60 mm. i średnicy 0,08 mm. lub blaszki o długości około 24 mm. szerokości 1 mm. Prąd żarzenia był doprowadzany przez grube platynowe druty *A* i *B*. W pewnej odległości druty te były wtopione w szklane rurki, które spoczywały na ebonitowych podstawkach *P*. Elektroda chłodna składała się z blaszki platynowej o szerokości 2 mm i długości 12 mm, umieszczonej w podobny sposób w rurce *R*.



Rys. 2

Doprowadzenie jodu będzie zrozumiałe z rysunku 1, wyobrażającego pionowy przekrój przyrządu. *LMNO* oznacza uzwojenia pieca elektrycznego, otaczającego rurkę *DG*. Piec składał się z dwu części: dolnej *JMNK* i górnej *LJKO*, ogrzewanych niezależnie jedna od drugiej. Jod wrzucany bywał po rozgrzaniu pieców przez rurkę *Z* do naczynka *Q*, skąd parując przedostawał się do górnej części przyrządu i kondensował się na chłodnych ściankach rurki *C* i *E*, nie dochodząc do ebonitowych podstawek *P, P*.

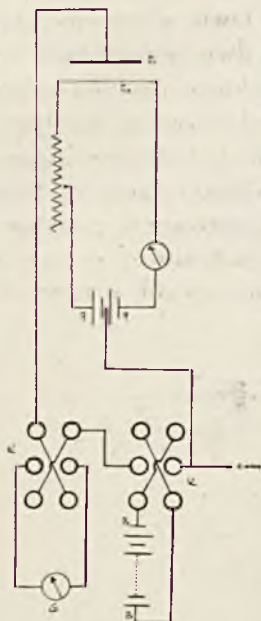
W ten sposób usunięta była możliwość przepelniania prądu po powierzchni szkła. Schemat połączeń przewodów wyobrażony jest na rysunku 3. Elektrody E_1 E_2 były włączone w obwód, składający się z baterji małych akumulatorów *BB* i galwanometru Hartmanna i Brauna *G* o czułości $1,5 \cdot 10^{-9}$ ampera. Jedna z elektrod (zazwyczaj gorąca) była stale uziemiona. Komutatory *KK* pozwalały zmieniać znak na elektrodach, nie zmieniając kierunku prądu w galwanometrze. Akumulatory *AA* słu-

żyły do żarzenia platynowego drucika. Środkowa część rurki była owinięta na zewnątrz metalową siatką, połączoną z ziemią w celu zabezpieczenia elektrod od zewnętrznych oddziaływań.

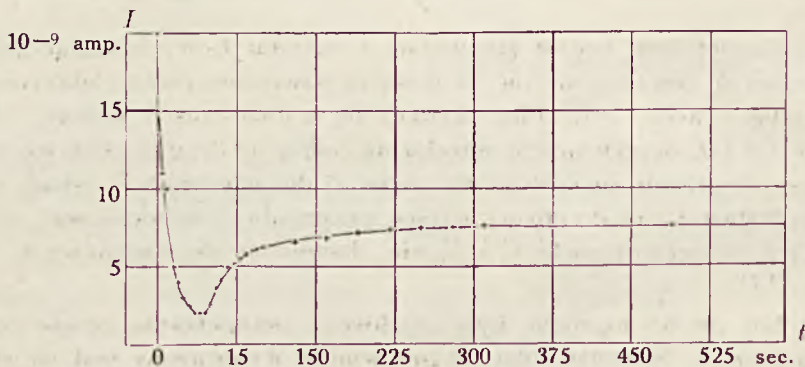
Przebieg doświadczenia był następujący. Na kilka godzin przed pomiarem były włączone piece. Po ustaleniu się temperatury pieców instalacja była sprawdzana przez pomiar emisji w powietrzu, po czym był wprowadzany przez rurkę I jod, który natychmiast parował intensywnie. Wytwarzała się gęsta atmosfera jodu, która jednakże wkrótce rozrzedzała się. Po upływie około 20 minut ustalał się pewien stan równowagi, który trwał prawie bez zmiany w ciągu dłuższego czasu.

3. Znamienną cechą zjawiska termjonicznego w atmosferze jodu jest bardzo silna emisja ujemna w porównaniu do emisji ujemnej platyny w powietrzu. W stałej temperaturze po dłuższym żarzeniu emisja wynosiła w powietrzu około 10^{-9} ampera. W tych samych warunkach, lecz w atmosferze jodu, emisja ta wzrastała w zależności od gęstości atmosfery do 10^{-6} ampera i więcej. Emisja dodatnia w powietrzu (również po dłuższym żarzeniu) wynosiła około 10^{-8} ampera. Emisja w jodzie, mie-

rzona również po względnem ustaleniu się zjawiska, malała do $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ pierwotnej wartości.



Rys. 3



Rys. 4

Dokładniejszy przebieg zjawiska, w zależności od czasu, podają tablice I i II i wykresy 4 i 5.

Powyższy pomiar wykonany był w następujących warunkach. Róż-

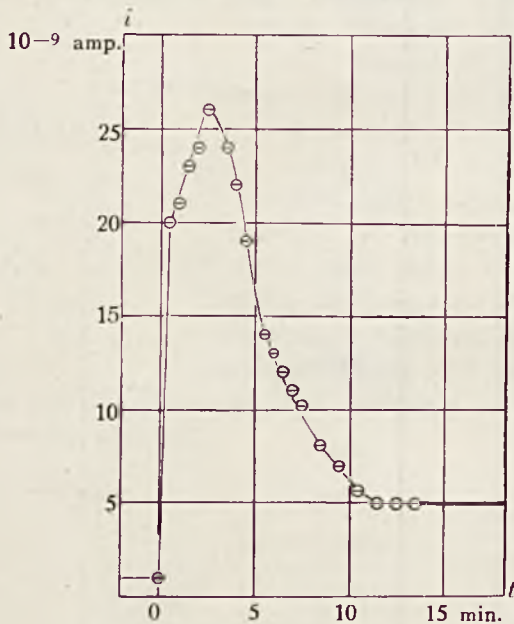
TABLICA I

Czas w sek. <i>t</i>	Rodzaj atmosfery	Emisja dodatnia w 10^{-9} amp. <i>I</i>
	Emisja w powietrzu	15
5	wprowadzono jod	11
10		10
	gęsta atmosfera	5
		4
		5
30		2.5
		2.2
		2.2
		2.2
		2.5
		5.6
60	atmosfera rzadnie	4.1
		5.
		5.2
		5.5
		5.8
90		6
		6.1
100		6.2
130		6.5
		6.8
190		7.1
		7.4
250		7.5
		7.5
510	atmosfera jodu ustaliła się	7.6
490		7.6
670		7.6
850		7.6

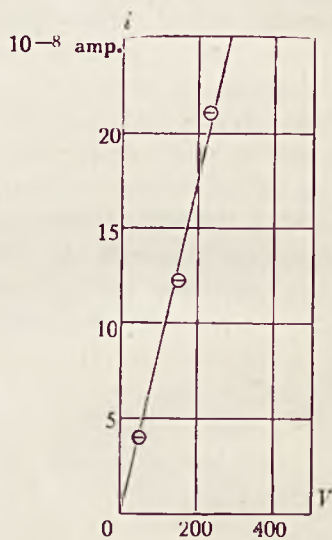
TABLICA II

Czas w sek. <i>t</i>	Rodzaj atmosfery	Emisja ujemna w 10^{-9} amp. <i>I</i>
	Emisja w powietrzu	1
50	wprowadzono jod	20
60		21
		25
120	gęsta atmosfera	24
		26
180	atmosfera rzadnie	25
		24
240		22
		19
300		16
		14
360		15
		12
420		11
450		10.2
510		8.1
570		7
		5.7
		5
	atmosfera ustaliła się	5
810		5

nica potencjałów na elektrodach wynosiła 250 woltów. Drucik platynowy był żarzony do temperatury czerwonego żaru. Wartość, podana dla emisji w powietrzu, była odczytywana po względnem utrwaleniu się zjawiska (10 — 20 minut po włączeniu). Jod był wprowadzany do gorącego przyrządu i dlatego w tej samej chwili tworzył gęstą atmosferę. Temperatura pieca przy powyższym pomiarze wynosiła w górnej części 190° C, w dolnej 155° C. Niższa temperatura w dolnej części pieca sprzyjała powolnemu parowaniu; dlatego po pierwszej fali gęstej atmosfery, wytwarzał się mniej więcej równomierny strumień pary. Jod, używany do doświadczeń, pochodził od firmy Merck lub Kahlbaum. Z przytoczonych tablic wnioskujemy, że przy dodatnim potencjale na rozżarzonej elektro-



Rys. 5



Rys. 6

dzie wprowadzenie jodu powoduje naprzód raptowne obniżenie prądu, który w miarę rozrzedzania się atmosfery jodu stopniowo wraca do pierwotnej wartości. Odwrotny przebieg ma emisja ujemna.

4. Zależność emisji elektryczności od napięcia była badana w granicach od 50 do 405 woltów. Napięcie to nie było wystarczające do wytworzenia stanu nasycenia. Przebieg zjawiska przy różnych warunkach podają tablice III—VI i wykresy na rysunkach 6 do 9.

Przytoczone pomiary odbywały się dopiero po utrwaleniu się emisji (kilkanaście lub kilkadziesiąt minut po włączeniu prądu żarzenia). Przy

T A B L I C A III

Napięcie na elektrodach w woltach V	Emisja ujemna w atmosferze jodu w 10^{-8} amp. i	U W A G I
51	39	Temperatura: ciemno - czerwony żar. Temperatura pieca w górnej części $221^{\circ}C$, w dolnej $180^{\circ}C$. Atmosfera jodu gęsta (P). Wykres na rys. 6.
140	122	
229	211	

T A B L I C A IV

Napięcie na elektrodach w woltach V	Emisja ujemna w atmosferze jodu 10^{-8} amp. i	U W A G I
51	8	Temperatura: czerwony żar. Temperatura pieca w górnej części: $195^{\circ}C$, w dolnej $155^{\circ}C$. Atmosfera jodu rzadka (p). Wykres na rysunku 7.
140	16	
229	23	
315	28	
404	33	

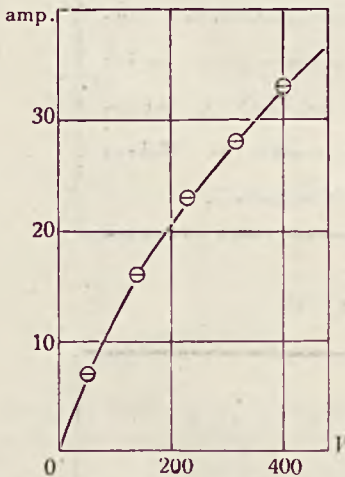
T A B L I C A V

Napięcie na elektrodach w woltach V	Emisja dodatnia w atmosferze jodu 10^{-9} amp. I	U W A G I
140	3	Temperatura: czerwony żar. Temperatura pieca w górnej części: $205^{\circ}C$, w dolnej $175^{\circ}C$. Atmosfera jodu gęsta (P). Wykres na rysunku 8.
229	5	
315	7	
405	9	

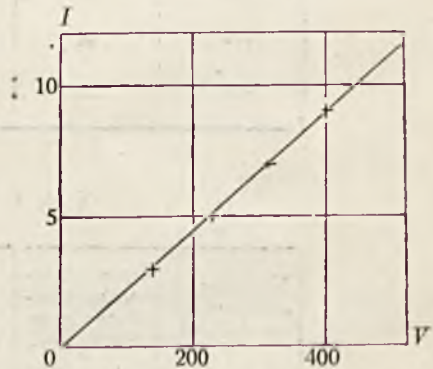
T A B L I C A VI

Napięcie na elektrodach w woltach V	Emisja dodatnia w atmosferze jodu 10^{-9} amp. I	U W A G I
89	2	Temperatura: jasno-czerwony żar.
175	4	Temperatura pieca w górnej części 200°C, w dolnej 154°C. Atmosfera jodu rzadka (p). Wykres na rysunku 9
267	5.8	
354	7.7	
407	8.1	

gęstej atmosferze jodu i wysokiej temperaturze żarzenia zależność pomiędzy prądem i napięciem była prawie liniowa. W rzadkiej atmosferze krzywa okazywała słabą tendencję do nasycenia. Temperatura drucika przy pomiarze emisji ujemnej była dobrana jaknajniższa. W powietrzu w tej temperaturze drucik nie wysyłał elektryczności ujemnej. Temperatura



Rys. 7



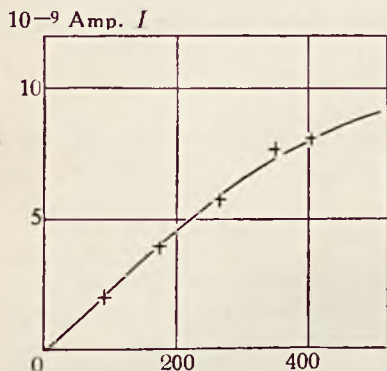
Rys. 8

tura gorącej elektrody nie była mierzona dokładniej z powodu braku odpowiedniego przyrządu; była tylko kontrolowana co do stałości za pośrednictwem prądu żarzenia.

Opisane zjawiska były wielokrotnie badane w temperaturach od

ciemno-czerwonego żaru do jasno-żółtego, przyczem pomiary odtwarzały się dowolną liczbę razy tak jakościowo, jak ilościowo.

5. Opisane zjawiska możemy wytłumaczyć, robiąc następujące przypuszczenia. Wzrost emisji ujemnej w jodzie jest zjawiskiem wtórnym i należy go przypisać emisji jodku platyny ($Pt + J_2 = 2PtJ_4^1$). Za tem, że taka reakcja miała miejsce, przemawia jeszcze fakt, że po dłuższem żarzeniu drucika w atmosferze jodu tworzył się na ściankach szklanej rurki lekki



Rys. 9

nalot jodku platyny, który przy czyszczeniu rurki przez wyciąganie par jodu ze strumieniem powietrza rozkładał się; pozostawała sama platyna bardzo trudna do usunięcia²⁾. Ponieważ Shear³⁾ wykazał, iż jodki, np. CdJ_2 , okazują wielką emisję ujemną, podobne założenie jest zupełnie usprawiedliwione.

Na drugim miejscu przyjąć należy, jako przyczynę wzrostu emisji ujemnej, samą reakcję chemiczną pomiędzy platyną i jodem. Przypuszczenie to jest jednak mało prawdopodobne ze względu na to, że reakcja chemiczna zachodzi również i w niskich temperaturach (wprawdzie znacznie wolniej), lecz nie przejawia się w postaci żadnych zjawisk elektrycznych, jak to można sprawdzić, wyłączając prąd żarzenia.

6. Niniejsza praca będzie prowadzona w dalszym ciągu w próżni, co da możliwość łatwiejszego osiągnięcia stanu nasycenia i pozwoli zbadać emisję elektryczności w zależności od temperatury rozżarzonej platyny i gęstości pary jodu.

Zakład Fizyki Wydziału Lekarskiego
Uniwersytetu Poznańskiego

Rękopis otrzymany 15 lutego 1926 r.

¹⁾ W. S. Hodgkinson i F. K. S. Lowndes, The Chemical News and Journal of Physical Science, London, 58 (1888). Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft. Berlin 22 (1889). Journal of the Chemical Society, London, 56 (1889) 20, 208.

²⁾ W. S. Hodgkinson i F. K. S. Lowndes, loc. cit.

³⁾ C. Shear, Phil. Mag. 25 p. 370, 1913.

WACŁAW WERNER i W. H. KEESOM

Zależność stałej dielektrycznej ciekłego tlenu od temperatury

Sur la variabilité de la constante diélectrique de l'oxygène liquide en fonction de la température¹⁾

Sommaire

La méthode adoptée par les auteurs dans un travail antérieur a été appliquée à la détermination de la constante diélectrique de l'oxygène liquide entre le point d'ébullition et le point de fusion. Les mesures ont été exécutées avec deux condensateurs différents qui ont fourni des résultats bien concordants. Les observations à des températures plus basses que celle de 68° K ont été exécutées dans un cryostat à vapeur d'hydrogène, la température étant mesurée à l'aide d'un thermomètre à résistance en platine.

La constante diélectrique de l'oxygène au point d'ébullition ($T=90^{\circ}.14$ K) a été fixée à $\epsilon_B = 1.4837 \pm 0.0002$ (tableau III). En partant du point d'ébullition jusqu'à $T = 58^{\circ}$ K, la constante diélectrique en fonction de la température varie suivant une loi linéaire (fig. 2); dans les régions des températures plus basses la courbe monte d'abord lentement ensuite, à proximité du point de fusion, plus rapidement.

Dans les limites indiquées la fonction de Clausius et Mossotti $P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho}$ reste constante jusqu'à 0.5% près. Sa valeur moyenne est $P = 0.121$; elle monte ensuite jusqu'à 0.126 (tableau IV).

Les coefficients a et b de l'équation de M. Debye

$$PT = a + bT$$

¹⁾ Mémoire présenté à l'Académie des Sciences d'Amsterdam (Versl. d. Kon. Ak. Amst. 35, 18, 1926) et publié comme N° 178c des Comm. Leiden.

²⁾ W. Werner et W. H. Keesom, Versl. d. Kon. Ak. Amst. 35, 745, 1925; Leiden Comm. N° 178a.

ont été calculés d'après nos résultats par M. M. Wolfke qui a trouvé $a = -0.01136$, $b = 0.1212$. La valeur très petite et négative de a doit être attribuée à des erreurs accidentelles; il faut admettre $a = 0$, b s'accorde très bien avec la valeur optique correspondante

$$PT = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{T}{\rho}$$

d'après les données de Liveing et Dewar on calcule $PT = 0.1211$. Les valeurs des coefficients a et b prouvent que l'oxygène liquide ne contient pas de doublets électriques.

Manuscrit reçu le 1 mars 1926.

§ 1. Wstęp. Stała dielektryczna ciekłego tlenu była już badana przez Fleminga i Dewara¹⁾, przez Hasenöhrla²⁾ oraz przez Breita i Kamerlingh Onnesa³⁾. Ostatni z wymienionych autorów badali też zależność stałej dielektrycznej od temperatury. Wyniki różnią się między sobą o około 2⁰/₀, co należy przypisać małej dokładności używanych metod elektrostatycznych. Breit i Kamerlingh Onnes posiłkowali się wprawdzie prądami szybkozmiennymi; jednakże, wskutek niedokładnej znajomości pojemności przewodów doprowadzających, liczby, otrzymywane z ich tymczasowych pomiarów, są zbyt małe⁴⁾. Wydawało nam się rzeczą pożądaną powtórzyć te pomiary z większą dokładnością.

§ 2. Metoda. Posiłowaliśmy się tą samą metodą i temi samemi przyrządami, które nam służyły do pomiaru stałej dielektrycznej ciekłego i stałego wodoru⁴⁾. Od punktu wrzenia aż do temperatury $T = 68^{\circ}.5$ używaliśmy też tego samego kondensatora pomiarowego o pojemności około 60 cm (w dalszym ciągu będziemy go nazywali kondensatorem A).

Przy niższych temperaturach kryostat z cieczą musiał być zastąpiony przez kryostat, chłodzony parą wrącego wodoru⁵⁾. Do niego został

¹⁾ J. A. Fleming & J. Dewar. Proc. Roy. Soc. 60, 358, 1896. Dla punktu wrzenia znaleziono $\epsilon_B = 1,493$.

²⁾ F. Hasenöhrl. Versl. Akad. Amst., wrzesień 1899, str. 137. Leiden Comm. Nr. 52, $\epsilon_B = 1,465$.

³⁾ G. Breit & H. Kamerlingh Onnes. Versl. Ak. Amst. 33, 705, 1924, Leiden Comm. Nr. 171a, $\epsilon_B = 1,463$.

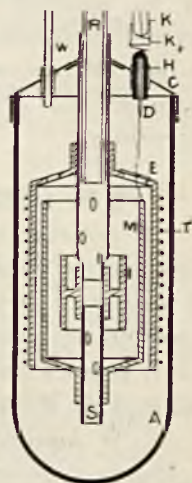
⁴⁾ Por. naszą pracę, Versl. Ak. Amst. 34, 745, 1925, Leiden Comm. Nr. 173a.

⁵⁾ Ob. Versl. Ak. Amst., luty 1917, Leiden Comm. Nr. 151a.

dostosowany nowy kondensator (kondensator *B*, rys. 1), wykonany według naszych wskazówek przez p. G. J. Flima, któremu wyrażamy na tem miejscu nasze podziękowanie. Kondensator ten posiada 3 zbroje *E*, *M* i *I*. *E* i *I* są przylutowane do rurki miedzianej, na dolnym końcu zwężonej i zaopatrzonej w otwory; rurka ta łączy się z żelazną pokrywą *W* i jest nasunięta i przylutowana do szklanej rurki próżniowej *R*, która służy do napełniania cieczą naczynia *A*. Do *I* jest przylutowana zwykła rurka szklana *S*, na której umocowano zbroję *M*. *E* i *I*, łącznie z pokrywą *W* i metalową rurką *H* są uziemione; *M* może być dołączana i odłączana równoległe do obrotowego kondensatora mierniczego zapomocą drutu doprowadzającego *D* i ruchomego kontaktu *K*, zaopatrzonego w sprężynującą płytkę srebrną *K*₂. W zbrojach *M* i *I* porobiono również szereg otworów. Otwory te, jak również użycie rurki próżniowej *R* jako rurki doprowadzającej, miały na celu umożliwienie dopływu cieczy podczas krzepnięcia i towarzyszącego mu kurczenia się, a przez to zapobiegnięcie, o ile możliwości, tworzeniu się wakuoli w zestalonej masie. Pojemność kondensatora *B* wynosiła około 21 cm.

Przy pomiarach z kondensatorem *A* temperatura, zarówno w naczyniu kondensatora, jak i w kryostacie, była obliczana na podstawie pomiaru ciśnienia pary nasyconej. Obliczenia były wykonane na podstawie wzoru Catha i Verschaffelta¹⁾.

W kondensatorze *B* za termometr *T* służył drucik platynowy o średnicy 0,05 mm i oporze około 52 Ω, nawinięty na zewnętrzną zbroję kondensatora i izolowany od niej warstewką miki. Termometr ten został skalibrowany przez porównanie go z termometrem platynowym *Pt*₂₄ w kryostacie o parze wodoru.



Rys. 1

§ 3. Przebieg pomiarów. Pomiary z kondensatorem *A* były wykonywane tak samo, jak nasze pomiary z wodorem. Ponieważ wyrównywanie temperatur następowało bardzo powoli, kilkakrotnie konstatowano spadek temperatury podczas pomiaru; w tych przypadkach odrębne pomiary były sprowadzane do temperatury średniej i z wyników obliczano wartość średnią.

Przy pomiarach z kondensatorem *B* najpierw opróżniano kondensator, doprowadzając go w kryostacie gazowym do żądanej temperatury i mierzono pojemność. Następnie napełniano kondensator świeżo skroplo-

¹⁾ P. G. Cath Versl. Ak. Amster. 27, 553, 1918, Leiden Comm. Nr 152 d.

nym tlenem, ochładzano do żądanej temperatury i ponownie mierzono pojemność. Tlen był czerpany z balonów o wysokim ciśnieniu. Zawartość balonu wykazała przy analizie 2,4% domieszek, prawdopodobnie przeważnie azotu.

Temperatura w kondensatorze *B* utrzymywała się bardzo powoli, pomiary musiały być wykonywane zatem podczas stygnięcia. Prędkość stygnięcia wynosiła naogół 0,01° do 0,04° na minutę. Gdy stygnięcie było szybsze, zaznaczano to w uwagach w tablicy II. Temperaturę odczytywano co 3 lub co 5 minut. Dla całkowitego pomiaru, złożonego z 7 do 11 nastawień kondensatora mierniczego przy kolejnym włączaniu i wyłączaniu kondensatora próbnego, obliczano średnią wartość pojemności i średnią temperaturę; te wartości, po zastosowaniu odpowiednich poprawek (ob. § 4), figurują w tablicy II. Ten sposób dokonywania pomiarów, przy powoli obniżającej się temperaturze, zmniejsza nieco dokładność pomiarów, zato pozwala wyznaczyć większą liczbę punktów, a przez to lepiej śledzić przebieg wartości stałej dielektrycznej w zależności od temperatury.

§ 4. Obliczenia i poprawki. Odczytane wartości pojemności były poprawione na podstawie kalibracji skali kondensatora. Stałą dielektryczną obliczano jako stosunek pojemności kondensatora napełnionego i próżnego; otrzymaną wartość należy jeszcze poprawić ze względu na pojemność przewodów doprowadzających. Przy kondensatorze *A* poprawki były poprawiane tak samo, jak przy pomiarach z wodorem, wynosiły one 0,0018 do 0,0019.

W kondensatorze *B* chodziło o pojemność drutu *D*, składającą się głównie z pojemności tej części, która była otoczona metalowym kołnierzem *H*. Ta pojemność została zmierzona bezpośrednio, wynosi ona 0,96 podziałki skali. Odpowiednia poprawka zastosowana została przy pomiarze Nr. 12 (punkt wrzenia), wykonanym w kryostacie z cieczą, ponieważ przy tym pomiarze poziom cieczy w kondensatorze nie sięgał kołnierza *H*. Przy innych pomiarach ciecz wznosiła się wysoko w rurce *A*, tak, że *H* było również napełnione badaną cieczą. Dla każdej temperatury obliczono pojemność kondensatora, składającego się z kołnierza *H*, drutu *D* i szklanej rurki; obliczenie wykonano oddzielnie dla przyrządu próżnego i napełnionego, i otrzymane wartości odjęto od odpowiednich wartości zmierzonych pojemności całego kondensatora. W ten sposób poprawione wartości stałej dielektrycznej różnią się od niepoprawionych o 0,0002 do 0,0004.

§ 5. Dokładność pomiarów. Dokładność pomiarów przy użyciu kondensatora *A* była tego samego rzędu, jak w naszych pomiarach stałej dielektrycznej wodoru; wynosiła ona dla osobnych pomiarów $0,15^0_{00}$, zatem dla obliczonej z nich stałej dielektrycznej— $0,3^0_{00}$. Średni błąd wartości dla punktu wrzenia, obliczonej z 3 pomiarów, wynosi $0,15^0_{00}$. Pomiary przy pomocy kondensatora *B* były mniej dokładne, ponieważ pojemność jego była mniejsza i dla każdej temperatury można było wykonać jeden tylko pomiar¹⁾. Średni błąd pomiaru pojemności wynosi 1^0_{00} , obliczenie więc stałej dielektrycznej można uważać za dokonane z dokładnością do 2^0_{00} .

Przy pomiarach z kondensatorem *A* temperatury były wyznaczone z ciśnienia pary nasyconej. Dokładności pomiaru ciśnienia, wynoszącej $0,5$ mm Hg, odpowiada dokładność pomiaru temperatury do $0,01^0$. Nie jesteśmy jednak pewni czystości tlenu w kryostacie, szczególnie przy pomiarach w punkcie wrzenia; z tego powodu musimy uważać pomiary temperatury za dokładne do $0,1^0$.

W kondensatorze *B* temperatura mogła być odczytywana zapomocą termometru platynowego z dokładnością do $0,01^0$. Biorąc jednak pod uwagę zmiany temperatury, zachodzące podczas pomiaru oraz ewentualne błędy krzywej kalibrowania, należy i dla tego kondensatora przyjąć dokładność pomiaru temperatury równą $0,1^0$.

§ 6. Wyniki. Tablica I zawiera wyniki, otrzymane przy pomocy kondensatora *A*; serja I jest wykonana ze skalą tekturową, serja II ze skalą metalową²⁾. Znaki p_i i T_i odnoszą się do naczynia kondensatora, p_e i T_e do kąpeli w kryostacie.

Tablica II zawiera wyniki, otrzymane przy pomocy kondensatora *B*.

Tablica III zawiera wyniki, otrzymane w temperaturze wrzenia przez pomiary NN. 1, 6 i 12; $\Delta\varepsilon$ oznacza poprawkę, potrzebną do sprowadzania wyniku do temperatury wrzenia tlenu, czyli do $T=90^0,14$ K³⁾.

Wartość średnia.

$$\varepsilon_B = 1,4837 \pm 0,0002$$

jest więc wartością stałej dielektrycznej tlenu ciekłego w temperaturze wrzenia⁴⁾.

¹⁾ Pomiary NN. 11 i 12 składały się każdy z 3 pomiarów odrębnych; ich dokładność można porównać z dokładnością pomiarów z kondensatorem *A*.

²⁾ Ob. naszą pracę o wodorze (l. c.).

³⁾ P. G. Cath, l. c.

⁴⁾ Z nieogłoszonych jeszcze pomiarów d-ra L. Eberta i jednego z nas, dotyczących stałej dielektrycznej ciekłego azotu, można obliczyć, że wpływ ewentualnie obecnej przymieszki azotu, (ob. § 3) podwyższa wartość stałej dielektrycznej tlenu o mniej niż $1,3^0_{00}$.

TABLICA I
Kondensator A.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Serja	Nr	Data	Ciśnienie		Temperatura		Pojemność		Stała dielektryczna	
			p_i	p_e	T_i	T_e	C	C_0		Popr.
I	1	28. III. 25	81.9	76.5	90.87	90.70	157.94		1.4807	1.4825
	2	„	47.7	45.6	85.89	85.12	158.94		1.4914	1.4952
	3	„	25.6	21.5	80.28	79.57	159.98		1.5026	1.5045
	4	„						95.16		
II	5	19. VI						84.87		
	6	„	76.8	76.2	90.23	90.15	125.75		1.4817	1.4855
	7	22. VI						84.81		
	8	„	15.9	14.55	77.45	76.85	128.25		1.5128	1.5145
	9	„	9.2	8.0	75.90	75.04	128.85		1.5199	1.5216
	10	„	5.55	5.25	68.47	68.02	129.95		1.5328	1.5546

Pomimo, że pomiary były wykonane przy pomocy dwóch różnych kondensatorów, zgodność wyników jest zupełnie zadawalająca. Otrzymana wartość zbliża się do wyników Dewara¹⁾ (1,493); różnica jest mniejsza niż 1%, ta wielkość uważana jest przez Dewara za granicę dokładności jego pomiarów.

Z wartości, znalezionych przez Liveinga i Dewara²⁾ dla dyspersji światła w ciekłym tlenie, Dewar oblicza wartość współczynnika załamania dla fal nieskończenie długich $n_\infty = 1.2181$. Stąd $n_\infty^2 = 1.4838^3)$,

Pomiary kontrolujące z czystym tlenem, wykonane przez d-ra Eberta, któremu wyrażamy za ich wykonanie serdeczną podziękę, potwierdzają nasze wyniki.

¹⁾ J. Dewar, l. c. Wartości bezwzględne pomiarów Breita i Kamerlingh Onnesa są zbyt niskie w wymienionego w § 1 powodu; sprowadzone do wartości poprawnej, okazują tę samą zależność temperatury, jak nasze (do $T = 70,75^\circ \text{K}$), jedynie błędy przypadkowe są większe.

²⁾ Liveing and Dewar. Phil. Mag. (5) 40, 269, 1895.

³⁾ J. Dewar. l. c.

TABLICA II
Serja III. Kondensator B.

Nr	Data	Temperatura	Pojemność		Stała dielektryczna		U W A G I
		T	C_0	C		popr.	
11	7 VII 25		32.75				w kryostacie z cieczą
12		90.38		48.09	1.469 ₂	1.485 ₀	
13	18 IX		33.05				
14		61.5		51.20	1.549 ₁	1.549 ₃	częściowo prze- chłodzony zestalony szybkie ostygnięcie
15		60.8		.57	.554 ₃	.554 ₅	
16		58.1		.53	.559 ₂	.559 ₄	
17	25 IX		52.33				
18		55.4		50.79	1.570 ₀	1.571 ₂	
19		55.0		.77	.570 ₃	.570 ₅	
20		54.4		51.40	.589 ₈	.590 ₂	
21		54.33		.55	.593 ₀	.594 ₃	
22		54.34		.29	.586 ₁	.586 ₈	
23		„		.27	.585 ₈	.586 ₂	
24		54.20		.58	.595 ₁	.595 ₈	
25		55.75		.98	1.607 ₈	1.608 ₃	
26		55.6		52.14	.612 ₁	.612 ₀	
27		52.8		.10	.611 ₅	.612 ₀	
28		51.6		.00	.608 ₄	.608 ₀	
29		51.3		.02	.609 ₀	.609 ₅	

w bardzo dobrej zgodności z naszymi wynikami dla stałej dielektrycznej, co dowodzi, że cząsteczki tlenu nie zawierają dipoli elektrycznych.

Tablica IV zawiera wartości stałej dielektrycznej ϵ z wszystkich trzech serji naszych pomiarów, uporządkowane według temperatur T ; obok figurują wartości funkcji Clausiusa i Mossottiego $P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{1}{\rho}$, oraz iloczyn PT . Od punktu wrzenia do temperatury $T = 58^\circ \text{K}$, ϵ ma przebieg

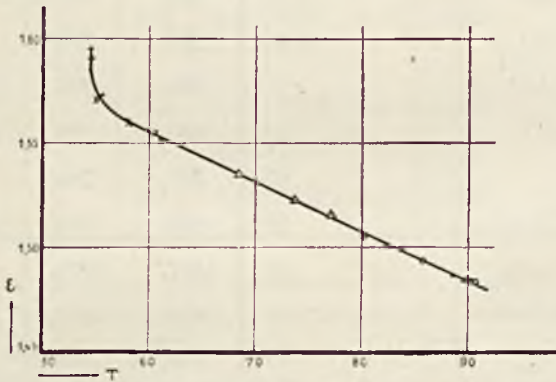
TABLICA III

Nr.	T	ε	$10' \cdot \Delta\varepsilon$	ε red.	Średnia
1	90,87	1,4825	16	1,4841	$\varepsilon^B = 1,4857$
6	90,25	1,4855	2	35	$\pm 0,0002$
12	90,58	1,4850	5	35	

prostolinjowy (ob. rys. 2). Dopiero od temperatury 55° zaczyna się powolne wygięcie ku górze, które przy $54,04$ staje się już bardzo silne.

Wyniki, otrzymane przy pomocy obu kondensatorów, leżą zgodnie na tej samej linii prostej.

Zgodnie z tem P ma wartość dostatecznie stałą o średniej $P = 0,1211^1)$, największe odchylenie wynosi $0,5\%$. To znów dowodzi, w świetle teorii Debye a²⁾, że ciekły tlen należy uważać za ciecz, nie zawierającą dipoli elektrycznych.



Rys. 2

Jeszcze wyraźniej widać to z wartości iloczynu PT . Prof. M. Wolfke był łaskaw obliczyć z naszych pomiarów Nr. 1—19 stałe równania Debye a

$$PT = a + bT.$$

¹⁾ Z pomiarów Fritsa (Phys. Rev. 23, 345, 1924) wynika dla tlenu gazowego $P = 0,1183$, dla tlenu z domieszką $2,4\%$ azotu $P = 0,1190$.

²⁾ Należy jednak pamiętać, że teoria Debye a nasuwa pewne wątpliwości w zastosowaniu do cieczy, ponieważ nie uwzględnia działań wzajemnych pomiędzy cząsteczkami. Ob. S ä n g e r, Phys. Zs. 28, 165, 1926. [Uwaga, dodana do tłumaczenia angielskiego w Comm. Leiden].

TABLICA IV

Nr	T	ε	ρ	$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\rho}$	PT
1,6,12	90.14	1.4857	1.1466	0.1211	10 916
2	85.89	952	.1678	09	10.584
5	80.28	1.5045	.1948	05	9.675
8	77.45	145	.2080	12	9.586
9	75.90	216	.2244	10	8.940
10	68.47	546	.2487	11	8.295
14	61.5	49 ₃	.2797	09	7.457
15	60.8	54 ₃	.2829	16	7.595
16	58.1	59 ₁	.2945	12	7.044
18	55.4	71 ₂	.5060	25	6.785
19	55.0	70 ₆	.5078	22	6.721
20	54.4	90 ₂	.5102	55	6.826
21	54.55	1.594 ₃	.5105	62	6.855

Wynik obliczenia był następujący:

$$a = -0.01136, \quad b = 0.1212.$$

Zarówno ujemny znak stałej a , jak i jej niska wartość liczbowa, wskazują, że taki wynik dla a zawdzięczamy błędom przypadkowym i że zatem należy przypuścić, iż $a = 0$; z proporcjonalności a do μ^2 wynika, że i moment dipolu $\mu = 0$.

Spółczynnik b zgadza się dobrze z wartością optyczną na PT , obliczoną z danych Liveinga i Dewara:

$$PT = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} = 0.1211.$$

Pomiary z d. 25.IX (ob. tabl. II) były dokonywane jeszcze i poniżej punktu krzepnięcia, zawierają więc spostrzeżenia, dotyczące tlenu stałego. Zarówno w tych, jak i w dalszych wykonanych przez nas pomiarach pewne szczegóły są jeszcze niewyjaśnione. Omówienie tych wyników musi być pozostawione późniejszej publikacji.

Streszczenie. 1. Stała dielektryczna ciekłego tlenu została zmierzona od punktu wrzenia do punktu zamarzania.

2. Dla stałej dielektrycznej ciekłego tlenu w punkcie wrzenia $T = 90^{\circ}.14_0$ K. znaleziono

$$\varepsilon_H = 1.4837.$$

3. Funkcja Clausiusa i Mossottiego $P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\rho}$ jest stała w granicach błędu 0.5% od punktu wrzenia do $T = 58^{\circ}$ K. Przy dalszym ochładzaniu P wzrasta od 0.121 do 0.126.

4. Z wyliczenia współczynników równania Debye'a: $P'T = a + bT$ wynika, że cząsteczki ciekłego tlenu nie zawierają stałych dipoli.

Rękopis otrzymany 1 marca 1926 r.

EDWARD STENZ

O zależności od szerokości geograficznej rozkładu widmowego promieniowania słonecznego

Sur la dépendance, en fonction de la latitude géographique, de la distribution spectrale du rayonnement solaire

Sommaire.

Pendant l'été de 1925 j'ai pu faire un voyage maritime dans l'Océan Atlantique dans le but de déterminer les variations de la répartition spectrale de l'intensité de la radiation solaire, dues aux variations de la latitude géographique.

Les mesures ont été effectuées à bord du navire S. S. „Flandria” du Lloyd Royal Hollandais (départ d'Amsterdam le 26 août, séjour à Buenos Aires 18 — 25 septembre, retour à Amsterdam le 17 octobre). Les mesures absolues de l'intensité de la radiation solaire totale ont été effectuées au moyen d'un pyréliomètre d'Ångström, celles de l'intensité partielle à l'aide d'une pile thermoélectrique du Dr. Moll. Les régions rouge et infrarouge du spectre solaire ont été isolées au moyen de verres rouge et noir, et la partie bleue à l'aide d'une solution de sulfate de cuivre.

Les intensités partielles du rayonnement rouge observées dans l'Océan Atlantique, pendant mon voyage en Amérique et pendant le retour, sont représentées dans les figures 1 et 2 pour les différentes masses atmosphériques. Les pourcents de la radiation rouge calculés par rapport à l'intensité totale sont portés en ordonnées, les latitudes en abscisses. On voit qu'il existe entre la zone tempérée et la zone tropicale une *diminution* progressive du rayonnement rouge, avec un minimum au tropique et avec un faible maximum secondaire à l'Équateur. Le rayonnement infrarouge, mesuré dans la région de 1μ à 3μ . (voir la fig. 3) subit les mêmes variations. Au contraire, l'intensité de la partie bleue présente une *augmentation* de la radiation (fig. 4).

On peut expliquer les variations du rayonnement solaire par l'influence de la vapeur d'eau dont la quantité dans l'atmosphère terrestre augmente vers la zone tropicale et dont les bandes d'absorption se trouvent dans la partie infrarouge du spectre solaire.

Manuscrit reçu le 10 avril 1926.

Natężenie promieniowania słonecznego, mierzone po jego przejściu poprzez atmosferę ziemską, zależy: 1) od ekstynkcji i absorbcji w powietrzu, 2) od absorbcji selekcyjnej przez parę wodną, 3) od absorbcji (wzgl. rozpraszania), spowodowanej przez zawiesiny (pył, kropelki mgły) i w odniesieniu do pierwszych dwóch czynników daje się wyrazić zapomocą wzoru Lamberta-Bouguer'a

$$Q_m = Q_0 q^m,$$

gdzie m (długość drogi w atmosferze) można przyjąć dla prostoty za $\text{cosec } h$. Wielkość Q_0 oznacza stałą słoneczną, q współczynnik przezroczystości atmosferycznej, h wysokość słońca.

Weźmy pod uwagę jakikolwiek południk ziemski i rozpatrzmy promieniowanie, jakie dochodzi do szeregu punktów, na tym południku położonych. W chwili południa prawdziwego, długości dróg atmosferycznych, przebieganych przez promienie słońca, będą dla poszczególnych punktów południka różne z powodu różnych wysokości słońca, określonych przez jego deklinację i szerokość geograficzną φ miejsca obserwacji. Z drugiej strony nie będą również jednakowe współczynniki przezroczystości, gdyż pod zwrotnikami zawartość pary wodnej w powietrzu jest znacznie większa aniżeli w szerokościach średnich, lub zwłaszcza w okolicach polarnych. Wogóle więc można założyć, że promieniowanie słoneczne na powierzchni kuli ziemskiej jest pewną funkcją szerokości geograficznej i to zarówno jego natężenie, jak i rozkład widmowy. Postać tej funkcji nie jest dokładnie znana. Zajmowali się nią niektórzy badacze, lecz dotychczas zagadnienie rozkładu promieniowania słonecznego na kuli ziemskiej nie wyszło poza ramy badań teoretycznych (Angot, Zenker, Pogorzelski).

Również i drogą empiryczną rozkład promieniowania wzdłuż południka nie był dotychczas wyznaczany. Na powierzchni kuli ziemskiej były coprawda prowadzone pomiary pyrliometryczne w 59 punktach (według zestawienia Urzędu Meteorologicznego w Londynie z r. 1924), lecz z tych tylko 30 posiada serje pomiarów wieloletnich. Wobec tego

jednak, że punkty te, w liczbie 27, są zgrupowane głównie na obszarach Europy i Stanów Zjedn. Ameryki Półn., a zaledwie 3 są położone na półkuli południowej, oraz wobec tego, że pomiary były dokonywane dwięcioma różnymi metodami i na różnych wzniesieniach nad poziomem morza, należy dojść do wniosku, że rozkład promieniowania słonecznego w zależności od φ nie może być wyznaczony na podstawie materiałów radjacyjnych istniejących stacyj lądowych.

Wyznaczenie empiryczne rozkładu geograficznego promieniowania stosunkowo najłatwiej daje się uskuteczyć w podróżach morskich przez dokonywanie pomiarów na pokładzie pływającego okrętu. Metodę tę zastosowali w r. 1923 Gorczyński (Oc. Indyjski) i Linke (Oc. Atlantycki), mierząc promieniowanie zapomocą aktynometrów, umieszczonych na zawieszaniu Cardana. Jakkolwiek dokładność tego rodzaju pomiarów na morzu jest mniejsza, niż na lądzie, wskutek niezupełnie wyeliminowanego kołysania przyrządu oraz wobec szkodliwego wpływu soli morskiej na niektóre części składowe aparatury, jednak po osiągnięciu pewnej wprawy i przy zachowaniu ostrożności można „błędy morskie” zredukować do pewnego minimum.

Pomiary Gorczyńskiego ograniczają się do zakresu 35° (od 38° N do 3° N) i odnoszą się jedynie do półkuli północnej. Wynikiem jego spostrzeżeń jest stwierdzenie pewnego spadku promieniowania czerwonego pomiędzy Europą a strefą okolorównikową¹⁾. Pomiary Linkego miały głównie na celu zbadanie zmętnienia atmosfery nad Oceanem, chociaż zawierają również niektóre wyniki aktynometryczne.

W końcu lata 1925 r. odbyłem podróż morską po Oceanie Atlantyckim na przestrzeni od Amsterdamu do Buenos Aires. Celem tej podróży było wykonanie pomiarów absolutnych promieniowania słonecznego na Oceanie (Gorczyński i Linke wykonali tylko pomiary względne), powtórzenie spostrzeżeń nad ubytkiem promieniowania czerwonego oraz wykonanie pomiarów analogicznych dla promieniowań podczerwonego i niebieskiego, dotychczas jeszcze nie poddawanych spostrzeżeniom tego rodzaju. Nadto miały być również wykonane obserwacje zmętnienia atmosferycznego i promieniowania nieba. Z pośród kilku dróg morskich wybrano drogę do Argentyny jako względnie najbardziej zbliżoną do łuku wielkiego koła, a nadto odchylną zaledwie o 25° mniej więcej od kierunku południka. Podróż odbyła się na pokładzie okrętu „Flandria” (Król. Holenderski Lloyd) i trwała od 26 sierpnia do 17 października 1925 (z 8-miodniowym pobytem w Argentynie). Z powodu bardzo nieprzychylnych wa-

¹⁾ Lad. Gorczyński, *Comptes Rendus*, Octobre, 1923.

runków atmosferycznych nie udało nam się, niestety, obserwować na całej długości drogi morskiej. Spostrzeżenia nasze odnoszą się jedynie do przedziału 55° (od 42° N do 13° S), t. j. od brzegów Hiszpanji do Brazylii Środkowej. Po uwzględnieniu obserwacji lądowych obszar zbadany wynosi 65° .

Do pomiarów absolutnych promieniowania służył pyrhelimetr kompensacyjny Ångströma, do pomiarów względnych — termostos Molla (wytwórni Kipp'a w Delft). Podczas pracy termostos ten okazał się mało odpowiedni do pomiarów całkowitego promieniowania słonecznego, wobec ujawnionego ogrzewania się instrumentu i spowodowanej tem zmienności współczynnika (współczynnik wahał się od 0,0112 do 0,0118). Wobec tego stosowano termostos tylko do pomiarów zapomocą filtrów, gdzie zmienność współczynnika nie odgrywała roli. Celem zabezpieczenia termostosu od wpływów soli morskiej i wiatru wstawiono doń szczelną płytkę szklaną (grub. 2.43 mm, $n = 1.56$). Strata przez odbicie wynosi zaedwie 5% i w pomiarach przez filtry nie wchodzi w grę.

Dziedziny widmowe były wyodrębniane zapomocą trzech filtrów następujących:

1) Filtr podczerwony ze szkła czarnego, grub. 14,0 mm, przepuszczał około 18% w granicach od 1μ do 3μ (dla 2μ przepuszcza około 75%).

2) Filtr czerwony ze znanego gatunku szkła jenańskiego $F' 4512$, grub. 7,9 mm, przepuszczał około 50% promieniowania w części czerwonej i podczerwonej. Własności optyczne tego gatunku szkła, według pomiarów własnych i obcych, były podane w innej pracy¹⁾.

3) Filtr niebieski w postaci roztworu 30% (CuSO_4) , grubość warstwy cieczy 10,0 mm, grubość łączna ścianek naczynka — 5,2 mm. Przepuszczona część widma: fioletowa, niebieska i część zielonej.

W toku spostrzeżeń filtry były co jakiś czas oczyszczane wobec osadzającej się na ich powierzchni wilgoci.

Podczas podróży naszej zostały wykonane liczne spostrzeżenia nad promieniowaniem całkowitem słońca, nad promieniowaniem w poszczególnych częściach widma, nad promieniowaniem nieba, przezroczystością i zmętnieniem atmosfery i t. d. W pracy niniejszej poprzestaniemy na przedstawieniu w krótkim streszczeniu wyników, które odnoszą się przedewszystkiem do zagadnienia, podanego w tytule.

Co do promieniowania słonecznego na większych obszarach kuli ziemskiej, a zwłaszcza w strefie podzwrotnikowej, dotychczas nie było w literaturze naukowej prawie żadnych danych. Górczyński dotych-

¹⁾ E. Stenz i H. Orkisz, Spostrzeżenia pyrhelometryczne w Karpatach Wsch., Kosmos, tom 50, 1925.

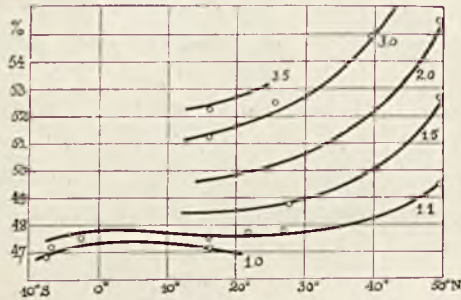
czas obserwacji swoich nie ogłosił, zaś nieliczne spostrzeżenia Linkego nie budzą zaufania ze względu na nieodpowiednią metodę aktynometryczną, jaką zastosował. Jako największą wartość promieniowania dla strefy pasatów podaje Linke 1,46 kal na cm^2 min. Nasze pomiary, dokonane metodą absolutną, wydają nam się dokładniejsze. Dla przykładu, jakiego rzędu natężenia były przez nas zaobserwowane na Atlantyku, przytoczę kilka liczb charakterystycznych. Dla położenia tarczy słonecznej w zenicie ($m = 1.0$) otrzymano w drodze do Ameryki: szer. geogr. 26°N , ($q = 1.13$; $22^\circ \text{N} - 1.06$; $16^\circ \text{N} - 1.11$; $2^\circ \text{N} - 1.25$; $3^\circ \text{S} - 1.24$; $8^\circ \text{S} - 1.28$. W drodze powrotnej otrzymywano wartości większe $13^\circ \text{S} - 1.36$; 0° (równik) — 1.33 kal. Z liczb tu przytoczonych wynika, że 1° maksymalna wartość promieniowania słonecznego na obszarze Oceanu Atlantyckiego w epoce jesiennego przejścia słońca przez równik nie osiągała 1,4 kal. (a więc liczby Linkego są zbyt wysokie), oraz $2''$ że w pewnych okresach natężenie promieniowania ulega znacznym nieokresowym osłabieniom. Silna depresja radjacyjna miała miejsce od dnia 2 do 4.IX na odcinku pomiędzy Wyspami Kanaryjskimi a Wyspami Zielonego Przylądka, w chwili, kiedy wiał pasat północno-wschodni (dla $m = 2$ promieniowanie wynosiło 0,98 kal.). W stosunku do promieniowania, zmierzonego w drodze powrotnej (1,36 kal. dla $m = 2$ przy $\varphi = 24^\circ$) osłabienie promieniowania wynosiło 29% .

Przyczynę tego osłabienia promieniowania tłumaczę obecnością pyłów pustyni Sahary, przeniesionych nad Ocean przez pasat, wiejący z nad kontynentu afrykańskiego z prędkością 11 m/sek. W drodze powrotnej wykonano w pobliżu wybrzeży Afryki analizę mikroskopową powietrza, jednakże śladów pyłu pustynnego (poza obecnością kryształów soli morskiej) nie stwierdzono. Pasat wiał wówczas bardzo słaby (zaledwie 4 m/sek.), promieniowanie zaś słońca okazało wartości zupełnie normalne.

Wobec znacznych wahań nieokresowych przezroczystości atmosferycznej trudno jest na podstawie dwukrotnego przebycia Oceanu sądzić o rozkładzie geograficznym całkowitego natężenia promieniowania słonecznego. W każdym razie stwierdzić można, że promieniowanie to znajduje się w ścisłym związku z ogólną cyrkulacją atmosferyczną i że w strefie pasatu południowo-wschodniego jest większe, niż w strefie pasatu północno-wschodniego, w pasie zaś ciszy (koło Wysp Ziel. Przyl.) jest najmniejsze. A nadto, że promieniowanie w strefie gorącej nad Oceanem nie dorównywa natężeniom, spotykanym w szerokościach średnich Europy, a przekraczającym częstokroć wartość 1,4 kal. w poziomie morza.

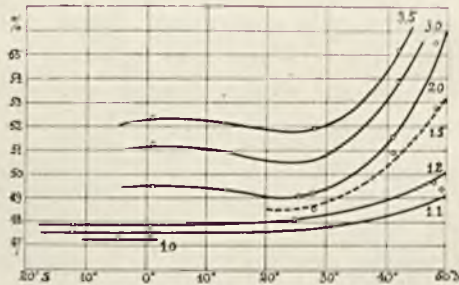
Nieokresowe zmiany przypadkowe przezroczystości powietrza, spowodowane przez pył, mają stosunkowo mały wpływ na rozkład widmowy promieniowania, dzięki czemu możemy łatwiej śledzić zmiany, jakie w pro-

mieniowaniu wywołuje zmiana szerokości geograficznej, jeśli mierzymy natężenie poszczególnych dziedzin widma. Odnośne wyniki, które otrzymaliśmy, są przedstawione zapomocą krzywych. Rys. 1 przedstawia przebieg promieniowania w części czerwonej widma, wyodrębnionej (wraz z częścią widma podczerwonego) zapomocą filtra 2, według pomiarów wykonanych w drodze do Ameryki. Na osi rzędnych zostały odłożone



Rys. 1

procenty promieniowania, przepuszczonego przez filtr (bez redukcji na absorbcję szkła i odbicie), na osi odciętych — szerokości geograficzne miejsca spostrzeżeń na Oceanie Atlantyckim. Dla uzyskania większej rozległości w kierunku osi x -ów wzięto pod uwagę również wyniki pomiarów lądowych ($\varphi = 49^\circ$ i 50°), dokonanych przez nas, przed wyprawą, na południu Polski (Zaleszczyki, Buczacz i Lwów) z polecenia Polskiej Akademii Umiejętności. Ponieważ materiał radjacyjny, zebrany na Ocea-

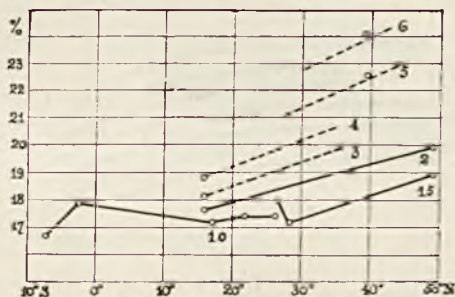


Rys. 2

nie, odpowiada różnym wysokościom słońca, wykreślono więc szereg krzywych promieniowania, odpowiadających poszczególnym masom atmosferycznym, począwszy od masy 1,0 ($h = 90^\circ$) aż do masy 3,5 (odpow. $h = 16,4^\circ$). Wykres 1 jest bardzo charakterystyczny, stwierdza bowiem znaczący wzrost promieniowania czerwonego pomiędzy szerokościami średnimi

aż do strefy podzwrotnikowej; jednakowoż minimum tego promieniowania nie występuje w okolicy równika, jak u Gorczyńskiego, lecz już w okolicy zwrotnika Raka (dla małych mas atm.). Na równiku natomiast występuje nieznaczne *maximum wtórne*, większe zaledwie o $1/2\%$ w przybliżeniu od maximum zwrotnikowego. Potem, ku półkuli południowej, promieniowanie znów spada.

Jest rzeczą wielce znamioną, że mniej więcej ten sam przebieg promieniowania został stwierdzony w drodze powrotnej (rys. 2). Tu również widzimy maximum wtórne na równiku, jednakże nie występuje ono przy małych masach, lecz dopiero przy większych. Minimum znowu przypada na okolicę zwrotnika Raka, uwydatnione coprawda jedynie przez krzywe mas wyższych. Czy podobne minimum leży również po drugiej stronie równika, niestety nie udało nam się stwierdzić wobec niemożliwości wykonania spostrzeżeń na odcinku Bahia—Buenos Aires. Krzywe odpowiadające okołozenitalnym położeniom słońca (od 90° do 56°) cechuje łagodny spadek bez uwydatnionych minimów i wtórnego maximum.



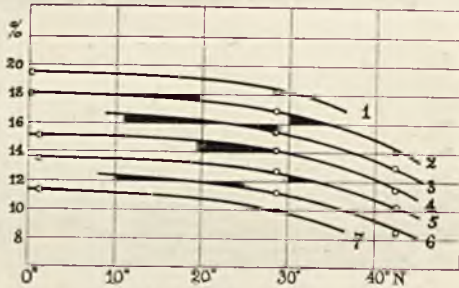
Rys. 3

Z wykresów powyższych widać, że zależność promieniowania czerwonego od φ nie jest tak prosta, jak wydawało się i że nie może być ujęta jako spadek czerwieni pomiędzy Europą a równikiem. Krzywe, wykreślone dla poszczególnych mas w funkcji szerokości geograficznej, jako posiadające pewne maxima i minima, muszą być raczej uważane za krzywe wyższych stopni (w danym przypadku za krzywe 4-go stopnia), to zaś prowadzi do wniosku, że procesy atmosferyczne, które ten zawily przebieg promieniowania wywołują, muszą również być bardzo złożone, i że dla jego wytłumaczenia właściwie należałoby również uwzględnić dane aerologiczne z warstw wyższych atmosfery ziemskiej.

Ubytek czerwieni jest liczbowo dość znaczny i może być bezpośrednio odczytany na wykresach. Tak np. dla masy 2, między szer. 50° i 20° na półkuli północnej ubytek natężenia wynosi 8 wzgl. 9 jednostek procentowych, dla masy 1.2 — zaledwie 2 jednostki. Chcąc zatem usta-

lić przeciętną wartość tego ubytku, należałoby sprawdzić wszystkie obserwacje do pewnej stałej wysokości słońca. Lecz uwzględnienie tej kwestji w komunikacie niniejszym rozszerzyłoby zbyt jego ramy.

Filtr czerwony Schotta przepuszcza, jak już zaznaczyliśmy, również część promieniowania podczerwonego. Otóż interesującym było dla nas pytanie, jak zachowuje się samo promieniowanie *podczerwone* w zależności od φ . Dla odpowiedzi na to pytanie zastosowaliśmy w naszych pomiarach termoelektrycznych filtr 1. Wyniki, przy użyciu tego filtru otrzymane, potwierdzają istnienie *spadku* promieniowania i w tej części widma (rys. 3), przyczem spadek jest również wybitny (np. dla $m = 2$ wynosi 2 jednostki na 20, na odcinku od 50° do 20°). Rzecz interesująca, maximum wtórne i tutaj się pojawia w okolicy równika. Należy dodać, że drobne nieprawidłowości w przebiegu tego promieniowania są spowodowane trudnościami pomiaru wobec małej energii, jaką filtr podczerwony przepuszczał.



Rys. 4

Najciekawsze jednakże wyniki osiągnięto zapomocą filtru niebieskiego. Jakkolwiek pomiary w niebieskiej części widma mogły być wykonane tylko w drodze powrotnej, jednak ta jedna serja już zdaje sprawę z nieznanych dotychczas bliżej stosunków radjacyjnych, panujących w strefie gorącej. Ubytek promieniowania *czerwonego* w kierunku równika stwierdził już coprawda Gorczyński w r. 1923; czy jednak osłabienie promieniowania czerwonego pociąga za sobą zwiększenie natężenia krótkofalowej części widma,—trudno było a priori osądzić, zwłaszcza, że również nieznanne było zachowanie się podczerwonej części widma. Wykonane przez nas pomiary stwierdzają zupełnie wyraźnie, że *promieniowanie niebieskie*, przepuszczone przez filtr 3, *wzrasta* od szerokości średnich Europy ku równikowi (rys. 4), przyczem wzrost ten wynosi około 3 jednostek procentowych dla wszystkich mas atm. Wzrost promieniowania niebieskiego jest wybitnym odwróceniem zjawiska spadku, skonstatowanego w przypadku promieniowania podczerwonego i czerwonego. Przy-

czem — szczegół charakterystyczny — dla mas większych od jedności promieniowanie niebieskie jest mniejsze, jak można było słusznie przewidywać, i dlatego odwrotny porządek rozmieszczenia krzywych (t. zn. ku dołowi) jest w tym przypadku zupełnie prawidłowy.

Teraz więc, gdy znany jest już ogólny charakter zmian widma słonecznego, powodowanych przez zmiany φ , nietrudno jest dociec, jaka jest ich istota i jaka ich przyczyna. Największe odkształcenia widma słonecznego mogą powstać dzięki absorbcji selekcyjnej, wiadomo zaś, że poza drobną absorbcją selekcyjną, wywołaną przez tlen (pasmo A), głównym źródłem pasm absorbcyjnych jest para wodna. Pasma te są rozmieszczone w podczerwonej części widma ($\rho\delta\tau$ — 0.92μ , Φ — 1.1μ , Ψ — 1.4μ , Ω — 1.8μ , X — 2.6μ). Wobec tego, że przy przejściu z szerokości średnich pod zwrotnik zawartość pary wodnej w atmosferze wzrosła w dwójnasób, zwiększyła się przez to i absorbcja selekcyjna, powodując ubytek promieniowania czerwonego. A że wobec osłabienia części czerwonej zmniejszyła się tem samem i energja całego widma, więc promieniowanie krótkofalowe (w naszym przypadku niebieskie), które nie uległo wpływowi absorbcji, musi być stosunkowo większe w strefie o dużej zawartości pary wodnej, co też istotnie pomiary nasze stwierdzają.

Podróż naukową po Atlantyku mamy w znacznej mierze do zawdzięczenia dr. Wł. Gorczyńskiemu oraz Wydziałowi Nauki Min. W. R. i Ośw. P., Urzędowi Emigracyjnemu i Kompanji Okrętowej Królewsko-Holenderskiego Lloydu.

Gdańsk — Nowyport, w marcu 1926 r.

Rękopis otrzymany 10 kwietnia 1926 r.

JADWIGA RAKOWICZ-POGORZELSKA

Promieniowanie rezonansowe par telluru

(KOMUNIKAT WSTĘPNY)

Rayonnement de résonance des vapeurs du tellure

(Note préliminaire)

Sommaire.

Au cours des recherches sur la fluorescence des vapeurs du tellure, l'auteur a constaté que l'aspect de la lumière de fluorescence devenait différent lorsqu'on employait diverses sources de lumière excitatrice. Une étude plus approfondie du phénomène a permis de mettre en évidence, en plus de la fluorescence à bandes étudiée par MM. Diestelmayer et Steubing, un rayonnement de résonance à raies qui est l'objet du présent travail.

Le dispositif expérimental était arrangé de manière à assurer la plus grande pureté possible à l'appareillage et à la substance étudiée. On introduisait le tellure, préalablement distillé plusieurs fois dans le vide, par distillation, également dans le vide, dans une ampoule en quartz \bar{A} (fig. 1) que l'on scellait ensuite au chalumeau. L'ampoule ainsi que les parties contigues de l'appareil étaient préalablement nettoyées suivant les méthodes en usage courant et débarassées des gaz adsorbés et occlus en les chauffant en un four électrique¹⁾ jusqu'à 1000° C, sous un vide ultraröntgénien pendant plusieurs jours. Les vapeurs du mercure provenant des pompes à diffusion et les vapeurs provenant des substances servant à graisser les rodages étaient arrêtées à l'aide d'un piège à air liquide *P* disposé entre les pompes et l'ampoule. On introduisait le ballon

¹⁾ L'emploi des brûleurs Bunsen est nuisible à cause de la diffusion à travers le quartz incandescent des gaz provenant de la flamme; cette diffusion détruit la fluorescence.

ainsi préparé dans un autre four électrique E' (fig. 2) dont la température était réglable à volonté.

L'illumination du ballon par la lumière d'une lampe à mercure R permettait d'observer une fluorescence bleuâtre lorsque la température dépassait 350° C. L'intensité de la fluorescence passait par un maximum aux environs de 600° C.

Le spectre de fluorescence est représenté dans la fig. 3. On y remarque, en dehors des raies du mercure dues à la lumière diffusée par les parois du vase, un certain nombre de raies formant une suite régulière.

L'introduction d'une lame en verre dans le faisceau excitateur n'occasionne aucun changement appréciable dans le spectre de fluorescence; une lame en verre vert détruit la fluorescence presque complètement; celle-ci est donc due à la région bleu-violette du spectre excitateur.

La fluorescence à bandes est beaucoup plus intense et elle peut être excitée par la lumière d'une région du spectre plus étendue.

La suite de raies qu'on voit dans la fig. 3 semble excitée par la raie $\lambda_0 = 4359 \text{ \AA}$ du mercure.

Les longueurs d'onde λ des raies excitées peuvent être exprimées par la formule

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - an.$$

où a est une constante et n le numéro d'ordre de la raie excitée.

Le tableau du texte polonais (p. 55) donne les valeurs de $\frac{1}{\lambda}$ mesurées directement et calculées d'après la formule.

En terminant remarquons que le spectre décrit ci-dessus présente toutes les propriétés caractéristiques des spectres de résonance découverts et étudiés par M. R. W. Wood.

Manuscrit reçu le 10 juillet 1926.

Badaniem fluorescencji par telluru zajmowali się po raz pierwszy Steubing w r. 1913¹⁾ oraz Diestelmayer²⁾ w r. 1915. W obu tych pracach omawiana jest fluorescencja o charakterze pasmowym. Badając tę ostatnią (praca oddzielna), zauważono, iż przy pobudzeniu światłem róż-

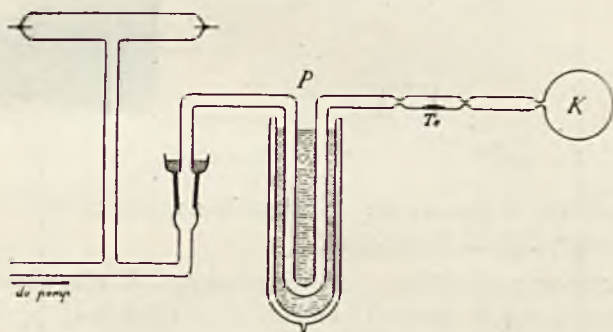
¹⁾ Phys Zs. 1913 r.

²⁾ Zs. f. Wiss. Phot. 1915 r.

nych źródeł, jak np.: światłem łuku żelaznego, węglowego, światłem o widmie ciągłym lub skondensowanych iskier o różnych elektrodach, zmienia się barwa fluorescencji; powstało zatem zagadnienie, czy i w jaki sposób budowa widma ulega zmianie, jeśli przy pobudzeniu usuniemy pewien obszar z widma pobudzającego fluorescencję pasmową. Przy pobudzaniu światłem jednobarwnym, wydzielonym np. z widma ciągłego, badania spektrograficzne są utrudnione wskutek strat natężenia światła pobudzającego po przejściu przez pryzmaty, co zmniejsza również natężenie fluorescencji. Ekspozycja w tych warunkach wymagałaby całych tygodni a nawet miesięcy, co jest dość kłopotliwe. Drugą niedogodnością wydzielenia pewnych obszarów zapomocą monochromatora jest to, iż wydzielona wiązka nie jest ściśle jednobarwna.

Z wyżej podanych powodów wybrano, jako źródło światła pobudzającego, luk rtęciowy, w którym, jak wiemy, całkowita energia świetlna zawarta jest w niewielkiej liczbie prążków.

Jak wykazały nasze badania, typ widma fluorescencji przy róż-



Rys. 1

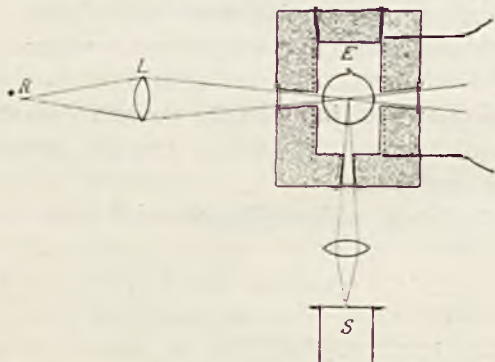
nem pobudzeniu istotnie zmienia się, otrzymujemy bowiem, przy pobudzeniu światłem łuku rtęciowego, nowy typ widma, mianowicie widmo prążkowe.

Doświadczenie miało przebieg następujący. Parę telluru badano w temperaturach do 1000° C. W przygotowywaniu doświadczeń wielką uwagę zwracano na otrzymanie pary wyjątkowo czystej, używając naczyń, rurek i chłodziń kwarcowych, które można skuteczniej uwolnić od śladów zanieczyszczeń.

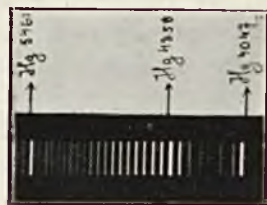
Kulka kwarcowa K (rys. 1) o średnicy 4 cm, po uprzednim wymyciu jej kwasami, była wygrzewana pod próżnią pozaroentgenowską w celu usunięcia resztek gazów adsorbowanych. (Wygrzewanie uskutecziano w oporowym piecyku elektrycznym, nie zaś w płomieniu gazowym, gdyż w tym ostatnim przypadku następuje okluzja gazów płomienia, co, jak

wiadomo, ma ujemny a nieraz zupełnie niszczący wpływ na fluorescencję. Następnie wdestylowywano tellur oczyszczony uprzednio przez kilkakrotną destylację w próżni. Pomiedzy pompami a destylacyjną częścią aparatury była umieszczona pułapka P , chłodzona ciekłym powietrzem, chroniąca od mogącej się przedostać z pompy dyfuzyjnej pary rtęci.

Po odcięciu kulki od pomp umieszczano ją w oporowym piecyku elektrycznym E (rys. 2), którego temperatura (mierzona termooogniwem)



Rys. 2



Rys. 3

mogła być dowolnie regulowana. Następnie zapomocą soczewki L rzucono wiązkę światła pobudzającego.

Przy pobudzeniu światłem łuku rtęciowego R pierwsze ślady fluorescencji pojawiają się w postaci wiązki szaro-błękitnej w temperaturze 350°C . Przy podnoszeniu się temperatury natężenie światła fluorescencji zwiększa się; obserwacje subiektywne zdają się wskazywać, że maximum natężenia przypada około 600°C .

Obraz wiązki fluoryzującej, rzucony na szczelinę spektrografu S , daje widmo, które przedstawia rys. 3. Na rysunku tym, prócz prążków fluorescencji, widać prążki rtęci, pochodzące od światła pobudzającego, rozproszonego przez ścianki naczynia.

Widzimy, iż jest to czyste widmo prążkowe, składające się z szeregu regularnie następujących po sobie prążków.

Obszar pobudzający nie jest dotychczas bliżej określony; w każdym razie, część nadfioletowa nie odgrywa tu roli decydującej, gdyż wstawienie płytki szklanej o grubości kilku mm w drogę wiązki pobudzającej nie zmienia widma w sposób dostrzegalny. Z drugiej strony, szklany filtr zielony, pochłaniający część niebiesko-fioletową, gasi fluorescencję prawie całkowicie.

W obszarze niebiesko-fioletowym widma rtęci główną rolę odgrywać

mogą prążki 4047, 4348 i 4359 Å. Można było stwierdzić, iż wydzielony zapomocą monochromatora prążek 4359 Å fluorescencją wogóle pobudza.

Za eźność między długościami fal prążków, pobudzającego (λ_0) i pobudzanych (λ) możemy ująć we wzór

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - an,$$

gdzie a jest pewną stałą, n zaś jest liczbą porządkową prążków. Ze względu na niewielką dokładność pomiarów nie wprowadzono wyrazu, zależnego od wyższych potęg n .

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^4$ (obl.)	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^6$ (obs.)
- 2	4265 Å	2.343.10 ⁴	2.345.10 ⁴
- 1	4310	2.318	2.320
0	4359 = λ_0	2.294	2.294
1	4404	2.270	2.270
2	4455	2.245	2.244
3	4505	2.221	2.219
4	4555	2.196	2.195
5	4605	2.172	2.171
6	4655	2.147	2.148
7	4720	2.123	2.118
8	4770	2.098	2.096
9	4827	2.074	2.071
10	4888	2.049	2.045
11	4940	2.025	2.024
12	4995	2.000	2.002
13	5052	1.976	1.979

Poniższa tablica podaje liczby drgań, obliczone według wzoru, oraz zaobserwowane bezpośrednio.

Czy i w jakiej mierze występują czynnie inne prążki, narazie nie

ustalono; zaznaczyć należy, iż pobudzenie fluorescencji światłem o widmie ciągłym, dającym intensywną fluorescencję pasmową, nie daje (w sposób dostrzegalny na kliszy) fluorescencji prążkowej.

Wyniki powyżej przytoczone są analogiczne do zjawiska rezonancji par jodu, zaobserwowanego po raz pierwszy przez Wooda. I w jednym i w drugim przypadku możemy otrzymać fluorescencję o widmie pasmowym, oraz, przy pobudzaniu światłem jednobarwnem, wyraźne widmo budowy prążkowej.

Panu profesorowi Stefanowi Pieńkowskiemu, pod którego kierownictwem pracę tę prowadzę, składam najserdeczniejsze podziękowanie za udzielane mi cenne rady i wskazówki, oraz za życzliwość, którą zawsze otacza swych pracowników.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego*

Rękopis otrzymany 10 lipca 1926 r.

ALEKSANDER WERYHA

O amalgamatach srebra, złota i miedzi

(KOMUNIKAT WSTĘPNY)

Über Silber-, Gold- und Kupferamalgame

(Vorläufige Mitteilung)

Wenn man Silber, Gold oder Kupfer mit Quecksilber in Berührung bringt, dringt das Quecksilber mehr oder weniger tief in die genannten Metalle. Die so entstehenden Mischungen nannte man gewöhnlich Amalgame oder Legierungen der Metalle mit Quecksilber; den Vorgang ihrer Bildung betrachtete man oft als einen Diffusions- oder Lösungsprozess.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel diese Erscheinung nach den röntgenographischen Methoden zu untersuchen, weil sie am geeignetesten schien Änderungen, welche in den Metallen dabei vorkommen nachzuweisen.

Von besonderem Interesse erschienen unsere Ergebnisse an Silberamalgame. Ein Silberdraht, der mehrere Wochen lang unter Quecksilber gehalten wurde, zeigte, dass das Amalgam eine von der Oberfläche aus zum Drahtinnern sich ausbreitende Schicht bildet und dabei eine ziemlich regelmässige und scharfe Begrenzungsfläche mit Silber behält. Beim Biegen des Drahtes wird die Schicht leicht zerstört und sie trennt sich in Form zylindrischer Schalenstücke.

Mikrophotographische Aufnahmen solcher Schalenstücke zeigten, dass ihre innere konkave Oberfläche glatt, etwas gemattet ist.

Debye-Scherreraufnahmen eines Solchen Silberamalgame bei K_{α} -Kupferstrahlung (K_{α} wurde durch eine Nickelfolie zurückgehalten) enthielten über 65 scharfe Linien, wobei die für reines Silber charakteristischen Linien fehlten. Die Aufnahmen enthielten keine Spur von breiten diffusen Ringen, die für Flüssigkeiten und viele isotrope Substanzen charakteristisch sind.

Ähnlich waren die Debye - Scherreraufnahmen von Gold- und Kupferamalgame. Das Goldamalgame gab über 53 und das Kupferamalgame über 40 Linien.

Es folgt daraus offenbar, dass hier von einer regellosen Verteilung von Quecksilberteilchen in den genannten Metallen keine Rede sein kann, und dass diese Amalgame eine ausdrückliche Kristallstruktur haben. Auf Grund des gesagten kann festgestellt werden, dass das Eindringen von Quecksilber in Silber, Gold und Kupfer bei einfacher Berührung mit ihnen und die Bildung entsprechender Amalgame nicht ein Diffusions- oder Lösungsvorgang, sondern ein chemischer Prozess sind, der zu Verbindungen von bestimmter Kristallstruktur führt. Die Diffusion könnte hier nur eine Hilfsrolle spielen.

Die Bezifferung der Debye - Scherreraufnahmen zeigte, dass die Gitterstruktur der genannten Amalgame zum regulären System gehört. Für Silberamalgam fand ich den Wert der Gitterkonstanten $a_r = 10,09 \text{ \AA}$. Aus der beigelegten Tafel, die das entsprechende Zahlenmaterial zusammenfasst, ist zu sehen, dass die für $a_r = 10,09 \text{ \AA}$ berechneten Werte von $\sin^2 \theta$ mit den den Filmen entnommenen und korrigierten, sehr gut übereinstimmen. Die Tafel bezieht sich auf ein Silberamalgam (amalgamierter Silberdraht), welches, wie weiter gezeigt wird, der Verbindung Ag_3Hg_4 entspricht. In der Tafel, wie man aus der Nummernfolge der auf dem Film erhaltenen Linien sehen kann, sind Linien weggelassen, deren Ausmessung wegen ihrer Schwäche schwierig und deshalb unsicher war. Die Berechnung der übrigen Aufnahmen wird bald erfolgen.

Verbindungen von Silber, Gold und Kupfer mit Quecksilber waren bereits bekannt; es sind Verbindungen, die auf chemischem Wege erhalten wurden. Bei Tammann¹⁾ findet man Nachweis darüber.

Ich möchte hier noch auf eine Arbeit von Reinders²⁾ weisen. Reinders erhielt Verbindungen von Silber mit Quecksilber in Kristallform, indem er Quecksilbertropfen in eine Lösung von Silbernitrat tauchte. Bei Konzentration der Lösung unter 18% erhielt er Kristalle in Form glänzender vierseitiger Nadeln. Auf Grund von Versuchen bei verschiedener Konzentration stellte er fest, dass man auf diesem Wege drei verschiedene Verbindungen von Silber mit Quecksilber erhalten kann: Ag_3Hg_4 , Ag_3Hg_2 und Ag_3Hg .

Da die Annahme nahe lag, dass diese Verbindungen identisch mit den durch einfache Berührung erhaltenen sein können, unterwarf ich sie einer röntgenographischen Untersuchung.

Nach der Reinders'schen Methode erhielt ich bei schwacher Konzentration der Silbernitratlösung Kristalle der Verbindung Silber — Quecksilber in form langer glänzender prismatischer Nadeln von sechs-

¹⁾ Tammann. Lehrbuch der Metallographie. 1921 S. 222.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie LIV Bd. 5; 1906; S. 608 — 627.

eckigem Querschnitt (in einigen Fällen sind es lange Pyramiden gewesen, die nach oben verbreitet erscheinen). Bei entsprechender Behandlung wachsen diese Kristalle sehr schnell, so dass ich nach einigen Stunden Kristalle bis 20 mm Länge und 1 mm Breite erhalten konnte. Chemische Analyse dieser Kristalle zeigte, dass sie der Verbindung Ag_3Hg_4 entsprechen.

Die für diese Kristalle nach dem Debye-Scherrer-Verfahren erhaltenen Aufnahmen erwiesen sich als identisch mit denen des auf einem Silberdrahte durch Eintauchen in Quecksilber gebildeten Silberamalgams.

Herr Prof. T. Wojno, der so freundlich war die Form der Ag_3Hg_4 Kristalle zu untersuchen (wofür ich hier herzlich danke) stellte fest, dass sie zum regulären System gehören, obwohl, beim ersten Anblick hexagonal (rhomboedrisch) zu sein scheinen. Es zeigte sich nämlich, dass sie in Richtung der dreizähligen Achse verlängerte Rhombendodekaeder bilden. In einigen Fällen erhielt ich Kristalle derselben Verbindung in Form kleiner dünner Täfelchen, die parallel zur (110) Ebene waren.

Reinders behauptet, dass die Verbindung Ag_3Hg_4 im Gleichgewicht mit reinem Quecksilber ist.

Bei Berührung einer solchen Kristallnadel mit einem Quecksilbertropfen beobachtete ich, dass das Quecksilber sich schnell über die Kristalloberfläche verbreitet (sie benetzt) und daß die Nadel langsam in den Quecksilbertropfen gezogen wird und sogar an der anderen Seite des Tropfens hervortritt, bis sie mit beiden Enden eine symmetrische Stellung gegenüber dem Tropfen erreicht, was durch Oberflächenspannung zu erklären ist. Die Tatsache einer starken Benetzung der Silberamalgamkristalle durch Quecksilber erklärt gewissermaßen ihr schnelles Wachstum und die Besonderheiten ihrer Form. Bei Zerreibung eines mit Quecksilber benetzten Silberamalgamkristalls erhält man einen Quecksilbertropfen, in dem kleine Silberamalgamkriställchen suspendiert sind. Beim Erhitzen eines solchen Tropfens in einem Stahltiegel über Gasflamme und Abdampfung von Quecksilber erhält man Silber als schwammige wessi-silberhelle Masse beinahe von derselben Form und demselben Volumen wie diejenigen des Tropfens selbst.

Die erhaltenen Debye-Scherrerfilme erlauben schon jetzt die Existenz zweier verschiedener Gitterstrukturen für Silberamalgame festzustellen. Noch nicht bezifferte Aufnahmen machen es wahrscheinlich dass eine dritte Gitterstruktur für Silberamalgame und eine zweite für Goldamalgame röntgenographisch bewiesen werden könnten.

Die Strukturbestimmung dieser interessanten Verbindungen ist bereits fortgeschritten und wird im Endberichte veröffentlicht werden.

Ich erlaube mir hier Herrn Prof. Dr. Stefan Pieńkowski für

wertvolle Ratschläge und das mir immer erwiesene grösste Wohlwollen herzlichst zu danken.

*Institut für Experimentalphysik
Universität Warschau*

Eingegangen 22 Juli 1926.

Przy zetknięciu srebra, złota lub miedzi z rtęcią przenika ona mniej lub bardziej głęboko do tych metali. Powstałe w taki sposób mieszaniny nazwano „amalgamatami”, a tworzenie się ich traktowano zwykle jako zjawisko dyfuzji, połączone z rozpuszczaniem się rtęci w metalu.

Celem niniejszej pracy było zbadanie tego zjawiska metodą röntgenograficzną, jako specjalnie nadającą się do wykrycia zmian, zachodzących wewnątrz metali.

Szczególnie zajmujące okazały się badania nad amalgamatami srebra. Druć srebrny, trzymany przez kilka tygodni w rtęci, okazał, że amalgamat tworzy warstwę, rosnącą od powierzchni w głąb drutu, zachowując naogół dosyć wyraźną i regularną powierzchnię, odgraniczającą ją od czystego srebra. Przy zginaniu drutu warstwa ta łatwo się kruszy i odpada w postaci walcowatej łuski.

Mikrofotografie tej łuski stwierdziły, że jej wklęsła powierzchnia wewnętrzna jest równa, lecz jakby zmatowana przez krawędzie i naroża kryształów. Rdzeń drutu, oczyszczony w ten sposób od warstwy amalgamatu, posiada gładką i błyszczącą powierzchnię.

Röntgenogramy takiego amalgamatu srebra, otrzymane metodą Debye'a i Scherrer'a, przy naświetlaniu promieniami K_α miedzi (K_β zatrzymano filtrem niklowym), dały przeszło 65 ostrych, wąskich pierścieni, przyczem pierścienie charakterystyczne dla srebra zanikły zupełnie. Nie zawierały one natomiast żadnych śladów szerokich, rozmytych pierścieni, charakterystycznych dla cieczy i dla wielu ciał bezpostaciowych.

Podobne wyniki dały röntgenogramy amalgamatów złota i miedzi, przyczem amalgamat złota dał na röntgenogramie przeszło 53 pierścienie, amalgamat miedzi około 40.

Wynika stąd oczywiście, że w badanych amalgamatach nie może być mowy o jakimkolwiek nieregularnym rozmieszczeniu cząsteczek rtęci we wspomnianych metalach i że amalgamaty te mają wyraźną budowę siatki krystalicznej. Wobec powyższego wyniku można stwierdzić, że przenikanie rtęci do wspomnianych metali przy zetknięciu się z nimi i tworzenie się odpowiednich amalgamatów nie są prostym zjawiskiem dyfuzji lub

rozpuszczania się; zachodzi tutaj reakcja chemiczna, dająca związek o określonej budowie krystalicznej. Dyfuzja mogłaby odgrywać jedynie rolę uboczną.

Analiza röntgenogramów, otrzymanych metodą Debye'a i Scherrera, wykazała, że budowa siatki wspomnianych amalgamatów należy do układu regularnego. Dla amalgamatu srebra otrzymałem stałą siatki $a = 10.09 \text{ \AA}$. Z załączonej tablicy, w której zebrane są dane liczbowe widzimy istotnie daleko idącą zgodność wartości $\sin \vartheta$, danych przez röntgenogram i obliczonych na podstawie stałej siatki $a = 10.09 \text{ \AA}$. Tablica ta stosuje się do röntgenogramu amalgamatu srebra (druć amalgamowany), odpowiadającego związkowi Ag_3Hg_4 . Jak widać z numeracji kolejnej pierścieni, otrzymanych na filmie, opuszczono pierścienie, których pomiar ze względu na słabe zaczerwienienia był utrudniony i wskutek tego niepewny. Przeliczenie pozostałych röntgenogramów jest już na ukończeniu.

Sam fakt istnienia związków rtęci ze srebrem, złotem i miedzią był już znany, lecz były to związki otrzymane na drodze chemicznej. Mówi o nich Tammann¹⁾.

Wspomnę tutaj również i o pracy Reindersa²⁾. Otrzymywał on związek srebra z rtęcią w postaci kryształów drogą chemiczną, wpuszczając kroplę rtęci do roztworu azotanu srebra. Przy stężeniu roztworu poniżej 18% uzyskiwał on kryształy w postaci błyszczących igieł o przekroju czworokątnym. Z występowania związków srebra z rtęcią i przy innych stężeniach wyprowadził on wniosek, że tą drogą można otrzymać trzy następujące związki: Ag_3Hg_4 , Ag_3Hg_2 i Ag_3Hg .

W przypuszczeniu, iż w rozpatrywanym tutaj przypadku bezpośredniego zetknięcia się srebra z rtęcią możemy mieć do czynienia z tymi samymi związkami, zbadłem je metodą röntgenograficzną.

W tym celu, stosując metodę Reindersa, otrzymałem przy słabych stężeniach roztworu azotanu srebra kryształy związku srebra z rtęcią w postaci długich błyszczących graniastosłupów o przekroju sześciokątnym (w niektórych przypadkach były to ostrosłupy, rozszerzające się ku górze). Kryształy te przy odpowiednim hodowaniu rosły bardzo prędko tak, że nieraz już po kilku godzinach dochodziły do 20 mm długości przy grubości około 1 mm. Analiza chemiczna potwierdziła, że skład tych kryształów odpowiada związkowi Ag_3Hg_4 .

Kryształy te przy badaniu ich w stanie sproszkowanym metodą Debye'a i Scherrera dały röntgenogramy identyczne z röntgenogramami

¹⁾ Tammann. Lehrbuch der Metallographie, 1921, str. 222.

²⁾ Zeitschr. f. Phys. Chem. LIV Bd. 5, 1906, str. 608 — 627.

Nr. kolejny pierścienia na filmie	$(h_1h_2h_3)$	Σh^2	Sin δ otrzymany (z poprawką)	Sin δ obliczony dla $\alpha = 10.09 \text{ \AA}$	Nr. kolejny pierścienia na filmie	$(h_1h_2h_3)$	Σh^2	Sin δ otrzymany (z poprawką)	Sin δ obliczony dla $\alpha = 10.09 \text{ \AA}$
6	{ (033) (114)	18	0.3239	0.3231	41	{ (059) (349)	106	0.7847	0.7842
7	(024)	20	0.3406	0.3406	42	{ (2,2,10) (666)	108	0.7918	0.7915
8	(233)	22	0.3578	0.3572	43	{ (1,3,10) (259) (567)	110	0.7991	0.7988
9	(224)	24	0.3730	0.3731	45	{ (1,7,8) (558) (477)	114	0.8140	0.8132
10	{ (015) (134)	26	0.3881	0.3884	46	{ (0,4,10) (468)	116	0.8209	0.8203
11	(125)	30	0.4163	0.4172	47	{ (3,3,10) (169)	118	0.8281	0.8274
14	{ (006) (244)	36	0.4560	0.4570	48	(2,4,10)	120	0.8348	0.8343
19	(136)	46	0.5163	0.5166	49	{ (0,1,11) (459) (378)	122	0.8416	0.8413
20	(444)	48	0.5270	0.5277	50	{ (1,2,11) (1,5,10) (369)	126	0.8553	0.8549
21	{ (055) (017) (345)	50	0.5375	0.5386	54	{ (2,3,11) (3,5,10) (279) (677)	134	0.8825	0.8817
22	(046)	52	0.5488	0.5492	59	{ (1,1,12) (3,4,11) (0,5,11) (479) (189)	146	0.9217	0.9203
23	{ (127) (336) (255)	54	0.5592	0.5597	61	{ (2,5,11) (5,5,10) (1,7,10)	150	0.9337	0.9328
24	(246)	56	0.5692	0.5700	64	{ (1,6,11) (3,7,10)	158	0.9590	0.9574
26	{ (156) (237)	62	0.5992	0.5997					
27	{ (118) (147) (455)	66	0.6189	0.6188					
37	{ (149) (358) (077)	98	0.7540	0.7540					
39	{ (1,1,10) (277)	102	0.7690	0.7692					
40	{ (0,2,10) (268)	104	0.7770	0.7767					

amalgamatu, otrzymanego na drucie srebrnym przez dłuższe zanurzenie go w rtęci.

Pan prof. T. Wojno, który był tak uprzejmy zbadać budowę zewnętrzną tych kryształów (za co pozwalam sobie złożyć tutaj serdeczne podziękowanie), stwierdził, że, jakkolwiek mają one pozornie pokrój kryształów heksagonalnych (romboedrycznych), należą jednak do układu regularnego¹⁾. Tworzą one dwunastościany rombowe, wydłużone w kierunku osi trójrotnej.

W niektórych przypadkach otrzymywałem kryształy tegoż związku w postaci cienkich tabliczek równoległych do płaszczyzny (110).

Reinders twierdzi w swej pracy, że związek Ag_3Hg_4 znajduje się w stanie równowagi z czystą rtęcią.

Wprowadzając pod mikroskopem igłę takiego kryształu w zetknięcie z kroplą rtęci, zaobserwowałem, że rtęć rozchodzi się prędko po powierzchni kryształu („zwilża” go) i wciąga igłę do kropli, igła taka powolnym ruchem wysuwa nawet się z przeciwnej strony kropli aż do położenia symetrycznego względem obydwu końców wystających, co tłumaczy się napięciem powierzchniowym. Fakt takiego „zwilżania” rtęcią kryształów amalgamatu srebra rzuca pewne światło na ich szybki wzrost oraz zewnętrzny charakter budowy. Taki kryształ „zwilżony” rtęcią daje po roztarciu w moździerzu kroplę rtęci z zawiesinami z drobnych kryształów amalgamatu Ag_3Hg_4 . Przy rozcieraniu lub zgniataniu takiej kropli między dwiema płytkami szklanymi odczuwa się wyraźnie kruszenie się kryształków amalgamatu. Odparowanie kropli rtęci z zawiesinami amalgamatu srebra w tygielku stalowym nad płomieniem daje srebro w postaci ciała srebrzysto-białawego porowatej budowy, mającego kształt i niemal rozmiary kropli pierwotnej.

Röntgenogramy otrzymane pozwalają już teraz stwierdzić istnienie dwóch odmiennych siatek dla amalgamatów srebra. Zdjęcia jeszcze nie przeliczone nasuwają przypuszczenie, że uda się wykazać röntgenograficznie istnienie jeszcze trzeciego związku dla srebra i drugiego dla złota.

Prace nad wyjaśnieniem struktury tych związków są na ukończeniu i zostaną ogłoszone w ostatecznym sprawozdaniu.

Już tutaj pozwalam sobie złożyć najserdeczniejsze podziękowanie Panu Prof. Dr. Stefanowi Pieńkowskiemu za cenne wskazówki i dużą życzliwość okazaną mi przy pracy.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego*

Rękopis otrzymany 22 lipca 1926 r.

¹⁾ Pomiaru te będą ogłoszone w najbliższym czasie.

WIKTOR EHRENFUCHT

Świecenie rezonansowe par selenu

(KOMUNIKAT WSTĘPNY)

Rayonnement de résonance des vapeurs du sélénium

(Note préliminaire)

Les recherches de l'auteur sur la fluorescence à spectre de bandes des vapeurs du sélénium ont conduit à étudier la question de l'existence d'un spectre de résonance de cette substance.

La résonance des vapeurs d'iode découverte par M. R. W. Wood n'est pas un phénomène isolé; M-me Rakowicz Pogorzelska¹⁾ vient de constater récemment un phénomène de nature analogue dans le cas des vapeurs du tellure.

Les recherches poursuivies dans le but de réaliser un rayonnement de résonance du sélénium ont donné des résultats positifs dont voici un court aperçu.

Le dispositif expérimental sera décrit dans une prochaine communication. On a pris tous les soins nécessaires pour assurer aux vapeurs de la substance étudiée une pureté aussi grande que possible.

On introduisait dans une ampoule en quartz vide d'air une petite quantité de sélénium distillé préalablement plusieurs fois dans le vide. Après avoir scellé l'ampoule au chalumeau on la plaçait dans un four électrique à température réglable, pourvu d'orifices laissant passer la lumière excitatrice et la lumière de fluorescence. Cette dernière était projetée sur la fente d'un spectrographe.

En illuminant l'ampoule au moyen de la lumière d'une lampe à mercure on obtenait un spectre de fluorescence présentant une suite de raies, disposées d'une façon régulière. Lorsque le temps de pose atteignait 50 heures, le nombre de raies dépassait 60.

¹⁾ V. ce journal, même livraison, p. 51.

Les longueurs d'onde de ces raies n'ont pas été mesurées jusqu'à présent avec une grande précision. Toutefois nos mesures, même approchées, permettent de ranger l'ensemble des raies en plusieurs séries dont chacune paraît correspondre à l'une des raies excitatrices du mercure 4047, 4078 et 4359 Å. Les longueurs d'onde d'une série s'expriment, dans l'échelle des fréquences, par la formule

$$\nu = \nu_0 - ai,$$

où ν_0 (fréquence de la raie excitatrice) et a sont des constantes caractéristiques pour chaque série, i pouvant prendre les valeurs 0, 1, 2, . . .

Les tables de la p. 67 donnent les fréquences qui correspondent à diverses raies mesurées directement et celles que l'on calcule d'après la formule qui vient d'être donnée. On y voit une certaine quantité de raies dont les fréquences ne sont pas conformes à la loi de Sir G. G. Stokes. A ces raies correspondent des valeurs négatives de i . On remarque de même que certaines raies prévues par le calcul manquent sur les clichés.

Toutes ces propriétés, caractéristiques pour les spectres de résonance, sont l'objet d'études plus approfondies.

Manuscrit reçu le 17 août 1926.

W ciągu badań nad fluorescencją pasmową pary selenu nasunęło się zagadnienie, czy cząsteczki tej pary nie są zdolne do wypromieniowywania również i widma prążkowego. Zjawisko takie znane było dla par jodu pod nazwą promieniowania rezonansowego; analogiczne promieniowanie zostało wykryte ostatnio i dla pary telluru¹⁾.

Poszukiwania nad pobudzeniem fluorescencji prążkowej dały wynik dodatni przy zastosowaniu w odpowiednich warunkach oświetlania par selenu światłem jednobarwnem.

W celu otrzymania par tego pierwiastka w stanie wysokiej czystości, używano do badań aparatury kwarcowej i selenu kilkakrotnie destylowanego w próżni; opis techniki doświadczalnej będzie podany później. Kwarcowe naczynie, zawierające selen, było umieszczone w piecu elektrycznym oporowym, pozwalającym utrzymywać temperaturę stałą do 1000° C. Odpowiednie otwory w piecu pozwalały oświetlać badaną parę zapomocą zbieżnej wiązki światła i w kierunku prostopadłym do powyż-

¹⁾ J. Rakowicz-Pogorzelska; patrz niniejszy zeszyt, str. 51.

$$\lambda_0 = 4047 \text{ \AA}, \nu_0 = 7.413 \cdot 10^{14} \text{ sek.}^{-1}$$

<i>i</i>	ν	
	obliczone	zaobserw.
-4	7.845·10 ¹¹	7.932·10 ¹¹
-3	7.737	7.821
-2	7.629	7.672
-1	7.521	7.540
0	7.413	7.413
+1	7.305	7.308
2	7.198	7.187
3	7.089	7.077
4	6.981	6.964
5	6.874	6.866
6	6.766	6.765
7	6.658	6.648
8	6.550	6.542
9	6.442	6.427
10	6.334	6.321
11	6.226	6.216
12	6.118	6.099
13	6.010	6.005
14	5.902	5.904
15	5.795	5.799
16	5.687	5.684
17	5.579	5.580
18	5.471	5.466
19	5.363	5.373

$$\lambda_0 = 4078 \text{ \AA}, \nu_0 = 7.356 \cdot 10^{14} \text{ sek.}^{-1}$$

<i>i</i>	ν	
	obliczone	zaobserw.
0	7.356·10 ¹⁴	7.356·10 ¹⁴
1	7.248	7.250
2	7.114	7.130

$$\lambda_0 = 4359 \text{ \AA}, \nu_0 = 6.882 \cdot 10^{14} \text{ sek.}^{-1}$$

<i>i</i>	ν	
	obliczone	zaobserw.
-3	7.206·10 ¹⁴	7.208·10 ¹⁴
-2	7.098	7.107
-1	6.990	6.985
0	6.882	6.882
+1	6.774	6.772
2	6.668	—
3	6.560	6.556

szej skierować światło pobudzonej fluorescencji na szczelinę spektrografu.

Liczne doświadczenia wykazały, iż nasycona para selenu w temperaturze około 650°C daje słabe świecenie o widmie wyraźnie prążkowym przy pobudzeniu światłem łuku rtęciowego. Liczba prążków, otrzymanych na kliszy przy ekspozycji 50 godzin, przenosi 60. Prążki te tworzą wyraźne serje, których budowa jest obecnie badana.

Na razie podają tylko ogólny zarys zależności pomiędzy długościami fal, uważając wartości liczbowe za przybliżone i prowizoryczne.

Całkowity układ prążków zdaje się być złożony z seryj, związanych z pobudzającymi prążkami rtęci 4047, 4078 i 4359 Å. Prążki jednej serji dają się w przybliżeniu zszeregować w skali częstości zapomocą wzoru

$$\nu = \nu_0 - ai,$$

gdzie ν_0 (liczba drgań na sekundę światła pobudzającego) i a są stałami grupy, i zaś otrzymuje wartości 0, 1, 2,

Tablice powyższe dają wartości ν , obliczone na podstawie przytoczonego wzoru i wyznaczone na podstawie pomiaru długości fali odpowiednich prążków. Wyraźnie stwierdzić w nich można istnienie prążków antistokesowskich, scharakteryzowanych przez ujemne wartości i .

Zaznaczyć należy, iż niektóre wyrazy w grupie nie występują jak to stwierdzono również w serjach rezonansowych jodu.

Wogóle świecenie to wykazuje bodaj wszystkie cechy charakterystyczne świecenia rezonansowego. Badania dalsze są w toku.

Panu Kierownikowi Zakładu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego Prof. Dr. St. Pieńkowskiemu pragnę na tem miejscu złożyć wyrazy głębokiej wdzięczności za cenne wskazówki, których mi zechciał w ciągu pracy udzielać.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego*

Rękopis otrzymany 17 sierpnia 1926 r.

ANDRZEJ SOLTAN

Warunki powstawania nośników pasm wodoroworzęciowych

Conditions de formation des porteurs de bandes dans un mélange d'hydrogène et de vapeurs du mercure

Sommaire.

Dans une note antérieure ¹⁾ l'auteur a décrit quelques expériences concernant le spectre de bandes dites du mercure. Ces expériences ont établi que l'émission des bandes n'a pas lieu pourvu que le mercure soit suffisamment pur; de plus elles ont dégagé le rôle que joue l'hydrogène dont la présence est l'agent décisif qui provoque l'apparition des bandes ²⁾.

Pour approfondir cette étude, il est indispensable d'examiner de plus près certaines propriétés des porteurs des bandes en question. Le nombre des porteurs dépend probablement en premier lieu des conditions de température et de pressions partielles de l'hydrogène et des vapeurs du mercure; on peut donc s'attendre à une influence très prononcée de ces agents sur l'intensité du phénomène. L'étude de cette influence est l'objet du présent travail.

L'appareillage est représenté dans la fig. 1.

Un tube à décharges en quartz *ARB* était disposé à l'intérieur de deux fours électriques *V* et *U*, le four *V* servant à maintenir la pression des vapeurs du mercure à une hauteur voulue tandis que le four *U* était destiné à porter à une température plus élevée que celle de *V* le mélange d'hy-

¹⁾ V. ce journal, fasc. IV, p. 44 (1925).

²⁾ Ceci est tout-à-fait conforme aux résultats obtenus presque simultanément avec ceux de l'auteur par MM. Compton et Turner, Phil. Mag. 48 (VI), p. 361 (1926).

drogène et des vapeurs de mercure dans la partie AR du tube à décharges. On excitait la luminescence de ce mélange à l'aide d'un transformateur de Tesla dont une électrode S entourait la partie A du tube, l'autre étant reliée au mercure par un fil de platine G . La lumière à étudier était projetée au moyen de la lentille L sur la fente d'un spectrographe.

On évaluait la pression partielle de l'hydrogène en mesurant la différence de niveaux dans les tubes B et C . Une bien simple manipulation, dont il est inutile de décrire les détails, permettait d'introduire l'hydrogène dans le tube ARB et de faire le vide dans le tube C . On préparait l'hydrogène en le filtrant à travers du palladium chauffé au rouge; le mercure était introduit préalablement par distillation du ballon H dans le ballon D . La température du four U qui pouvait atteindre 1000° C était évaluée à l'aide d'un couple thermoélectrique T_1 et l'on trouvait la pression partielle des vapeurs du mercure en mesurant la température du four V (thermomètre T_2).

Cet appareil permettait d'étudier les bandes du mélange hydrogène-mercure dans des conditions tout-à-fait déterminées de température et de pressions partielles.

On faisait varier ces circonstances et on photographiait les spectres correspondants. Les plaques obtenues étaient soumises à des mesures microphotométriques; la lumière d'une lampe à incandescence Z dont on réglait l'intensité à l'aide des prismes de Nicol N_1 et N_2 pouvait aussi être projetée sur la fente du spectrographe; on obtenait ainsi sur une même plaque, à côté de plusieurs spectres de luminescence, 8 spectres continus formant des marques d'intensité connue. Un des clichés est représenté, à titre d'exemple, dans la fig. 2. Les courbes de la fig. 3, obtenues au moyen d'un microphotomètre thermoélectrique enregistreur de Moll, donnent l'opacité des marques d'intensité de la fig. 2 (numérotés de 1 à 8); les courbes de la fig. 4 correspondent à la région $4380-4180 \text{ \AA}$ des spectres I et II de la fig. 2¹⁾.

En comparant les ordonnées des différentes courbes pour des longueurs d'onde étudiées (p. ex. 4359 et 4219 \AA dans les fig 2—4) on calculait les variations d'intensité d'une raie ou d'une bande.

La tension et l'intensité du courant dans le tube à décharges ne pouvait pas conserver une valeur exactement constante pendant une série de mesures; on calculait donc l'intensité relative des bandes par rapport à celle des raies du mercure, c'est-à-dire le quotient de l'intensité d'une tête

¹⁾ Les fig. 2—4 concernent un cas frappant d'influence exercée par la température sur l'intensité des bandes.

de bande (ou bien la moyenne des intensités de plusieurs têtes de bande) par l'intensité d'une raie du mercure (ou bien d'une moyenne).

En fait de résultats des mesures il est à remarquer en premier lieu que les variations d'intensité des têtes de bande sont les mêmes pour toutes les bandes; ce fait montre qu'une seule molécule bien déterminée en est le porteur.

L'influence de la pression partielle de l'hydrogène, la pression partielle des vapeurs du mercure (6.9 mm de mercure) et la température du mélange (407°C) ne subissant pas de variations, est illustrée par les nombres du tableau I (v. texte polonais p. 81). Les chiffres de la colonne 2 donnent les pressions d'hydrogène et ceux de la colonne 7 l'intensité relative des bandes.

On y voit que même des traces à peine perceptibles d'hydrogène provoquent l'apparition des bandes; l'intensité de ces bandes croît rapidement avec la pression partielle de l'hydrogène lorsqu'elle ne dépasse pas 0.5 mm de mercure pour diminuer ensuite lentement à des pressions plus élevées.

Les tableaux II et III du texte polonais (p. 83) donnent les variations des intensités relatives des bandes (colonnes 5) lorsqu'on faisait augmenter la pression des vapeurs du mercure (colonnes 2), la pression de l'hydrogène (respectivement 1.3 et 3.7 mm de mercure) et la température (415°C pour les deux tableaux) étant maintenues constantes. Ces variations sont illustrées par les spectres de la fig. 5 obtenus à une pression d'hydrogène de 2.8 mm de mercure et à une température de 580°C. Ces spectres correspondent respectivement aux pressions suivantes de la vapeur du mercure: 0.1, 0.6, 1.6, 10, 30, 69 mm de mercure. On y remarque une augmentation successive de l'intensité des bandes par rapport à celle des raies de l'hydrogène et du mercure.

L'influence de la température a été l'objet de plusieurs séries de photographies.

Les résultats sont donnés dans les tableaux IV, V, et VI du texte polonais (p. 85 et 86). La pression des vapeurs du mercure était constante (6.7 mm de mercure) tandis que la pression de l'hydrogène (colonnes 3) subissait de petites variations avec la température du mélange (colonnes 2); toutefois les variations d'intensité des bandes doivent être causées presque uniquement par les variations de température, la pression de l'hydrogène n'ayant pas une influence très prononcée sur l'intensité des bandes (v. tableau I).

L'intensité relative des bandes (tableau IV, colonne 10; tableau V et VI, colonnes 8) diminue aux températures élevées et elle présente un maximum situé à des températures d'autant plus basses que la pression d'hydrogène est plus faible. La fig. 6 montre les spectres obtenus dans des conditions suivantes de température et de pressions partielles:

spectre	N ^o 1	$p_H = 1.8 \text{ mm,}$	$p_{Hg} = 16 \text{ mm,}$	$T = 349^\circ \text{ C,}$
"	N ^o 2	$p_H = 2.5 \text{ mm,}$	$p_{Hg} = 16 \text{ mm,}$	$T = 906^\circ \text{ C,}$
"	N ^o 3	$p_H = 1.8 \text{ mm,}$	$p_{Hg} = 16 \text{ mm,}$	$T = 311^\circ \text{ C.}$

L'affaiblissement de l'intensité des bandes et le renforcement de celle des raies (tant du mercure que de l'hydrogène) pour le spectre N^o 2 y est tout-à-fait remarquable.

La grande distance entre la partie A du tube à décharges (fig. 1) et la surface du mercure nous conduit à admettre que ce ne sont pas les atomes ou molécules quittant la phase liquide de ce métal qui occasionnent l'apparition des bandes. Afin d'étudier cette question on a construit un appareil dont le schéma est représenté dans la fig. 7; l'image du tube à décharges AQP contenant un mélange d'hydrogène et des vapeurs du mercure, excité au moyen d'un transformateur T e s l a, était projetée sur la fente d'un spectrographe. Dans les spectres obtenus (fig. 8) le niveau *a* correspond à la surface du mercure (P, fig. 7), *b* — à la couche cathodique, *c* — au fil d'enroulement du four électrique. L'intensité des bandes est de beaucoup plus faible au voisinage du niveau *a* qu'en d'autres points; elle semble liée plutôt à des phénomènes de nature électrique.

Les observations décrites ci-dessus conduisent à admettre que les bandes étudiées proviennent d'une combinaison du mercure avec l'hydrogène. La combinaison HgH est plus probable qu'une autre vu les expériences des M. M. C a r i o et F r a n c k ¹⁾ qui semblent prouver que les atomes excités du mercure contribuent à la dissociation des molécules d'hydrogène.

On aurait donc une réaction $Hg + H_2 = HgH + H$, probablement irréversible, l'équilibre ayant lieu grâce à la dissociation (de nature thermique) des molécules HgH et l'association de deux atomes d'hydrogène en une molécule H_2 . L'irréversibilité de la réaction ne nous permet pas d'appliquer la loi de G u l d b e r g et W a a g e; les variations d'intensité des bandes (particulièrement en fonction de la température) prouvent en tout cas que les porteurs des bandes étudiées subissent une dissociation à des températures élevées; cependant leur formation est intimement liée à la décharge ou plutôt à l'existence d'atomes ou de molécules excités.

*Institut de Physique Expérimentale
de l'Université de Varsovie*

Manuscrit reçu le 29 août 1926

¹⁾ Zs. für Phys. II, p. 161 (1922).

§ 1. Cel pracy. W zeszycie IV „Sprawozdań i Prac Pol. Tow. Fiz.” podałem opis paru doświadczeń, mających na celu zbadanie warunków występowania t. zw. widma pasmowego rtęci. Doświadczenia te wykazały, iż pobudzone pary rtęci wysyłają widmo, składające się jedynie z układu prążków i z tła ciągłego, oraz że pasma w widmie tem nie występują, byleby była zachowana dostateczna czystość pary rtęci. Prócz tego doświadczenia opisane stwierdziły, iż domieszką, warunkującą ukazywanie się pasm, jest wodór.

Do analogicznych wyników doszli Compton i Turner¹⁾.

Bliższe zbadanie warunków występowania tych pasm jest celem niniejszej pracy.

Ponieważ mamy tu prawdopodobnie do czynienia ze związkiem chemicznym rtęci z wodorem, przeto należało przedewszystkiem zbadać warunki tworzenia się ich nośników.

Zmiana warunków termodynamicznych winna się silnie odbijać na liczbie odnośnych cząsteczek, to też należało zbadać wpływ ilości składników niezależnych, t. j. wodoru i pary rtęci, oraz wpływ temperatury przy stałych ilościach składników, przyczem w tym ostatnim przypadku zmiany ilości cząsteczek byłyby uzależnione od tego, czy związek jest exotermiczny, czy też endotermiczny.

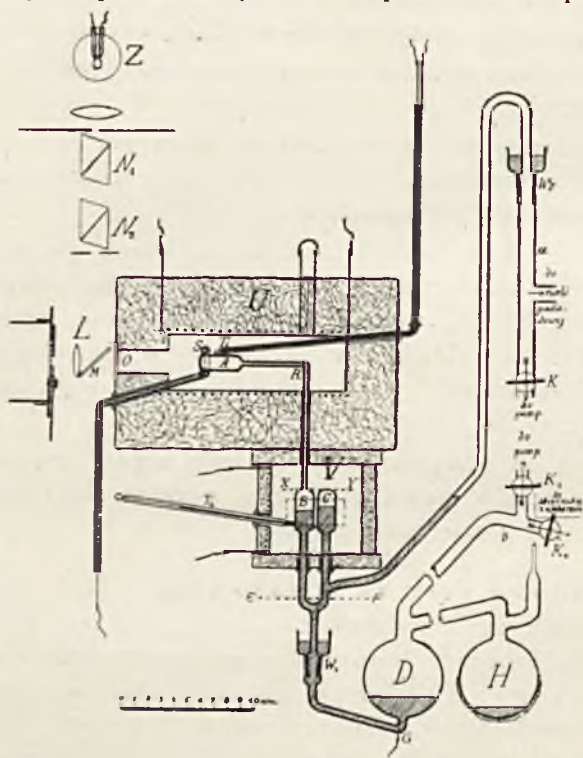
Niezależnie od powyższego można było z góry przypuszczać, iż niepoślednią rolę grają w zjawisku również warunki elektryczne, a ewentualnie odległość od powierzchni rtęci.

§ 2. Budowa rury do wyładowań. Celem zbadania warunków termodynamicznych należało zbudować przyrząd, w którym możnaby w każdej chwili oznaczyć temperaturę mieszaniny oraz ciśnienia cząstko- we wodoru i par rtęci i w którym możnaby zmieniać ciśnienie par rtęci niezależnie od temperatury. Należało wreszcie używać pobudzenia elektrycznego na tyle słabego, by ciepło Joule'a nie wprowadzało nie dających się uwzględnić zmian temperatury. Użycie rurki z elektrodami wewnątrzniemi przedstawiałoby i tę niedogodność, iż miejsca wlutowania elektrod musiałyby być chłodzone, coby prawie uniemożliwiało dokładne określenie i dowolne zmienianie ciśnienia par rtęci, przyczem ogrzewanie do wyższych temperatur i dokładne oczyszczenie byłoby mocno utrudnione.

Zgodnie z powyższemi założeniami zbudowany został po wielu zmianach i próbach przyrząd z kwarcu, przedstawiony na rys. 1.

¹⁾ Phil. Mag. 48 (VI), str. 360 (1924).

Pozioma rurka *A* połączona była przez kapilarę *R* z pionową rurką *B*. Ta ostatnia tworzyła naczynia połączone z rurką *C*. Rurki *B* i *C* za pośrednictwem szlif kwarcowo-szklanego W_1 były połączone ze zbiornikiem rtęci *D*. Pragnąc połączyć rurkę *A* z pompami (poprzez szlif kwarcowo-szklany W_2), należało obniżyć poziom rtęci w naczyniach *B* i *C*, obniżając ciśnienie w naczyniu *D*. Aby wpuścić wodór do rurki *A* zamykano cały przyrząd kranem *K* i ogrzewano palnikiem Bunsena rurkę palladową. Wprowadzony w ten sposób wodór przenikał do na-



Rys. 1

czyn *A*, *B* i *C*, poczem przez zwiększenie ciśnienia w *D* podnoszono rtęć do poziomu *EF* i otwierano kran *K*, dzięki czemu odpompowywano wodór z naczynia *C*. Po dokładnem odpompowaniu wodoru z tego naczynia, podnoszono jeszcze dalej poziomy rtęci, aż do położen wskazyanych na rysunku.

Naczynie *A* znajdowało się we wnętrzu dużego pieca elektrycznego *U* z nichromowego drutu, którego temperatura była utrzymywana na poziomie nigdy nie niższym, niż temperatura pieca dolnego *V*, obejmującego rurki *B* i *C*; te ostatnie rurki były umieszczane bardzo blisko siebie, przez

co temperatura obu rurek, ze względu na sporą odległość od ścianek, była jednakowa. Temperatura pieca górnego U była wyznaczana przy pomocy termoelementu T_1 z platyny i stopu platyny z irydem, połączonego z uprzednio wycechowanym galwanometrem, zaś temperatura pieca dolnego V przy pomocy termometru rtęciowego T_2 . Ta ostatnia była miarą ciśnienia cząstkowego pary rtęci w rurce. Ciśnienie wodoru mierzono przy pomocy dokładnego katetometru przez okienko w piecu V , wyznaczając różnicę poziomów rtęci w rurkach B i C . Naczynie D mogło być łączone poprzez kran K_2 ze zbiornikiem wodoru, otrzymywanego drogą elektrolityczną. W § 4 wyjaśnię, w jakim celu do zmian ciśnienia w naczyniu D używałem wodoru, a nie powietrza atmosferycznego.

Po dokładnem wymyciu i wysuszeniu całego przyrządu, przylutowywano go w punktach α i β do rur, prowadzących do pomp, a następnie nalewano możliwie czystszej rtęci do naczynia R , skąd pod wysoką próżnią zostawała ona przedestylowana do naczynia D . Następnie dwa dni cała rurka była trzymana pod możliwie najwyższą próżnią, przy czem dla usunięcia gazów adsorbowanych wygrzewano rurkę A do temperatury $1000^{\circ}C$, zaś rurki B i C do temperatur takich, na jakie pozwalał piecyk V , t. j. do $300^{\circ}C$ (silniejsze wygrzewanie rurek B i C nie miało istotnego znaczenia, gdyż w doświadczeniach temperatura rurek tych rzadko przekraczała $200^{\circ}C$).

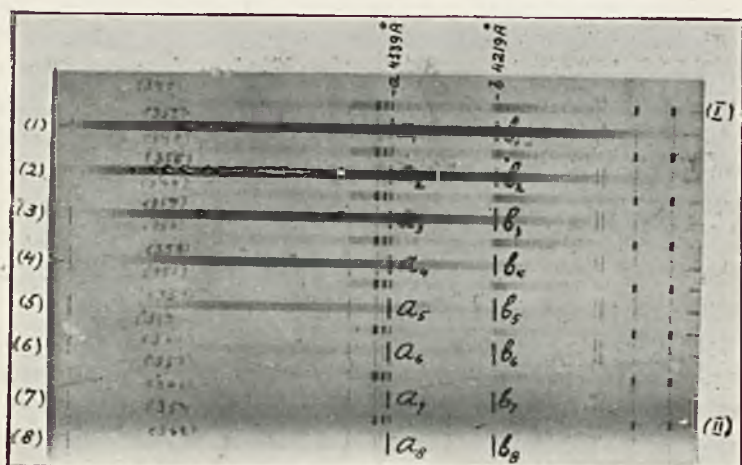
Do pobudzenia elektrycznego używano transformatora Tesli: jeden z jego biegunów był połączony z masą rtęci za pomocą wlutowanej platyny w szkło w punkcie G , zaś drugi biegun tworzył elektrodę zewnętrzną S , otaczającą rurkę A . Celem uniknięcia wylądowań w rozgrzanem powietrzu wewnątrz pieca U , elektroda S była otoczona płaszczem kwarcowym grubościennym, który jej uniemożliwiał zetknięcie z powietrzem we wnętrzu pieca. Tego rodzaju pobudzenie było przytem na tyle słabe, że pozwalało uniknąć ogrzewania się rurki.

§ 3. Fotometrowanie widm. Celem zbadania natężenia światła wypromieniowanego pod postacią pasm, należało poddać pomiarom fotometrycznym otrzymywane widma. Ponieważ zaś zacinienie kliszy jest funkcją natężenia światła, czasu ekspozycji i długości fali, przeto należało wykonać na kliszach, prócz zdjęć widma badanego, szereg zdjęć porównawczych o znanej gradacji natężenia światła, o takim samym czasie ekspozycji i to dla różnych długości fal. Do tego celu służyła lampka żarowa Z o źródle światła w postaci ciasnej i krótkiej spirali tungstenowej, której promienie, jako wiązka prawie dokładnie równoległa padały na dwa pryzmaty Nicola N_1 i N_2 . Dwie djafragmy, umieszczone przed i za pryzmatami, pozwalały uniknąć światła rozproszonego przez boczne

ścianki i oprawki pryzmatów. Po przejściu przez ten układ pryzmatów światło padało na płytkę szklaną M , przyczem po częściowem od niej odbiciu zostawało zebrane przez soczewkę L na szczelinie spektrografu. Ze względu na polaryzację światła przy odbiciu i mogące stąd wyniknąć zmiany natężenia światła nikol N_2 pozostawał nieruchomy, obracano zaś nikol N_1 . Ten ostatni ustawiano w takich położeniach, ażeby natężenia światła padającego na szczelinę spektrografu, miały się do siebie, jak liczby

$$1, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}, \frac{1}{16}, \frac{1}{32}, \frac{1}{64}, \frac{1}{128}$$

Otrzymywano w ten sposób na każdej kliszy, przeznaczonej do fotometrowania, 8 znaczków sensytometrycznych w postaci widm ciągłych



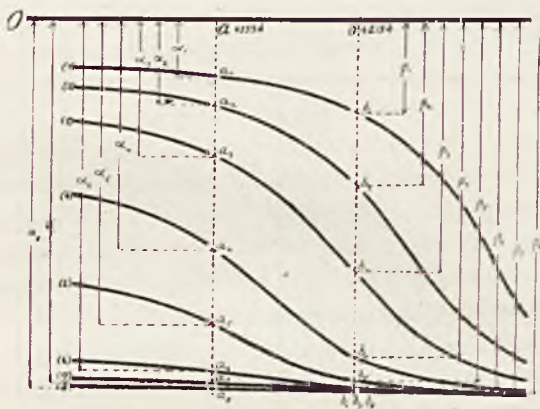
Rys. 2

czasy ekspozycji były dokładnie te same co czasy ekspozycji zdjęć badanego widma na tych samych kliszach (30 lub 40 minut)¹⁾.

Aby porównać natężenia kilku prążków z różnych widm na tej samej kliszy należało na widmach porównawczych wyznaczyć punkty, odpowiadające długością fali danym prążkom. Ponieważ wszystkie zdjęcia na jednej kliszy były robione bez najmniejszego poruszenia spektrografu, jedynie z pionowem przesuwaniem kasety w bardzo precyzyjnie zbudowanym wózku, przeto wystarczało, przy pomocy dobrej linii i cienkiego stalowego ostrza, nakreślić na widmach ciągłych znaczki, leżące na tej samej linii pionowej, co badane prążki.

¹⁾ Stałość natężenia światła, padającego na nikole, była sprawdzana przy pomocy włączonego w obwód lampki precyzyjnego ampermetru.

Rysunek 2 wyjaśnia bliżej na czym opisany powyżej sposób polegał¹⁾. (1), (2),... (8) są to widma ciągłe porównawcze. Chcąc zbadać zmiany wzajemne natężeń prążków a i b w dwóch widmach badanych np. (I) i (II), prowadzono odcinki $a_1, b_1, a_2, b_2, \dots, a_8, b_8$. Następnie umieszczano kliszę w mikrofotometrze termoelektrycznym samopiszącym Molla i fotometrowano po kolei wszystkie widma. Otrzymywano w ten sposób dla widm ciągłych (porównawczych) krzywe typu, przedstawionego na rys. 3, zaś dla widm badanych krzywe typu rys. 4. Na rysunkach tych linia O oznacza nieskończenie wielkie zaciemnienie kliszy, odpowiada zatem zerowemu położeniu galwanometru.



Rys. 3

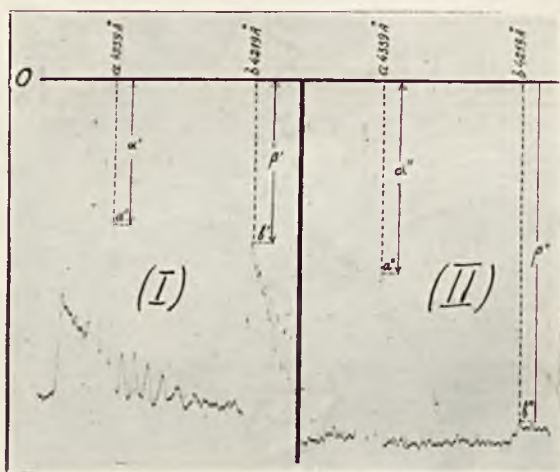
Znając wychylenia $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_8$ (rys. 3), odpowiadające długości prążka a w widmach porównawczych, oraz wychylenia α' i α'' (rys. 4), odpowiadające natężeniom prążka a w widmach badanych, znajdziemy przez interpolację, w jakim stosunku zmieniają się natężenia prążka a przy przejściu od widma (I) do (II). Niech znalezione liczby (proporcjonalne do natężeń prążka) będą dla widma (I) — A , dla widma (II) — $A.k$. Podobnie, badając prążek b , znajdziemy, iż jego natężenie zmienia się, przy przejściu od widma (I) do widma (II), proporcjonalnie do liczb B i $B.l$. Przy tych oznaczeniach natężenie prążka b zmienia się w stosunku do natężenia prążka a [przy przejściu od widma (I) do (II)] jak liczby l i $\frac{l}{k^2}$.

¹⁾ Z powodu wady diapozytywu dolna część kliszy źle wyszła na odbitce.

²⁾ Rys. 2—4 dotyczą konkretnego przypadku zmiany natężenia głowicy pasma $\lambda 4219 \text{ \AA}$ przy zmianie temperatury. Wyniki fotometrowania kliszy rys. 2 są zebrane w tablicy IV.

Ponieważ energia, dostarczona przez transformator Tesla, nie jest zupełnie stała (co wynika np. z drobnych zmian długości iskry w jego pierwotnym uzwojeniu), przeto wszystkie obliczenia natężeń pasm będą odnosił do natężeń prążków rtęci w tem samym widmie, co zresztą na odnośnych tablicach jest uwidocznione.

Nadmienię wreszcie, iż ewentualne rozszerzenia prążków (przy różnych warunkach ciśnień i temperatur), które przy fotometrowaniu mogłyby nie być wykazane przez wychylenia galwanometru i które w ten sposób mogłyby wprowadzić wielkie błędy w ocenie energii, wypromieniowanej pod postacią danego prążka, nie mogły grać roli dostrzegalnej,



Rys. 4

gdyż przy wszystkich przeznaczonych do fotometrowania zdjęciach używano dostatecznie szerokiej szczeliny spektrografu.

Ponieważ pasma badane znajdują się w dziedzinie niebieskiej, fioletowej i nadfioletowej, zaś normalna lampa żarowa nieprzewoltowana tych promieni posiada mało w porównaniu np. z zielonemi, przeto światło porównawcze przepuszczano jeszcze przez fioletowy filtr szklany, którego zadaniem było pochłonięcie tych części widma, które, jako zawierające zbyt dużo energii, powodowały halo na kliszach. Fotografje, mające na celu zbadanie termodynamicznych warunków występowania badanych pasm, były wykonywane przy pomocy spektrografu Pellina z optyką szklaną, ponieważ w badaniach energetycznych ograniczyłem się do dziedziny widzialnej widma. Zmusił mię do tego brak odpowiedniego stałego źródła

światła porównawczego o widmie ciąglem bogatem w nadfiolet¹⁾, oraz konieczność używania przyzmatów Nicola ze względu na brak miejsca dla innej instalacji.

Hulthén²⁾ niedawno wykazał, iż omawiane pasma tworzą dwa układy (długo i krótkofalowy), że jednakże oba należą do tego samego systemu. Ponieważ badania energetyczne, ze względów wyżej wyłuszczonech, prowadzono tylko w dziedzinie widzialnej, przeto ograniczono się do paru pasm pierwszego z tych układów, co jednakże nie może uszczuplić ogólności wyników, albowiem pasma, należące do tego samego systemu, zmieniają swoje natężenie według tego samego prawa. Słuszność tego twierdzenia była sprawdzona dla paru pasm widzialnych drogą fotometrowania klisz, co będzie uwidocznione w tabl. IV kol. 7 i 8. Prócz tego stwierdzono drogą subiektywnego porównania zaczernień: wzrostowi zaczernienia jednego z pasm zawsze odpowiada wzrost zaczernienia innych (p. np. rys. 6).

W razie występowania tła ciągłego lub silnego halo dookoła niektórych prążków rtęci, wyniki pomiarów energetycznych mogły być zupełnie fałszywe; wobec tego każda klisza musiała być poddana dokładnemu zbadaniu, czy te uboczne wpływy nie zaciemnią zjawiska. I tak np. pasmo λ 4520Å nie może być poddawane fotometrowaniu, ponieważ natężenie jego prawie zawsze jest mocno uzależnione od tła ciągłego, na którym się znajduje. Prócz tego w tym szczególnym wypadku można być wprowadzonym w błąd przez pochodzące od śladów zanieczyszczeń pasmo λ 4511Å, które się w pobliżu znajduje i które jest ogólnie przypisywane tlenkowi węgla. Przy niedość dobrze oczyszczonych przyrządach nakładanie się pasm λ 4511 i 4520Å może być powodem omyłkowego zaliczania pasma λ 4520Å do innego systemu pasm.

§ 4. Ogólne uwagi o warunkach występowania pasm.

Występowanie pasm w części A rurki typu, przedstawionego na rys. 1, jest niezbitym dowodem, że dystylacja, która była przez dawniejszych badaczy uważana za warunek niezbędny, jest zbyteczna. Natomiast nie jest a priori oczywistem, iż obecność powierzchni ciekłej rtęci w używanej rurce nie gra ważnej roli w występowaniu zjawiska. Mianowicie byłoby to związane z pobudzonemi atomami, czy też cząsteczkami rtęci, które, według pewnych hipotez, opuszczają jej powierzchnię w czasie parowania. O powyższem będę miał sposobność mówić w § 8.

¹⁾ Lampa żarowa przewoltowana daje, jak wiadomo, dość bogate widmo nadfioletkowe. Jednakże rozpyła się ona wtedy bardzo prędko, co, ze względu na wymaganą stałość natężenia światła w ciągu 8 zdjęć po 30 lub 40 minut, uniemożliwiało jej użycie.

²⁾ Zs. für Phys 32, str. 32 (1924).

Nie poddawałem systematycznym badaniom wpływu domieszek (poza wodorem) na występowanie omawianego widma pasmowego. Przypadkowo okazało się w trakcie pracy, iż drobne domieszki azotu prawie zupełnie niszczą pasma. Przekonałem się o tem w następujący sposób: jeżeli dawać wyładowania w rurce (rys. 1), nie odpompowawszy uprzednio zupełnie dobrze powietrza, wówczas na powierzchni rtęci i na ściankach wytwarzał się ciemny osad; osad ten był badany w swoim czasie przez prof. R e c z y ń s k i e g o¹⁾, przyczem zostało stwierdzone na drodze chemicznej, iż jest to azotek rtęci. W obecności takiego osadu pasma znikały; nie możemy tego zjawiska przypisać resztkom tlenu, ponieważ w jednym z poprzednich doświadczeń resztki wody na ściankach naczynia powodowały zjawianie się pasm nawet bez dodatku wodoru²⁾. Wynika stąd, że w trakcie wyładowań cząsteczki H_2O zostawały rozbijane i powstający w ten sposób wodór dawał wraz z rtęcią widmo pasmowe, którego nie niszczyła obecność tlenu. Wreszcie analiza widmowa wykazuje istnienie pasm azotu w świeceniu wyładowań w parach rtęci nawet podczas najenergiczniejszego działania pomp, jeżeli powierzchnia rtęci jest pokryta wyżej wspomnianym nalotem. W razie ewentualnego utworzenia się takiego nalotu należało całą rtęć dobrze wygrzać (palnikiem i w piecu *V*, rys. 1), przez co kompletnie usuwało się nalot, powierzchnia rtęci z powrotem stawała się czysta i po dodaniu wodoru pasma znów się ukazywały.

Ponieważ wyładowania odbywały się nie tylko w rurach *A* i *B*, ale częściowo i w naczyniu *D*, przeto na powierzchni rtęci w tem naczyniu stale się wytwarzał po pewnym czasie nalot azotku rtęci, który następnie przy ruchach rtęci przedostawał się do rurek *B* i *C*. W ten sposób po kilkunastu godzinach pracy pasma zaczynały zanikać.

Ażeby tę wadę przyrządu usunąć, wprowadzono nad powierzchnię rtęci w naczyniu *D* nie powietrze, lecz wodór elektrolityczny, jak to już zaznaczono w § 2.

§ 5. Ilościowe badanie natężenia pasm w zależności od ciśnienia cząstkowego wodoru. Wykonano szereg fotografii, celem zbadania wpływu ilości domieszanego wodoru na natężenie badanych pasm. Utrzymując niezmienną temperaturę piecyków, wpuszczano do

¹⁾ Cz. Reczyński, Spr. i Pr. Pol. Tow. Fiz. III, str. 18 (1925).

²⁾ Należy uważać za wysoce prawdopodobne, iż adsorbowana przez ścianki woda, nie usunięta przez dostateczne „wyhodowanie“ rurki, była czynnikiem decydującym w występowaniu tych pasm w poprzednich pracach.

Obecność obcych ciał, jak elektrody żelazne lub niklowe, które, jak wiadomo, zawierają dużą ilość okludowanego wodoru, mogła tu również grać niepoślednią rolę.

rurki A (rys. 1) różne ilości tego gazu. By zbadać zmiany natężenia pasm, wyznaczono (sposobem podanym w § 3), w jakim stosunku zmieniają się od jednego widma do drugiego natężenia prążków rtęci $\lambda\lambda$ 4339 i 4348 Å oraz głowicy pasma λ 4219 Å¹⁾.

Otrzymane w ten sposób wyniki można streścić w tablicy następującej.

W tablicy tej zdjęcia n^o 1, 2, 5, 9 i 10 wykonane zostały na jednej kliszy, pozostałe na drugiej. Liczby w każdej kolumnie zostały prze-

T A B L I C A I.

N ^o	Ciśnienie wodoru w mm	Natężenie w jednostkach dowolnych (tych samych dla jednej kolumny)				Stosunek natężenia głowicy pasma λ 4219 Å do średniego natężenia prążków rtęci $\lambda\lambda$ 4339 i 4348 Å	
		prążki rtęci		średnia dla tych prążków	głowica pasma λ 4219 Å		
		λ 4339 Å	λ 4348 Å				
1	2	3	4	5	6	7	
1	< 0.02 (ślady)	46.8	55	51	2.75	0.05	
2	0.64	3.30	3.72	3.51	4.30	1.2	
3	0.80	2.73	2.56	2.65	3.27	1.2	
4	1.62	2.07	2.23	2.15	2.57	1.2	
5	2.40	1.41	1.57	1.49	1.58	1.1	
6	2.70	1.23	1.19	1.21	1.32	1.1	
7	2.80	1.07	1.11	1.09	1.12	1.0	
8	5.80	1.00	1.00	1.00	1.00	1.0	
9	5.84	1.00	1.00	1.00	1.00	1.0	
10	14.80	0.54	0.48	0.51	0.20	0.4	

Ciśnienie pary rtęci 6,9 mm.
Temperatura 40^o C.

¹⁾ Innych pasm nie można było poddać badaniu ponieważ, pracowano w dziedzinie widzialnej, zaś pozostałe, występujące w tej dziedzinie pasma, z następujących powodów nie nadawały się do badania energetycznego: pasmo λ 4520 Å było bardzo słabe i występuje na tle widma ciągłego rtęci, pasmo λ 4395 Å, jakkolwiek dość silne, jednakże zachodziło swą głowicą na podkład ciągły (słaby), przyczem na paru silniejszych zdjęciach powstało halo dookoła prążka λ 4358 Å, uniemożliwiające fotometrowanie tego pasma, pasma $\lambda\lambda$ 4150 i 4050 Å były zbyt słabe, wreszcie pasmo λ 4017 Å z pewnych powodów technicznych (brak miejsca na kliszy) nie mogło być fotometrowane. Co się tyczy prążków rtęci, to ograniczono się tylko do dwóch wyżej wymienionych, ponieważ pozostałe były wszystkie zbyt silne w stosunku do widm porównawczych.

mnożone przez takie czynniki, by zdjęcia 8 i 9, wykonane na różnych kliszach, ale odpowiadające prawie temu samemu ciśnieniu cząstkowemu wodoru, miały w kolumnach 3, 4 i 6 liczby 1.00.

Jak z tablicy I wynika, nawet drobne ślady wodoru, których obecność powoduje tak małe przesunięcie poziomu rtęci, iż nie daje się ono zmierzyć przy pomocy dokładnego katetometru¹⁾, wywołują już wyraźne występowanie pasm. Natężenie ich następnie bardzo gwałtownie rośnie, dochodzi do maximum przy słabem ciśnieniu wodoru (< 1 mm), poczem opada powoli, gdy ciśnienie dalej rośnie. Miarodajne tu są głównie cyfry kolumny 7, dające względną zmianę natężenia pasma w stosunku do prążków rtęci.

Zdjęcie N^o 1 było dokonane po jaknajdokładniejszym odpompowaniu rurki, jednakże bez uprzedniego wygrzania rtęci. Przypuszczać należy, iż podczas poprzednich doświadczeń z wodorem gaz ten musiał ulec rozpuszczeniu w ściankach kwarcowych rury, lub też w samej rtęci²⁾.

§ 6. Ilościowe badania natężenia pasm w zależności od ciśnienia cząstkowego par rtęci. Po wpuszczeniu odpowiedniej ilości wodoru do rurki *A* (rys. 1) pozostawiano bez zmiany temperaturę piecyka *U*, zaś ciśnienie par rtęci normowano zmieniając temperaturę piecyka *V*. Celem zachowania niezmiennego ciśnienia cząstkowego wodoru, podnoszono na czas naświetlania kliszy powierzchnię rtęci w rurce *B* do poziomu *XY*. Ze względu na małą średnicę kapilary *R*, zmiany temperatury w dolnej jej części nie mogły mieć dostrzegalnego wpływu na ciśnienie cząstkowe wodoru. Znając wymiary rurek *A* i *B*, można było z dostateczną dokładnością obliczyć ciśnienie wodoru, jakie się otrzymało po podniesieniu powierzchni rtęci do poziomu *XY*.

Wykonano dwie serje pomiarów natężeń pasm badanych dla dwóch różnych ciśnień wodoru (Tabl. II i III).

W obu powyższych serjach dokonano po 8 fotografii, jednakże cały ich szereg nie nadawał się do pomiarów fotometrycznych; mianowicie przy niższych ciśnieniach pary rtęci nakłada się na słabo występujące badane pasma widmo wielolinjowe wodoru, które w ten sposób uniemożliwia pomiary zaczerpień klisz.

¹⁾ Nie przekraczało ono 0.02 mm.

²⁾ To ostatnie przypuszczenie można uważać za wyjaśnienie dawniejszych poglądów o decydującej roli dystylacji rtęci: niezbędny wodór ulatniał się prawdopodobnie z powierzchni rtęci w czasie jej dystylacji.

T A B L I C A II.

N ^o	Ciśnienie pary rtęci w mm.	Natężenie w jednostkach dowolnych (tych samych dla jednej kolumny)		Stosunek natężenia głowicy pasma $\lambda 4219 \text{ \AA}$ do natężenia prążka rtęci $\lambda 4339 \text{ \AA}$
		prążek rtęci $\lambda 4339 \text{ \AA}$	głowica pasma $\lambda 4219 \text{ \AA}$	
1	2	3	4	5
1	1.4	1.00	1.00	1.0
2	3.1	1.23	1.38	1.1
3	6.7	1.44	1.70	1.2
4	17	1.95	3.38	1.7

T A B L I C A III.

N ^o	Ciśnienie pary rtęci w mm.	Natężenie w jednostkach dowolnych (tych samych dla jednej kolumny)		Stosunek natężenia głowicy pasma $\lambda 4219 \text{ \AA}$ do natężenia prążka rtęci $\lambda 4348 \text{ \AA}$
		prążek rtęci $\lambda 4348 \text{ \AA}$	głowica pasma $\lambda 4219 \text{ \AA}$	
1	2	3	4	5
1	1.4	1.00	1.00	1.0
2	4.5	1.80	2.73	1.5
3	13.6	3.13	5.27	1.7
4	21	1.07	4.16	3.9

Zebrane w tabl. II i III liczby tyczą się tylko tych fotografii, w których żadnego śladu wspomnianego widma dostrzec nie można.

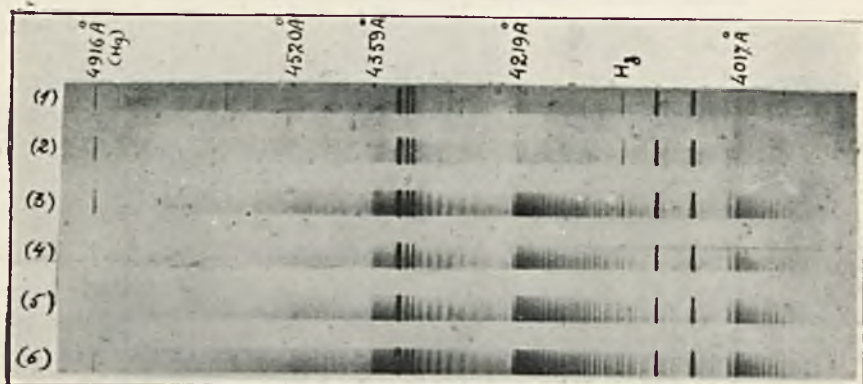
Badano zmiany tego samego pasma, co i w poprzednim §, lecz w stosunku do jednego tylko prążka rtęci¹⁾.

¹⁾ Na niektórych zdjęciach tabl. III pasma występowały na tyle silnie, iż jedno z nich wywierało wpływ na zaciemnienie prążka rtęci $\lambda 4339 \text{ \AA}$, zaś na niektórych zdjęciach tabl. II prążek rtęci $\lambda 4348 \text{ \AA}$ był zbyt intensywny do pomiarów.

Jak z tabl. II i III widać, natężenie pasm w stosunku do natężenia prążków rośnie wraz z ciśnieniem pary rtęci; powyższe zostało dostrzeżone, jakkolwiek nie ujęte w pomiary fotometryczne, i przy wyższych ciśnieniach pary rtęci. Na rys. 5 widzimy fotografie sześciu widm, dokonane w następujących warunkach: temperatura 580° C, ciśnienie wodoru 2.8 mm, ciśnienie pary rtęci:

widmo 1	0.1 mm.
" 2	0.6 "
" 3	1.6 "
" 4	10 "
" 5	30 "
" 6	69 "

Nie poddając nawet pomiarom fotometrycznym odnośnej kliszy, odrazu widzimy, iż dla widm 1 — 5 natężenie pasm w stosunku do natężenia



Rys. 5

prążków stale rośnie wraz z ciśnieniem pary rtęci. Co się tyczy widma 6, odpowiadającego ciśnieniu pary rtęci 69 mm, to nie możemy nic odpowiedzieć bez badań fotometrycznych, które, ze względu na brak znaczków czułości na kliszy, nie mogły być uskutecznione.

Na rys. 5, widmo 1, widzimy obecność wyżej wspomnianego widma wielolinowego wodoru, które uniemożliwia pomiar natężeń pasm przy niższych ciśnieniach pary rtęci. Widzimy również prążek wodoru H_{β} , który powoli zanika w miarę tego, jak zjawiają się pasma.

§ 7. Wpływ temperatury. Przy zmianie temperatury w piecu U (rys. 1) zmieniało się również i ciśnienie wprowadzonego do rurek A i B wodoru. Wobec niewielkiego wpływu, jaki wywiera ilość wodoru

T A B L I C A IV.

N ^o	Tempe- ratura	Cisnienie wodoru w mm.	Nateżenie w jednostkach dowolnych (tych samych dla jednej kolumny)						Stosunek nateżenia średniego głowice pasm $\lambda\lambda$ 4219 i 4395 Å do nateżenia średniego prążków rtęci $\lambda\lambda$ 4359 i 4348 Å
			prążki rtęci		średnia dla tych prążków	głowice pasm		średnia dla tych głowic	
			λ 4339 Å	λ 4348 Å		λ 4219 Å	λ 4395 Å		
			4	5	6	7	8	9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	286° C.	0.8	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.0
2	351	0.8	0.78	0.71	0.74	0.73	0.74	0.74	1.0
3	394	0.9	0.76	0.83	0.79	0.76	0.73	0.75	0.9
4	402	0.9	0.73	0.67	0.70	0.60	0.54	0.57	0.8
5	466 —	0.9	0.74	0.65	0.70	0.52	0.45	0.49	0.7
6	561	1.0	0.60	0.60	0.60	0.35	0.34	0.34	0.6
7	805	1.1	0.84	—	0.84	0.38	0.35	0.37	0.4
8	880	1.1	0.66	0.69	0.67	0.29	0.28	0.28	0.4

Cisnienie
pary
rtęci
6,7 mm.

T A B L I C A V.

N ^o	Tempe- ratura	Ciśnienie wodoru w mm.	Natężenie w jednostkach dowolnych (tych samych dla jednej kolumny)				Stosunek natężenia głowicy pasma λ 4219A do średniego natężenia prąż- ków rtęci λλ 4339 i 4348A	
			prążki rtęci		średnia dla tych prążków	głowica pasma λ 4219A		
			λ 4339A	λ 4348A				
1	2	3	4	5	6	7	8	
1	330°C	2.0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.0	Ciśnienie pary rtęci 6.7 mm.
2	390	2.1	0.77	0.69	0.73	1.02	1.4	
3	485	2.3	0.83	0.78	0.81	1.18	1.5	
4	597	2.4	1.73	1.47	1.60	1.34	0.8	
5	676	2.6	2.77	2.46	2.62	1.63	0.6	
6	758	2.7	2.91	2.61	2.76	1.56	0.6	
7	830	2.7	2.81	2.46	2.63	1.24	0.4	

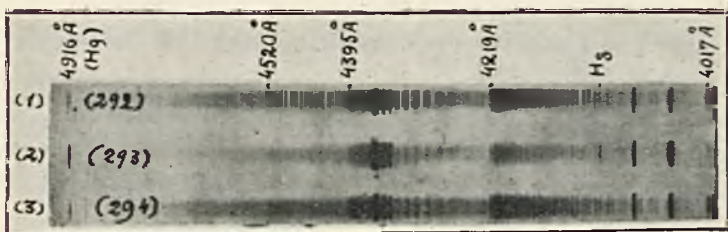
T A B L I C A VI.

N ^o	Tempe- ratura	Ciśnienie wodoru w mm.	Natężenie w jednostkach dowolnych (tych samych dla jednej kolumny)				Stosunek natężenia głowicy pasma λ 4219A do średniego natężenia prąż- ków rtęci λλ 4339 i 4348 A	
			prążki rtęci		średnia dla tych prążków	głowica pasma λ 4219 A		
			λ 4339 A	λ 4348 A				
1	2	3	4	5	6	7	8	
1	280° C	3.2	1.00	1.00	1.00	1.00	1.0	Ciśnienie pary rtęci 6.7 mm.
2	355	3.5	0.83	0.80	0.82	0.90	1.1	
3	479	3.9	0.86	0.92	0.89	0.90	1.0	
4	579	4.1	0.75	0.71	0.73	0.97	1.4	
5	760	4.5	1.06	1.06	1.06	1.42	1.3	
6	821	4.7	0.81	0.71	0.76	1.04	1.4	
7	889	4.9	0.72	0.66	0.69	0.76	1.1	

na natężenie pasm (w niewielkich granicach ciśnień, p. tabl. I), zmiany natężenia pasm musimy przypisać zmianom temperatury.

Wyniki trzech cykli pomiarów zebrane są w tabl. IV, V i VI.

Z tablic tych widzimy, iż natężenie pasm w stosunku do natężenia prążków przy zmianie temperatury posiada wyraźne maximum, znajdujące się w tem wyższej temperaturze im ciśnienie cząstkowe wodoru jest wyższe. Jako ilustrację powyższego, załączam fotografię, przedstawioną na rys. 6. Są to trzy widma, których fotografie zostały wykonane w następujących warunkach:



Rys. 6

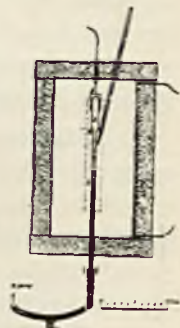
1. Ciśnienie pary rtęci 16 mm, ciśnienie wodoru 1.8 mm, temperatura 349° C.
2. Ciśnienie pary rtęci 16 mm, ciśnienie wodoru 2.5 mm, temperatura 906° C.
3. Ciśnienie pary rtęci 16 mm, ciśnienie wodoru 1.8 mm, temperatura 311° C.

To napozór dziwne zachowanie się natężenia pasm, które uderza w tabl. I, IV, V i VI, będzie przedmiotem rozważań § 9.

§ 8. Odległość od powierzchni rtęci. Ponieważ istnieją hipotezy, według których atomy rtęci, opuszczając powierzchnię ciekłą tego metalu, znajdują się bądź w stanie odkształconym, bądź też są zasocjowane w cząsteczki, przeto nasuwała się konieczność przekonania się, czy odległość od powierzchni rtęci nie wywiera wpływu na natężenie pasm, jak to ma miejsce w innych zjawiskach, że zacytuję fluorescencję par rtęci (praca p. Mrozowskiego — dotychczas nie opublikowana). Albowiem stężenie owych hypotetycznych cząsteczek, czy atomów, winno maleć, gdy odległość od powierzchni rtęci rośnie.

Występowanie pasm w części A rurki, przedstawionej na rys. 1, ze względu na sporą odległość od powierzchni rtęci, pozwalało przypuszczać, iż wpływ odległości od tej powierzchni nie może być wybitny.

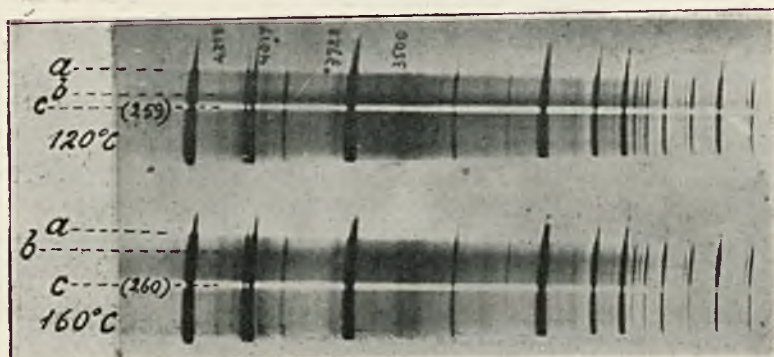
Celem rozstrzygnięcia tej kwestji, zbudowano rurę kwarcową, przed-



Rys. 7

stawioną na rys. 7. Nad powierzchnią rtęci P znajdowała się mieszanina wodoru i par rtęci, przyczem mieszanina ta była pobudzana do świecenia przy pomocy transformatora Tesli, którego jeden biegun był połączony z rtęcią a drugi z elektrodą zewnętrzną S . Wodór, filtrowany przez rozgrzany pallad, był wprowadzany do rurki A , poczem przez podniesienie poziomu rtęci rurka ta zostawała odcięta od reszty przyrządów. Całość była umieszczona w piecu elektrycznym, zaopatrzonym w podłużne okienko, które pozwalało rzucić obraz części PQ świecącej rurki na szczelinę spektrografu.

Rys. 8 przedstawia w ten sposób otrzymane widma przy dwóch różnych temperaturach: 120 i 160° C. Poziom a odpowiada powierzchni rtęci, b warstwie katodowej, c drucikowi piecyka, przecinającemu okienko.



Rys. 8

Ze zdjęć tych widzimy, że pasma występują wcale nie silniej w pobliżu powierzchni rtęci niż w punktach odleglejszych. Obraz rurki, który się w monochromatycznym świetle otrzymywało na kliszy przy szeroko otwartej szczelinie spektrografu, był mniej więcej naturalnej wielkości.

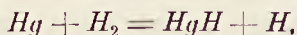
Ponieważ średnia droga swobodna atomu rtęci wynosi dla pierwszego z tych zdjęć około 0,01, cm. a dla drugiego około 0,002 cm, przeto odległość od powierzchni rtęci musiała się wyraźnie odbić na stężeniu hypotetycznych cząsteczek, czy też odkształconych atomów rtęci w różnych punktach rurki. Nie słabnące natężenie pasm przy oddalaniu się od powierzchni rtęci każe przypuszczać zatem, iż atomy, opuszczające tę powierzchnię, żadnej roli w badanym zjawisku nie odgrywają. Widzimy raczej, iż natężenie pasm jest silnie uzależnione od zjawisk, związanych z samem wyładowaniem.

§ 9. Przypuszczalny mechanizm zjawiska. Jest rzeczą pożyteczną zestawić te hipotezy, dotyczące mechanizmu zjawiska, które wydają się bardziej prawdopodobne.

A więc przede wszystkim wysoce prawdopodobnym nośnikiem omawianych pasm jest związek rtęci z wodorem. Przemawiają za tem dwa fakty: wyżej przytoczone doświadczenia, które stwierdzają decydującą rolę wodoru w zjawisku, oraz rozważania teoretyczne na temat małego momentu bezwładności nośników omawianych pasm (Hulthén, Kratzer).

Związek taki istnieje tylko jeden, nie zaś szereg różnych związków, w których rtęć wykazywałaby odmienne wartościowości; wskazują to znowuż dwa fakty: jednakowe zmiany natężenia wszystkich pasm w zależności od ciśnień cząstkowych i temperatury, oraz dokonane przez Hulthéna zszeregowanie pasm w dwa układy, posiadające wspólne końcowe poziomy energetyczne.

Co do wartościowości rtęci w omawianym związku, to hipoteza cząsteczki HgH wygląda nieco prawdopodobniejsza od innych; mianowicie doświadczenia Cario i Francka¹⁾ zdają się wykazywać, iż w mieszaninie wodoru i pary rtęci następuje częściowa dysocjacja cząsteczek wodoru, jeżeli są obecne atomy rtęci pobudzone. Opierając się na tych doświadczeniach, i na hipotezie związku wodorowo-rtęciowego, dochodzimy do następującej reakcji chemicznej



która skądinąd znajduje potwierdzenie w zanikaniu drugiego widma wodoru przy wzroście cząstkowego ciśnienia pary rtęci.

Zastosowanie prawa Guldberga-Waagego do naszej hipotetycznej reakcji, jak się można natychmiast przekonać, prowadzi do wniosku, iż ilość cząsteczek HgH musi być funkcją monotoniczną temperatury. Ponieważ z drugiej strony względne natężenie pasm w odniesieniu do prążków rtęci (tabl. IV, V i VI), rozpatrywane jako funkcja temperatury, posiada wyraźne maximum (którego położenie uzależnione jest od ilości wprowadzonego wodoru), oraz, ponieważ zmiany natężenia pasm i prążków przy niezmiennych ciśnieniach cząstkowych składników są prawdopodobnie z dużą dokładnością proporcjonalne do ilości odnośnych cząsteczek i atomów, przeto widzimy, że wynik doświadczenia przeczy przypuszczeniu o stosowalności prawa działania mas.

Wyjaśnienie sprzeczności nasuwa się samo przez się: 1^0 Związek rtęci z wodorem tworzy się prawdopodobnie tylko wtedy, jeżeli jeden ze

¹⁾ Zs.für Phys. II, str. 161 (1922.)

składników jest pobudzony, przez co reakcja może nie być odwracalna; w tym ostatnim wypadku równowaga dawałaby się osiągnąć jedynie dzięki rozbijaniu cząsteczek HgH i rekombinacji zdysocjowanych atomów wodoru, a prawo Guldberga-Waagego w swej prostej postaci wogóle nie byłoby stosowalne. 2^o Jeżeliby reakcja była odwracalna, to dysocjacja cząsteczek wodoru, która w wyższych temperaturach występuje samorzutnie, winna oczywiście zmieniać (zmniejszać) liczbę cząsteczek HgH .

Ze względu na wyżej cytowane doświadczenie Cario i Francka i na słabą samorzutną dysocjację cząsteczek wodoru skłaniałbym się raczej do pierwszego z tych wyjaśnień. Decydującą rolę w tworzeniu się związku rtęci z wodorem przypisałbym zatem nie tylko warunkom termodynamicznym, lecz również i elektrycznym (jak np. ilość pobudzonych atomów czy cząsteczek jednego ze składników). Osłabienie natężenia pasm w wyższych temperaturach wskazuje jednakże wyraźnie na rozpad związku HgH przy wzroście temperatury.

Podobnież możnaby wyjaśnić osłabienie natężenia pasm przy większych ciśnieniach wodoru.

Celem sprawdzenia, czy przypuszczalny związek HgH nie jest związkiem trwałym, powstającym w niewielkiej ilości w czasie wyładowań, wykonano szereg fotografii badanego widma w tych samych warunkach temperatur i ciśnień, jedne z rtęcią zupełnie świeżą, a inne z rtęcią, której pary, zmieszane z wodorem, przez dłuższy czas były poddawane wyładowaniom. Najmniejszego nawet śladu zmiany natężenia pasm nie stwierdzono. To ostatnie doświadczenie było jednocześnie sprawdzianem, czy przy danym typie wyładowań nie wchodzi tu w grę, poza temperaturą i ciśnieniami cząstkowymi, jakieś inne, bliżej nieznanne, czynniki.

§ 10. Streszczenie wyników. Stwierdzono, iż:

1. Natężenie pasm bardzo gwałtownie rośnie wraz z ciśnieniem cząstkowym wodoru, posiada maximum przy ciśnieniu wodoru mniejszem od 1 mm., poczem zaczyna powoli słabnąć (tabl. I).

2. Wraz z ciśnieniem pary rtęci natężenie pasm stale rośnie (tabl. II i III). Powyższe zostało stwierdzone dla ciśnień pary rtęci do 30 mm

3. Przy zmianie temperatury mieszaniny wodoru i pary rtęci, pobudzonej do świecenia drogą elektryczną, natężenie pasm posiada maximum, które odpowiada tem wyższym temperaturom, im ciśnienie cząstkowe wodoru jest większe (tabl. IV, V i VI).

4. Odległość od powierzchni rtęci ciekłej nie odgrywa dostrzegalnej roli w badanem zjawisku.

5. Różne pasma zmieniają swe natężenie w jednakowym stopniu przy zmianie warunków pobudzenia.

6. Przy słabych ciśnieniach pary rtęci w mieszaninie jej z wodorem ukazuje się wiele i czterolinjowe widmo wodoru. Pierwsze zanika już przy wzroście ciśnienia pary rtęci do 2 — 3 mm, drugie przy wzroście tegoż ciśnienia daleko większym (około 30 mm).

7. Za prawdopodobny nośnik omawianych pasm należy uważać związek HgH . Związek ten wydaje się nietrwały, przyczem tworzenie się jego jest najprawdopodobniej uzależnione w pierwszym rzędzie od ilości pobudzonych atomów, czy cząsteczek składników. Wzrost temperatury powoduje jego rozpad.

Na zakończenie pragnę i na tem miejscu złożyć Prof. S. Pięńkowskiemu serdeczne podziękowanie za kierowanie pracą i za cenne wskazówki, których mi nigdy nie szczędził.

Pragnę również wyrazić mą wdzięczność Departamentowi Nauki i Szkół Wyższych Ministerstwa W. R. i O. P., który przez udzielenie zasiłku pieniężnego w wysokim stopniu ułatwił mi pracę.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego*

Rękopis otrzymany 29 sierpnia 1926 r.

SPRAWOZDANIA I PRACE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO

ZESZYT VIII

COMPTES RENDUS DES SEANCES
DE LA SOCIÉTÉ POLONAISE DE PHYSIQUE

FASCICULE VIII

WARSZAWA
WYDANE Z ZASIŁKU WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA W. R. i O. P.

1927

WYDZIAŁ I KATEDRA

WYDZIAŁ I KATEDRA

WYDZIAŁ I KATEDRA

WYDZIAŁ I KATEDRA

SPIS RZECZY — TABLE DES MATIÈRES

Str.—Page

<i>Tadeusz Jerzy Woyno.</i> Badania krystalograficzne amalgamatu sztucznego Ag_3Hg_3 .— Etude cristallographique de l'amalgame artificiel $Ag^3 Hg^4$	1
<i>W. Kapuściński.</i> O fluorescencji pary kadmu. — Sur la fluorescence de la va- peur de cadmium.	5
<i>Szczepan Szczęniowski.</i> O wydajności fluorescencji roztworów. — Sur le rende- ment de la fluorescence des solutions.	53
Tablica. — Planche.	

TADEUSZ JERZY WOYNO

Badania krystalograficzne amalgamatu sztucznego Ag_3Hg_4

Etude cristallographique de l'amalgame artificiel Ag_3Hg_4

Sommaire

M. A. Weryha a publié récemment dans ce journal les résultats de ses recherches sur les amalgames¹⁾. Il a eu l'amabilité de me confier l'étude cristallographique de l'amalgame Ag_3Hg_4 obtenu par la méthode de W. Reinders²⁾.

Les aiguilles minces de cet amalgame ont l'aspect de prismes hexagonaux qui bien souvent sont striés longitudinalement. Les faces terminales manquent en général, mais parfois on les trouve sous forme d'un rhomboèdre. Les surfaces de ces faces terminales sont parfois creuses. Ces irrégularités proviennent d'un croisement rapide.

Les mesures effectuées à l'aide d'un goniomètre à deux cercles démontrent toutefois que les cristaux sont cubiques et que leur forme est simplement celle d'un rhombododécaèdre d (110) très allongé parallèlement à l'axe [111]. On observe au goniomètre en outre les faces n (211) dont les réflexes sont très faibles. Elle se trouvent bien souvent entre deux faces d (110) allongées, plus rarement entre une face allongée et l'autre terminale. Les dimensions de 4 cristaux mesurés ont été peu considérables (cf. le texte polonais de cette note).

Les coordonnées sphériques des faces obtenues sont d'accord avec leurs positions théoriques. Les différences ne dépassaient pas en général 3—4' pour les faces d (110) allongées; les positions des faces terminales dont 7 étaient mesurables—le cristal N° 3 n'en avait point—différaient

1) C. R. des Séances de la Soc. Pol. de Phys. Fasc. VII, 1926, p. 57.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 45, 1906, 609—627.

pour la distance polaire ρ : $\begin{matrix} +13' & -7' & +39' & +8' & +7' & +7' & -1' \end{matrix}$
 pour l'azimut φ : $\begin{matrix} +1^{\circ}43' (!) & +6' & +3' & -30' & -1' & -1' & +11' \end{matrix}$

Un cristal d'amalgame naturel de Moschellandsberg ayant la même forme a été étudié par Weisbach en 1858; son image se trouve reproduite dans l'ouvrage de V. Goldschmidt „Atlas der Krystallformen" Vol. I, Heidelberg 1913, tab. 10, fig. 14.

*Laboratoire de Minéralogie
de l'École Polytechnique à Varsovie*

Manuscrit reçu le 16 novembre 1926.

P. A. Weryha podał niedawno w niniejszem czasopiśmie rezultaty swych studjów nad amalgamatami srebra, złota i miedzi¹⁾. Powierzył mi on uprzejmię zbadanie postaci krystalograficznej amalgamatu Ag_3Hg_4 , otrzymanego metodą W. Reindersa²⁾.



Kryształy amalgamatu mają kształt cienkich igieł sześciobocznych, pozbawionych naogół prawidłowych zakończeń i często zbruzdzonych silnie w kierunku podłużnym. Niektóre z nich mają zakończenia trójścienne; na małych bardzo ścianach końcowych można było pod lupą obserwować nieprawidłowe wgłębienia, zajmujące nieraz większą część ściany (porównaj rysunek). Ujawnia się tu tendencja do wzrostu szkieletowego, łatwo dająca się wytłumaczyć szybkim przebiegiem wzrostu kryształów. Lepiej wykształcone kryształy mają wygląd słupa heksagonalnego, zakończonego płaskim romboedrem. W rzeczywistości jednak, jak to wykazały pomiary dokonane na goniometrze teodolitowym, mamy tu do czynienia z dwunastościanami rombami d (110) układu regularnego, bardzo wydłużonymi w kierunku osi [111].

Oprócz ścian d (110) dających dobre refleksy, występują znacznie mniejsze ściany n (211), jako zaledwie widoczne stępienia długich krawędzi dwunastościanu, znacznie rzadziej pomiędzy ścianami wydłużonymi i końcowymi; na górnych krawędziach nie było ich wogóle.

Wymiary kryształów badanych były nieznaczne:

¹⁾ Spraw. i Prace Polsk. Tow. Fiz., zes. VII, str. 57.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie, 45, 1906, 609—627.

N ^o kryszta- łowy N ^o du cri- stal	długość longueur	grubość épaisseur
	mm	
1	1.462	0.310
2	4.012	0.206
3	2.288	0.189
4	1.032	0.172

Zgodność pomiarów z teoretycznymi spólrzędnymi biegunowemi była dla wydłużonych ścian d (110), gdzie odchylenia naogół nie przekraczały 3—4', a wyjątkowo tylko dochodziły do kilkunastu minut. Ścian końcowych d (110) znaleziono wogóle na 4-ch kryształach siedem (kryształ N^o 3 nie posiadał ich wcale); odchylenia wynosiły dla odległości biegunowej ρ : +13', -7', +39', +8', +7' +7', -1', dla odpowiednich azymutów φ : +1^o 43' (!), +6', +3', -30', -1', -1', +11'.

Podobiznę kryształu naturalnego amalgamatu z Moschellandsbergu o takim samym pokroju podaje V. Goldschmidt w swym atlasie¹⁾ według dysertacji Weisbacha.

Oprócz kryształów igiełkowych występowały rzadko i drobnitkie tabliczki amalgamatu sztucznego, będące również dwunastościanami rombowemi spłaszczonemi równoległe do jednej ze ścian.

*Zakład Mineralogiczny
Politechniki Warszawskiej*

Rękopis otrzymany 16 listopada 1926 r.

¹⁾ V. Goldschmidt. Atlas der Krystallformen. Tom I, Heidelberg 1913, tabl. 10, fig. 14 według Weisbacha. Diss. Heidelberg (Freiberg) 1858. Taf. 2. Fig. 89.

W. KAPUŚCIŃSKI

O fluorescencji pary kadmu

Sur la fluorescence de la vapeur de cadmium

Sommaire.

L'auteur a mis en évidence deux formes nouvelles de la fluorescence de la vapeur de cadmium: la fluorescence à spectre de bandes dans la région visible et la fluorescence à spectre de raies¹⁾; de plus, il a étudié en détail la fluorescence ultraviolette mentionnée par M. van der Linden.

1. Méthode expérimentale.

On a pris des soins particuliers afin d'obtenir la vapeur de cadmium à l'état de pureté exceptionnelle. Une ampoule en quartz K (fig. 1) était soigneusement vidée et chauffée pendant quelques jours à 700°C environ pour éliminer les gaz adsorbés sur les parois. Un échantillon de cadmium (produit de distillation répétée dans le vide) ayant été introduit rapidement dans la partie C_1-C_2 , on faisait le vide et on chauffait l'ampoule de nouveau, la partie S plongée dans l'air liquide ne laissant pas pénétrer la vapeur de mercure dans K . Après avoir distillé plusieurs mm^3 de Cd dans l'ampoule, on la scellait en C_1 et on la séparait des pompes. On disposait ensuite l'ampoule au dedans d'un four électrique (fig. 2) et l'on éclairait la vapeur par un faisceau de lumière projeté au moyen d'une lentille en quartz. De la lumière de fluorescence on isolait au moyen de diaphragmes spéciaux placés dans le four un faisceau assez étroit qu'on dirigeait sur la fente d'un spectrographe. Ces diaphragmes étaient placés de façon à empêcher la lumière excitatrice diffusée sur les parois du ballon de pénétrer dans le spectrographe.

¹⁾ Une partie des résultats a été publiée antérieurement dans le journal „Nature“ 116, p. 170 et 863 (1925).

2. L'absorption dans la vapeur de Cd.

Les observations de M. M. Wood et Guthrie, Mc Lennan et Edwards, et de M. van der Lingen ont été vérifiées et étendues aux températures plus hautes. Vers 400°C la vapeur saturante commence à montrer une étroite bande d'absorption autour de la raie de résonance 2289 Å; aux températures plus élevées, cette bande devient dissymétrique: elle s'élargit plus rapidement dans la direction des ondes longues. Vers 720° C on constate l'absorption dans la région 2200 Å — 2400 Å (avec une limite nette vers 2200 Å). A 920° C environ, les raies de Cd 2195 et 2144 Å sont seulement affaiblies, tandis qu'une absorption très forte s'étend jusqu'à 2850 Å. Autour de la raie de résonance 3261 Å une bande très étroite d'absorption apparaît vers 600°C environ.

3. La fluorescence visible à spectre de bandes.

En faisant monter la température de l'ampoule qui contient la vapeur de Cd, éclairée par la lumière d'une étincelle condensée, jaillissant entre électrodes en Cd ou Fe, on constate l'apparition de la fluorescence visible à 400°C environ. Son intensité croît progressivement et l'on remarque sa coloration d'un bleu saturé. L'intensité de la fluorescence et ses variations avec la température dépendent essentiellement de la nature de la lumière excitatrice. Quoique l'étincelle et l'arc entre les électrodes en Cd ou Fe soient particulièrement actives, la lumière d'autres sources (étincelle aux électrodes en Zn, Hg, Cu, Mg, Al, C, Bi etc., arc à Hg) excite néanmoins une fluorescence plus ou moins forte. Suivant la nature de la source employée, elle peut présenter une intensité notable jusqu'aux températures de 1000°C environ.

Pour déterminer l'étendue de la région spectrale dans laquelle la fluorescence visible est excitée, on faisait passer la lumière excitatrice par des écrans en verre ou en verre uviol; de plus, on utilisait des raies spectrales, isolées au moyen d'un monochromateur à prismes. Les résultats obtenus montrent en général que la partie principale du domaine actif se trouve dans la même région du spectre que la bande d'absorption décrite plus haut, celle-là cependant est plus étendue. Aux faibles densités de vapeur, les ondes de longueur 2300 Å environ sont particulièrement actives; à des températures plus élevées, le faisceau dans lequel se manifeste la fluorescence excitée par ces longueurs d'onde apparaît plus court en conséquence de l'absorption croissante. L'excitation du faisceau long est due surtout aux ondes plus longues (p. ex. Cd 2749 Å, Mg 2800 Å etc) et, d'autre part, aux ondes très courtes (p. ex. Cd 2144,

2195 Å). La lumière qu'on a fait passer par un écran en verre excite aux températures élevées une fluorescence faible; cette observation prouve que la région active du spectre s'étend en partie au-dessus de 3100 Å, la bande d'absorption autour de 3261 Å jouant ici peut-être un certain rôle.

4. L'influence de la distillation.

En employant le récipient représenté dans la fig. 3, on a constaté qu'une distillation rapide du métal de la partie *N* vers *R* faisait apparaître la fluorescence avec une intensité très augmentée, même en présence de petites quantités de gaz étrangers qui l'affaiblissent notablement. D'autre part, l'existence d'une fluorescence intense dans des ampoules où une distillation permanente semble être exclue prouve que celle-ci ne constitue pas un facteur indispensable pour la fluorescence.

5. La structure du spectre de la fluorescence visible.

Ce spectre présente une large bande continue située entre 5100 et 3850 Å environ, s'estompant des deux côtés (plus graduellement du côté plus réfrangible). La fig. 4 montre les courbes de noircissement dans les spectrogrammes de la fluorescence visible, obtenus au moyen d'un microphotomètre enregistreur. La courbe *I* se rapporte à un spectre excité par la lumière de l'étincelle à *Cd*, à une température de 650° C; *II* — comme *I*, mais à 840° C; *III* — à l'excitation par l'étincelle à *Mg*, 670° C. Toutes ces courbes ont une allure semblable, cependant *I* présente une inclinaison plus forte dans la partie violette; ces petites différences pourraient être en rapport avec le déplacement de la région excitatrice correspondante. Le maximum de noircissement se trouve vers 4640 Å.

La partie du spectre de la fluorescence située entre 4200 et 3950 Å présente sur un fond continu un certain nombre de faibles maxima secondaires (fig. 5 et planche *I, A*) dont les longueurs d'onde ont été réunies dans le tableau 2. Ces cannelures sur le fond continu de la bande ne sont pas dues au phénomène d'absorption; elles sont bien liées à l'émission même de la fluorescence. On a pu montrer, en effet, que la vapeur de *Cd* ne présente pas de traces d'une absorption sélective dans la région considérée.

La courbe *IV* (fig. 4) montre la distribution de noircissement du fond continu qu'on peut observer sur certains spectrogrammes de la luminescence de la vapeur de *Cd*, excitée par les décharges d'un trans-

formateur Tesla. L'allure de cette courbe et la position du maximum présente une analogie prononcée avec les courbes examinées plus haut; c'est ce qui rend probable l'hypothèse d'après laquelle on aurait ici affaire au spectre de la fluorescence excitée par le rayonnement propre de la vapeur.

6. La fluorescence dans la région ultraviolette.

En excitant la vapeur de *Cd* par la lumière de l'étincelle à *Cd* on observe, à 450°C environ, une bande faible d'émission, située autour de la raie de résonance 2289 Å. Lorsque la densité de la vapeur augmente, l'intensité et l'étendue de la bande (dans la direction des ondes plus longues) croît également; un maximum prononcé se trouve vers 2310 Å (fig. 6, et planche *I, B*; température 530°C). La bande est terminée vers 3050 Å par une limite nette; entre 2630 et 3050 Å, elle est différenciée en bandes secondaires dont les longueurs d'onde, correspondant aux maxima de noircissement, ont été réunies dans le tableau 5, colonne *Cd II*. Aux températures plus élevées, l'intensité de la partie moins réfrangible augmente, celle de la partie plus réfrangible diminue par suite de l'absorption croissante dans cette région spectrale (fig. 7, 8a, 8b, planche *I, C* et *D*). Les longueurs d'onde des bandes secondaires observées aux températures plus élevées (700° — 800°C) sont réunies dans le tableau 5, col. *Cd I*; on y remarque certaines différences en comparaison avec le système *Cd II*.

Vers 550°C environ apparaît une nouvelle bande faible et étroite, située autour de la raie de résonance 3261 Å. Son intensité croît en même temps que la température s'élève; vers 950°C sa largeur atteint 150 Å.

D'autres sources de lumière comme les étincelles entre électrodes en *Zn, Mg, Al, C, Fe* etc., arc à *Hg*, excitent également une fluorescence ultraviolette du même type que celui décrit plus haut; cependant, la partie plus réfrangible, apparaissant aux températures basses, est ici beaucoup plus faible. La partie située entre 3050 — 2400 Å est, au contraire, bien développée; les systèmes de bandes relatifs à chaque mode d'excitation ont été réunis dans le tableau 5. Cf. aussi les fig. 9, 10 et planche *I, E* et *F*.

On ne peut considérer ces bandes secondaires comme des „raies” liées aux variations du mouvement rotatoire de la molécule (Pringsheim). En effet:

1-o Elles ont une apparence diffuse, se distinguant nettement de celle des raies proprement dites, présentes sur le même spectrogramme.

2-o Les intervalles entre des „pseudo-raies” consécutives sont relativement très grands, ce qui conduirait à des valeurs du moment d'inertie beaucoup trop petites.

3-o La distribution de l'intensité dans le système est contraire à celle qu'on trouve dans les cas typiques des bandes résolubles.

On pourrait plutôt considérer ces bandes comme des bandes „partielles” relatives à des modifications déterminées du mouvement oscillatoire de la molécule.

L'excitation monochromatique nous a permis de déterminer les régions principales d'excitation de la fluorescence ultraviolette. La formation de la partie „à ondes courtes” de cette fluorescence (intensité maxima vers 2300 Å, fig. 6) est due surtout aux longueurs d'onde situées autour de 2300 Å; la partie „à ondes longues” de la bande est excitée de préférence par des raies intenses de l'ultraviolet moins réfrangible (p. ex. *Cd* 2749 Å, fig. 7 et 8; *Zn* 2502 et 2558 Å, fig. 9; groupe *Mg* 2800 Å, fig. 10b, excit. monochrom.), surtout aux températures relativement élevées. L'examen du tableau 5 nous amène à conclure que les différentes raies excitatrices, situées dans la vaste région 2450—2750 Å font apparaître des systèmes de bandes secondaires presque identiques (colonne *Cd I*, *Zn*, *Hg*, *C*, *Fe*). Le cas de l'excitation par l'étincelle à *Mg* fait ici une exception marquée. Les différences entre les systèmes de bandes *Cd I* et *Cd II* (tableau 5) peuvent être attribuées au déplacement des régions relatives d'excitation.

7. Fluorescence à spectre de raies.

A) Emission des raies de cadmium.

En éclairant la vapeur de *Cd* par la lumière de l'étincelle de *Cd*, on obtient à des densités de vapeur très faibles (200°—300°C) l'émission des deux raies de résonance; c'est ce qui fut remarqué déjà, dans des conditions analogues, par MM. Terenin et Power. En faisant augmenter la densité de vapeur, on constate que l'intensité de la raie émise 3261 Å croît rapidement; vers 350° — 450°C apparaissent également les raies des deux premiers triplets des séries secondaires diffuse et nette. L'intensité des raies 2^3P — 3^3D passe par un maximum à la température de 600°C environ; aux températures élevées (900°C p. ex.) ces raies deviennent très faibles et l'on aperçoit le renversement de la raie 3261 Å. Le triplet 2^3P — 2^3S conserve une intensité notable jusqu'aux températures les plus élevées.

L'émission de la raie 3261 Å peut être excitée également par la

lumière d'autres sources (étincelle à *Zn*, *Cu*, *Mg*, *Al*, *C*, *Fe*; arc à *Hg*); on observe de même le fait remarquable suivant: la lumière de l'étincelle à *Zn*, *Mg*, *Fe*, *Al* etc. provoque l'émission du triplet $2^3P - 2^3S$, intense surtout aux températures élevées ($> 850^\circ\text{C}$)¹⁾. On a constaté de plus un faible rayonnement du triplet $2^3P - 3^3D$ sous l'action de la lumière de l'étincelle à *Fe* et à *Mg*.

On a prouvé que l'excitation intense de la raie de résonance 3261 \AA par la lumière de l'étincelle à *Cd*, aux températures supérieures à 350°C environ, n'est pas un phénomène de résonance proprement dite; en effet, quoique une lame en verre uviol n'absorbe point la raie 3261 \AA , son interposition néanmoins fait disparaître presque totalement l'émission de cette raie ainsi que celle des raies $2^3P - 3^3D$ et $2^3P - 2^3S$. L'excitation de ce dernier triplet doit avoir lieu principalement dans l'ultraviolet extrême puisque l'interposition d'une couche de quartz d'un centimètre d'épaisseur dans le trajet du faisceau excitateur fait disparaître le triplet $2^3P - 2^3S$ dans le spectre de fluorescence, dans le cas où l'on se servait de l'étincelle à *Cd* et à *Al* comme source de lumière. Au contraire, l'intensité des raies $2^3P - 3^3D$ ne change pas dans cette expérience d'une façon appréciable.

B) Réémission des raies intenses du spectre de la lumière excitatrice.

Les raies intenses qui sont situées dans le domaine de la bande de fluorescence ultraviolette apparaissent dans le spectre de fluorescence avec une intensité notable (fig. 6 — 10, planche *I*, *B — F'*). L'intensité du fond continu de ce dernier spectre croît d'une façon très marquée au voisinage de ces raies, de sorte que les courbes indiquant la distribution des intensités sont fortement élargies à la base. Il est certain qu'il ne s'agit pas, dans ce cas, d'une diffusion de la lumière de la raie dans la couche sensible de la plaque etc. D'autre part, l'étude microphotométrique des spectrogrammes de contrôle, pris aux températures basses, a montré que les traces extrêmement faibles de la lumière excitatrice, diffusée sur les parois du récipient, n'interviennent pas ici non plus d'une façon appréciable. L'ensemble de ces faits nous enseigne que le phénomène en question constitue une véritable réémission des raies excitatrices.

¹⁾ Une partie des résultats mentionnés a été obtenue indépendamment par M. Power (Phys. Rev. 26, 751, 1925).

8. L'influence sur la fluorescence de traces de gaz étrangers.

En chauffant le récipient contenant la vapeur de *Cd* dans une flamme d'un bec Bunsen pendant 20 heures environ, on constate la disparition presque complète de la fluorescence visible et de celle à spectre de raies; ce fait est surtout remarquable lorsqu'on observe la fluorescence aux températures relativement basses (500° — 650°C). Ce phénomène est dû, selon toute probabilité, à la présence de petites quantités d'hydrogène qui a pu diffuser à travers les parois de quartz chauffés au rouge. L'excitation sans électrodes, appliquée à un tel récipient, révèle en effet la présence dans le spectre de quelques raies d'hydrogène qui avaient été absentes avant le chauffage.

L'addition d'une petite quantité de vapeur de mercure semble augmenter notablement l'intensité de l'émission du triplet $2^3P - 2^3S$ ainsi que celle de la raie 3261 Å.

La présence d'une petite quantité d'hydrogène ou de vapeur de mercure n'a pas une influence appréciable sur l'intensité de la fluorescence ultraviolette à spectre de bandes et sur la réémission des raies excitatrices.

*Institut de Physique Expérimentale
de l'Université de Varsovie*

Manuscrit reçu le 2 janvier 1927.

I

Przegląd badań dotychczasowych

Fluorescencję pary kadmu w dziedzinie nadfioletowej odkrył van der Lingen. W krótkiej notatce¹⁾ autor ten podaje, że oświetlał parę kadmu, zawartą w kulce kwarcowej, światłem iskry, bijącej pomiędzy elektrodami z kadmu lub cyny; gdy temperatura kulki, ogrzewanej palnikiem Bunsena, wynosiła około 280° C, można było sfotografować wiązkę fluorescencyjną, odpowiadającą drodze promieni pobudzających w kulce, za pomocą aparatu fotograficznego o obiektywie kwarcowym. Aby rozstrzygnąć, czy mamy tu do czynienia z promieniowaniem rezonansowym,

¹⁾ S. van der Lingen, Zs. f. Phys. 6, 403, 1921.

czy z fluorescencją, van der Lingen oświetlał kulkę wydzielonemi prążkami kadmu, przypadającymi w pobliżu 2289 \AA (prążek rezonansowy). Nie podaje on szczegółów, dotyczących szerokości wydzielonego obszaru widmowego oraz sposobu monochromatyzowania światła pobudzającego; można jedynie domyślać się, że posługiwał się przytem metodą „ogniskowania”.

Świecenie, wypromieniowane przez parę kadmu, badano przy użyciu spektrografu kwarcowego. W tych warunkach van der Lingen nie otrzymał promieniowania rezonansowego, natomiast stwierdził, że przy gęstości pary, przy której prążek 2289 \AA jest pochłonięty, pojawia się fluorescencja o widmie pasmowym, sięgającym do 2314 \AA , ograniczonem zaś ostro przy 2289 \AA . Przy większych gęstościach pary granica ta przesuwa się, zapewne wskutek pochłaniania, do 2313 \AA , pasmo zaś rozszerza się aż do 3005 \AA , gdzie kończy się również nagłym spadkiem natężenia. Od 2745 do 3005 \AA pasmo jest prążkowane i składa się z 16 prążków, skupiających się w stronę fal krótszych.

Prążki iskry cynowej, położone w okolicy 2289 \AA , pobudzają we fluorescencji to samo widmo, aczkolwiek daleko słabiej, tak, iż van der Lingen nie mógł w tych warunkach dostrzec prążkowanej budowy pasma w części $3000\text{--}2750 \text{ \AA}$.

Autor podkreśla również, że nie udało mu się dostrzec śladu fluorescencji w części widzialnej widma.

Zagadnieniem promieniowania rezonansowego pary kadmu zajęli się prawie równocześnie A. D. Power¹⁾, oraz A. Terenin²⁾. Power wykazał, że w świeżo wytworzonej parze kadmu można pobudzić wypromieniowanie obu prążków rezonansowych: 2289 \AA ($1^1S - 2^1P$) i 3261 \AA ($1^1S - 2^3P_1$), przez naświetlanie jej silną iskrą kadmową.

W obszernej pracy nad pobudzaniem optycznem par różnych metali, Terenin stosował, jako źródło światła, łuk próżniowy, dający prążki bardzo ostre. W razie potrzeby monochromatyzował światło pobudzające metodą ogniskowania („Fokalmonochromator”). Naczynko, zawierające parę metalu, składało się z dwu części, które mogły być ogrzewane niezależnie od siebie w piecach elektrycznych.

W tych warunkach pobudzenie pary kadmu przez całkowite promieniowanie łuku kadmowego powodowało wypromieniowanie obu prążków rezonansowych 2289 i 3261 \AA ; pobudzenie przy pomocy wydzielonego prążka 2289 \AA dawało w emisji tylko sam prążek pobudzający. Jeżeli jednak w naczynku zachodziła destylacja kadmu, w pierwszym przypad-

1) A. D. Power, Phys. Rev. 23, 293, 1924.

2) A. Terenin, Zs. für Phys. 31, 26, 1925.

ku emisja była znacznie wzmocniona, w drugim zaś pojawiał się również prążek 3261 Å. Terenin przypisuje to współdziałaniu cząsteczek.

Praca niniejsza miała na celu szczegółowe zbadanie zjawisk, występujących w parze kadmu przy pobudzaniu optycznym; część wyników ogłoszono już poprzednio w „Nature”¹⁾ i w „Sprawozdaniach i Pracach Polskiego Towarzystwa Fizycznego”²⁾.

II

Metoda doświadczalna

Głównym celem, który postawiono sobie przy opracowywaniu metody doświadczalnej, było otrzymanie pary kadmu w stanie możliwie czystym; w szczególach metoda ta była wynikiem długotrwałych prób, pozwalających na wprowadzanie stopniowych ulepszeń. W pierwszych stadiach pracy zjawiska fluorescencji, występujące przy użyciu różnych naczynek, okazywały niekiedy pewne różnice, zwłaszcza pod względem natężenia. Te rozbieżności, które przypisać należy prawdopodobnie obecności drobnych zanieczyszczeń w parze kadmu, zostały stopniowo usunięte i naczynka, użyte do badań decydujących, zawierały już wszystkie parę kadmu o jednakowej, bardzo wybitnej, zdolności fluoryzowania. W przedstawionym niżej opisie metodyki doświadczalnej w jej postaci ostatecznej, będziemy mieli sposobność podania paru przykładów zmian i ulepszeń, wprowadzonych w ciąg pracy.

Materiałem pierwotnym był kadm metaliczny *Kahlbaum* („purissimum”) w sztabkach, który trzykrotnie jeszcze przedestylowano w próżni³⁾. Odcięty kawałek metalu, o masie paruset mg, wytrawiano w kwasie azotowym w celu usunięcia zanieczyszczeń powierzchniowych, przemywano dokładnie wodą destylowaną, suszono szybko w strumieniu powietrza i wprowadzano do części wstępnej aparatury próżniowej. Tak traktowany metal zachowywał powierzchnię błyszczącą, nie okazując śladów utlenienia.

Za naczynka, zawierające parę kadmu, służyły przeważnie kulki kwarcowe cienkościenne o średnicy 3–4 cm. Kulkę taką (*K*, rys. 1), dolutowywano do rurki kwarcowej *R*₁, długości około 20 cm, posiadającej

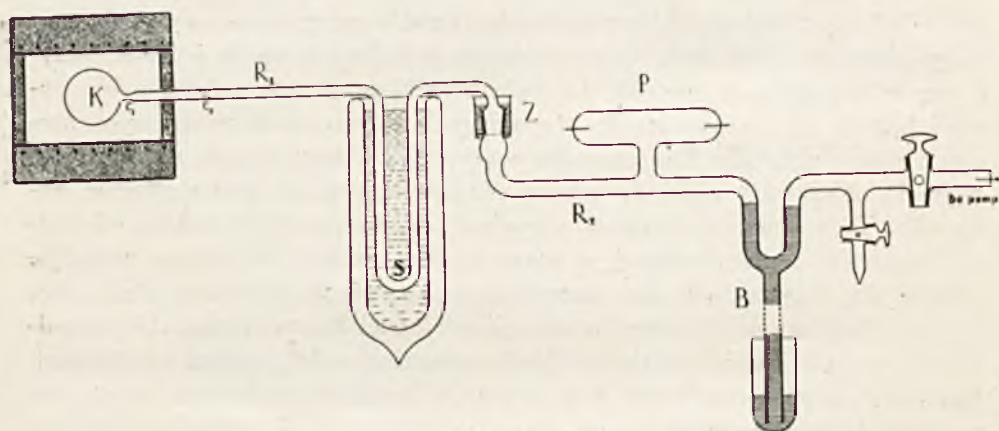
1) *Nature*, 116, 170 i 863, 1925.

2) „Sprawozdania i Prace Polskiego Towarzystwa Fizycznego”, V, 51, 1925.

3) Za udzielenie mi w tym celu pozwolenia korzystania z jego własnej pracowni składam p. prof. W. Broniewskiemu szczerze podziękowanie.

tuż przy kulce przewężenie C_1 . Rurka ta przechodziła w skraplarkę S , wykonaną również z kwarcu, w celu uniknięcia w tej części aparatury jakichkolwiek bądź połączeń, uszczelnianych smarem, lakiem czy rtęcią. Skraplarka łączyła się z kolei z dotartym korkiem kwarcowo-szklanym Z , uszczelnionym rtęcią. Do rurki szklanej R_2 dolutowywano z boku rurkę Geisslera P , służącą jako wskaźnik próżni. Zamknięcie rtęciowe barometryczne B i krany odcinały opisaną część aparatury od układu pomp: dyfuzyjnej typu Langmuira, oraz typu Volmera („D-Pumpe”), tudzież rotacyjnej olejnej.

Po starannem wymyciu części kwarcowej $K - Z$ kwasami i wodą destylowaną, przyłączano ją do aparatury próżniowej. W celu usunięcia gazów adsorbowanych i okludowanych w ściankach kulki, ogrzewano ją



Rys. 1

wraz z sąsiednią częścią rurki R_1 w piecu elektrycznym do temperatury około 700°C w ciągu kilkadziesiąt godzin. Próbowano stosować do wyżarzania naczynek temperatury wyższe, na przykład 800°C — 900°C , lecz pociągało to za sobą niejednokrotnie zmatowanie powierzchni kwarcu. Zjawisko to stanowi wielką przeszkodę przy użyciu kwarcu w temperaturach bardzo wysokich w badaniach, gdzie możliwie dobra przezroczystość ścianek jest istotnym warunkiem powodzenia.

Początkowo wyżarzano kulki palnikami gazowymi (dmuchawką lub palnikami Bunsena), jednakże zarzucono ten sposób ze względu na dyfuzję wodoru, a może i innych gazów, poprzez kwarc rozżarzony. Gazy te, okludowane w ściankach, mogą wydzielać się później przy silnem ogrzewaniu kulek podczas ich użycia i zanieczyszczać parę badaną.

W pierwszych stadjach pracy wprowadzano kawałek kadmu do rur-

ki R_1 przed rozpoczęciem pompowania i wyżarzania naczynka. Okazało się to jednak niewłaściwe, gdyż para rtęci, pochodząca z pomp i uszczelnień, tworzy z metalem amalgamat, który potem przy destylacji dostaje się do kulki. Temu przypisać należy fakt, że niektóre naczynka tak przygotowane, okazywały w widmie fluorescencji prążek rtęciowy 2537 Å, pomimo późniejszego chłodzenia skraplarki S w ciekłym powietrzu. Należało więc zmienić metodę.

Po przerwaniu ogrzewania kulki, wpuszczano na chwilę powietrze do aparatury, zdejmowano część kwarcową z zatyczki Z i wrzucano do rurki R_1 bezpośrednio przedtem przygotowany kawałek metalu, poczem w odległości 7—8 cm od C_1 robiono w płomieniu gazowo-tlenowym drugie przewężenie C_2 (unikając oczywiście ogrzania metalu, znajdującego się w pobliżu C_1). Następnie zakładano zatyczkę Z , zanurzano skraplarkę S w ciekłym powietrzu i rozpoczynano pompowanie. Oczywiście jest rzeczą, że w tych warunkach para rtęci nie mogła przeniknąć do rurki R_1 .

W celu usunięcia gazów, które mogłyby ulec adsorbcji na ściankach naczynka podczas opisanych zabiegów, ogrzewano je ponownie łącznie z przewężeniem C_1 w ciągu kilku godzin do temperatury około 900° C, pompując prawie nieustannie. Metal, leżący w rurce R_1 , ogrzewano małym płomykiem gazowym, aby usunąć możliwe ślady lotnych zanieczyszczeń.

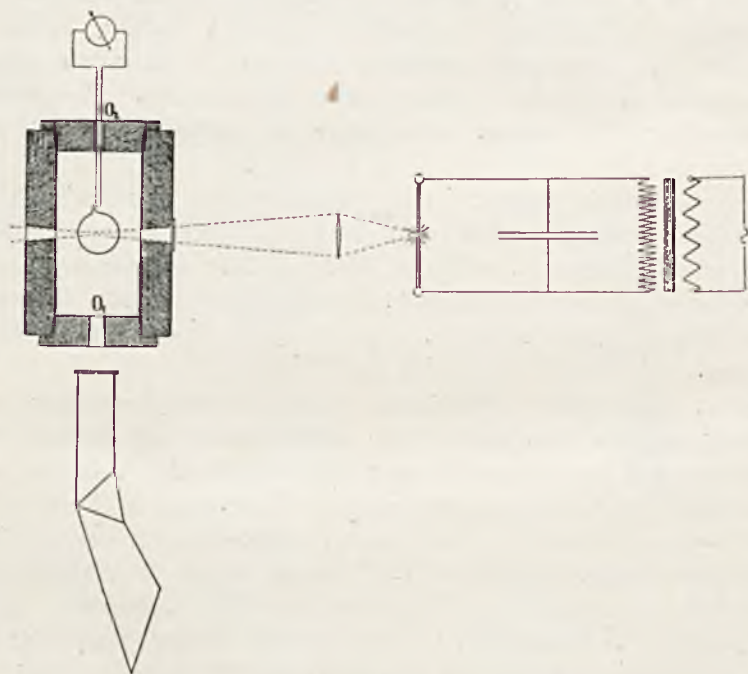
Wkońcu przerywano wyżarzanie kulki i wdestylowywano do niej przy pomocy palnika dmuchawkowego kilkadziesiąt mg kadmu; ilość ta pozwalała otrzymać parę nasyconą przy najwyższych niemal temperaturach, jakie stosowano przy badaniu fluorescencji. Przewężenie C_2 nie pozwalało metalowi przedestylowywać się prawie całkowicie ku skraplarce S , co zachodziło przy braku przewężenia. Ostatnią wreszcie czynnością przy przygotowaniu naczynek było odlutowanie ich płomieniem tlenowym w przewężeniu C_1 . Odcinanie to wykonywać należy przy ogrzewaniu możliwie słabem¹⁾, dlatego też przewężenie C_1 powinno być wąskie i o cienkich ściankach. Podczas destylacji i odcinania pompy muszą być oczywiście w ciągłym ruchu.

Pomimo stosowania wszelkich ostrożności, odlutowane naczynie kwarcowe nie może okazywać tak wysokiego stopnia opróżnienia jak szklane, gdyż kwarc w temperaturze swej plastyczności jest przenikliwy dla gazów płomienia; samo odlutowanie musi więc wprowadzić do naczynka ich ślady. W każdym razie jednak w dobrze przygo-

¹⁾ Na to samo zwraca uwagę A. D. P o w e r w pracy (Phys. Rev. 26, 762, 1925), o której jeszcze będzie mowa w dalszym ciągu.

towanych kulkach ciśnienie gazów w temperaturze pokojowej nie przekracza zapewne paru tysięcznych mm rtęci, gdyż przy silnem pobudzeniu wyładowaniami bezelektrodowymi można było zauważyć jedynie niebieską fluorescencję katodową ścianek kwarcowych. Wiadomo, że ten typ wyładowań nadaje się zwłaszcza do wykrywania najdrobniejszych pozostałości gazów, jak to między innymi wykazują szczegółowe badania p. W. Majewskiego¹⁾). Na pozbycie się tych resztek gazów obcych pozwoliłaby tylko zmiana metody odlutowywania, na przykład odcinanie w próżni.

Przygotowane w opisany sposób naczynko gotowe było do użytku.



Rys. 2

Unikając dotykania palcami (co powoduje często powstawanie matowych śladów), umieszczano kulkę w piecu elektrycznym (rys. 2). Składał się on z rury azbestowej kilkunastu cm długości, a 7 — 10 cm średnicy wewnętrznej, wzmocnionej warstwą szkła wodnego z kaoliną i poczernionej wewnątrz starannie odpornym na wpływ wysokich temperatur dwutlenkiem manganu. Na rurze nawijano kilka m drutu nichromowego o średnicy

¹⁾ W. Majewski, Sprawozdania i Prace Polsk. Tow. Fiz., VI, 15, 1926.

0.5 mm i pokrywano go grubą warstwą azbestu. Piec posiadał dwa otwory boczne o świetle 0.5 — 1.0 cm, zamykane w razie potrzeby płytkami kwarcowymi; wyloty pieca można było zamknąć zapomocą grubych zatyczek azbestowych, opatrzonych również w otwory (O_1 i O_2 , rys. 2). Przez jeden z nich wchodziły do wnętrza druty ogniwa termoelektrycznego (nichrom-konstantan), którego spojenie znajdowało się tuż przy kulce; przez otwór boczny rzucano wiązkę światła pobudzającego, fluorescencję zaś obserwowano przez drugi otwór na osi pieca.

Intensywne światło, padające na kulkę kwarcową o powierzchni niezupełnie równej, powodowało powstawanie licznych odbłasków, które mogłyby uniemożliwić badanie niektórych zjawisk fluorescencyjnych. To też możliwie dokładne usunięcie światła rozproszonego stanowiło jedną z większych trudności praktycznych przy wykonaniu niniejszej pracy. Przewyciężono ją przez umieszczenie wewnątrz pieca ruchomych przesłonek z poczernionego azbestu, zakrywających odbłaski i jaśniejsze miejsca na kulkach. Pozatem okazało się pożytecznym częściowe zaklejenie otworu obserwacyjnego O_1 w celu wydzielenia odpowiednich części pola widzenia. Zastosowanie owych przesłonek wywoływało jednak znaczne zmniejszenie natężenia światła, padającego na szczelinę spektrografu, skutkiem czego czas ekspozycji przedłużał się znacznie. Jeżeli powierzchnia kulki uległa zmatowaniu wskutek dłuższego ogrzewania do temperatur około 900°C lub wyższych, wówczas żadne ostrożności nie pozwalały usunąć szkodliwego światła rozproszonego i na-czyńko takie stawało się bezużytecznym.

Za źródło światła pobudzającego fluorescencję służyły przeważnie iskry skondensowane pomiędzy elektrodami z różnych metali, łuk żelazny, węglowy i kadmowy oraz lampa rtęciowa (kwarcowa). Iskrę, o długości zazwyczaj 4—5 mm, zasiliał prąd wtórny cewki (około 30 cm długości iskrowej), pracującej jako transformator przy napięciu prądu pierwotnego 120 V, a natężeniu 4—5 A; pojemność, włączona równolegle do iskry, wynosiła około 1000 cm.

Wiązka promieniowania pobudzającego, zogniskowana przez soczewkę kwarcową, przechodziła przez naczynko i drugi otwór boczny pieca, nie dając na jego ściankach jasnej plamy światła rozproszonego. Szczelinę spektrografu umieszczano w odległości paru cm od otworu O_1 i ustawiano na największe natężenie widma, posiłkując się oceną wzrokową widma fluorescencji widzialnej. Używano niemal wyłącznie dwu spektrografów kwarcowych firmy *Leissa* oraz *Fuessa*, o dyspersji około 50 \AA na 1 mm w okolicy 2900 \AA , tudzież spektrografu szklanego *Fuessa* o dyspersji około 40 \AA na 1 mm w pobliżu 4500 \AA . Zapewniały

one większą jasność widma w porównaniu do innych spektrografów o dyspersji większej, co pozwalało zmniejszyć kilkakrotnie czas ekspozycji; zmienny w zależności od warunków, osiągał on nieraz kilkunastu godzin, najczęściej zaś wynosił od trzech do pięciu godzin. Posługiwano się przeważnie kliszami Lumière'a „Grands Instantanés”, jedynie do zdjęć fluorescencji widzialnej używano także klisz panchromatycznych Ilforda. Najbardziej typowe i charakterystyczne spektrogramy badano fotometrycznie, wyznaczając krzywe fotometryczne przy pomocy mikrofotometru samozapisującego Molla. W celu wyznaczenia przebiegu krzywej zaczerpnięć kliszy w zależności od natężenia światła padającego, otrzymywano fotografie odpowiednich znaczków czułości.

III

Pochłanianie w parze kadmu

Przed przystąpieniem do opisu zjawisk fluorescencji, obserwowanych w parze kadmu, należy rozpatrzyć pokrótce jej widmo absorbcyjne, gdyż znajomość jego jest konieczna dla wyjaśnienia spostrzeżeń, dotyczących obszarów pobudzenia różnych części widma fluorescencji.

Wood i Guthrie¹⁾, Mc Lennan i Edwards²⁾ oraz van der Lingen³⁾ stwierdzili, że para kadmu zaczyna pochłaniać w temperaturze około 280° C prążek rezonansowy 2289 Å, w wyższych zaś temperaturach również prążek 3261 Å, przyczem wraz ze wzrostem gęstości pary dokoła 2289 Å rozwija się pasmo symetryczne, sięgające 200 Å szerokości. Według Wooda, dodanie małej ilości rtęci do naczynia z kadmem sprawia, iż pasmo pochłaniania staje się niesymetryczne, rozszerza się mianowicie bardziej ku falom dłuższym.

W celu sprawdzenia tych spostrzeżeń wykonano szereg fotografii widma absorbcyjnego pary kadmu. Za naczynia absorbcyjne służyły kulki, używane do badania fluorescencji; źródłem światła była najczęściej iskra kadmowa, próby bowiem użycia za podkład ciągły widma łuku węglowego nie dały zadawalniających wyników z powodu silnych odbłasków wewnątrz spektrografu. Wyniki tych spostrzeżeń można streścić jak następuje:

¹⁾ R. W. Wood and D. V. Guthrie, *Astrophys. Journ.* 29, 2, 1909.

²⁾ J. C. Mc Lennan and E. Edwards, *Phil. Mag.* (6), 30, 695, 1915.

³⁾ J. S. van der Lingen, *l. c.*, p. 403.

W temperaturze około 300°C pochłanianie zaznacza się jedynie pełnym osłabieniem prążka 2289 \AA ; przy 400°C jest on już całkowicie pochłonięty, wraz z dalszym podnoszeniem się temperatury powstaje dokoła niego symetryczne pasmo absorbcyjne, sięgające od 2307 do 2265 \AA (przy 600°C). W tej też temperaturze poczynają zaznaczać się pochłanianie prążka rezonansowego 3261 \AA , jak to zauważył również van der Linden. Przy dalszym podwyższaniu temperatury pasmo, zlokalizowane w pobliżu 2289 \AA , staje się wybitnie niesymetryczne: w stronę fal krótkich rozszerza się bardzo powoli i kończy się ostrą granicą około 2200 \AA (dla temperatur $700^{\circ}\text{--}750^{\circ}\text{C}$); ku falom długim natomiast pochłanianie posuwa się znacznie szybciej, nie okazując wyraźnego ograniczenia. Około 730°C możemy stwierdzić całkowite pochłonięcie obszaru od 2200 do 2400 \AA , przy 800°C od 2200 do 2550 \AA , przyczem prążek kadmowy 2573 \AA jest bardzo znacznie osłabiony, a pochłanianie tła sięga poza 2650 \AA . Wreszcie w najwyższej temperaturze do której sięgali nasze doświadczenia (około 920°C) pochłanianie z jednej strony znacznie osłabia prążki 2195 i 2144 \AA z drugiej zaś sięga aż do 2850 \AA . Dokoła 3261 \AA istnieje w tej temperaturze bardzo wąskie pasemko absorbcyjne, które częściowo tylko osłabia prążek kadmowy o znacznym natężeniu przy 3252 \AA .

Niesymetrii pasma pochłaniania nie można tu przypisać obecności rtęci, jak objaśnia swe doświadczenia Wood: przedewszystkiem bowiem w dwóch naczynkach używanych nie występował wcale prążek rtęciowy 2537 \AA ani w emisji (przy fluorescencji), ani w absorbcji (w przeciwieństwie do pracy Mc Lennana, gdzie na fotografiach występuje on bardzo wybitnie); powtóre, widmo absorbcyjne pary kadmu w jednym z pierwszych naczynek, które istotnie zawierało ślady rtęci, nie różni się dostrzegalnie od widma wyżej omawianego.

W związku z tem wspomnieć można, że również domieszka wodoru (o ciśnieniu rzędu wartości 1 mm rtęci) nie oddziaływa w sposób dostrzegalny na widmo absorbcyjne pary kadmu, ujawniając natomiast wpływ decydujący na występowanie fluorescencji pasmowej w dziedzinie widzialnej.

Należy tu zaznaczyć, że w tej ostatniej dziedzinie widma nie można było stwierdzić pochłaniania, zwłaszcza selektywnego, nawet przy największych gęstościach pary kadmu.

Fluorescencja pasmowa w dziedzinie widzialnej

1. Występowanie fluorescencji w zależności od temperatury

Podnosząc stopniowo temperaturę kulki, oświetlanej naprzykład przy pomocy iskry kadmowej, można spostrzec przy temperaturze około 400°C ślad wiązki fluorescencyjnej, ograniczonej wyraźnie odpowiednio do biegu promieni pobudzających. Przy dalszem podnoszeniu się temperatury natężenie jej szybko wzrasta, barwa zaś przybiera piękny odcień błękitny. Jasny blask pieca w temperaturach wyższych przeszkadza w znacznej mierze bezpośredniej obserwacji fluorescencji, jednak filtr ze szkła niebieskiego, usuwając blask pieca, pozwala stwierdzić jej występowanie przy najwyższych temperaturach osiągniętych, to jest około 1000°C . Natężenie wiązki fluorescencyjnej jest naogół największe w pobliżu ścianki wejściowej i maleje w miarę posuwania się wzdłuż wiązki wskutek pochłaniania promieni pobudzających. Natężenie w oznaczonym punkcie wiązki może zmieniać się przy zmianie temperatury w sposób nie monotoniczny; w różnych temperaturach bowiem w grę wchodzi, jak zobaczymy w dalszym ciągu, promieniowania pobudzające o różnej długości fali i współczynnika pochłaniania. Zresztą, zarówno ogólne natężenie fluorescencji, jak i jego zmiany z temperaturą, zależą w sposób wybitny od źródła światła pobudzającego.

Jest rzeczą charakterystyczną, że fluorescencja, zarówno obecnie omawiana, jak i fluorescencja nadfioletowa oraz prążkowa, występują przy tak wysokich ciśnieniach i gęstościach pary, jakie panować muszą w parze nasyconej w najwyższych temperaturach badanych; stosunki te ilustruje tablica 1¹⁾.

Wartości dla temperatury 1000°C ujęto w tablicy w nawias dla zaznaczenia, że w naczynkach używanych para w tej temperaturze zapewne nie była już nasycona.

Jest rzeczą wysoce prawdopodobną, że liczne i różnorodne zmiany, które okazuje fluorescencja pary kadmu we wszystkich swych formach: widzialna, nadfioletowa i prążkowa, przy zmianach temperatury, są związane bezpośrednio z różną gęstością pary, w mniejszym zaś stopniu zależą od temperatury samej przez się. Pracując nad parą nienasyconą

¹⁾ Obliczona według wzoru Hildebranda; por. np. W. Broniewski, „Metalografia”, Lwów—Warszawa, 1921, p. 54.

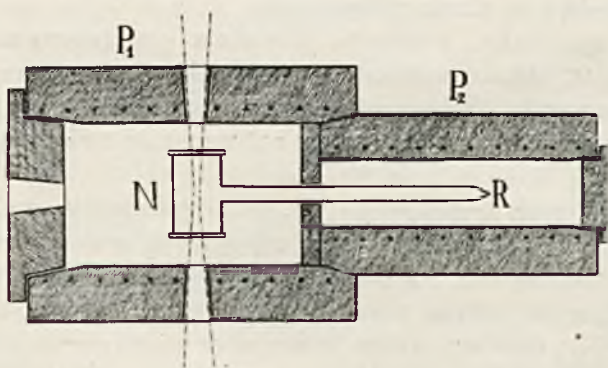
TABLICA 1.

Temp.	Ciśn. pary nasyconej Cd w mm. rt.	Temp.	Ciśn. pary nasyconej Cd w mm. rt.
200° C	0.00035	700° C	176.9
300	0.036	800	1000
400	0.94	900	2205
500	10.6	(1000)	(6310)
600	68.2		

o dowolnie zmiennej gęstości możnaby było badać oddzielnie wpływ obu powyższych czynników.

2. Wpływ destylacji

Wood i van der Lingen podkreślają w swej pracy¹⁾ nad fluorescencją pary rtęci znaczenie procesu parowania dla pojawiania się



Rys. 3.

fluorescencji. Znajdujemy tam nawet tak kategoryczne twierdzenie: „The fact is definitely established that only fresh formed mercury vapor is capable of exhibiting fluorescence”.

¹⁾ R. W. Wood and S. van der Lingen, *Astrophys. Journ.* 54. 149, 1921.

W celu przekonania się, czy natężenie fluorescencji pary kadmu również zwiększa się podczas destylacji metalu, wykonano następujące doświadczenie.

Naczyńko walcowate N (rys. 3), opatrzone dwoma okienkami płaskorównoległymi, posiadało dolutowaną rurkę R tak, iż części N i R można było ogrzewać niezależnie od siebie w dwóch piecykach oddzielnych. W tych warunkach stwierdzono przede wszystkim, że w stanie statecznym, gdy oba piecyki ogrzane były do tej samej temperatury, fluorescencja widzialna występowała bardzo słabo, znacznie słabiej niż w później używanych naczynkach kulkowych. Można to, zdaje się, przypisać obecności drobnych zanieczyszczeń, pochodzących z ogrzewania naczynka N za pomocą palników gazowych w czasie odpompowywania. Jeżeli jednak przepędzano większą część metalu do N (gdzie osiadał on przeważnie na okienkach w postaci drobnych kropelek), a następnie ogrzano silnie ów nalot małym płomykiem gazowym, to przy oświetlaniu naczynka występowała bardzo intensywna fluorescencja, zanikająca prawie zupełnie z chwilą, gdy ostatnia kropelka metalu ulatniała się z okienka. Natężenie jej wzrastało wraz z prędkością parowania; dlatego też było znacznie mniejsze, gdy proces destylacji zachodził wskutek powolnego stosunkowo ogrzewania się pieca P_1 , spowodowanego przez zwiększenie natężenia prądu, przy jednoczesnym ostygnięciu piecyka P_2 . Proces odwrotny, destylowanie metalu z R do N , nie wzmacniał śladów fluorescencji, istniejących w naczynku w stanie statecznym.

To samo naczyńko, ponownie starannie przygotowane, okazywało drobne pęknięcie, tak, iż wewnątrz znajdowało się powietrze o ciśnieniu zapewne paru mm rtęci. W warunkach statecznych nie można było dostrzec śladów fluorescencji; przy energicznym zaś usuwaniu nalotu metalu z okienek pojawiała się słaba wiązka niebieska.

Z wyników tych wnioskujemy, że proces parowania zwiększa w wysokim stopniu natężenie fluorescencji, nawet w obecności niszczących ją domieszek gazów obcych. Jednakże występowanie fluorescencji w naczynkach kulkowych, gdzie trwała destylacja zdaje się wykluczona, dowodzi, że nie jest ona warunkiem koniecznym występowania fluorescencji.

3. Wpływ domieszek gazów obcych na pojawianie się fluorescencji widzialnej

O wpływie tym wspominaliśmy już wyżej; bezpośrednio można go stwierdzić w sposób następujący.

Jeżeli naczyńko, okazujące silną fluorescencję, ogrzewać będziemy

w płomieniu palnika Bunsena, przekonamy się, że natężenie fluorescencji stopniowo zmniejsza się, po kilkunastogodzinnem zaś ogrzewaniu zanika niemal całkowicie: wiązka fluorescencyjna przedstawia się wówczas w postaci ledwo dostrzegalnego (przez filtr niebieski) śladu. W temperaturach wysokich (np. powyżej 800°C) fluorescencja występuje w naczynku takim nieco intensywniej, pozostając jednak kilkanaście razy słabszą od normalnej. Fakt ten jest niewątpliwie skutkiem przenikania gazów z płomienia (głównie wodoru) poprzez kwarc rozżarzony. Obecność wodoru stwierdzono, umieszczając kulkę (w temperaturze zwykłej) w polu przemiennym transformatora Tesli; w widmie tak pobudzonego świecenia wystąpiły wyraźnie prążki wodoru H_{β} i H_{γ} , których przed ogrzewaniem nie było. Być może, iż także inne gazy płomienia, np. lekkie węglowodory, mogą dyfundować przez kwarc rozżarzony.

Na karb wpływu zanieczyszczeń należy też zapewne złożyć fakt, wspomniany już poprzednio, że w początkowych stadiach pracy, gdy metodyka przygotowywania kulek nie była jeszcze tak dokładnie wypracowana jak później, — występowały często wyraźne różnice w zdolności fluoryzowania różnych naczynek, kolejno przygotowanych. Jest też rzeczą prawdopodobną, że van der Lingen nie mógł dostrzec fluorescencji widzialnej z tych samych przyczyn: naczynka swoje ogrzewał np. palnikami gazowymi, co, jak widziliśmy, sprawia już po kilku godzinach wyraźne osłabienie fluorescencji; należałoby też przypuścić, że i stopień opróżnienia naczynek świeżo przygotowanych nie był dostateczny.

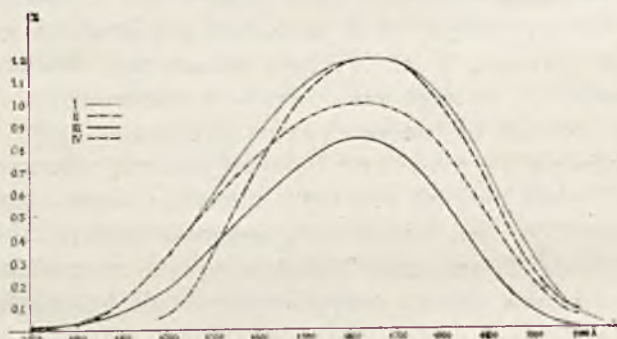
4. Budowa widma fluorescencji widzialnej

Widmo to przedstawia się w postaci bardzo szerokiego, napozór ciągłego pasma, sięgającego od 5100 \AA do 3850 \AA w przybliżeniu, przy czym położenie granic, gdzie pasmo nieznacznie przechodzi w tło kliszy, zależy w wysokim stopniu od zaczernienia otrzymanej fotografii i od użytego spektrografu; dotyczy to szczególnie granicy krótkofalowej. Liczby podane odnoszą się do bardzo intensywnego widma, uzyskanego przy pomocy spektrografu szklanego; na niektórych jednak fotografiach, otrzymanych przy użyciu spektrografów kwarcowych o wielkiej sile świetlnej, rozciąga się ono poza 3600 \AA . — Załączone krzywe (rys. 4) ilustrują przebieg zaczernień kliszy w zależności od długości fali¹⁾. Krzywa I przed-

¹⁾ Zaczernienie określamy, jak wiadomo, jako $\log \frac{I_0}{I}$, gdzie I oznacza natężenie wiązki świetlnej, przechodzącej przez dane miejsce na kliszy przy pomiarze mikrofoto-

stawia widmo fluorescencji, pobudzonej przez światło iskry kadmowej w temperaturze 650°C , *II* — jak *I*, lecz w temperaturze 840°C , *III* — przy zastosowaniu iskry magnezowej w temperaturze 670°C .

Krzywe te okazują, że rozkład zaczernień na fotografiach widma fluorescencji jest niesymetryczny, ujawniają one mianowicie łagodniejszy spadek w stronę fal krótkich, bardziej zaś nagły ku falom długim. Stwierdzamy następnie, że kształt krzywych jest prawie jednakowy: dotyczy to szczególnie *II* i *III*; krzywa *I* posiada nieco bardziej stromy spadek zaczernienia w części fioletowej. Dalszy zasięg w nadfiolet przy temperaturach wyższych występuje również na fotografiach, otrzymanych przy pomocy spektrografu kwarcowego. Maximum zaczernienia przypada około 4630 \AA , przyczem krzywa *I* zdaje się okazywać nieznaczne przesunięcie maximum w stronę fal długich (4650 \AA). Być może, iż wspom-



Rys. 4.

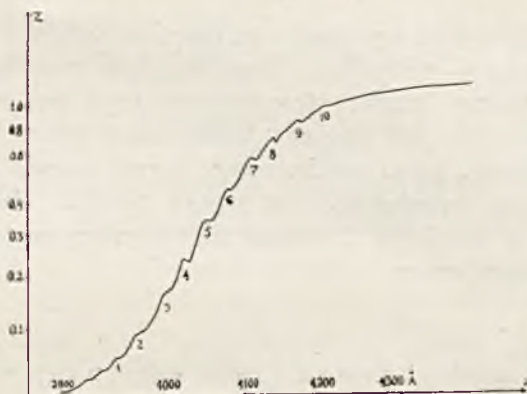
niane niewielkie różnice w rozkładzie natężeń są w związku z przesunięciem odpowiednich obszarów pobudzenia fluorescencji; jak zobaczymy w dalszym ciągu, w przypadku krzywej *III* np., obszar pobudzenia był znacznie przesunięty w stronę fal dłuższych w porównaniu do obszaru widmowego, czynnego w przypadku, przedstawionym na krzywej *I*.

Część pasma fluorescencyjnego, położona pomiędzy 3950 i 4200 \AA , okazuje charakterystyczną budowę: na tle napozór zupełnie ciągłego pasma zarysowują się mianowicie około dziesięciu słabych największości wtórnych, w odstępach malejących w stronę fal krótkich. (Por. odbitkę *A* w tablicy *I*. Wtórne te pasma występują zarówno przy pobudzeniu

metrycznym, I_0 zaś natężenie wiązki przepuszczonej przez nicnaświetlone tło kliszy. Bezpośrednio z krzywej mikrofotometru odczytujemy wielkości proporcjonalne do I oraz I_0 , mianowicie odchylenie galwanometru.

iskrą kadmową, jak i żelazną, lecz pojawiają się wyraźniej jedynie na spektrogramach silnie naświetlonych; o tem, czy posiadają one wyraźne główce, możnaby rozstrzygnąć dopiero przy użyciu większej dyspersji i węższej szczeliny spektrografu. Rysunek 5, wykreślony według odpowiedniej krzywej mikrofotometrycznej, daje obraz falistego spadku zaczernienia kliszy w omawianej części widma, zaś w tablicy 2 zestawiono długości fali, odpowiadające największościom zaczernienia, wymierzone przy pomocy komparatora. Pomiaru te są niezbyt dokładne ze względu na słabe wogóle wyodrębnienie pasm wtórnych z tła; jednakże, jak wskazuje dość prawidłowy przebieg różnic, błąd liczb podanych nie przewyższa zapewne $1 - 2 \text{ \AA}$.

Nasuwa się przypuszczenie, że omawiana budowa pasma fluorescencji jest skutkiem pochłaniania światła fluorescencji przez parę w szeregu



Rys. 5. Pasma wtórne we fluorescencji widzialnej.
Pobudzenie: iskra Fe; temperatura 870° C .

wąskich pasm, przypadających w miejscach obserwowanych najmniejszości natężenia. Jednakże, jak wspomniano poprzednio, umyślne zbadanie widma absorbcyjnego pary kadmu nie okazało śladów pochłaniania selektywnego w dziedzinie widzialnej. Zjawisko pasm wtórnych jest więc niewątpliwie związane bezpośrednio z emisją fluorescencji.

Na niektórych fotografiach widmowych świecenia pary Cd w rurkach próżniowych, pobudzanego wyładowaniami transformatora Tesla przy użyciu elektrod zewnętrznych, otrzymywałem silny podkład widma ciągłego, sięgający w przybliżeniu od 5100 do 4100 Å. Pomiar zaczernień tego pasma dał krzywą (rys. 4, IV), której przebieg okazuje wybitne podobieństwo do poprzednio rozpatrywanych krzywych I, II i III, aczkolwiek spadek zaczernień w stronę fal krótkich jest tu bardziej stromy; położenie

TABLICA 2.

Pasma wtórne we fluorescencji widzialnej.

N ^o	λ	N ^o	λ
1	3955 Å	6	4080 Å
2	3977	7	4109
3	4001	8	4141
4	4027	9	4174
5	4054	10	4207

największości—około 4650 Å—zgadza się również dobrze z wartością, otrzymaną dla fluorescencji widzialnej. Dane te czynią prawdopodobnym przypuszczenie, że pasmo ciągłe, otrzymywane przy wzbudzeniu z pomocą elektrod zewnętrznych, jest pasmem fluorescencji widzialnej, pobudzanej, jako zjawisko wtórne, przez nadfioletowe prążki kadmu, wysyłane przez parę pod wpływem wyładowań. Jest rzeczą możliwą, że różnice w rozkładzie natężeń są skutkiem działania silnych pól przemiennych przy pobudzeniu bezelektrodowym.

5. Obszar pobudzenia fluorescencji widzialnej

W celu zorientowania się w położeniu i rozciągłości obszaru widmowego, który zdolny jest do pobudzania omawianej fluorescencji, stosowano rozmaite źródła światła, jak: iskry pomiędzy elektrodami z *Cd*, *Zn*, *Hg*, *Cu*, *Mg*, *Al*, *Pb*, *Sn*, *C*, *Bi*, *Sb*, *Tl*, *Fe*, łuk żelazny i kadmowy, oraz lampę rtęciową. Stwierdzono, że wszystkie te źródła pobudzają mniej lub więcej wybitną fluorescencję; obszar jej pobudzenia musi więc być szeroki. Najbardziej czynną jest iskra i łuk pomiędzy elektrodami kadmowymi i żelaznami; bardzo słabą fluorescencję wzbudza lampa rtęciowa, zapewne z powodu trudności skondensowania jej światła w wiązce o dostatecznie małym przekroju. Łuk węglowy zdaje się nie wzbudzać dostrzegalnie fluorescencji, przynajmniej w temperaturach niezbyt wysokich (około 650° C). Zresztą, jak już wspomniano wyżej, stosunek wzajemny natężeń fluorescencji, wzbudzonej przez różne źródła światła, zależy w wysokim stopniu od gęstości pary kadmu, co pozostaje w związku z rozciągłością pasma absorbcyjnego.

Umieszczenie płytki szklanej lub uwiolowej o grubości 1 mm w biegu promieni pobudzających zmniejsza naogół natężenie fluorescencji tak znacznie, że początkowo, przy użyciu naczynek, okazujących dość słabą fluorescencję, pozostałe jej ślady były niedostrzegalne. Jednakże w dalszym ciągu przekonano się przy powtórzeniu tych prób z naczyńkami, w których para kadmu fluoryzowała bardzo silnie i przy użyciu znacznie wzmocnionego światła wzbudzającego, że nie mamy tu do czynienia zazwyczaj z całkowitem zgaszeniem światła fluorescencji. Zbadanie absorpcji używanego szkła i uwiolu okazało, że płytka szklana o grubości 1 mm przepuszczała dobrze fale dłuższe od 3150 \AA i dopiero poniżej 3050 \AA pochłanianie było zupełne. 1 mm uwiolu nieznacznie jedynie osłabia promieniowanie o długości fali około 2800 \AA , a nawet przepuszcza jeszcze ślad prążka kadmowego 2573 \AA . Można więc stąd wnioskować, że obszar pobudzenia fluorescencji widzialnej sięga w każdym razie powyżej 3100 \AA , jako granicy pochłaniania w szkłe.

W tablicy poniższej podano przybliżone oceny wzrokowe natęże-

T A B L I C A 3.

Wzbudzanie fluorescencji widzialnej (przez filtry).

		Temperatura 540°C	Temperatura 820°C
Iskra <i>Cd</i>	szkło:	wiązka b. słaba	słaba, lecz wyraźna
	UV:	słaba	dość silna
Iskra <i>Zn</i>	szkło:	niedostrzegalna	słaba, lecz wyraźna
	UV:	niedostrzegalna?	dość silna
Iskra <i>Mg</i>	szkło:	niedostrzegalna?	słaba, wyraźna
	UV:	dobrze widzialna	b. silna
	2 UV:	słaba	—
Iskra <i>Al</i>	szkło:	niedostrzegalna	b. słaba
	UV:	niedostrzegalna?	wyraźna
Iskra <i>Fe</i>	szkło:	niedostrzegalna	b. wyraźna
	UV:	słaba	silna
	2 UV:	śląd	—

nia fluorescencji, pobudzanej przez różne źródła przy zastosowaniu filtrów szklanych i uwiolowych.

Istotnie pewnych danych, dotyczących obszaru pobudzenia fluorescencji, może udzielić tylko stosowanie monochromatycznego światła wzbudzającego. Jest to jednak połączone zwykle z tak znacznym zmniejszeniem natężenia, że badania stają się wysoce utrudnione. W danym przypadku jednak udało się otrzymać wyniki zupełnie określone. Posługiwano się monochromatorem pryzmatycznym kwarcowym Leissa; tuż przed szczeliną wejściową (o szerokości około 0.5 mm) ustawiano iskrę badaną. Wiązkę monochromatyczną ogniskowano na naczynku przy pomocy kondensora. Obserwacji dokonywano przeważnie *à bout*, umieszczając oko prawie na przedłużeniu wiązki promieni wzbudzających; filtr niebieski oddał tu wielkie usługi. Wyniki streszczone są w tablicy 4. Wskazują one, że położenie głównego obszaru wzbudzenia fluorescencji widzialnej zgadza się w ogólnym zarysie z obszarem pochłaniania pary kad-

T A B L I C A 4.

Wzbudzenie monochromatyczne fluorescencji widzialnej.

Temperatura około 530° C	Temperatura około 850° C
Iskra <i>Cd</i> : prążek 2195 Å—fluorescencja b. słaba; grupa 2265 — 2320 Å — intensywna; prążki 2573 i 2749 Å — niedostrzegalna.	Iskra <i>Cd</i> : prążki 2144 i 2195 Å — wyraźna fluorescencja; grupa około 2300 Å, prążki 2573 i 2749 Å — dość silne wzbudzenie; prążki o falach dłuższych — niedostrzegalna?
Iskra <i>Zn</i> : (niema dostrzegalnego wzbudzenia).	Iskra <i>Zn</i> : prążki 2502 i 2558 Å — dość intensywna fluorescencja; grupa w okolicy 2800 Å — słaba fluorescencja; grupa w okolicy 3300 Å — b. słaba fluorescencja.
Iskra <i>Mg</i> : grupa około 2800 Å — fluorescencja słaba.	Iskra <i>Mg</i> : grupa około 2800 Å — b. silna fluorescencja; grupa około 2930 Å — wyraźna fluorescencja.
Iskra <i>Fe</i> : obszar pobudzenia zawarty w granicach 2200 — 2680 Å, maximum około 2330 Å.	Iskra <i>Fe</i> : początek krótkofalowy dostrzegalnego obszaru pobudzenia około 2300 Å, najsilniejsze pobudzenie w pobliżu 2580 i 2740 Å, koniec obszaru pobudzenia w okolicy 2900 Å.

mu. W niższych temperaturach i przy mniejszych gęstościach pary czynne są głównie fale krótsze, w okolicy 2300 \AA (iskra *Cd*, *Fe*); przy wzrastającej gęstości pary można stwierdzić skracanie się wiązki fluorescencyjnej, pobudzanej przez te promieniowania, wskutek rosnącego pochłaniania ich w parze, a nawet ograniczanie się fluorescencji niemal do płaskiej warstewki przy ściance kulki. Wzbudzenie zaś normalnej, długiej wiązki fluorescencyjnej, staje się w temperaturach wyższych udziałem fal coraz dłuższych, np. *Cd* 2749 \AA , *Mg* 2800 \AA i t. p., — z drugiej zaś strony fal bardzo krótkich (*Cd* 2144 , 2195 \AA), które poczynają wchodzić w obręb pasma absorbcyjnego. Jednakże wzbudzanie fluorescencji np. przez grupę *Mg* 2800 \AA w temperaturach niskich wskazuje, iż obszar jej pobudzenia jest znacznie rozleglejszy, niż ten, gdzie zaznacza się wyraźnie pochłanianie w naszych warunkach, to jest przy użyciu stosunkowo krótkiego słupa pary. Również wzbudzanie fluorescencji poprzez filtr szklany nie jest dostatecznie wyjaśnione. Być może, że w tym przypadku wchodzi w grę pasmo absorbcyjne dokoła 3261 \AA , jakkolwiek przeciw temu przemawiałaby jego pozorna wąskość; możnaby przypuścić, że skuteczne pochłanianie rozciąga się dokoła 3261 \AA tak daleko, iż umożliwiałoby pobudzenie fluorescencji np. przez grupę prążków *Zn* 3345 — 3282 \AA .

IV

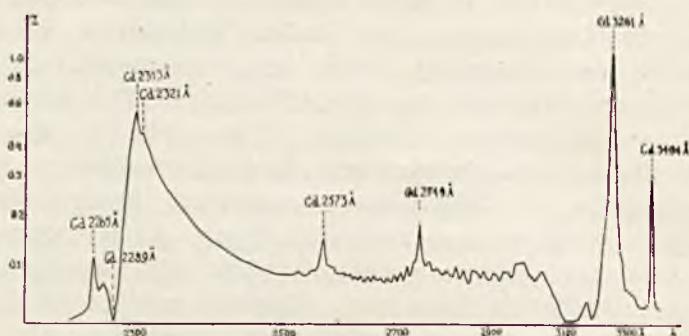
Fluorescencja pasmowa w dziedzinie nadfioletkowej

Fluorescencja pary kadmu w dziedzinie nadfioletkowej widma przedstawia daleko więcej różnorodnych cech niż w dziedzinie widzialnej. Aby uniknąć licznych powtarzań, najdogodniej będzie opisać jedno zjawisko jako typowe, a następnie rozpatrzyć zmiany, zachodzące w niem przy zmianie warunków pobudzenia. Jako takie zjawisko typowe, opiszemy fluorescencję, wzbudzoną przez promieniowanie iskry kadmowej.

1. Występowanie i budowa widma fluorescencji nadfioletkowej w zależności od temperatury i rodzaju pobudzenia

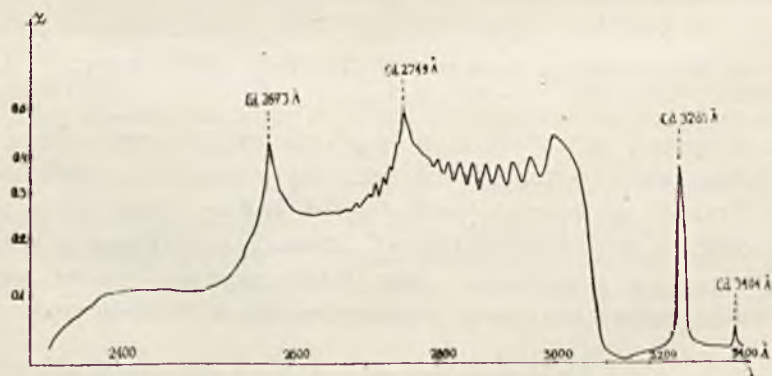
Przy podnoszeniu się temperatury naczynka, zawierającego parę nasyczoną kadmu, otrzymujemy, jako pierwsze zjawisko fluorescencji w obszernem znaczeniu słowa, — wypromieniowanie obu prążków rezonanso-

wych 2289 i 3261 Å, o którym jeszcze będzie mowa w dalszym ciągu. W temperaturze powyżej 400° C prążek 2289 Å odwraca się wskutek reabsorbpcji w parze otaczającej, a dokoła niego zaczyna rozwijać się (ok. 450° C) wąskie słabe pasmo emisyjne. Początkowo zaznacza się ono tylko



Rys. 6. Fluorescencja nadfioletowa „krótkofalowa”.
Pobudzenie: iskra *Cd*; temperatura 530° C.

przy samym prążku 2289 Å, jako jego obustronne ograniczenie; przy 500° C sięga już z jednej strony do prążka 2265 Å, który je ostro kończy, z drugiej zaś przekracza grupę prążków 2313—2321 Å, występującą na jego tle i rozciąga się dalej ku falom długim, gdzie około

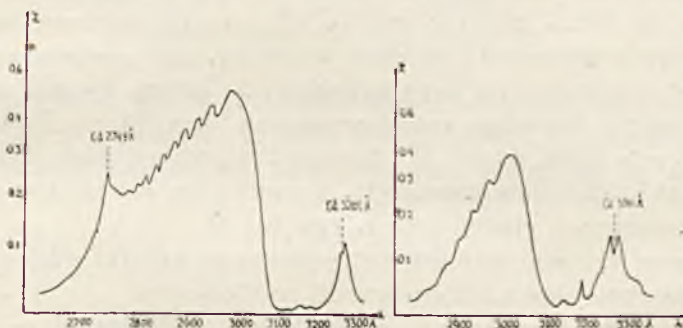


Rys. 7. Fluorescencja nadfioletowa „długofalowa”.
Pobudzenie: iskra *Cd*; temperatura 700° C.

3050 Å kończy się również nagle. Maximum natężenia przypada około 2310 Å, spadek zaś w stronę fal dłuższych jest szybki, tak, że powyżej 2500 Å pasmo jest już bardzo słabe. (Rys. 6). Przy dalszym podnoszeniu się temperatury natężenie części długofalowej wzrasta, a jednocześnie

brzeg krótkofalowy pasma fluorescencyjnego odsuwa się stopniowo od 2289 Å ku okolicy 2313 Å, wskutek rozszerzania się pasma pochłaniania. Część długofalowa fluorescencji okazuje pomiędzy 3050 Å a 2630 Å wyraźną budowę, mianowicie składa się z dwudziestu kilku pasm wtórnych, obustronnie zatartych, występujących na tle mniej lub więcej intensywnym, napozór zupełnie ciągłym. Odległości pomiędzy nimi oraz wyodrębnienie z tła maleją w stronę fal krótkich tak, iż w okolicy 2600 Å niepodobna już ich od tła odróżnić.

W miarę podnoszenia się temperatury natężenie części długofalowej fluorescencji nadfioletowej zwiększa się, część zaś krótkofalowa słabnie wskutek rosnącego pochłaniania; granica krótkofalowa przestaje być wyraźna i przesuwa się stopniowo ku falom długim. Około 650—750° C część długofalowa występuje w całej rozciągłości z największym natężeniem (rys. 7 i tabl. I, B); w temperaturach jeszcze wyższych i ona z kolei zaczyna zanikać



Rys. 8a.

Fluorescencja nadfioletowa.

Pobudzenie: iskra Cd:
temperatura 830° C.

Rys. 8b.

Fluorescencja nadfioletowa.

Pobudzenie: iskra Cd:
temperatura 950° C.

od strony fal krótkich: w 800° C sięga niedaleko poza 2700 Å, by w końcu w temperaturach około 950° C ograniczyć się do słabego pasma pomiędzy 3050 a 2850 Å, w którym odróżnić można już tylko parę pierwszych pasm wtórnych. (Rys. 8a i 8b; tabl. I, D). W związku z tem i stosunek energii, wypromieniowanych we fluorescencji nadfioletowej i widzialnej, przesuwa się w tych wysokich temperaturach bardzo silnie na korzyść fluorescencji widzialnej.

Przy znacznych gęstościach pary można także stwierdzić fakt, że widmo końcowej części wiązki fluorescencyjnej jest wielokrotnie słabsze od widma części początkowej, wskutek pochłaniania promieni wzbudzących na ich drodze wewnątrz naczynka.

W temperaturze około 550°C pojawiają się zaczątki nowego pasma emisyjnego dokoła prążka rezonansowego 3261 \AA . W 800°C jest on już wyraźnie odwrócony dzięki reabsorbacji i otacza go wąskie słabe pasmo, prawie symetryczne, szerokości kilkudziesięciu \AA . W 950°C pasmo to rozszerza się, obejmując obszar około 150 \AA ; być może, iż mamy tu jedynie pierwsze stadia rozwoju nowego obszaru fluorescencji, analogiczne do zaczątków pasma dokoła 2289 \AA w temperaturze np. 500°C (Por. rys. 8a i 8b).

Na tle fluorescencji pasmowej rzucają się w oczy wybitne maxima natężenia, podobne do nałożonych na widmo prążków, w miejscach, gdzie przypadają dwa silne prążki widma iskry kadmowej: 2573 i 2749 \AA . Zjawisko to omówimy jeszcze w dalszym ciągu; tu zwrócimy tylko uwagę na wybitny związek położenia tych największości z rozkładem natężeń tła fluorescencji pasmowej. Natężenie to mianowicie wzrasta w miarę zbliżania się ku prążkom wspomnianym już w znacznej odległości od nich: kilkudziesięciu do 100 \AA , tworząc niejako ich szeroką podstawę (np. rys. 7). Wpływ ten staje się jeszcze bardziej widoczny, gdy porównamy ten rozkład natężeń z otrzymanym przy zastosowaniu innego światła wzbudzającego o prążkach odmiennie rozmieszczonych (rys. 9). — Zjawisko omawiane występuje najwybitniej w obszarze temperatur, gdzie fluorescencja pasmowa jest intensywnie rozwinięta, zaznacza się natomiast o wiele słabiej w temperaturach niższych (por. rys. 6 i 7).

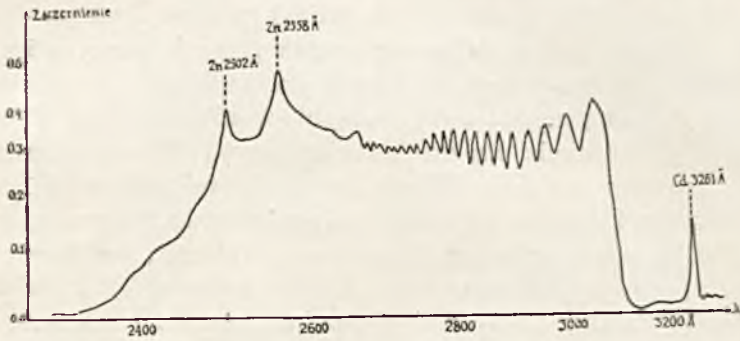
Załączone krzywe mikrofotometryczne oraz odbitki z klisz (tablica I) ilustrują omawiane postaci fluorescencji nadfioletowej.

Przy badaniu fluorescencji nadfioletowej, pobudzanej przez inne źródła światła, spotykamy, oprócz cech wspólnych, występujących przy każdym sposobie pobudzenia, wielką różnicę w szczegółach zjawiska.

Przedewszystkiem należy zaznaczyć, że fluorescencja nadfioletowa, ograniczona od strony fal krótkich, która stanowi najwybitniejszą część widma w temperaturach niższych przy wzbudzaniu za pomocą iskry kadmowej, odgrywa naogół rolę mniej wybitną przy wzbudzaniu światłem innych źródeł. Przy użyciu np. iskry glinowej, miedzianej lub żelaznej, istnieje wprawdzie w temperaturach około 550° — 600°C fluorescencja, ograniczona wyraźnie w pobliżu 2300 \AA , lecz nie posiada ona tam wyraźnego maximum natężenia i jest wogóle o wiele słabsza, niż w przypadku wzbudzania światłem iskry kadmowej; równocześnie zaś pojawiająca się fluorescencja długofalowa o zawilej budowie widma stanowi najbardziej charakterystyczny element widma. Przy użyciu iskry magnezowej, intensywna fluorescencja występuje wogóle tylko w obszarze pomiędzy grupą prążków w okolicy 2800 \AA a końcem długofalowym pasma, przypadającym

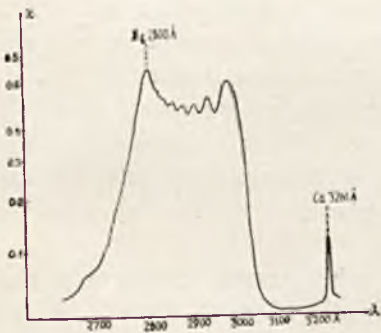
w pobliżu 2990 Å (rys. 10). Po stronie fal krótszych od 2800 Å mamy szybki spadek natężenia i tylko bardzo nikły ślad fluorescencji sięga do 2300 Å.

Przy podnoszeniu się temperatury natężenie części długofalowej

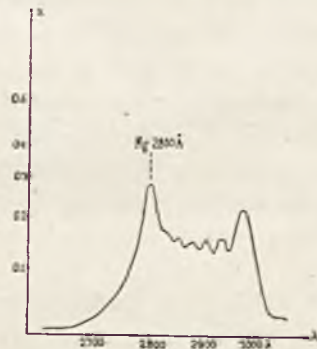


Rys. 9. Fluorescencja nadfioletowa.
Pobudzenie: iskra Zn; temperatura 700° C.

wzrasta, dochodząc np. w przypadku pobudzenia światłem iskry magnezowej do bardzo znacznych wartości (np. Tablica I, F'), poczem w temperaturach najwyższych pasmo fluorescencyjne skraca się od strony krót-



Rys. 10a.
Fluorescencja nadfioletowa.
Pobudzenie: iskra Mg;
temperatura 600° C;
spektrograf F u e s s a.



Rys. 10b
Fluorescencja nadfioletowa pobudzona
monochromatycznie grupą Mg 2800 Å;
temperatura 700° C;
spektrograf L e i s s a.

kofalowej, podobnie, jak to widzieliśmy poprzednio przy pobudzeniu iskry kadmową. Analogicznie też dokoła 3261 Å pojawia się słaba emisja pasmowa, dostrzegalna przy długich ekspozycjach już przy temperaturze oko-

ło 600° C (pobudzenie światłem iskry żelaznej), bardziej zaś wybitna dopiero powyżej 750 — 800° C.

Pasma wtórne, które poznaliśmy jako elementy składowe fluorescencji „długofalowej”, wzbudzonej promieniowaniem iskry kadmowej, występują również przy użyciu innych źródeł światła. Do cech wspólnych tych widm zaliczyć można: położenie poszczególnych pasm, które jest niemal identyczne we wszystkich zbadanych przypadkach, z wyjątkiem wzbudzenia światłem iskry magnezowej; następnie zmniejszanie się wyrazistości pasm w miarę posuwania się ku falom krótszym. W szczegółach jednak występują znaczne różnice. Wobec niejednakowej całkowitej szerokości pasm fluorescencyjnych, a wspólnego w przybliżeniu ich początku długofalowego, liczba pasm wtórnych, które mogą wystąpić, jest bardzo różna, od 6 w przypadku wzbudzenia iskrą *Mg*, do przeszło 20, które otrzymujemy, stosując światło iskry *Cd*. Następnie, prążki, należące do promieniowania pobudzającego, wywierają omawiany już, wybitny wpływ na rozkład natężeń podkładu ciągłego oraz samych pasm wtórnych; w związku z różnym położeniem tych prążków w widmie, ogólny rozkład natężeń oraz wyrazistość pasm może przedstawiać wybitne różnice (rys. 7, 9 i 10, oraz tabl. I).

Porównyując widma, otrzymane przy pobudzeniu fluorescencji przez światło różnych źródeł, spostrzec można rzecz dość charakterystyczną, mianowicie, że początek długofalowy pasma w przypadku pobudzenia przez kadm ma wygląd taki, jak gdyby dwa pierwsze pasma wtórne zlały się częściowo z sobą, tworząc jedno szersze; inne źródła światła, jak iskra *Zn*, *Mg*, *C*, *Fe*, łuk rtęciowy, dają odmienny początek pasma fluorescencyjnego, z wyraźnym wyodrębnieniem dwóch pierwszych pasm wtórnych. Magnez natomiast wyróżnia się wybitnym przesunięciem całego układu pasm wtórnych wraz z jego początkiem długofalowym (por. tabl. 5).

W tablicy 5 podano długości fali największych zaczerpień pasm wtórnych dla widm, wzbudzanych przez światło różnych źródeł, zmierzone przy pomocy komparatora. Dokładność pomiarów pierwszych pasm nie może być znaczna z powodu rozmytego ich wyglądu; w dalszych błąd nie przekracza zapewne 1 do 2 Å; przy końcu każdej serji dokładność znów maleje z powodu słabego wyodrębnienia pasm z tła kliszy.

W przypadku pobudzenia światłem iskry *Cd*, budowa pasma fluorescencji nadfioletkowej zmienia się dostrzegalnie przy podnoszeniu się temperatury. W temperaturach niższych (np. około 550° C) pasma wtórne w obszarze 2750 — 2630 Å są wyraźnie zróżniczkowane, dwa pierwsze zaś pasma przy początku długofalowym widma fluorescencji są rozdzielone. Długości fali omawianego układu pasm podano w tablicy 5 w ko-

T A B L I C A 5.

Pasma wtórne, we fluorescencji nadfioletkowej.

Liczba porządk. pasma	R O D Z A J P O B U D Z E N I A						
	Iskra Cd I	Iskra Cd II	Iskra Zn	Łuk Hg	Iskra C	Iskra Fe	Iskra Mg
1	3045 Å	3057 Å	3043 Å	3041 Å	3046 Å	3053 Å	2983 Å
2	2995	3002	2990	2992	2992	2992	2936
3	2951,5	2959	2954	2957 ?	2955,5	2954	2904
4	2919,5	2926	2924,5	2925,5	2924,5	2923	2877,5
5	2894	2897,5	2897	2898	2897,5	2896	2855,5
6	2870	2873,5	2872,5	2872,5	2872	2871,5	2833
7	2848	2848,5	2850,5	2850	2850	2849	
8	2829,5	2828,5	2830,5	2831	2829,5	2830,5	
9	2813,5	2809	2813	2813,5	2812	2812,5	
10	2798,5	2787,5	2797	2798	2797	2797	
11	.	2769,5	2781,5	2783	2781	2783,5	
12	.	— ¹⁾	2769	2771			
13		2736	2754				
14	2727	2722					
15	2718 } ²⁾	2708,5					
16	2709 }	2694,5					
17		2681					
18		2669,5					
19		2658,5					
20		2647,5					
21		2937,5					
22		2627					

¹⁾ Zlewa się niemal z prążkiem kadmowym 2748,7 Å.

²⁾ Poza numeracją ogólną.

lumnie z nagłówkiem *Cd II*. Porównanie jej z kolumnami pozostałymi okazuje wybitne różnice w rozmieszczeniu zwłaszcza dalszych pasm wtórnych; do sprawy tej powrócimy jeszcze w dalszym ciągu.

Należy tu jeszcze zaznaczyć, że podniesienie temperatury od 700°C do 850°C nie oddziaływa na położenie pasm wtórnych, otrzymywanych przy pobudzeniu światłem iskry *Cd* (należących do układu *Cd I*). Podobnie też przy zastosowaniu światła iskry *Zn* i *Hg* zmiany temperatury w granicach od 600°C do 850°C nie mają dostrzegalnego wpływu na położenie pasm wtórnych.

Van der Lingena nazywa¹⁾ omawiane tu pasma wtórne „prążkami”: „Von 2745 bis 3005 Å ist die Bande geriffelt und besteht aus 16 Linien, welche um so mehr aneinanderrücken, je mehr ihre Wellenlänge abnimmt”. Otóż pomiędzy początkiem długofalowego pasma (około 3050 Å), a 2745 Å naliczyć można w powyższej tablicy tylko 13 pasm wtórnych (przy użyciu iskry *Zn*, *Hg* i t. d.), względnie tylko 12²⁾ przy pobudzeniu światłem iskry kadmowej (kolumna *Cd II*). Na pracy van der Lingena opiera się w swem dziele Pringsheim³⁾ i wiąże istnienie subtelnej budowy w pasmie fluorescencyjnym pary kadmu, w przeciwieństwie do braku jej we fluorescencji pary rtęci, z mniejszym momentem bezwładności hipotetycznej cząsteczki Cd_2 w porównaniu do Hg_2 , co miałyby wywoływać rozszczepienie pasma. Pogląd ten nie wytrzymuje krytyki przy bliższym zbadaniu widma fluorescencji kadmu. Pasma wtórne, dostrzeżone przez van der Lingena, nie są to prążki, na które rozszczepiają się np. pasma cyjanu, czy *CdH*, które związane są z określonymi zmianami ruchu obrotowego cząsteczki. Przemawia przeciw temu ich wygląd zatarty, który pozostaje taki nawet przy użyciu bardzo wąskiej szczeliny spektrografu (0,02 mm); dalej stosunkowo bardzo znaczne odstępstwa pomiędzy „prążkami”, co prowadziłoby do niemożliwie małych wartości momentu bezwładności, — oraz rozkład natężeń „prążków”, wprost przeciwny w porównaniu do tego, który dostrzegamy zazwyczaj w typowych pasmach rozszczepialnych.

Możnaby raczej przypuszczać, że każde z pasm wtórnych jest „pasmem cząstkowym” („Teilbande”), według terminologii Kratzera i wiąże się z pewnym stanem *drzwania* cząsteczki, względnie jego zmianą. Nie jest rzeczą wykluczoną, że zastosowanie bardzo znacznej dyspersji rozszcze-

¹⁾ l. c. p. 404.

²⁾ W tablicy podano wprawdzie w tym obszarze 11 pasm, według wszelkiego prawdopodobieństwa jednak dwunaste schodzi się niemal z prążkiem kadmowym 2748,7 Å.

³⁾ P. Pringsheim „Fluorescenz und Phosphorescenz...”, 2 Aufl. 1923, p. 64—65. Na str. 65 podano, że pasmo sięga do 2305 Å; jest to zapewne błąd drukarski, gdyż liczby tej van der Lingena nigdzie nie podaje.

piłoby te „pasma wtórne“ na odrębne prążki, choć, sądząc z całokształtu zjawiska, jest to przypuszczenie mało prawdopodobne.

2. Obszar pobudzenia fluorescencji nadfioletowej

Zagadnienia, dotyczące się położenia obszaru pobudzenia fluorescencji omawianej, zostały w znacznej mierze wyświetlone dzięki zastosowaniu pobudzenia monochromatycznego. Posługiwano się przytem monochromatorem kwarcowym, wzmiankowanym poprzednio. Wielką trudność sprawiało tu małe natężenie tak wzbudzonej fluorescencji, co zmuszało do używania szerokiej szczeliny spektrografu i do długich naświetlań; mimo to fotografie otrzymane są naogół słabe. Wyniki zupełnie dodatnie otrzymano przy pobudzeniu w trzech dziedzinach widma: w pobliżu 2310, 2749 i 2800 Å; monochromatyczność światła wzbudzającego sprawdzano przez fotografowanie jego widma.

Wyniki podano w poniższym zestawieniu:

A) Pobudzenie prążkiem kadmowym 2749 Å, w temperaturze około 700° C, dało po 19 godzinach ekspozycji słabe pasmo, rozciągające się od 3050 Å w przybliżeniu (koniec względnie dość ostry)—aż nieco poza 2749 Å (odgraniczenia wyraźnego niema). Prążek pobudzający 2749 Å szeroki, dość intensywny. Struktury pomiędzy 3000 a 2750 Å nie można rozpoznać, zapewne wskutek zastosowania szerokiej szczeliny spektrografu (0,25 mm). Występuje ślad fluorescencji widzialnej.

B) Pobudzenie grupą magnezową około 2800 Å przy 700° C i 8³/₄ godz. ekspozycji dało typową fluorescencję, wzbudzaną przez całkowite promieniowanie iskry magnezowej; zasięg od 3000 Å w przybliżeniu do około 2700 Å. Struktura wyraźna, pięć pasm wtórnych identycznych z otrzymanymi przy pobudzeniu zwykłym (rys. 10a i 10b). Ślad fluorescencji widzialnej.

C) Pobudzenie grupą prążków kadmowych 2306—2329 Å; temperatura około 630° C; czas ekspozycji—13 godzin; wynik: typowa fluorescencja nadfioletowa „krótkofalowa“, ograniczona ostro w okolicy 2315 Å, o natężeniu nieznacznym już powyżej 2550 Å. Jako słaby ślad dosięga ona jednakże okolicy 3050 Å. Wynik ten jest w zgodzie ze spostrzeżeniami van der Lingena.

Ponadto zaobserwowano na powyższym zdjęciu wyraźną fluorescencję widzialną i prążek rezonansowy 3261 Å.

Biorąc te wyniki za podstawę, możemy ująć sprawę obszaru pobudzenia fluorescencji nadfioletowej w sposób następujący:

„Krótkofalową” część tej fluorescencji zawdzięczamy widocznie promieniowaniom o długościach fali, przypadających w sąsiedztwie prążka rezonansowego 2289 Å. Podobnie więc, jak intensywne prążki kadmowe w pobliżu 2300 Å, działać będą prążki miedzi, glinu czy cyny¹⁾, położone w tym obszarze, jakkolwiek działanie to będzie znacznie słabsze z powodu mniejszego ich natężenia; o pobudzaniu przez te źródła światła fluorescencji „krótkofalowej” mówiliśmy już poprzednio (str. 32). Część „długofalową” zaś fluorescencji nadfioletowej wzbudzają w przeważnej mierze, zwłaszcza w temperaturach wyższych, intensywne prążki, przypadające w bliższym nadfiolecie, jak o tem przekonywają przykłady A) i B) powyższego zestawienia. W temperaturach niższych jednak, część długofalową, aż do 3050 Å, zawdzięczamy również pobudzeniu w obszarze 2300 Å. Jest rzeczą możliwą, że różnice w rozmieszczeniu pasm wtórnych w przypadku pobudzenia światłem iskry kadmowej, zestawione w tablicy 5, przypisać należałoby temu, iż układ *Cd II* powstaje dzięki pobudzeniu w obszarze 2300 Å, układ *Cd I* zaś—wskutek pobudzenia przez prążki 2573 i 2749 Å. W miarę podnoszenia się temperatury działanie promieniowań o długości fali około 2300 Å maleje wskutek silnego pochłaniania ich w parze, pobudzenie fluorescencji staje się udziałem prążków, położonych dalej ku części widzialnej widma.

Byłoby rzeczą zajmującą, gdybyśmy mogli porównać subtelną budowę pasm fluorescencyjnych, wzbudzonych monochromatycznie przez różne prążki tego samego widma, np. przez prążki *Cd* 2573 Å i *Cd* 2749 Å, lub *Zn* 2502 Å i *Zn* 2558 Å. Próby, czynione w tym względzie, spełzły na niczem, wobec zbyt małego natężenia tych prążków, oprócz 2749 Å. Wydaje się jednak dość usprawiedliwionem przypuszczenie, że pasma wtórne, przypadające w tablicy 5, kolumna *Cd I*, pomiędzy prążkami 2749 i 2573 Å, powstają dzięki wzbudzeniu przez ten ostatni prążek, jakkolwiek przy odnośnem zdjęciu nie mieliśmy do czynienia z pobudzeniem monochromatycznym. Z niemal dokładnej tożsamości subtelnej budowy przy pobudzeniu np. promieniowaniem iskry kadmowej oraz cynkowej i t. d., można wnosić, iż położenie pasm wtórnych, wzbudzanych przez różne prążki, powinno okazywać jedynie bardzo nieznaczne różnice.

Na fotografii widma, otrzymanej przy pobudzeniu monochromatycznym grupą prążków *Mg* około 2800 Å, zwraca uwagę rozciąganie się fluorescencji poza obszar pobudzający ku falom krótszym na odległość do stu Å (Rys. 10b). Istnieją przekonywające dane, iż nie jest to skutkiem niedokładnej monochromatyzacji światła pobudzającego, ani też

¹⁾ Van der Lingen, l. c. p. 404 (pobudzenie prążkami *Su*).

rozproszenia na kliszy. Rachunek wykazuje, że energia, potrzebna do wypromieniowania tej antystokesowskiej części pasma, jest tego samego rzędu jak średnia energia ruchu postępowego cząsteczek gazu w temperaturze około 1000°C ; byłoby więc rzeczą możliwą, że ów nadmiar energii w wypromieniowaniu zostawał zaczerpnięty z ruchu cieplnego.

Co się tyczy obszaru pobudzenia pasma dokoła 3261 \AA , to istniejące dane zdają się wskazywać ścisły jego związek z pobudzeniem samego prążka 3261 \AA . Zastosowanie pobudzenia monochromatycznego nie pozwalało tu oczekiwać wyników dodatnich, wobec małego natężenia tego pasma. Wstawienie filtru z uviolu (1 mm) w biegu promieni pobudzających, gasi zarówno pasmo, jak i prążek 3261 \AA , praktycznie biorąc, całkowicie, przynajmniej w temperaturach niezbyt wysokich (650°C), co wskazywałoby położenie obszaru pobudzenia poniżej 2700 \AA ; jednakże z drugiej strony, występuje ono w temperaturach najwyższych, w których cały obszar od 2200 do 2800 \AA jest zupełnie pochłonięty. Należałoby więc szukać obszaru pobudzenia poza temi granicami. Istnieje tu pewna analogia do zachowania się fluorescencji pasmowej widzialnej; dalszą analogję wskazuje wpływ domieszki wodoru na te dziedziny widma fluorescencji. W przeciwieństwie do fluorescencji widzialnej, natężenie i budowa widma fluorescencji nadfioletowej w obszarze $2300\text{--}3000 \text{ \AA}$ nie zmienia się dostrzegalnie po dodaniu wodoru (wprowadzonego przez ogrzewanie naczynka w płomieniu gazowym). Natomiast pasmo dokoła 3261 \AA tudzież sam prążek znikają po wprowadzeniu wodoru zarówno przy pobudzeniu światłem iskry kadmowej, jak cynkowej i żelaznej.

V

Fluorescencja prążkowa

Zjawiska, objęte nazwą fluorescencji prążkowej, rozpadają się na dwa działy, różniące się pod względem warunków powstawania, a zapewne także i mechanizmu wzbudzania. Do jednego z tych działów zaliczymy wysyłanie przez parę pobudzoną prążków, właściwych jej własnemu widmu (dział ten obejmuje więc także rezonans w ścisłym znaczeniu); do drugiego zaś—wypromieniowanie przez parę niektórych prążków, występujących w widmie światła pobudzającego. Rozpatrzmy te działy kolejno, biorąc znów za podstawę opisu zjawiska typowe, występujące przy pobudzeniu pary kadmu przez promieniowanie iskry kadmowej.

1. Fluorescencja prążkowa właściwa

Jak już wspominaliśmy (str. 29), rezonans właściwy jest pierwszym zjawiskiem emisji, które obserwujemy przy stopniowym podnoszeniu temperatury naczynka z naświetlaną parą kadmu. Wypromieniowanie tych prążków, o długości fali 2289 i 3261 Å, odpowiada przejściu atomu z obu pierwszych stanów pobudzonych (2^1P , względnie 2^3P_1) do stanu normalnego 1^1S . W temperaturze około 200° C natężenia tych prążków (zresztą stosunkowo bardzo nieznaczne) są mniej więcej równe sobie. Terenin¹⁾ otrzymał większe natężenie prążka 3261 Å, niż 2289 Å, co można łatwo wyjaśnić przez stosunek natężeń obu prążków omawianych w promieniowaniu używanego przezeń łuku kadmowego.

Przy podnoszeniu się temperatury i gęstości pary stosunek natężeń obu prążków rezonansowych przesuwa się na niekorzyść krótkofalowego, wskutek rosnącego pochłaniania, a dokoła niego zaczyna się tworzyć opisane już poprzednio pasmo fluorescencji nadfioletowej. Natomiast natężenie prążka 3261 Å szybko wzrasta; nie mamy tu jednakże do czynienia ze zjawiskiem czystego rezonansu, jak o tem przekonamy się później.

Wzrostowi natężenia prążka 3261 Å towarzyszy przy temperaturach, przewyższających 350° C, pojawianie się niektórych innych prążków widma łukowego kadmu, mianowicie odpowiadających przejściu z trojakięgo stanu (3^3D) do trojakięgo również stanu 2^3P (pierwsza trójka pierwszej serii pobocznej).

Długości fali tych prążków są następujące:

3614.6 Å	(2^3P_2 — 3^3D_1);
3613.0	(2^3P_2 — 3^3D_2);
3610.7	(2^3P_2 — 3^3D_3);
3467.8	(2^3P_1 — 3^3D_1);
3466.3	(2^3P_1 — 3^3D_2);
3403.7	(2^3P_0 — 3^3D_1).

Przy dyspersji, używanej w niniejszych badaniach, nie można rozstrzygnąć, czy wszystkie prążki składowe dwóch pierwszych grup powyższych istotnie występują we fluorescencji. Dlatego też w dalszym ciągu grupy te nazywać będziemy dla prostoty wysłowienia „prążkami” 3613 i 3467 Å.

¹⁾ A. Terenin, l. c. p. 37.

Wzajemny stosunek natężeń tych prążków we fluorescencji jest w przybliżeniu taki sam jak w świetle iskry pobudzającej.

W temperaturze około 450°C pojawiają się w emisji dalsze prążki kadmu, tym razem położone w dziedzinie widzialnej, a więc dogodne do obserwacji.

Jest to pierwsza trójka drugiej serii pobocznej ¹⁾: $5086.1 \text{ \AA} (2^3P_2 - 2^3S)$, $4800.1 \text{ \AA} (2^3P_1 - 2^3S)$ i $4678.4 \text{ \AA} (2^3P_0 - 2^3S)$. Na jednym ze zdjęć widma stwierdzono także obecność słabego prążka $3133.3 \text{ \AA} (2^3P_1 - 3^3S)$; jest to środkowy prążek drugiej trójki wspomnianej serii.

Przy dalszem podnoszeniu się temperatury i gęstości pary natężenie prążków 3613 , 3467 i 3404 \AA osiąga maximum około 600°C , poczem powoli maleje do bardzo nieznacznej wartości w temperaturach najwyższych (około 900°C); natomiast trójka widzialna występuje w tych temperaturach intensywnie. Co się tyczy prążka 3261 \AA , słabnie on wraz z prążkami 3613 \AA i t. d., odwraca się i przekształca się niejako w opisywane już poprzednio wąskie pasmo.

Jest rzeczą zrozumiałą, że utożsamienie omawianych prążków, jako istotnie wypromieniowanych, nie zaś rozproszonych, wymaga użycia bardzo przezroczystych naczynek i starannego usunięcia resztek światła rozproszonego. Dotyczy to zwłaszcza prążków 3613 , 3467 i 3404 \AA , występujących w widmie iskry ze znacznym natężeniem. W celu rozstrzygnięcia mogących się nasunąć wątpliwości wykonywano porównawcze fotografie widma w temperaturze pokojowej; światło rozproszone bądź wcale nie występowało, bądź też były to jedynie znikome ślady, około stu razy słabsze od prążków, otrzymanych na fotografiach widma fluorescencji.

Użycie innych źródeł światła, oprócz iskry kadmowej, ujawniło fakt interesujący wzbudzania emisji prążków kadmu przez prążki *obcego* widma. Wszystkie zbadane źródła światła (iskra *Zn, Cu, Mg, Al, C, Fe*; łuk rtęciowy) pobudzają emisję prążka rezonansowego 3261 \AA (por. np. rys. 9 i 10). Pojawia się on w temperaturach około 450 — 500°C , poczem natężenie jego wzrasta i w temperaturach wyższych może nawet przewyższać natężenie prążka 3261 \AA , pobudzonego przez promieniowanie iskry kadmowej. Natężenie emisji zależy od użytego źródła światła i trudno byłoby stwierdzić tu jakieś proste zależności; jako regułę przybliżoną można podać spostrzeżenie, iż w temperaturach 600° — 750°C stosunek natężeń tego prążka i fluorescencji widzialnej jest mniej więcej stały przy użyciu różnych źródeł światła.

Przy pobudzeniu pary kadmu światłem obcych źródeł (jak np: iskry

¹⁾ W notatce w „Nature“ (116, 863, 1925) wskutek przeoczenia przypisano trójkę wspomnianą — serii głównej.

Zn, Mg, Fe¹⁾, Al) występuje we fluorescencji również *trójka widzialna* kadmu: 5086, 4800, 4678 Å. I w tym przypadku różne źródła światła są czynne w rozmaitym stopniu; iskra żelazna i w pewnych warunkach glinowa wzbudzają rzeczoną emisję silnie, iskra magnezowa czyni to w sposób dostrzegalny jedynie w temperaturach wyższych (ponad 800° C). W temperaturach najwyższych jednak (około 900° C), można zauważyć, że natężenie tych prążków nie okazuje już wybitnych różnic przy użyciu wymienionych źródeł światła oraz iskry kadmowej. Przy pobudzeniu światłem iskry żelaznej dostrzeżono również (w temperaturze około 650° C) bardzo słabe wypromieniowanie trójki pierwszej serji pobocznej: 3613, 3467, 3404 Å; obecność pierwszego składnika tej trójki stwierdzono również przy pobudzeniu iskrą magnezową w temperaturze 850° C. Wreszcie, zarówno przy użyciu iskry kadmowej, jak żelaznej i magnezowej, występuje, znów przeważnie w temperaturach wyższych, słaby prążek w okolicy 3179 Å, trudny do utożsamienia (dwójka *Cd* przy 3173,7 i 3174,5 Å?)

Przy żadnym ze stosowanych źródeł światła, z wyjątkiem iskry kadmowej, nie stwierdzono pojawiania się prążka rezonansowego 2289 Å.

Wyniki powyższe, dotyczące fluorescencji prążkowej, znalazły częściowo potwierdzenie w pracy A. D. P o w e r a, ²⁾ ogłoszonej już po ukończeniu niniejszych badań. Przy oświetlaniu pary kadmu promieniowaniem iskry kadmowej, niklowej i żelaznej, autor ten otrzymał w emisji trójkę widzialną kadmu oraz prążek 3261 Å. Fluorescencja ta była szczególnie silna przy destylacji metalu, zwłaszcza w pobliżu powierzchni metalu parującego. — Światło iskry żelaznej i niklowej nie pobudzało emisji prążka rezonansowego 2289 Å, iskry miedzianej zaś — emisji trójki widzialnej. Oprócz tego P o w e r otrzymał we fluorescencji niektóre prążki indu i talu, wskutek obecności drobnych domieszek tych pierwiastków w używanym kadmie.

Wpływ *domieszek gazów obcych* na występowanie fluorescencji prążkowej omówiono częściowo już poprzednio, mianowicie niszczący wpływ wodoru na pojawianie się prążka rezonansowego 3261 Å i towarzyszącego mu pasma. Podobnie i trójka widzialna oraz prążki 3613, 3467 i 3404 Å nie występują w tych warunkach, przynajmniej w temperaturach niższych. Natomiast w temperaturze 850° C. i przy wzbudzeniu światłem iskry kadmowej, otrzymano wyraźnie prążki trójki widzialnej na tle słabego pasma

¹⁾ Ob. tabl. I, A.

²⁾ A. D. Power, Phys. Rev. 26, 761, 1925 (December). Artykuł ten pojawił się równocześnie z drugą notatką autora niniejszej pracy, zamieszczoną w „Nature” (12 December 1925).

fluorescencji widzialnej. Wydawałoby się zatem, że wpływ wodoru na występowanie rzeczony trójki jest analogiczny do oddziaływania na pojawianie się fluorescencji pasmowej: niemal całkowicie niszczący przy mniejszych gęstościach pary kadmu, traci nieco na sile przy gęstościach znacznych.

Domieszka pary rtęci zdaje się w sposób wybitny wzmacniać wypromieniowanie trójki widzialnej kadmu. W naczynku, w którym zauważono emisję tę po raz pierwszy, a które zanieczyszczone było małą domieszką pary rtęci, fluorescencja prążkowa (zwłaszcza przy użyciu iskry glinowej) była tak silna, że w temperaturze 500° — 600°C górowała wyraźnie nad fluorescencją pasmową, nadając świeceniu odcień zielonawy. Również znacznie wzmocniony był tu prążek 3261 \AA . Pozatem zresztą, oprócz dość intensywnego promieniowania prążka rtęciowego 2537 \AA , widmo fluorescencji pasmowej widzialnej oraz nadfioletowej nie okazywało żadnych różnic w porównaniu z widmem pary czystej. W temperaturach najwyższych (około 900°C) natężenie trójki widzialnej nieco malało, prążka zaś 3261 \AA malało znacznie; prążek rtęciowy znikał już w temperaturze około 700°C chociaż otaczająca go fluorescencja pasmowa występowała w tych temperaturach jeszcze bardzo wybitnie.

W naczynku omawianem stwierdzono też emisję trójki widzialnej przy pobudzeniu światłem iskry *Cu*, *Hg* i *Pb*.

Dokładne zbadanie *obszaru pobudzenia* fluorescencji prążkowej, zmian jego w zależności od temperatury i t. d., miałyby wielkie znaczenie dla wyjaśnienia mechanizmu tego ciekawego zjawiska. Otrzymane w tym zakresie wyniki, mające jeszcze charakter dość urywkowy, przedstawiono poniżej.

Przedewszystkiem, co do pobudzenia obu prążków rezonansowych przez naświetlanie promieniowaniem iskry, lub łuku kadmowego, przy bardzo małych gęstościach pary: wydawałoby się rzeczą naturalną przypuszczenie, że mamy tu zjawisko czystego rezonansu: pochłanianie promieniowań, zawartych w odnośnych prążkach widma, a później monochromatyczną ich reemisję. Jednakże z doświadczeń Terenina wynika, że nawet przy bardzo małych gęstościach pary (ciśnienie rzędu 10^{-5} mm), jeżeli zachodzi destylacja metalu, silne pobudzenie prążka 2289 \AA może być osiągnięte również przez promieniowanie o długości fali nieco odmiennej (gdy mianowicie prążek ten w świetle pobudzającym jest odwrócony); oprócz tego, prążek 3261 \AA może być pobudzony pośrednio, przez naświetlenie wydzielonym prążkiem 2289 \AA . W grę więc wchodzi tu muszą procesy zawilsze niż rezonans właściwy. Przechodząc do temperatur wyższych niż te, w których pracował Terenin, stwierdziłem, że stosunek natężeń obu prążków rezonansowych przesuwa się na ko-

rzyść długofalowego. Że nie mamy tu do czynienia z pobudzeniem o typie rezonansowym, o tem przekonywa następujące proste doświadczenie.

Jeżeli w biegu promieni pobudzających umieścimy płytkę uwiolową, intensywny w temperaturze np. 500°C prążek 3261 \AA słabnie tak znacznie, iż staje się zaledwie nikłym śladem na kliszy; wiemy jednak, że uviol przepuszcza całkowicie wspomniany obszar widma: jasną jest zatem rzeczą, że wypromieniowywanie prążka 3261 \AA zawdzięczamy tu pobudzeniu przez obszar widma, położony w dalszym nadfiolecie, a pochłaniany przez uviol. Dowodzi tego zresztą bezpośrednio fotografia widma fluorescencji przy pobudzeniu monochromatycznym grupą prążków kadmowych dokoła 2310 \AA : stwierdzamy tu intensywną emisję prążka 3261 \AA (str. 37). Jeżeli to samo doświadczenie z przepuszczeniem promieni pobudzających przez płytkę uwiolową wykonamy w temperaturze 200°C , okaże się, iż natężenie prążka 3261 \AA nie ulega niemal zmianie; mamy tu więc do czynienia prawie wyłącznie z pobudzeniem przez 3261 \AA , czyli z rezonansem właściwym.

Pojawianie się we fluorescencji innych prążków widma kadmu, przy oświetlaniu iskrą kadmową, możnaby uważać za przykład szczególny zjawiska F ü c h t b a u e r a: pochłaniania przez atomy pobudzone, znajdujące się w stanie 2^3P_1 , tych kwantów, które przenoszą je do stanów 2^3S względnie 3^3D_j —i następnej reemisji energii promienistej o odpowiedniej długości fali przy powrocie do stanów 2^3P_i . Wstawienie w biegu promieni pobudzających płytki uwiolowej gasi wraz z prążkiem rezonansowym również obie trójki: 2^3P_i — 3^3D_j i 2^3P_i — 2^3S , brak widocznie wówczas stanu początkowego 2^3P_1 . Podobnie tłumaczyć możnaby było słabnięcie emisji trójki 2^3P_i — 3^3D_j w temperaturach wyższych, gdy słabnie też prążek 3261 \AA . Niewielkie natężenie trójki widzialnej 2^3F_i — 2^3S w temperaturach niższych (np. około 500°C) odpowiadałoby stosunkowo słabemu jej występowaniu w świetle iskry, gdybyśmy interpretowali emisję tej trójki również jako przykład zjawiska F ü c h t b a u e r a. Jednakże całokształt omawianego zjawiska jest zapewne o wiele zawilszy. Szybki wzrost natężenia trójki widzialnej przy podnoszeniu się temperatury oraz pobudzenie przez *obce* źródła światła wskazują, iż mechanizm jej pobudzenia w temperaturach wyższych jest odmienny: prawdopodobnie jest on co do zasadniczych cech swoich identyczny przy zastosowaniu różnych źródeł światła; świadczy o tem zacieranie się różnic indywidualnych w zdolności pobudzenia w miarę podnoszenia się temperatury, np. powyżej 850°C . Proces ten dostarcza atomów pobudzonych w stanie 2^3S ; musi też odbywać się proces analogiczny, jakkolwiek mniejszego znaczenia, doprowadzający atomy do stanu 3^3D ,—wobec promieniowania przez parę kadmu trójki 2^3P_i — 3^3D_j przy pobudzeniu obcymi źródłami światła. Niektóre obser-

wacje wskazują, że proces ten, o ile chodzi o trójkę widzialną, bierze początek (przynajmniej częściowo) na skutek pochłaniania w dalekim nadfiolecie:

Przy użyciu iskry glinowej maksymalne natężenie emisji trójki widzialnej otrzymuje się przy takim zogniskowaniu światła pobudzającego, że na naczynku ześrodkowane są głównie fale bardzo krótkie, zapewne poniżej 2000 Å. Jeżeli wówczas w biegu promieni pobudzających umieścimy warstwę kwarcu o grubości 1 cm, trójka widzialna znika we fluorescencji niemal całkowicie. Podobne zjawisko obserwujemy przy pobudzeniu światłem iskry kadmowej, żelazna natomiast wzbudza emisję trójki widzialnej poprzez 1 cm kwarcu, chociaż znacznie słabiej. Spostrzeżenia powyższe odnoszą się do temperatury około 750° C. Natomiast prążki 3613, 3467, 3404 Å i rezonansowy 3261 Å zachowują się odmiennie (temp. 680° C, pobudzenie iskrą kadmową): umieszczenie w biegu promieni pobudzających warstwy kwarcu o grubości 2 cm nie osłabia w sposób dostrzegalny ich promieniowania, co wskazuje położenie obszaru pobudzenia w dziedzinie fal dłuższych, niż w przypadku emisji trójki widzialnej.

2. Reemisja prążków widmowych światła pobudzającego

Jest rzeczą wiadomą, że przy naświetleniu pary np. sodu lub jodu za pomocą prążka, przypadającego w pasmach absorbcyjnych tych par, otrzymuje się reemisję prążka pobudzającego oraz odpowiednie widmo, t. zw. rezonansowe. W przypadku pary rtęci reemisję prążka pobudzającego stwierdzili Wood i van der Lingen¹⁾ dla obszaru absorbcyjnego w pobliżu 2537 Å, Terenin²⁾ zaś — dla prążków, przypadających w pasmie absorbcyjnym rtęci dokoła 1849 Å. W parze kadmu reemisja omawiana występuje bardzo intensywnie i stanowi jedną z wybitnych cech charakterystycznych widma: przy stopniowym podnoszeniu temperatury naczynka z parą kadmu, równocześnie z występowaniem pierwszych śladów fluorescencji nadfioletowej, pojawiają się w widmie prążki światła pobudzającego, położone w obszarze pasma owej fluorescencji. Jako przykład typowy, rozpatrzmy przypadek pobudzenia pary kadmu światłem iskry kadmowej.

W opisywanem poprzednio pasmie fluorescencji „krótkofalowej” zaznacza się w temperaturze np. 500—550° C nader wybitnie prążek kadmo-

1) *Astroph. Journ.* 54, 159, 1921 (cytowane wedł. Terenina, l. c. p. 41).

2) Terenin, l. c., p. 41—42.

wy 2306,7 Å, słabiej 2313 Å, za ograniczenie zaś pasma od strony fal krótkich służy prążek kadmowy 2265,1 Å (rys. 6). Ważną rzeczą było sprawdzenie, jaką rolę odgrywa w tem zjawisku światło rozproszone przez ścianki kulki i pieca. W tym celu dokonywano zdjęć widmowych przy naświetlaniu naczynka w temperaturze niskiej, gdy działać na kliszę może tylko światło rozproszone, fluorescencja zaś wcale nie występuje. Zdjęcia sprawdzające nie okazywały najczęściej nawet śladów rozproszenia; jeśli zaś nawet ślady takie, zresztą niemal niedostrzegalne, występowały, odpowiadające im natężenie światła rozproszonego było kilkadziesiąt razy mniejsze od natężenia prążków obserwowanych we fluorescencji, jak to wykazały pomiary krzywych, otrzymanych przy pomocy mikrofotometru.

W miarę dalszego podnoszenia się temperatury, może być wzbudzona, jak wiemy, fluorescencja nadfioletowa „długofalowa”, na tle jej zaś pojawiają się dwa prążki, należące do widma iskrowego kadmu, o długościach fali 2573,1 Å i 2748,7 Å, które występują w widmie iskry pobudzającej ze znacznem natężeniem. Natężenie ich w widmie fluorescencji wzrasta stopniowo wraz z podnoszeniem się temperatury, tło zaś fluorescencji pasmowej ujawnia omawiany już poprzednio wzrost natężenia w ich sąsiedztwie; w temperaturach 600°—750° C stanowią one zjawisko bardzo wybitne, jak to okazują krzywe mikrofotometryczne (rys. 7, 8a). Przy dalszem podnoszeniu się temperatury, w miarę rozszerzania się pasma pochłaniania, zanikają razem z fluorescencją pasmową i prążki omawiane: przedewszystkiem około 650° C giną prążki w okolicy 2300 Å, przy 830° C widać już tylko prążek 2749 Å, przy 930° C—i ten zanika już całkowicie.

Podobnie występują we fluorescencji pary kadmu prążki innych źródeł światła pobudzającego, przypadające w obszarze 2300—2800 Å; wymienimy tu, jako przykład, prążki cynkowe 2502 i 2558 Å (rys. 9); grupę magnezu około 2800 Å (rys. 10); prążki rtęciowe 2537 i 2652—2655 Å; węglowe 2479 i 2509—2512 Å; intensywne grupy prążków żelaza w okolicy 2540 i 2740 Å i t. d. Wogólności tylko intensywne prążki źródła dają reemisję, wyróżniającą się na tle fluorescencji pasmowej. Zależności natężenia reemisji od położenia danego prążka w widmie nie jest łatwo bezpośrednio stwierdzić; należałoby tu dokładnie porównać przy pomocy mikrofotometru natężenia prążków pobudzających i wypromieniowywanych. Nawet prążki, przypadające w obszarze niewątpliwie bardzo słabego pochłaniania, mogą być silnie wypromieniowywane, jak np. grupa Mg przy 2800 Å w temperaturach niskich, np. około 550°—600° C; można to jednak przypisać szczególnie znacznemu natężeniu tej grupy w świetle iskry.

Mechanizm reemisji prążków pobudzających jest niewątpliwie jednakowy przy użyciu różnych źródeł światła pobudzającego; typowe ho-

wiem cechy zjawiska nie okazują żadnych różnic przy zmianie sposobu pobudzenia. Co się tyczy reemisji prążków obcego widma, jest rzeczą niemal oczywistą, że pochłanianie zachodzić musi w utworach, bardziej złożonych od atomów¹⁾; jednakże nawet przy pobudzaniu światłem własnej iskry nie możemy przypuścić, ażebyśmy mieli tu do czynienia z bezpośrednim pochłanianiem przez atomy; przemawia przeciw temu przypuszczeniu przede wszystkim, pominąwszy nawet wspomnianą analogię z pobudzeniem przez źródła obce,—przynależność seryjna prążków, o których mowa. Są to przeważnie prążki widma iskrowego; niepodobna zaś przypuścić istnienia w parze kadmu tak wielkiej liczby atomów zjonizowanych, i to w stanach pobudzonych, jakiej wymagałoby znaczne natężenie prążków wypromieniowanych.

Dla zupełności opisu zjawiska reemisji prążków zaznaczamy tu jeszcze, że domieszka wodoru lub pary rtęci nie ma na nie dostrzegalnego wpływu, podobnie zresztą jak na fluorescencję nadfioletową pasmową.

VII

Próby wyjaśnienia zjawisk fluorescencji w parach metali

Całokształt zjawisk, obserwowanych przy fluorescencji par metali jest tak zawily, że próby wyjaśnienia go nie doprowadziły dotychczas do wyników zadawalniających; nawet co do podstaw tego wyjaśnienia panuje rozbieżność poglądów.

Naogół przypuszcza się¹⁾, że fluorescencja pasmowa oraz towarzysząca jej zazwyczaj emisja prążków rezonansowych jest objawem zmian w budowie lub objawem rozpadu cząsteczek dwuatomowych, w których jeden z atomów znajduje się w stanie pobudzonym. Schemat ten objaśniałby najprostszy przypadek absorpcji i emisji w pasmie, położonem

¹⁾ Zarzut, że przy pobudzeniu obcemi źródłami światła, wypromieniowywanie odnośnych prążków zachodzi wskutek obecności odpowiednich zanieczyszczeń w parze badanej, można odeprzeć choćby przez wskazanie faktu reemisji prążków węgla lub żelaza w temperaturze np. 600° C lub niższej.

Przeciw pocztytywaniu reemisji prążków za zjawisko *rozproszenia* promieniowania przez atomy pary, przemawia selektywność zjawiska, ograniczonego do obszaru 2300—2900 Å oraz ścisły związek prążków wypromieniowanych z rozkładem natężeń otaczającej fluorescencji pasmowej.

¹⁾ por. np. J. Franck und W. Grotrian, Zs. für Phys. 4, 89, 1921; P. Pringsheim, l. c. Kapitel III—IV.

w bliskim sąsiedztwie prążka rezonansowego; już jednak wytłumaczenie powstawania fluorescencji w dziedzinie widzialnej, odległej od obszaru pochłaniania, wymaga założeń dodatkowych. Istotną dalszą trudność stanowi tu objaśnienie wpływu destylacji metalu na natężenie fluorescencji. Wood przypisuje wpływ ten okoliczności, że w parze destylującej istnieje więcej cząsteczek, niż w stanie statecznym. Jednakże, jak zwraca na to uwagę Pringsheim¹⁾, pogląd ten trudno pogodzić z zasadami termodynamiki: liczba cząsteczek, opuszczających powierzchnię metalu w jednostce czasu, zależy tylko od jego temperatury, a nie od okoliczności, czy cząsteczki te doń powracają, czy też skraplają się w innym miejscu naczyń. Fluorescencja występuje w tak znacznej odległości od metalu parującego, że trudno przypuścić, aby utwory tak nietrwale, jak hypotetyczne cząsteczki Hg_2 , Cd_2 i t. d., mogły przebiec tę odległość, ulegając bardzo licznym spotkaniom, nie tracąc jednak zdolności fluoryzowania. Przy odpowiednio dużej gęstości pary i niewielkich różnicach temperatur w różnych częściach naczynka, destylacja jest tak powolna, że nie może tu być mowy o jakimś strumieniu „gazu jednowymiarowego“ (Dunoyer), w którym cząsteczki biegłyby po liniach prostych niemal bez spotkań; mimo to, nawet powolna destylacja wzmacnia natężenie fluorescencji w sposób dostrzegalny.

Istnieje szereg faktów, które zdają się zmuszać nas do przyjęcia poglądu, iż nawet w parze niepobudzonej występują utwory bardziej złożone od atomu; do liczby tych faktów należy przede wszystkim pochłanianie pasmowe, następnie ściśle z niem związane zjawiska, jak: fluorescencja pasmowa, reemisja prążków pobudzających, fluorescencja prążkowa, wzbudzana przez obce źródła światła. Jeżelibyśmy przypuścili, że mamy tu do czynienia z cząsteczkami, w których skład wchodzi atom pobudzony, możnaby oczekiwać, że przy zwykłym parowaniu metalu powinna zachodzić emisja prążka rezonansowego (względnie również innych), wskutek rozpadu nietrwalej cząsteczki i powrotu atomu pobudzonego do stanu normalnego. Doświadczenia, w tym względzie wykonane²⁾, dały jednak wynik ujemny. Ujmując rzecz fenomenologicznie, należałoby przypuścić, według Pringsheima³⁾, że pochłonięcie promieniowania pobudzającego przenosi cząsteczki do stanu odkształconego, który z kolei, dzięki nieznanym jeszcze procesom, przechodzić może w stan cząsteczki nietrwalej, złożonej z atomu normalnego i pobudzonego; ta ostatnia zaś

¹⁾ l. c. p. 81—82.

²⁾ P. D. Foote and F. L. Mohler „The Origin of Spectra“ New York, 1922, p. 107—108; A. Sołtan, Sprawozd. Polsk. Tow. Fiz., Zesz. IV., p. 45, 1925.

³⁾ l. c. p. 82.

cząsteczka dopiero przez rozpad swój daje początek fluorescencji i emisji prążków. Dla uniknięcia sprzeczności z wynikami pomiarów stosunku $c_p : c_v$, które prowadzą do wniosku, że pary *Hg*, *Cd* i t. d. są jednoatomowe, należałoby założyć, iż liczba cząsteczek dwuatomowych jest odpowiednio małym ułamkiem ogólnej liczby atomów. Być może, iż istotnym postępowaniem w teorii omawianych zjawisk okaże się nowa koncepcja t. zw. „quasi-cząsteczek”, podana przez Borna i Francka ¹⁾. Badacze ci przypuszczają, że dwa atomy, nie tworzące cząsteczek trwałych, mogą podczas spotkania zachowywać się jak cząsteczka zwykła, w szczególności, że mogą pochłaniać energję promienistą w rozległym obszarze widma. Energja ruchu względnego (z założenia odpowiednio duża) i energja pochłoniętego podczas zderzenia kwantu świetlnego zużywa się po części na przeniesienie jednego z atomów do stanu pobudzonego; po spotkaniu zaś oba atomy ponownie oddalają się od siebie. Mielibyśmy tu więc powstawanie pasma pochłaniania, położonego po stronie długofalowej prążka absorbcyjnego danej pary. Procesem odwrotnym względem rozpatrzonego będzie spotkanie się atomu normalnego z pobudzonym, poruszających się z niewielką prędkością względną: energja kinetyczna łącznie z energją, nagromadzoną w atomie pobudzonym, zużywa się na nadanie obu atomom wielkiej prędkości, pewna zaś część może być wypromieniowana jako pasmo fluorescencji, położone w długofalowej części widma.

Teoria Borna i Francka w tej postaci objaśniałaby tylko niektóre typowe cechy zjawisk; być może jednak, iż dałaby się łatwiej dostosować do rzeczywistości niż teoria cząsteczek „quasi trwałych”. I tu trudną do wyjaśnienia pozostaje kwestja wpływu destylacji. Reemisję prążka pobudzającego i powstawanie fluorescencji nadfioletkowej możnaby było tłumaczyć w sposób dość naturalny: podczas krótkiego okresu istnienia „cząsteczki przelotnej”, nim atomy składowe odbiegną od siebie, może nastąpić powrót do stanu z przed spotkania (reemisja prążka pochłoniętego), lub też do stanu o większej prędkości względnej obu atomów (emisja promieniowania o fali dłuższej niż pobudzające). Znikomy wpływ małych domieszek gazów obcych na te zjawiska objaśniałby się tem, że występują one tak szybko po pobudzeniu pierwotnem, że spotkania z obcymi cząsteczkami nie mogą oddziaływać na przebieg procesu. Natomiast wybitny wpływ domieszek na występowanie fluorescencji widzialnej i prążkowej pozwalałby wysnuwać wnioski, dotyczące się długości okresu pomiędzy pobudzeniem, a emisją tych form fluorescencji, albo też wnioski co

¹⁾ M. Born und J. Franck, Zs. f. Phys. 31, 411, 1925.

do wielkości czynnych przekrojów spotykających się atomów i cząsteczek¹⁾.

Wyjaśnienie szczegółów powstawania fluorescencji na gruncie teorii Born'a i Francka przedstawiałoby w chwili obecnej niewątpliwie wielkie trudności; ugruntowanie i rozwój tej teorii wymagać będzie licznych i ścisłych badań doświadczalnych.

W y n i k i.

1. Zbadano położenie i rozciągłość obszaru pochłaniania pary kadmu w różnych temperaturach i gęstościach pary aż do temp. około 1000° C.

2. Wykryto fluorescencję pary *Cd* w dziedzinie widzialnej przy zastosowaniu różnych źródeł światła pobudzającego (iskry *Cd*, *Zn*, *Hg*, *Cu*, *Mg*, *Al*, *Fe* i t. d.; łuk *Fe*, *Cd* i *Hg*).

3. Przy pomocy pomiarów mikrofotometrycznych ustalono, że widmo tej fluorescencji składa się z szerokiego pasma, napozór zupełnie ciągłego, sięgającego od 5100 Å do 3800 Å w przybliżeniu; wykryto obecność zróżniczkowanych pseudo-pasm w części krótkofalowej, od 4200 do 3950 Å.

4. Stwierdzono znaczne wzmocnienie natężenia fluorescencji pasmowej widzialnej w czasie destylacji metalu.

5. Przez zastosowanie filtrów pochłaniających oraz pobudzania monochromatycznego oddzielnymi prążkami stwierdzono, że główny obszar pobudzania fluorescencji widzialnej w temperaturach niższych (500°—600° C) przypada w pobliżu 2300 Å; przy wzroście gęstości pary obszar pobudzenia rozszerza się równolegle do rozszerzania się obszaru pochłaniania i w temp. około 850° C sięga od 3000 Å do 2100 Å w przybliżeniu.

6. Potwierdzono występowanie w części nadfioletowej widma fluorescencji pasmowej, wykrytej przez van der Lingena.

7. Zbadano na podstawie pomiarów mikrofotometrycznych zmiany zachodzące w budowie i natężeniu widma tej fluorescencji w zależności od temperatury i sposobu pobudzania.

8. Zmierzone długości fali pasm wtórnych, składających część długofalową fluorescencji nadfioletowej przy pobudzaniu światłem iskry *Cd* (2 układy), *Zn*, *Mg*, *C*, *Fe* oraz światłem łuku *Hg*.

9. Wykazano, że poczytywanie pasm wtórnych za prążki składowe

¹⁾ Por. H. A. Stuart, Zs. für Phys. 32, 262, 1925; J. Franck, Naturwissenschaften, 14, 211, 1926.

pasma i wyciągane stąd wnioski, dotyczące się momentu bezwładności cząsteczki Cd_2 , są nieuzasadnione.

10. Stwierdzono występowanie dokoła prążka 3261 Å nowego pasma fluorescencyjnego.

11. Dzięki zastosowaniu pobudzania monochromatycznego wyznaczono zasadnicze obszary pobudzenia fluorescencji pasmowej nadfioletowej; stwierdzono, że w grę wchodzi tu intensywne prążki światła pobudzającego, położone w obszarze 2800—2300 Å.

12. Potwierdzono występowanie rezonansu pary Cd przy małych gęstościach pary.

13. Wykryto, że para Cd , naświetlona promieniowaniem własnej iskry, wysyła prążki pierwszych trójek obu seryj pobocznych widma łukowego.

14. Wykryto, iż szereg innych źródeł światła pobudza wypromieniowanie rzeczonych prążków kadmu.

15. Uzyskano dane, świadczące o tem, że główny obszar pobudzenia trójki widzialnej kadmu przypada w dalekim nadfiolecie (w okolicy 2000 Å)

16. Wykryto, że silne prążki widmowe światła pobudzającego, przypadające w obszarze fluorescencji nadfioletkowej, są wypromieniowywane przez parę kadmu.

17. Stwierdzono, że domieszka wodoru osłabia wybitnie fluorescencję pasmową widzialną i fluorescencję prążkową, zwłaszcza w temperaturach niższych, nie zmienia zaś natężenia fluorescencji pasmowej nadfioletkowej i reemisji prążków pobudzających.

18. Domieszka pary rtęci wzmacnia silnie emisję trójki widzialnej kadmu.

Praca niniejsza została wykonana w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

Kierownikowi Zakładu, Panu Profesorowi Dr. Stefanowi Pieńkowskiemu, składam na tem miejscu najgorętsze podziękowania za cenne rady i wskazówki oraz za życzliwe zainteresowanie, z jakim śledził postępy tej pracy.

Pragnę również wyrazić szczerze podziękowanie Departamentowi Nauki Ministerstwa W. R. i O. P. za udzielone zasiłki pieniężne, które mi pracę w wysokim stopniu ułatwiły.

*Zakład Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego*

Rękopis otrzymany 2 stycznia 1927 r.

SZCZEPAN SZCZENIOWSKI

O wydajności fluorescencji roztworów

Sur le rendement de la fluorescence des solutions

Sommaire.

Le but du présent travail était l'étude du rendement de la fluorescence des solutions. L'auteur a déterminé la valeur numérique du rendement, ainsi que l'influence de la longueur d'onde de la lumière excitatrice et de la concentration de la solution étudiée. Au cours du travail on a examiné en outre la répartition de l'énergie dans le spectre de la fluorescence et les valeurs du coefficient d'absorption des solutions fluorescentes. Le rendement est défini par le rapport de la quantité de l'énergie émise sous forme de fluorescence à la quantité de l'énergie excitatrice absorbée.

Pour atteindre dans ces mesures une précision aussi grande que possible l'auteur se servait de méthodes objectives de photométrie, à savoir la photographie ou les mesures au moyen de la cellule photoélectrique.

Les mesures ont été exécutées en quelques étapes. Vu l'importance de l'absorption de la lumière dans l'étude du rendement, l'étude précise des coefficients d'absorption des solutions employées était nécessaire. On a étudié quatre solutions aqueuses de fluorescéinate de sodium de concentrations 1, 2, 4, et $8 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³. Les solutions, soigneusement préparées, étaient (pratiquement) optiquement vides; c'est ce qui a été mis en évidence par la disparition de l'effet Tyndall.

Pour la mesure du coefficient d'absorption on a utilisé la méthode photoélectrique. L'auteur se servait d'une cellule photoélectrique à cathode de potassium, remplie d'argon. Le courant photoélectrique, vu son intensité très faible (10^{-15} A), a été mesuré au moyen d'un électromètre à quadrants. Le schéma des connections électriques est représenté dans la figure 1.

La lumière d'une lampe à incandescence (ou d'un filament de Nernst) était projetée à l'aide d'une lentille O_1 sur la fente d'un monochromateur à déviation constante à travers une couche de la solution d'épaisseur réglable à volonté. Le faisceau étroit quasi-monochromatique qui sortait du monochromateur, était projeté sur la cellule photoélectrique. La cellule, dont la cathode était portée à 120V, avait son anode reliée à l'électromètre, dont une division de l'échelle représentait $10^{-4}V$. Après chaque lecture du courant photoélectrique on faisait la correction de courant parasite.

La mesure du courant photoélectrique correspondant à deux épaisseurs différentes de la couche de la solution absorbante permettait de calculer le coefficient d'absorption.

Pour les solutions aqueuses de concentrations 1.10^{-4} gr/cm³ et 2.10^{-4} gr/cm³ les résultats des mesures sont réunis dans le tableau I. Dans ce groupe de mesures, la précision est de 2^o/_o à 3^o/_o. Pour les solutions aqueuses de concentrations 4.10^{-4} gr/cm³ et 8.10^{-4} gr/cm³, ainsi que pour la solution glycérique de concentration 8.10^{-4} gr/cm³, les résultats des mesures sont réunis dans le tableau II. Ces mesures étant faites avec un soin particulier, ne sont entachées d'une erreur que de 0,1^o/_o à 0,4^o/_o. Les variations de μ en fonction de λ sont représentées respectivement dans les figures 2 et 3.

Une seconde étape du travail était consacrée à l'étude de la répartition d'énergie dans le spectre de la fluorescence. Les mesures précises de M. Jabłoński¹⁾ ont prouvé que cette répartition est indépendante de la longueur d'onde de la lumière excitatrice. La concentration de la solution se montrait également sans influence sur la distribution de l'intensité dans le spectre de fluorescence. En s'appuyant sur ce fait, on peut mesurer la répartition de l'énergie pour une solution aqueuse et une solution glycérique. La fluorescence était excitée par la lumière de longueur d'onde 5150 Å.

Pour ces mesures, on a mis en oeuvre la méthode photographique. La lumière de fluorescence, excitée par un faisceau de lumière séparé du spectre continu au moyen d'un monochromateur, était projetée sur la fente d'un spectrographe (fig. 4). On photographiait la lumière de fluorescence émise normalement à la surface de la solution irradiée. Afin d'écartier la lumière diffusée, le faisceau de la lumière excitatrice était projeté sous un angle de 45°.

On a prouvé expérimentalement que la répartition de l'énergie

1) C. R. des Séances de la Soc. Pol. de Phys., fasc. VII, 1925 p. 1.

rayonnante dans le spectre de la lampe à incandescence à filament de charbon est donnée par une formule du type de celle de M. Planck qui se confond dans le domaine des radiations visibles avec la formule de M. Wien.

On déterminait la température du filament à l'aide des mesures combinées de l'énergie électrique absorbée par le filament et des mesures photoélectriques de l'intensité de la lumière pour des courants de deux intensités différentes. Ces deux mesures donnent des relations entre les températures, représentées par les équations (4) et (10) du texte polonais (p. 75 et 76) et permettent de déterminer ces températures. La température étant connue, on construisait la courbe de la répartition de l'énergie dans le spectre du filament, en se servant de l'équation de Wien.

Le spectre de fluorescence était rapporté au spectre de la lampe à incandescence à filament de charbon, dont la répartition d'énergie était déterminée de la manière décrite plus haut. Les spectres de fluorescence, ainsi que les spectres de comparaison, ces derniers affaiblis dans une proportion connue au moyen de deux prismes de Nicol, étaient photographiés sur une même plaque, en y ajoutant le spectre de raies de l'hélium. On déterminait ensuite les courbes d'opacité de chaque spectre à l'aide d'un microphotomètre enregistreur du type M 01 (à thermopile). En se servant de ces graphiques, on construisait pour chaque longueur d'onde une courbe donnant la relation entre la densité photographique de la plaque et le logarithme de l'intensité de la lumière incidente. On sait que la densité photographique de la plaque est donnée par le logarithme du rapport de la quantité de lumière qui traverse une partie non noircie de la plaque à la quantité de lumière qui traverse le point observé de cette dernière. On construisait ensuite la courbe donnant la densité photographique de la photographie du spectre de fluorescence en fonction de la longueur d'onde. En se servant de ces courbes, on pouvait déterminer pour chaque longueur d'onde le rapport des intensités de la lumière de fluorescence et de la lumière du spectre de comparaison. La courbe de M. Wien permettait ensuite de déterminer la répartition de l'énergie dans le spectre de fluorescence.

Les courbes ainsi obtenues, donnant la distribution de l'énergie dans le spectre de fluorescence, ne représentent pas la distribution effective. La lumière émanant du faisceau fluorescent traverse en effet une couche de la solution, qui absorbe différemment les diverses longueurs d'onde. Cette particularité fait que la répartition observée de l'énergie dans le spectre de fluorescence dépend de la concentration de la solution et de la longueur d'onde de la lumière excitatrice. La répartition de l'énergie

dans le spectre de la lumière excitatrice a été déterminée à l'aide de mesures analogues à celles relatives à la lumière de fluorescence.

Dans la suite, les notations et les fonctions suivantes ont été introduites. Soit $U(\lambda) \Delta\lambda \Delta v$ la quantité d'énergie rayonnante de longueur d'onde comprise entre les limites λ et $\lambda + \Delta\lambda$, qui est absorbée dans l'élément de volume Δv de la solution. Cette énergie excite une fluorescence dont la quantité d'énergie de longueur d'onde comprise entre les limites λ' et $\lambda' + \Delta\lambda'$, rayonnée dans l'angle solide $\Delta\Omega$, est donnée par l'expression

$$\xi(\lambda, \lambda') U(\lambda) \Delta\lambda \cdot \Delta v \cdot \Delta\lambda' \frac{\Delta\Omega}{4\pi}.$$

Vu l'indépendance de la répartition de l'énergie dans le spectre de fluorescence de la longueur d'onde de la lumière excitatrice, on peut poser

$$\xi(\lambda, \lambda') = \varphi(\lambda) \psi(\lambda')$$

Dans l'expression ci-dessus $\psi(\lambda')$ caractérise la répartition d'énergie dans le spectre de fluorescence, tandis que $\varphi(\lambda)$ représente l'influence de la longueur d'onde de la lumière excitatrice.

Soient λ_1 et λ_2 les limites du spectre de la lumière excitatrice, dans lesquelles la répartition de l'intensité est donnée par la fonction $I(\lambda)$. Désignons de plus par μ le coefficient d'absorption de la lumière excitatrice de longueur d'onde λ et par $\bar{\varphi}$ une valeur moyenne de $\varphi(\lambda)$ pour les valeurs de λ comprises entre λ_1 et λ_2 . Soit μ' le coefficient d'absorption de la lumière de fluorescence, de longueur d'onde λ' , a —l'épaisseur de la couche de solution, β —l'angle de réfraction de la lumière excitatrice dans la solution. En désignant par B une constante, on trouve pour la quantité de l'énergie de fluorescence, comprise entre les longueurs d'onde λ' et $\lambda' + \Delta\lambda'$, qui est projetée sur la plaque photographique, l'expression suivante

$$\Psi(\lambda') \Delta\lambda' = B \psi(\lambda') \bar{\varphi} \Delta\lambda' \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{I(\lambda)}{\frac{1}{\cos\beta} + \frac{\mu'}{\mu}} \left\{ 1 - e^{-a \left(\mu' + \frac{\mu}{\cos\beta} \right)} \right\} d\lambda.$$

À l'aide de cette expression, on a calculé les valeurs de $\psi(\lambda')$ pour diverses valeurs de λ' , les valeurs de $\Psi(\lambda')$ étant données par la photométrie des plaques. La valeur de $\bar{\varphi}$ ne dépendant pas de λ' , on peut l'englober dans la constante B .

Les valeurs ainsi obtenues de $\psi(\lambda')$ sont résumées dans le tableau VIII et ont servi à la construction de la courbe fig. 6. L'erreur des valeurs de $\psi(\lambda')$ atteint 4⁰/₀.

Dans l'étape suivante de son travail l'auteur a étudié les variations du rendement de la fluorescence en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice et de la concentration des solutions. L'influence de la longueur d'onde λ sur le rendement est caractérisée par la fonction $\varphi(\lambda)$, définie plus haut. Pour effectuer les mesures nécessaires l'auteur se servait d'une cellule photoélectrique à cathode de potassium. La couche active de potassium couvrait tout l'intérieur de la cellule à l'exception d'une ouverture, destinée pour l'admission de la lumière étudiée. Le montage des appareils est montré dans la fig. 7. On mesurait les courants photoélectriques au moyen d'un électromètre à quadrants. Étant donné que les fentes du monochromateur étaient de faible largeur, on pouvait considérer la lumière excitatrice comme quasi-monochromatique. On observait la lumière de fluorescence dans la direction normale aux parois de la cuve et du côté opposé à la paroi d'incidence de la lumière excitatrice, comme le montre la figure. Les mesures de contrôle ont montré que ce montage assurait l'élimination pratiquement complète de la lumière diffusée ou réfléchi. La cellule photoélectrique recevait donc exclusivement la lumière de fluorescence. Durant cette série de mesures, l'influence de la fuite de charge se fit sentir; on introduisait les corrections convenables.

Pour déterminer les valeurs cherchées de $\varphi(\lambda)$ en fonction de λ , il était nécessaire de tenir compte de l'effet d'absorption, produit par la couche de solution, traversée par la lumière de fluorescence. Puisque, de plus, l'effet photoélectrique dépend dans une large mesure de la longueur d'onde de la lumière incidente, l'étude de la sensibilité de la cellule photoélectrique en fonction de la longueur d'onde s'imposait.

Pour définir cette sensibilité, l'auteur introduit une fonction $f(\lambda)$, dont la définition est la suivante. Projetons dans la cellule photoélectrique une quantité $U(\lambda)\Delta\lambda$ d'énergie rayonnante dont les longueurs d'onde sont comprises dans les limites λ et $\lambda + \Delta\lambda$. Le courant photoélectrique, mesuré dans nos conditions d'expérience, est donné par l'expression

$$A f(\lambda)U(\lambda)\Delta\lambda,$$

où A représente une constante.

On a déterminé les valeurs de $f(\lambda)$ au moyen de la lumière d'une lampe à incandescence à filament de charbon dans laquelle la répartition d'énergie est connue d'après les mesures citées plus haut. Bien entendu, on a tenu compte de ce que, grâce à la dispersion variable, la fente du monochromateur laisse passer un faisceau de lumière de largeur spectrale $\lambda_1 - \lambda_2$ dépendant de la longueur d'onde. Le courant photoélectrique

obtenu expérimentalement dépend de plusieurs facteurs dont l'influence est mise en évidence dans la formule 31 du texte polonais (p. 99). Dans cette formule, tous les éléments sont donnés soit par l'expérience, soit par le calcul, sauf la fonction $\varphi(\lambda)$ dont la valeur est ainsi déterminée par cette équation. Les valeurs de $\varphi(\lambda)$ pour les diverses concentrations et les diverses valeurs de λ sont résumées dans le tableau VIII, d'après lequel ont été tracées les courbes de la figure 16. On voit que, dans le domaine étudié des concentrations, la valeur de $\varphi(\lambda)$ ne dépend pas de la concentration. Ce résultat est en bon accord avec les données de M. Wawilow qui a constaté une indépendance du rendement de la concentration jusqu'aux concentrations de l'ordre de 10^{-3} gr/cm³. Au contraire, il est en désaccord avec les données des MM. Mecklemburg et Valentiner qui ont observé une chute du rendement à partir des concentrations 10^{-5} gr/cm³.

Dans la dernière partie du travail, on a déterminé la valeur absolue du rendement pour une longueur d'onde de la lumière excitatrice. On se servait dans ce but de la même méthode que pour les mesures relatives. La seule modification a été la suivante: la lumière excitatrice était projetée normalement sur la paroi de la cuve. L'expression de la valeur du courant photoélectrique en fonction des paramètres intervenant dans la mesure prend en ce cas la forme suivante

$$\int \Psi(\lambda') f(\lambda') d\lambda'$$

$$= \frac{I(\lambda) \pi(\lambda) \varphi(\lambda) \Delta\lambda \cdot \Delta\Omega}{c} \cdot \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \int \frac{M(\lambda') f(\lambda')}{1 - \frac{\mu'}{\mu}} e^{-\mu x} \{1 - e^{-\mu(\omega' - \mu)}\} d\lambda'$$

La valeur de l'angle solide $\Delta\Omega$ pouvait être calculée en partant des relations géométriques du montage des appareils.

Pour éliminer la lumière provenant des réflexions à l'intérieur du monochromateur, on a employé, outre la cuve principale, remplie de la solution, une cuve auxiliaire de même épaisseur de la couche du liquide. La cuve principale était divisée en deux compartiments dont un contenait la solution fluorescente et le second le dissolvant pur.

Devant la cellule photoélectrique on plaçait d'abord la cuve remplie de la solution, tandis que devant la première fente du monochromateur se trouvait la cuve auxiliaire remplie du solvant pur. Outre la lumière de fluorescence, à la cellule parvenait par conséquent la lumière provenant des réflexions intérieures dans le monochromateur. Devant la cellule on disposait ensuite le second compartiment de la cuve principale

rempli du dissolvant pur, tandis que devant la première fente du monochromateur était placée la cuve auxiliaire remplie de la solution fluorescente étudiée. Dans ce cas, à la cellule parvenait seulement la lumière provenant des réflexions dans l'intérieur du monochromateur. On voit facilement que l'intensité de cette lumière est la même que dans le cas précédent, car on peut négliger dans ce cas la lumière de fluorescence, son intensité étant plusieurs milliers de fois plus faible que l'intensité de la lumière excitatrice. La différence des courants photoélectriques, mesurés dans les deux cas, donne le courant, excité par la fluorescence seule.

L'intensité de la lumière excitatrice a été mesurée dans les mêmes conditions. Devant la première fente du monochromateur on disposait la cuve auxiliaire remplie du dissolvant pur, tandis que devant la cellule se trouvait également une cuve contenant du dissolvant pur, pour éliminer de cette manière l'influence des réflexions et des diffusions.

Grâce à ce dispositif on a déterminé le rapport des intensités des courants photoélectriques produits par la lumière de fluorescence et par la lumière excitatrice. La lumière de fluorescence traversait une couche de la solution d'épaisseur connue et était émise dans un angle solide connu. Dans le calcul de cet angle, on tenait compte de l'influence de la réfraction lors du passage de la lumière de la solution étudiée dans l'air.

La valeur du rendement est donnée par l'intégrale

$$\int \xi(\lambda, \lambda') d\lambda = W(\lambda) = \varphi(\lambda) \int \psi(\lambda') d\lambda'$$

étendue à toute la largeur de la bande d'émission. Des calculs faciles donnent l'expression suivante pour la valeur du rendement

$$W(\lambda) = \frac{4\pi Q}{P(\lambda) \Delta\Omega \left(\frac{\Delta S}{S^2}\right)}$$

Toutes les quantités figurant dans l'expression ci-dessus de $W(\lambda)$ étant connues, on peut calculer sa valeur. Cette dernière a été déterminée pour la solution aqueuse du fluorescéinate de sodium de concentration $4 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³ pour l'excitation par la lumière de longueur d'onde 5100 Å. Les calculs ont donné $W(\lambda) = 0,71$ (en moyenne).

En profitant des mesures antérieures du rendement relatif, on peut calculer les valeurs de $W(\lambda)$ en fonction de λ pour les solutions aqueuses ainsi que pour la solution glycérique. Les valeurs calculées sont réunies dans le tableau IX.

Les courbes de la figure 15 construites d'après les nombres du tableau IX représentent la variation du rendement en fonction de la longueur d'onde. Elles montrent que, dans les limites de précision des mesures, le rendement ne varie pas d'une façon sensible dans le domaine étudié des concentrations. Il suffisait donc de déterminer une seule courbe pour les quatre solutions aqueuses étudiées.

On voit par ces courbes que $W(\lambda)$ croît simultanément avec λ . Cette augmentation est considérable entre 4400 et 4500 Å; elle devient ensuite plus faible, pour redevenir un peu plus forte entre 5000 et 5100 Å. Ces résultats expliquent la discordance des données de M. Wawilow et des MM. Nichols et Merritt. Wawilow employait des écrans absorbants pour obtenir la lumière monochromatique, ce qui efface dans une large mesure les variations de $W(\lambda)$ en fonction de λ , tandis que Nichols et Merritt se servaient de bandes étroites isolées du spectre continu.

L'auteur estime que les valeurs relatives sont déterminées avec une précision de 5 — 6%; l'erreur de la valeur absolue peut atteindre 8%. Pour la solution glycérique de concentration 8.10^{-4} gr/cm³, excitée par la lumière de longueur d'onde 5100 Å, on trouve un rendement s'approchant de 100%.

*Institut de Physique Expérimentale
de l'Université de Varsovie*

Manuscrit reçu le 3 janvier 1927.

I

W s t ę p

§ 1. Poglądy na mechanizm fluorescencji

Fluorescencja roztworów stanowi dziedzinę dotychczas teoretycznie, jak doświadczalnie, bardzo mało zbadaną, pomimo wielu prac, poświęconych temu zjawisku; wywołują to zapewne nasuwające się liczne trudności.

Istnieją obecnie dwa różne poglądy, starające się wyjaśnić mechanizm fluorescencji roztworów. Pierwszy z nich, spotykany w zarodku już u Wiedemanna i Schmidta^{1), 2)}, a następnie u Voigta³⁾ i Starka⁴⁾, zga-

dza się najbardziej z poglądami Lenarda⁵⁾ na zjawisko fosforescencji.

Zgodnie z tym poglądem (zbliżonym do teorii Bohra, choć od niej wcześniejszym) przypuszczamy, że cząsteczka fluoryzująca może znajdować się w szeregu stanów, różniących się energią. Przejście cząsteczki od stanu A, niższego energetycznie, do stanu B o większej energii wewnętrznej, następuje pod wpływem pochłaniania światła o pewnej częstotliwości, przyczem stan B jest nietrwały. Jednak, jak się zdaje, cząsteczka ze stanu tego nie powraca bezpośrednio do stanu A, lecz przechodzi jeszcze w pewien inny stan B' i dopiero powrót ze stanu B do A jest związany z emisją światła fluorescencji. Zresztą sprawa zjawisk, zachodzących pomiędzy aktem pochłaniania i aktem wypromieniowania światła jest jeszcze niejasna. Pogląd ten ujmuje jedynie ogólny charakter zjawiska, nie wyrażając dokładnie szczegółów (jak naprz. faktu, że zarówno widmo pochłaniania, jak widmo promieniowania roztworów fluoryzujących mają charakter szerokich pasm, często o różnej szerokości), których nie jest w stanie bliżej wyjaśnić.

Drugi pogląd, podany niedawno przez Perrina^{6), 7)}, poparty przez Wooda⁸⁾, tłumaczy zjawisko fluorescencji nieco inaczej, choć w zasadzie podobnie. Zakładamy tu również istnienie szeregu stanów cząsteczki, różniących się energią. Cząsteczka, pochłaniając światło, przechodzi ze stanu normalnego A do pobudzonego B, emituje zaś światło, przechodząc z nietrwałego stanu B (ewentualnie pewnego innego B') do trwałego stanu A', różnego od A. Fluorescencji ma więc towarzyszyć powstawanie nowego związku chemicznego.

Poglądu tego nie można obecnie utrzymać, ze względu na stwierdzoną doświadczalnie niezależność procesu fotochemicznego od aktu fluorescencji. Należy tu wymienić przedewszystkiem prace P. Pringsheima^{9), 10)} p. M. Asterblum¹¹⁾.

Przekonywającą jest zwłaszcza praca p. M. Asterblum. P. Asterblum wykazała, że, istotnie, przy naświetlaniu roztworów fluoresceiny w glicerynie zachodzą zmiany trwałe. Świecenie jednak nie jest zależne od tych zmian, gdyż zostaje wywołane przez pochłanianie części widma widzialnego, podczas gdy zmiany trwałe zostają wywołane tylko przez widmo nadfioletowe o określonej górnej granicy długości fali. Wynik ten usuwa więc pogląd Perrina na fluorescencję; zresztą ostatnio nawet sam Perrin^{12), 13), 14)} stopniowo wycofywa się ze swego stanowiska.

§ 2. Dotychczasowe wyniki badań

Dalszym etapem na drodze do poznania mechanizmu fluorescencji byłoby zbadanie energetyczne tego zjawiska; jest to teren dotychczas bardzo mało znany.

Z nielicznych osiągniętych tu wyników ilościowych należy przede wszystkim wymienić stwierdzenie ścisłej proporcjonalności pomiędzy natężeniem światła fluorescencji, a natężeniem światła pobudzającego. Fakt ten ustalił pierwszy Knoblauch¹⁵⁾, używając do oświetlania światła słonecznego i osłabiając je przez użycie szkieł zakopcanych. Obserwacje były czynione przy pomocy spektrofotometru, proporcjonalność zauważono przy zmianach natężenia światła pobudzającego w stosunku 1:6400.

Rezultaty te potwierdził Camichel¹⁶⁾ dla stosunku natężeń 1:121, następnie Hattwich¹⁷⁾. Ostatnio Wood¹⁸⁾ sprawdził proporcjonalność dla natężeń światła pobudzającego do 1400 razy silniejszych od natężenia światła słonecznego. W odniesieniu do zagadnienia, które nas głównie tutaj interesuje, a więc wydajności, wyniki przytoczone znaczą, że wydajność fluorescencji nie zależy od natężenia światła pobudzającego.

Zależność wydajności od długości fali światła pobudzającego badali przede wszystkim Nichols i Merritt¹⁸⁾, następnie Wawilow^{19), 21)}, a ostatnio Valentiner i Rössiger^{20), 22)}. Nichols i Merritt otrzymali wynik, wskazujący na wzrost wydajności ze zwiększeniem długości fali światła pobudzającego. Rezultat ten jednak nie jest pewny ze względu na metodę pomiaru, opartą na użyciu spektrofotometru, co powoduje duże błędy, zwłaszcza przy pomiarze słabych natężeń, występujących przy badaniu fluorescencji. Natężenie światła fluorescencji było tu jeszcze znacznie słabsze niż zwykle, ze względu na pobudzanie przy pomocy dość wąskiego paska, wyciętego z widma ciągłego; dzięki temu błąd może sięgać 30⁰/₀.

Z pracy Wawilowa wnioskować należałoby, że wydajność nie zależy od barwy światła pobudzającego, lecz duże wątpliwości wzbudza, poza użyciem spektrofotometru, okoliczność, że autor korzystał z filtrów świetlnych dla otrzymania światła jednobarwnego. Dzięki temu wiązka pobudzająca obejmuje właściwie wycinek z widma szerokości do kilkuset Å, co oczywiście zaciera w znacznym stopniu wyniki pomiarów. Poza to, przy użyciu filtrów świetlnych trudno jest wyrugować światło rozproszone.

Valentiner i Rössiger otrzymali dane, przemawiające za zwiększaniem się wydajności przy zwiększaniu długości fali światła pobudzającego. Autorzy ci fotometrowali przy pomocy komórki fotoelektrycznej, co znacznie podnosi dokładność pomiaru. Wątpliwość wzbudza jednak użycie przez nich filtrów dla otrzymywania światła jednobarwnego, a następnie zaobserwowany przez nich nagły spadek wydajności po prze-

kroczeniu w świetle pobudzającym długości fali, odpowiadającej maximum natężenia światła fluorescencji.

Wpływ stężenia roztworu na fluorescencję badali Mecklemburg i Valentiner²³⁾, dalej Lépine²⁴⁾, Valentiner i Rössiger^{20), 22)}, a ostatnio Wawiłow²⁵⁾.

Z danych Mecklemburga i Valentinera wynikałoby niezależność wydajności od stężenia dla stężeń od $5 \cdot 10^{-7}$ gr/cm³ do $1 \cdot 10^{-5}$ gr/cm³. Dla stężeń, zawartych pomiędzy $5 \cdot 10^{-7}$ gr/cm³ do 10^{-8} gr/cm³, Mecklemburg i Valentiner zauważyli silny (prawie dwukrotny) wzrost wydajności ze spadkiem stężenia. Rezultat ten jednakże jest wątpliwy i prawdopodobnie wywołany przez obecność światła rozproszonego, gdyż nie przedsięwzięto żadnych ostrożności dla wyrugowania tego światła.

Lépine znalazł niezależność wydajności od stężenia dla stężeń rzędu od 10^{-9} gr/cm³ do 10^{-6} gr/cm³, a dla stężeń rzędu 10^{-5} gr/cm³ stopniowy silny spadek wydajności ze wzrostem stężenia. Wawiłow znajduje niezależność wydajności od stężenia aż do stężeń rzędu 10^{-3} gr/cm³, a następnie przy przejściu do stężeń rzędu 10^{-2} gr/cm³ — silny spadek (od dwukrotnego dla rodaminu do dwudziestokrotnego dla fluoresceiny).

Wszystkie te prace były wykonywane przy pomocy spektrofotometrów lub kolorymetru (Lépine), co oczywiście wpływało ujemnie na dokładność rezultatów. Przy silniejszych stężeniach wpływ pochłaniania światła fluorescencji w roztworze staje się bardzo znaczny i jego uwzględnienie wymaga dokładnego zmierzenia współczynników pochłaniania światła dla wchodzących tu w rachubę długości fal. Pożądana dokładność nie może być osiągnięta przy użyciu spektrofotometru i to w pewnym stopniu tłumaczy rozbieżność wyników Lépine'a i Wawiłowa.

Valentiner i Rössiger, chcąc osiągnąć większą dokładność, zastosowali do pomiaru natężeń światła fluorescencji komórkę fotoelektryczną. Z danych, otrzymanych w ten sposób, wynikałoby prawie trzykrotny spadek wydajności ze zmniejszeniem stężenia roztworu od $2,8 \cdot 10^{-5}$ gr/cm³ do $1 \cdot 10^{-7}$ gr/cm³. Rezultat ten jest całkowicie sprzeczny z poprzednimi wynikami Valentinera i Mecklemburga. Valentiner i Rössiger dokonali wobec tego szeregu pomiarów kontrolujących, które potwierdziły wynik Mecklemburga i Valentinera. Wobec tego V. i R. uważają sami wynik powyższy za mylny przypisując go pewnym, bliżej przez nich nie wymienionym, trudnościom, spotykanym przy stosowaniu komórki fotoelektrycznej do pomiarów natężeń światła. Fakt ten budzi wątpliwości i co do innych rezultatów, otrzymanych przez tych autorów.

Co się tyczy rozkładu energii w widmie fluorescencji, to już Ni-

chols i Merritt^{26), 27), 28)} stwierdzili zgrubsza jego niezależność od długości fali światła pobudzającego. Wyniki ich jednak są zbyt mało dokładne, głównie ze względu na użycie spektrofotometru do pomiaru natężeń światła; pozatem krzywe rozkładu natężeń posiadają zaledwie po kilka punktów. Wynik Nicholisa i Merritta potwierdziły dokładne pomiary p. J a b ł o Ń s k i e g o²⁹⁾, wykonane metodą fotograficzną w Zakładzie Fizycznym Uniwersytetu Warszawskiego.

Wawilow³⁰⁾ ogłosił niedawno notatkę, tyczącą się próby wyznaczenia bezwzględnej wartości wydajności fluorescencji dla roztworów kilku różnych barwników organicznych. Wydajność ta okazała się nadspodziewanie wysoką, rzędu kilkudziesięciu procentów, a w niektórych przypadkach bliską 100% (dla fluoresceiny). Metoda pomiaru polega na porównaniu spektrofotometrycznym natężenia światła fluorescencji z natężeniem światła, rozproszonego przez powierzchnię białą matową (tlenek magnezu). Wawilow zakłada jednak, że powierzchnia matowa rozprasza światło równomiernie we wszystkich kierunkach, oraz nie uwzględnia pochłaniania światła fluorescencji w roztworze. Dzięki temu łatwo przy pomiarze może powstać błąd systematyczny, mogący według oceny autora sięgać 20%. Prócz tego błędy przypadkowe były dość znaczne, gdyż poszczególne wartości współczynnika wydajności, otrzymane w ciągu jednej serii pomiarów, wykazywały różnice, sięgające do 15%. Widzimy więc, że wyniki Wawilowa są bardzo niedokładne i wyznaczają właściwie tylko rząd wielkości wydajności.

Praca moja miała na celu znalezienie współczynnika wydajności fluorescencji oraz zbadanie jego zależności od długości fali światła pobudzającego i od stężenia roztworu przy użyciu metod, dających możliwie największą pewność pomiaru i dokładność rezultatu. W celu rozwiązania zadania stosowałem pobudzanie jednobarwne i posługiwałem się fotometrami obiektywnymi (komórka fotoelektryczna, klisza).

II

Pomiary współczynników pochłaniania

§ 3. Przegląd metod pomiaru współczynnika pochłaniania roztworów

Przy wszelkich pomiarach ilościowych, tyczących się fluorescencji, konieczną jest dokładna znajomość przebiegu współczynnika pochłaniania badanych roztworów w zależności od długości fali świetlnej w obszarze

pasma pochłaniania. Od wartości współczynnika pochłaniania zależy nie tylko ilość energii pochłoniętej, lecz również w znacznym stopniu i rozkład natężeń w pasmie fluorescencji, mianowicie dzięki pochłanianiu światła przez roztwór. Wobec tego badanie wydajności fluorescencji rozpada się w sposób naturalny na dwie części: na badanie pochłaniania światła przez roztwór i na badanie jego promieniowania.

Współczynniki pochłaniania roztworów fluoresceiny, badanych przezemnie, były już niejednokrotnie mierzone, między innymi przez Nicholisa i Merritta³¹⁾, Söderberga³²⁾ oraz Wawilowa¹⁹⁾. Pomiarów tych dokonywano przy pomocy spektrofotometrów, co wywołuje ich małą dokładność, zwłaszcza na krańcach pasma pochłaniania, gdzie wartości współczynnika pochłaniania są małe. Niedawno ukazała się praca T. Duseberga³³⁾, który, kierując się analogią do widm röntgenowskich, chciał ustalić istnienie najmniejszości pochłaniania w sąsiedztwie największości promieniowania fluorescencji. Pomiarów jednak były dokonywane również przy pomocy spektrofotometru, co pociągało za sobą zupełną niepewność wyników; różnice współczynników pochłaniania są poniżej granicy błędu.

Ze względu na pożądaną możliwie wysoką dokładność pomiaru wydajności nie mogłem oprzeć się na danych wymienionych wyżej autorów. Pozatem fluoresceiny handlowe, dostarczane przez różne firmy, różnią się swymi własnościami wskutek zanieczyszczeń niekiedy dość znacznie. Było zatem rzeczą konieczną zająć się przedewszystkiem dokładnym zbadaniem pochłaniania roztworów używanych. W pierwszej więc części pracy staram się znaleźć ścisłą metodą obiektywną wartość współczynnika pochłaniania badanego roztworu w zależności od długości fali światła pochłanianego.

Badalem roztwory soli sodowej fluoresceiny w wodzie o stężeniach $8 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³, $4 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³, $2 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³ i $1 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³ oraz roztwór w glicerynie o stężeniu $8 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³. Roztwory starannie przygotowane nie zawierały zawiesin, o czym mogłem się przekonać, badając subiektywnie zjawisko Tyndalla w świetle jednobarwnym, dawanem przez monochromator; okazało się że dla fal, nie pobudzających fluorescencji, stózek Tyndalla zanika. Pozatem oświetlania, sięgające do 100 godzin, przy pobudzaniu światłem słabo pochłanianem, wykazały na kliszy obecność jedynie pasma fluorescencji. Gdyby roztwór był choć w drobnym stopniu ośrodkiem mętnym, części widma, działające na kliszę, zaczerniłyby ją w pewnym stopniu. Wobec tego z przybliżeniem, wystarczającym dla moich celów, mogłem twierdzić, że roztwory były zbliżone do optycznie pustych.

Dokładność pożądana, jak to już zaznaczyłem, nie mogła być osiągnięta przy użyciu spektrofotometru, ze względu na subiektywność pomiaru i jego stosunkowo małą dokładność, na którą składają się: błąd oceny równości natężeń światła, wzrastający silnie przy słabych natężeniach światła, spotykanych przy badaniu fluorescencji, błędy odczytań i ustawienia nikoli, silne pochłanianie i mała dyspersja spektrofotometrów. Wobec tego najbardziej właściwe było użycie komórki fotoelektrycznej, lub fotografii.

Metoda fotograficzna, jak okazało się, nie nadawała się do badania pochłaniania. Pomijam już znaczne komplikacje, spowodowane przez konieczność badania dla każdej kliszy zależności zaczernienia od czasu naświetlania oraz od natężenia światła, ze względu na wpływ rodzaju emulsji, wywoływacza i utrwalacza. Prócz tego wszystkie dostępne dla mnie w tym okresie pracy rodzaje klisz (próbowałem klisz: Hauffa: Ultra-Rapid, Ortochromatisch-lichthoffrei, Flavin; Agfa: Chromo-Isolar; Lumière: Ortochromatiques S. E.; Westendorp und Wehner: Color) posiadają wybitne minimum czułości właśnie w obszarze pasma pochłaniania fluoresceiny (5400 Å—4800 Å). Minimum tego nie można usunąć przez zwykle używane uczulacze, jak eozyna, cjanina, dicjanina, homokol, pinacjanol, pinaverdol; wszystkie one uczulają klisze na światło bardziej długofalowe.

Pozatem przy zastosowaniu metody fotograficznej występowały trudności dobrania odpowiedniego czasu naświetlania, zbyt silne kontrasty świetlne i iradycja kliszy, trudność dobrania odpowiedniej grubości warstwy pochłaniającej i t. p. Wobec tego do badania pochłaniania użyłem ostatecznie komórki fotoelektrycznej.

§ 4. Fotometria przy pomocy komórki fotoelektrycznej

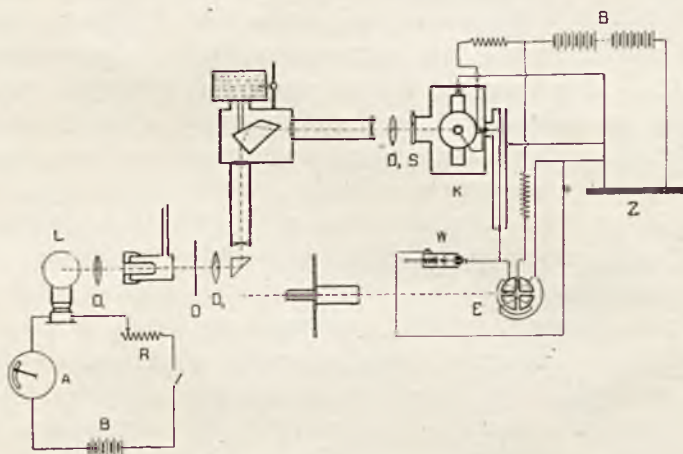
Wielokrotnie powtarzane pomiary (głównie Elster i Geitel³⁴), ostatnio dokładne badania Rosenberga³⁵), wykazały, że w normalnych warunkach pracy z komórką zachodzi ścisła proporcjonalność pomiędzy natężeniem światła, padającego na komórkę, a natężeniem prądu fotoelektrycznego, oczywiście, przy użyciu światła o określonej długości fali. W metodzie pomiaru uwzględniać należy wpływ tak zwanego „zmęczenia” komórki, występującego tem słabiej, im dalej pracujemy od potencjału samoistnych wyładowań w komórce. Mowa tu o komórce z metalem alkalicznym, napełnionej gazem szlachetnym o niskim ciśnieniu,

Wpływ zmęczenia komórki można wyrugować, naświetlając komórkę światłem badanym w ciągu kilku minut przed pomiarem; należy również

zwrócić uwagę i na to, że po włączeniu napięcia czułość komórki przez pewien czas maleje, napięcie więc powinno być przyłożone na 5 do 10 minut przed pomiarem.

Rosenberg tłumaczy zjawisko zmęczenia komórki tworzeniem się u katody warstwy dodatnio naładowanych jonów, obniżającej pole; warstwa ta występuje tem wyraźniej, im wyższe jest napięcie (prawie zawsze używa się napięć wyższych od napięć jonizacyjnych gazów, którymi napełniane są komórki). W bezpośredniej bliskości potencjału wyładowań samoistnych w komórce warstwa ta może już wywołać w pewnych warunkach odchylenie od proporcjonalności między prądem a natężeniem światła; wskazywałyby to rezultaty Steinkego³⁶⁾.

Steinke, posługując się możliwie najwyższym napięciem na komórce,



Rys. 1.

znajduje proporcjonalność prądu fotoelektrycznego nie do natężenia światła I , lecz do I^z , gdzie z wynosi, zależnie od długości fal światła, od 1,2 do 1,3; ale rezultat ten jest zupełnie odosobniony w literaturze i nie znajduje potwierdzenia u innych autorów. W mojej pracy komplikacyj tych nie należy obawiać się ze względu na to, że w najmniej pomyślnym razie byłem odległy od potencjału wyładowań jeszcze o 20 V, a przeważnie pracowałem z potencjałem jeszcze niższym.

Do pomiarów pochłaniania używałem komórki potasowej firmy Günther i Tegettmeyer, wypełnionej argonem o niskim, bliżej nie podanym, ciśnieniu. Katodę stanowiła warstwa potasu, zajmująca około połowy powierzchni komórki, anodę pętlica z drutu platynowego; zewnętrzny koniec anody chroniony był od prądów, spływających po powierzchni ko-

mórki (t. zw. prądy ciemne) przez dwa uziemione pierścienie cynfoljowe. W czasie pomiarów całą komórkę uziemiałem za pomocą specjalnego zacisku. Prąd fotoelektryczny mierzyłem przy pomocy elektrometru kwadrantowego; schemat użytych połączeń przedstawiał się jak następuje (rys. 1).

§ 5. Metoda pomiaru.

Jako źródła światła używałem początkowo lampki N e r n s t a 100 świec, następnie żarówki Philipsa, półwatówki, 150 watów. Celem utrzymania stałego natężenia światła w obwód żarówki, lub lampy N e r n s t a, włączony był opór regulacyjny oraz precyzyjny ampermetr upustowy Hartmanna i Brauna, pozwalający na dokonywanie odczytywań z dokładnością do 1 miliampera przy użyciu skali, sięgającej do 1,5 ampera; w ten sposób można było utrzymać stałość prądu z błędem mniejszym niż 0,1%. Aby osiągnąć stałość warunków cieplnych w czasie pomiaru, lampę zapalałem na 1 do 2 godzin przed rozpoczęciem właściwego pomiaru; po upływie tego czasu temperatura roztworu przy sprawdzaniu termometrem okazywała wahania poniżej $\frac{1}{10}^{\circ}$.

Pręcik lampy N e r n s t a umieszczony był w płaszczyźnie ogniskowej soczewki O_1 ; przy użyciu żarówki, która posiadała wielobok z żarzącego się drutu, umieszczałem w ten sposób jeden z boków wieloboku. Po przejściu przez soczewkę światło, składające się teraz z wiązki równoległych, padało na naczynie absorbcyjne A , zawierające badaną ciecz. Używałem naczynia firmy F u e s s a, o zmiennej grubości warstwy pochłaniającej; grubość można było zmieniać od 0 do 16 mm, przyczem podziałka dawała dziesiąte części milimetra, grubości warstwy można było odczytywać z błędem nie przekraczającym 0,1% w najmniej pomyslnym razie. Naczynie posiadało dwa okrągłe okienka kwarcowe, z nich jedno umocowane nieruchomo w oprawie naczynia, a drugie na śrubie mikrometrycznej. Grubość warstw stosowałem, oczywiście, do podziałek śruby mikrometrycznej. Światło padało dalej na djafragmę irysową B , umieszczoną tak, aby usunąć światło rozproszone, pochodzące od innych nitek żarówki oraz z odbłasków od wewnętrznych metalowych ścianek oprawki naczynia absorbcyjnego. Jak widać z rysunku, ze względu na szerokość wiązki użytej, za djafragmy można również uważać brzegi wewnętrzne naczynia absorbcyjnego. Soczewka O_2 oraz pryzmat całkowicie odbijający o kącie 45° rzucały obraz nitki na szczelinę monochromatora L e i s s a.

Monochromator o ruchomym pryzmacie dawał odchylenie stałe, wynoszące 90° , niezależnie od długości fali światła użytego, tak, że promień

załamany wychodził prostopadle do padającego. Szczeliny monochromatora były symetryczne; poszczególne długości fali wybierane były przez obrót pryzmatu, uskuteczniany zapomocą śruby mikrometrycznej, połączonej z bębniem, cechowanym na długości fali; bęben posiadał skalę od 7800 Å do 3950 Å. Przy pomiarach szerokość szczelin, regulowana za pomocą śrubek mikrometrycznych, zaopatrzonych w podziałki, wynosiła po $\frac{1}{8}$ mm. W tych warunkach wycięty pasek widma obejmował według danych dyspersji przyrządu w okolicy 6600 Å — 10 Å; 5900 Å — 7,5 - 8 Å; 4900 Å — 5 Å; 4300 Å — 2,5 Å.

Za szczeliną wyjściową monochromatora umieszczona była soczewka *S*, rzucająca obraz szczeliny na komórkę *K*. Komórkę umieszczałem w puszcze z blachy cynkowej, wyczernionej wewnątrz, na izolatorach ebonitowych; puszka posiadała ruchomą zasuwkę *A* z otworem, zaopatrzonym w szklaną szybkę; wewnątrz puszki znajdował się pięciotlenek fosforu oraz stężony kwas siarczany dla osuszenia powietrza. Drut, łączący anodę komórki z kwadrantami elektrometru, znajdował się w rurze ochronnej; odpowiednie izolacje w puszcze i rurze były bursztynowe. Puszczę, rurę ochronną, a niezależnie od tego i komórkę, uzierałem do wodociągu.

Iglę elektrometru przez ochronny opór wodny łądowałem do potencjału — 120 V z baterji akumulatorów, której biegun dodatni był uziemiony; katodę komórki łączyłem przez opór 5000 Ω z biegunem ujemnym tejże baterji (—120 V), anodę — z jedną parą kwadrantów elektrometru, druga para była uziemiona. Uziemiony był również cały elektrometr wraz z metalowem pudłem ochronnem. Cała część optyczna przyrządu znajdowała się w wyczernionem pudle tekturowem; celem uniknięcia światła rozproszonego otwór puszki z komórką fotoelektryczną osłonięty był prócz tego przez specjalne zasłony wyrobione z czarnego papieru.

Pomiar polegał na znalezieniu natężeń prądu fotoelektrycznego dla dwu różnych grubości warstwy pochłaniającej. Jeżeli dla warstwy o pewnej grubości mamy prąd i_1 , a dla warstwy o grubości o a mm większej — i_2 , to, jeżeli założymy proporcjonalność pomiędzy natężeniem światła a natężeniem prądu fotoelektrycznego, będziemy mogli napisać

$$i_2 = i_1 \cdot e^{-a\mu}, \quad (1)$$

gdzie μ oznacza współczynnik pochłaniania — oczywiście przy użyciu światła jednobarwnego. Prądy porównywano ze sobą, mierząc czas, potrzebny do odchylenia igły elektrometru o pewien kąt. Celem wyrugowania światła rozproszonego i „prądu ciemnego” w komórcie, po każdym pomiarze prądu fotoelektrycznego, wywołanego przez światło o badanem

natężeniu, mierzyłem również prąd, otrzymany po zasłonięciu szczeliny monochromatora.

Aby uniknąć zbyt szybkiego lub zbyt powolnego posuwania się igły elektrometru, zmieniałem w dość szerokich granicach (od 0,9,1 do 1,224) natężenie prądu grzejącego w źródle światła. Jak okazało się w czasie pomiarów, najlepsze wyniki można było otrzymać, gdy prędkość posuwania się igły elektrometru wynosiła od 15 do 120 mm skali na minutę, przyczem czas mierzyłem przy pomocy chronoskopu. Przy prędszym ruchu igły zaczynał grać rolę błąd odczytania czasu, mogący wynieść do 0,2 sekundy; przy zbyt powolnym ruchu igły trudno jest uchwycić chwilę mijania krzyża w lunecie obserwacyjnej przez pewną podziałkę.

Każdy pomiar powtarzałem 4 razy i brałem średnią; pomiar prądu ciemnego powtarzałem 2—3 razy. Błąd średniej wynosił od 0,1% do 0,2%; dla prądu ciemnego od 1% do 3%, jednak prąd ciemny był średnio 50 razy słabszy od badanego, tak, że ten stosunkowo duży błąd w ostatecznym rezultacie stawał się zupełnie pomijalnym. Dla prądów fotoelektrycznych mierzyłem czas potrzebny do przebycia przez nitkę krzyża 200 mm skali; dla prądów ciemnych czas przebywania 5 mm skali; czułość elektrometru była taka, że jeden mm skali odpowiadał różnicy potencjałów kwadrantów równej $1.10^{-4}V$, tak, iż różne wychylenia igły dla mierzonych prądów odpowiadały zupełnie niedostrzegalnym zmianom potencjału komórki, a więc jej czułości.

Grubość warstwy pochłaniającej starałem się zmieniać w możliwie szerokich granicach, w celu zwiększenia dokładności pomiaru. Z wzoru (1) znajdujemy mianowicie

$$a\mu = \ln \frac{i_1}{i_2}; \quad a d\mu + \mu da = \frac{di_1}{i_1} + \frac{di_2}{i_2}; \quad \frac{d\mu}{\mu} = \frac{\frac{di_1}{i_1} + \frac{di_2}{i_2}}{a\mu} + \frac{da}{a}. \quad (2)$$

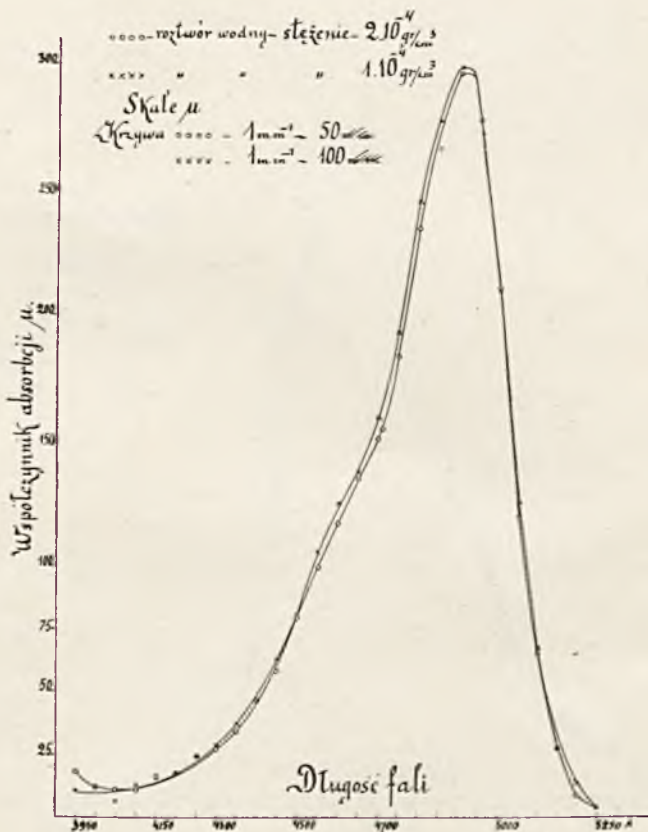
Jak stąd widać, dla zmniejszenia błędu w określeniu μ korzystne jest powiększenie grubości warstwy pochłaniającej a ; z tego względu dla światła o długości fali odpowiadającej krańcom pasma pochłaniania brałem grubość warstwy największą, to jest 16 mm.

Światło pochłaniane w roztworze pobudza fluorescencję, której światło również pada na komórkę. W celu oceny wpływu światła fluorescencji zasadałem się na fakcie, że przy pobudzeniu fluorescencji światłem spolaryzowanym otrzymujemy fluorescencję niespolaryzowaną. Jeżeli zatem umieścimy naczynie absorbcyjne pomiędzy dwoma nikolami i światło pobudzające po przejściu przez nikol i naczynie absorbcyjne zgasimy przy pomocy drugiego nikola, powinniśmy otrzymać samo światło

fluorescencji o natężeniu dwa razy słabszym, niż bez użycia drugiego nikola.

Światło to, przechodzące również przez monochromator, dawało jednak na komórcie zaledwie prądy rzędu omyłek doświadczalnych; natężenie jego było tegoż rzędu, jak natężenie światła pobudzającego, przechodzącego przez skrzyżowane pod kątem 90° nikole.

Z dokonywanych później zdjęć próbnych fluorescencji w podobnych



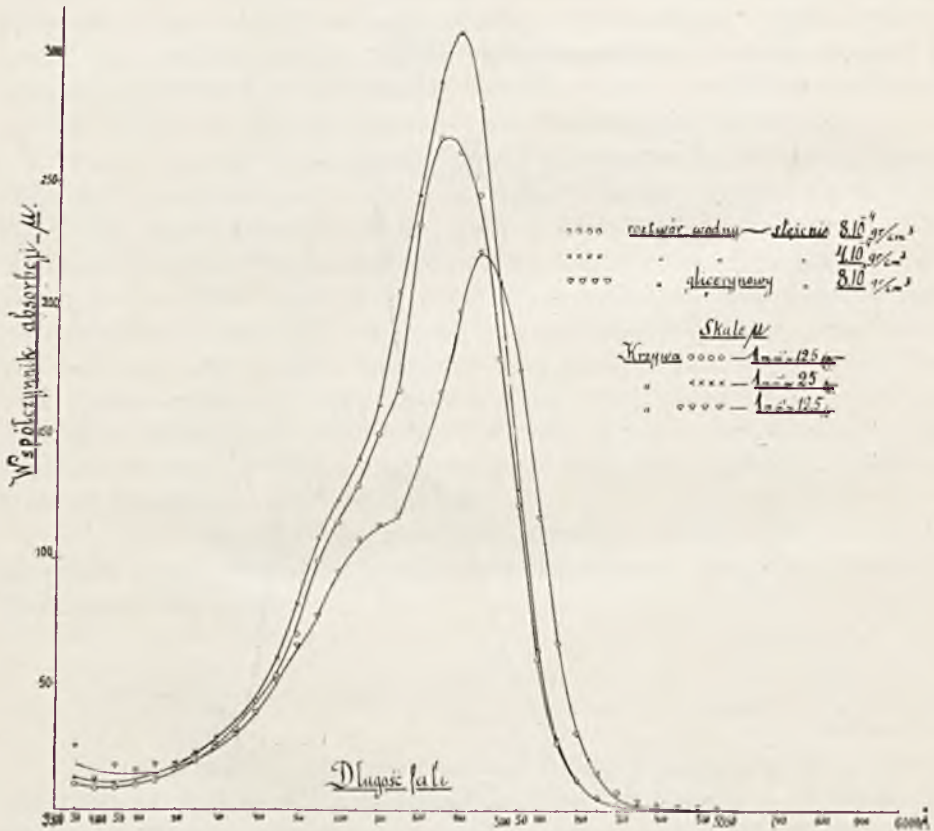
Rys. 2.

warunkach okazało się zresztą, że dla otrzymania podobnych zaczerwień kliszy czas oświetlenia musiał być 10000 razy dłuższy dla światła fluorescencji, niż dla światła pobudzającego, co tłumaczy ujemny wynik tej próby.

§ 6. Wyniki pomiarów

Pomiary metodą opisaną wyżej wykonałem dla czterech roztworów wodnych fluoresceinatu sodu o stężeniach: $8 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³, $4 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³, $2 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³ i $1 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³, oraz dla roztworu w glicerynie o stężeniu $8 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³.

Dla roztworów wodnych o stężeniach: $2 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³ i $1 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³



Rys. 3.

dane są znacznie mniej dokładne, niż dla pozostałych roztworów; błąd wartości współczynnika pochłaniania μ może tu sięgać 3 — 4%, zwłaszcza dla maximum pochłaniania i dla krańców pasma pochłaniania. Pomiary prądu fotoelektrycznego były tu tylko jednorazowe, nie uwzględniłem w dostatecznym stopniu możliwego zmęczenia komórki i nie mierzyłem prądu ciemnego po każdym pomiarze.

Wartości μ dla trzech pozostałych roztworów są znacznie dokład-

T A B L I C A I

Wartość współczynnika pochłaniania roztworów fluoresceiny w zależności od długości fali światła.

λ	Roztwór wodny; stężenie $8 \cdot 10^{-4}$ gr/cm ³		Roztwór wodny; stężenie $4 \cdot 10^{-4}$ gr/cm ³		Roztwór wodny; stężenie $2 \cdot 10^{-4}$ gr/cm ³		Roztwór wodny; stężenie $1 \cdot 10^{-4}$ gr/cm ³		Roztwór glicerynowy; stężenie $8 \cdot 10^{-4}$ gr/cm ³	
	μ	Błąd	μ	Błąd	μ	Błąd	μ	Błąd	μ	Błąd
6000 Å	0.0020 mm ⁻¹	5.17%	0.0007 mm ⁻¹	12.2 %					0.0114 mm ⁻¹	0.72%
5900	0.0057	3.08	0.0005	19.0					0.0159	0.65
5800	0.0077	2.74	0.0036	3.12					0.0178	0.39
5700	0.0120	1.12	0.0038	2.43					0.0227	0.55
5600	0.0147	1.05	0.0028	3.37					0.0303	0.24
5550	—	—	—	—					0.0395	0.30
5500	0.0195	0.85	0.0074	0.96					0.0509	0.23
5450	0.0315	0.59	0.0172	0.39					0.0799	0.15
5400	0.0571	0.22	0.0254	0.52	0.03 mm ⁻¹	120 %	0.03 mm ⁻¹	75 %	0.1232	0.11
5350	0.0932	0.27	0.0422	0.33	0.12	33	0.02	120	0.2254	0.11
5300	0.1729	0.25	0.0846	0.14	0.16	26	0.03	62	0.4830	0.12
5250	0.4020	0.22	0.1836	0.14	0.07	55	0.03	61	1.094	0.18
5200	0.9462	0.24	0.4384	0.19	0.18	23	0.13	15	2.316	0.11
5150	2.134	0.25	1.141	0.09	0.55	7.4	0.28	7.3	5.204	0.07
5100	4.800	0.38	2.563	0.13	1.30	3.1	0.68	3.0	9.253	0.12
5050	9.732	0.20	5.091	0.17	2.39	2.6	1.26	2.5	13.94	0.18
5000	14.42	0.51	8.429	0.13	4.22	2.2	2.10	1.8	16.86	0.23
4950	19.63	0.35	11.240	0.19	5.55	2.9	2.72	2.9	17.72	0.22
4900	20.99	0.51	12.410	0.16	5.92	3.3	2.99	3.3	15.80	0.12
4850	21.47	0.21	11.623	0.20	5.32	2.6	2.78	2.9	13.25	0.10
4800	18.68	0.12	9.803	0.16	4.69	2.6	2.45	1.5	11.13	0.13
4750	13.35	0.30	8.281	0.16	3.67	1.8	1.93	1.7	9.31	0.08
4710	—	—	—	—	3.08	2.1	—	—	—	—
4700	11.99	0.08	6.460	0.13	3.60	2.1	1.59	2.0	8.98	0.14
4650	10.31	0.23	5.586	0.17	2.69	2.3	1.38	2.2	8.536	0.09
4600	9.160	0.18	4.945	0.12	2.34	1.8	1.25	1.6	7.457	0.10
4550	7.907	0.24	4.334	0.16	1.99	2.1	1.06	1.9	6.114	0.08
4500	5.601	0.26	3.295	0.10	1.59	2.6	0.81	2.5	5.174	0.11
4450	4.314	0.28	2.427	0.15	1.16	3.5	0.63	3.2	4.027	0.04
4400	3.473	0.28	1.741	0.17	0.93	4.4	0.47	4.1	3.023	0.11
4350	2.564	0.22	1.418	0.13	0.68	6.0	0.37	5.5	2.306	0.08
4300	1.999	0.25	1.160	0.12	0.54	7.7	0.29	7.1	2.031	0.15
4250	1.545	0.22	0.9006	0.13	0.49	8.7	0.24	8.6	1.622	0.11
4200	1.277	0.19	0.7423	0.13	0.35	24	0.18	24	1.321	0.17
4150	0.909	0.21	0.5368	0.17	0.3	27	0.15	28	1.331	0.36
4100	0.779	0.43	0.4671	0.18	0.2	44	0.13	35	1.169	0.19
4050	0.706	0.66	0.4287	0.20	0.2	66	0.07	114	1.33	1.00
4000	0.69	1.50	0.443	0.34	0.2	104	0.12	86	0.50	2.13
3950	0.81	5.76	0.51	1.61	0.4	100	0.11	146	2.0	7.8

niejsze; dla roztworu wodnego o stężeniu $8 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³ błąd μ waha się około 0.3—0.1%, dla roztworu wodnego o stężeniu $4 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³ błąd ten spada średnio do 0,2%, a dla roztworu w glicerynie do 0,15%. Wartości te przytoczone są w tablicy I.

Na podstawie przytoczonych w niej liczb wykreślono krzywe, podane na rys. 2 i 3.

Krzywe te przerachowane są na jednakową liczbę cząsteczek pochłaniających (przy założeniu proporcjonalności μ do ilości cząsteczek). Jak widać z krzywych, widmo pochłaniania fluoresceiny składa się z dwu pasm, przyczem pasmo krótkofalowe jest o wiele słabsze; okazuje się również, że w bliskości maximum pochłaniania ze zmniejszeniem stężenia średnia zdolność pochłaniania jednej cząsteczki rośnie — ujawnia się tu wpływ rozpuszczalnika. Wpływ ten widoczny jest dla gliceryny w przesunięciu się maximum pochłaniania w stronę fal dłuższych i zmniejszeniu się średniej zdolności absorbcyjnej jednej cząsteczki. Dla najbardziej stężonego roztworu wodnego można również zauważyć pewne przesunięcie maximum pochłaniania w stronę fal krótszych.

Przebieg zależności współczynnika pochłaniania μ od długości fali światła pochłanianego, wynikający z pomiarów Nicholisa i Merritta Söderborga i Wawilowa ma taki sam charakter, jaki wynika z moich pomiarów. Jak już jednak wspomniałem wyżej, pomiary te nie były dostatecznie dokładne, aby pozwolić na stwierdzenie przebiegu tej zależności z całą pewnością, co umożliwiającą moje dane.

III

Rozkład energji w widmie emisyjnym fluoresceiny

§ 6. Wybór źródła światła porównawczego

Drugi etap pracy stanowiło zbadanie rozkładu energji w widmie fluorescencji. Pomiar ten oparłem na widmie żarówki węglowej, jako porównawczem. Wszystkie poprzednie pomiary zasadały się na rozkładzie energji w widmie lampki Hefnerowskiej, podanym przez Ångströma^{37), 38)} (1895 i 1903 r.) w postaci wzoru

$$E_{II}(\lambda) = 0,016 \lambda^{-5} e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot 1820}}$$

Pomiary Ångströma rozciągały się jedynie do obszaru widma po-

wyżej 500 $\mu\mu$. Późniejsze pomiary Beckera pozwalają na podanie wzoru

$$E_H(\lambda) = \text{Const. } \lambda^{-6,4} \cdot e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot 1655}}$$

Pomiary rozciągały się do obszaru od 680 $\mu\mu$ do 520 $\mu\mu$.

Jak widzimy, wzory Ångströma i Beckera różnią się znacznie, a przytem dla fal krótszych niż 500 $\mu\mu$ musimy ekstrapolować, co jeszcze potęguje niepewność. Wobec tego Valentiner i Rössiger⁴⁰⁾ zmierzili w roku 1924 dokładnie rozkład energii w widmie świecy Hefnerowskiej przy pomocy komórki fotoelektrycznej; według ich wyników, rozkład ten można przedstawić zapomocą wzoru

$$E_H(\lambda) = \text{Const. } \lambda^{-6,4} \cdot e^{-\frac{14300}{\lambda \cdot 1675}}$$

przyczem pomiary sięgały do 440 $\mu\mu$. Jak stąd wynika, rozkład energii w widmie świecy Hefnera różni się znacznie od Ångströmowskiego, tak, że przy krótszych falach odchylenia mogą sięgać kilkadziesiątu procentów. Odbijało się to oczywiście ujemnie na wynikach tych autorów, mierzących rozkład energii w widmie fluorescencji, którzy korzystali z danych Ångströma. Użycie żarówki węglowej, jako źródła porównawczego światła, daje wyniki o wiele pewniejsze.

§ 7. Temperatura żarówki węglowej

Jak wykazały pomiary Lummera⁴¹⁾, Conrada⁴²⁾, Kohna⁴³⁾, Benedicta⁴⁴⁾ i Senftlebena⁴⁵⁾, można uważać nitkę żarówki węglowej za ciało szare, to znaczy okazujące Planckowski rozkład energii w widmie, wobec czego dla takiego ciała całkowita energia wypromieniowana proporcjonalna będzie do czwartej potęgi temperatury.

Jeżeli weźmiemy pod uwagę żarówkę, dla której ustaliła się już równowaga cieplna, wtedy prawie całkowita energia, dostarczana nitce, zostaje zamieniona w energję promienistą i wypromieniowana nazewnątrz. Straty wynikające z przewodnictwa nie przekraczają 2% (Conrad). Jeżeli przez lampkę płynie prąd o natężeniu i amperów, a napięcie na końcach drutu jest V voltów możemy założyć $iV = AT^4$, gdzie T oznacza temperaturę nitki. Oczywiście, dzięki odpływom ciepła przez przewodnictwo temperatura drutu na końcach będzie niższa, ale ze względu na niewielkie straty i sama obniżka będzie niewielka.

W przybliżeniu możemy napisać, oznaczając przez T temperaturę

środku nitki (nieco wyższą niż na końcach), przez A — pewną stałą, zależną od zdolności promieniowania węgla w nitce, i przez α pewien współczynnik liczbowy

$$iV = AT^4 - \alpha iV \quad (3)$$

lub

$$iV(1 + \alpha) = AT^4.$$

Dla dwóch różnych temperatur mamy

$$i_1 V_1 (1 + \alpha) = AT_1^4; \quad i_2 V_2 (1 + \alpha) = AT_2^4;$$

stąd, uważając α za stałą, co ze względu na jego małą wartość nie wpłynie w stopniu widocznym na rezultat

$$\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^4 = \frac{i_1 V_1}{i_2 V_2}. \quad (4)$$

Mierząc więc zużycie energii dla dwóch różnych wartości prądu żarzenia będziemy mogli znaleźć stosunek odpowiednich temperatur nitki.

Wiemy dalej, że rozkład energii w widmie lampki węglowej jest dany przez równanie typu Plancka

$$E(\lambda) \Delta\lambda = \frac{C \cdot \lambda^{-5}}{e^{\frac{\lambda \cdot T}{C}} - 1} \Delta\lambda; \quad (5)$$

dla promieni widzialnych wyrażenie to przechodzi w wyrażenie Wiena

$$E(\lambda) \Delta\lambda = C \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{C}{\lambda T}} \Delta\lambda; \quad (6)$$

w wyrażeniach powyższych lewe strony oznaczają ilości energii promienistej, przypadające na wycinki z widma, zawarte pomiędzy długościami fali λ i $\lambda + \Delta\lambda$. Biorąc stosunek energii, odpowiadających temu samemu wycinkowi widma przy dwóch różnych temperaturach znajdziemy

$$E_{T_2}(\lambda) : E_{T_1}(\lambda) = e^{\frac{C}{\lambda} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (7)$$

Oznaczmy przez $f(\lambda) \cdot U(\lambda) \Delta\lambda$ prąd fotoelektryczny, wywołany w warunkach pomiaru przez energję $U(\lambda) \Delta\lambda$, zawartą w wyżej określonym wycinku z widma, padającą na pierwszą szczelinę monochromatora. Funkcja $f(\lambda)$ będzie charakteryzowała w naszym układzie przyrządów czułość komórki na fale świetlne o długości λ , przyczem uwzględniony

w niej będzie również wpływ strat w monochromatorze. Niech pozatem szczelina wyjściowa monochromatora wycina z widma pasek o szerokości $\delta\lambda$; $\delta\lambda$ jest oczywiście pewną funkcją λ .

Rzucając na komórkę wązki pasek widma żarówki węglowej odpowiadający długości fali λ , wycięty przez monochromator, otrzymamy prąd fotoelektryczny, którego natężenie oznaczymy przez $I_T(\lambda)$, gdzie T oznacza temperaturę nitki żarówki. Dla natężeń prądu żarzenia i_1 i i_2 , które stosowaliśmy przy opisanym wyżej pomiarze stosunku temperatur, znajdziemy odpowiednie prądy fotoelektryczne $I_{T_1}(\lambda)$ i $I_{T_2}(\lambda)$. Jak wynika z naszych poprzednich określeń, możemy napisać

$$I_{T_1}(\lambda) = Q \cdot E_{T_1}(\lambda) \cdot f(\lambda) \cdot \delta\lambda \quad \text{oraz} \quad I_{T_2}(\lambda) = Q \cdot E_{T_2}(\lambda) \cdot f(\lambda) \cdot \delta\lambda. \quad (8)$$

W wyrażeniach powyższych współczynnik Q jest wprowadzony dla uwzględnienia faktu, że tylko pewna część energii, wypromieniowanej przez żarówkę, przechodzi przez pierwszą szczelinę monochromatora; jest on oczywiście ten sam w obu przypadkach.

Z powyższych wzorów otrzymujemy

$$I_{T_1}(\lambda) : I_{T_2} = E_{T_1}(\lambda) : E_{T_2}(\lambda) = \alpha(\lambda); \quad (9)$$

przyczem, jak widzimy, wartość $\alpha(\lambda)$ może być znaleziona zapomocą pomiarów. Przez logarytmowanie otrzymamy

$$\begin{aligned} \frac{C_1}{\lambda} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) &= \lg \text{ nat. } \alpha(\lambda) \\ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} &= \frac{\lambda \cdot \lg \text{ nat. } \alpha(\lambda)}{C_1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Z pomiarów Coblentza, które można uważać za najstaranniejsze, mamy: $C_1 = 14320 \mu^{-1}$ (λ w mikronach, T — temperatura w skali bezwzględnej). Mamy więc 2 równania, z których można już wyliczyć T_1 i T_2 . W praktyce otrzymamy więcej równań, gdyż pomiary przy pomocy komórki wykonywamy dla kilku długości fali; wobec tego możemy wyliczyć średnią wartość $\frac{1}{T_2}$ i $\frac{1}{T_1}$ oraz średni błąd tej wartości. Łącząc otrzymaną wartość z poprzednio znaną wartością stosunku temperatur, będziemy mogli znaleźć same temperatury.

Pomiary i oraz V powtarzałem trzykrotnie, dla każdej z dwu wartości prądu żarzenia, aby móc określić błędy pomiarów, które były bardzo małe; błąd stosunku temperatur wyniósł ułamek pro mille. Ostateczny błąd w temperaturach oceniam na około 1%. W tabliczce II przytaczam dane, służące do wyznaczenia temperatury nitki.

T A B L I C A II

Pomiary przy pomocy komórki fotoelektrycznej
(sprawdzenie prawa W i e n a)

Długość fali światła λ	$l = \lambda \log \frac{E_{T_1}(\lambda)}{E_{T_2}(\lambda)}$	Wartość średnia $L = \frac{[pl]}{[p]}$	U w a g i
6200 Å	271.2 ± 1.2	272.0 ± 1.4 Błąd 0.50%	$p = \frac{1}{m^2}$ m — błąd pomiaru Błąd średni średniej: $M = \sqrt{\frac{[p^2v]}{(n-1)[p]}}$ v — odchylenie od średniej
6000	273.7 ± 1.9		
5800	265.4 ± 0.8		
5600	267.5 ± 0.9		
5400	272.7 ± 1.4		
5200	268.4 ± 1.0		
5000	270.9 ± 1.0		
4800	273.7 ± 0.8		
4600	275.3 ± 0.6		
4400	278.4 ± 0.9		

Natężenie prądu żarzenia w żarówce węglowej:

$$i_1 = 0.25 A,$$

$$i_2 = 0.20 A.$$

Napięcia na końcach żarzącej się nitki (wyliczone z pomiarów z uwzględnieniem oporu woltmetru $R = 15000 \Omega$).

$$V_1 = 101.44 V,$$

$$V_2 = 120.93 V.$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \sqrt[4]{\frac{i_1 V_1}{i_2 V_2}} = 1.10486, \text{ błąd } 0.027\%.$$

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = \frac{\lambda \lg \text{nat. } \frac{E_{T_1}(\lambda)}{E_{T_2}(\lambda)}}{14320} = 0.00004374.$$

$$T_2 = 2170^\circ (\text{abs.}), \text{ błąd } 0.75\%.$$

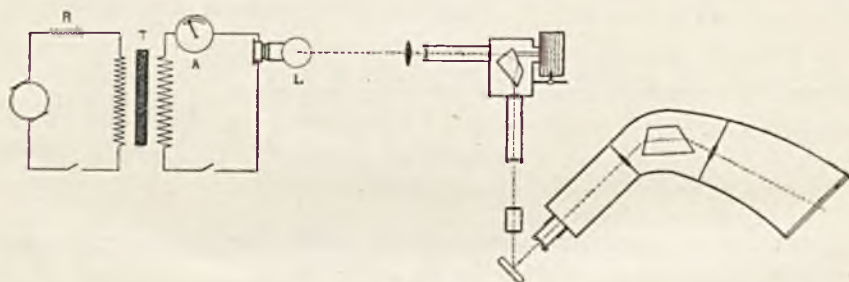
Znając T możemy już zbudować funkcję $E_1(\lambda) = C \cdot \lambda^{-5} e^{-\frac{C_1}{\lambda T}}$, która daje nam rozkład natężeń w widmie żarówki węglowej przy natężeniu prądu żarzenia równem i .

§ 8. Pomiar rozkładu energii w widmie fluorescencji

Dla porównania rozkładów natężeń w widmie fluorescencji i w widmie żarówki musiałem uciec się do metody fotograficznej, ze względu na słabe natężenie światła fluorescencji. Miałem do rozporządzenia klisze panchromatyczne (Ilford), które dopiero od niedawna można sprowadzać — klisze te mają bardzo nieznaczne minimum czułości w dziedzinie długości fali około 5500 \AA — pozatem czułość ich jest, mniej więcej, stała, z pewnym wzrostem dla promieni czerwonych.

Metoda pomiaru polegała na fotografowaniu na tej samej kliszy i przy tym samym czasie naświetlania widma badanego oraz widma porównawczego, osłabionego za pomocą dwu nikoli w znanym stosunku czas naświetlenia wynosił około 5 godzin. Na każdym z widm nałożone były dla orientacji prążki helu.

Fluorescencję (rys. 4) pobudzałem wiązką równoległą promieni, wy-



Rys. 4.

ciętych z widma lampki wolframowej przez monochromator; pomiędzy szczeliną monochromatora, a naczyniem z fluoresceiną ustawiony był obiektyw achromatyczny. Aby otrzymać jaknajkrótszy czas naświetlania brałem do lampki prąd 11 amperów oraz używałem najszerszego rozwarcia szczeliny wyjściowej monochromatora — $2,5 \text{ mm}$; szerokość pierwszej szczeliny wynosiła 1 mm . W ten sposób użyty przezemnie wycinek z widma obejmował około 250 \AA ; pracowałem w okolicy 5000 \AA .

Wiązka padała na naczynie z fluoresceiną pod kątem około 45° fluorescencję obserwowałem w kierunku wstecznym do światła pobudzającego, a prostopadle do ścianek naczynia, mianowicie w celu zmniejszenia ilości światła rozproszonego. Do spektrografu dochodziła w ten sposób jedynie znikoma ilość światła rozproszonego, jak to wynikało z otrzymanych zdjęć.

Dla znalezienia rozkładu natężeń w widmie pobudzającym, rzucałem

wiązkę tego światła po odbiciu od płytki szklanej również na szczelinę spektrografu, zwięzłą odpowiednio, aby otrzymać ten sam czas ekspozycji — widmo to fotografowałem na tej samej kliszy, jak widma fluorescencji.

Aby z obrazów, otrzymanych na kliszy, wyznaczyć rozkład natężeń światła w widmie, otrzymywałem przedewszystkiem przy pomocy mikrofotometru termoelektrycznego samopiszącego typu Moll'a krzywe przepuszczalności fotografii wszystkich widm na kliszy. Następnie, posługując się krzywą dyspersji spektrografu, wykreślona przy pomocy widma neonu, oraz orjentacyjnymi linjami helu, wykreślałem dla każdego widma krzywą rozkładu zaczernień w zależności od długości fali.

Mikrofotometr daje bezpośrednio jedynie ilości światła, przechodzące przez klisze; zaczernienie określamy, jako logarytm stosunku ilości światła, przechodzącego przez niezaczernione miejsce kliszy, do ilości światła, przechodzącej przez badane zaczernione miejsce kliszy. Ilość światła mierzona jest przez odchylenie galwanometru; położenie zerowe otrzymujemy przy zasłonięciu źródła światła, oświetlającego termostu.

W ten sposób mogłem otrzymać krzywe zależności zaczernień kliszy od długości fali dla światła fluorescencji i dla widm porównawczych węglówki. Natężenie tych ostatnich widm zmieniałem, jak już wspominałem, za pomocą nikoli; znając kąty skrzyżowania analizatora i polaryzatora mogłem znaleźć stosunki natężeń, korzystając z wzoru: $I_{\alpha} = I_0 \sin^2 \alpha$.

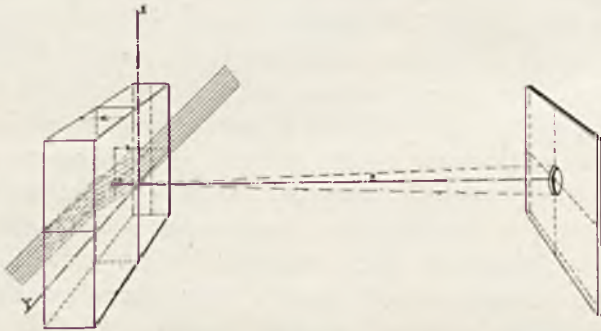
Korzystając z poprzednio znalezionych krzywych zależności zaczernienia od długości fali światła, mogłem dla każdej odległości fali wykreślić krzywą zależności zaczernienia od logarytmu natężenia światła, czyli w tym przypadku od $2 \log \sin \alpha$. Z tych krzywych mogłem dalej otrzymać dla każdego zaczernienia kliszy na widmie fluorescencji odpowiedni logarytm natężenia światła w odniesieniu do widma porównawczego i otrzymywałem w ten sposób wartości $I_{\eta} = I_0 \cdot a$, gdzie I_{η} i I_0 oznaczają odpowiednie natężenie światła fluorescencji i światła porównawczego. Ponieważ I_0 znałem z pomiaru rozkładu natężeń w widmie żarówki węglowej, mogłem więc obliczyć przebieg I_{η} w zależności od długości fali.

§ 9. Poprawka na pochłanianie światła fluorescencji w roztworze

Do tak otrzymanej krzywej rozkładu natężeń światła należało jeszcze wprowadzić poprawki ze względu na pochłanianie światła fluorescencji w roztworze.

Wyobraźmy sobie wiązkę równoległą pobudzającą, padającą skośnie na naczynie z fluoresceiną; niech rozkład natężeń w wiązce będzie dany przez funkcję $I(\lambda)\Delta\lambda$. W punkcie O , położonym wewnątrz roztworu na

głębokości z , natężenie światła będzie $I(\lambda) e^{-\frac{\mu z}{\cos \beta}} \cdot \cos \alpha$, gdzie μ ozna



Rys. 5.

cza współczynnik pochłaniania dla światła o długości fali λ , α — kąt padania światła, β kąt załamania. Element objętościowy $\Delta x \Delta y \Delta z$ pochłonie ilość energii równą

$$\mu \cdot I(\lambda) \Delta\lambda \cdot e^{-\frac{\mu z}{\cos \beta}} \cdot \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \cdot \Delta x \Delta y \Delta z. \quad (11)$$

Niech $\Delta\Omega$ będzie kątem bryłowym, pod którym widać szczelinę spektrografu z punktu O , ze względu na drobne rozmiary plamki fluoryzującej oraz na fakt, że przeważna ilość światła fluorescencji pochodzi z cienkiej warstwy, przylegającej do przedniej ścianki naczynia z fluoresceiną, możemy uważać $\Delta\Omega$ za stałe dla całej objętości roztworu.

Dla światła fluorescencji wprowadzimy funkcję $\xi(\lambda, \lambda')$, określoną w ten sposób: jeżeli element objętościowy pochłonie pewną ilość A energii promienistej o długości fali λ , to jako światło fluorescencji o długości fali λ' zostanie we wszystkich kierunkach wypromieniowana ilość energii $A \xi(\lambda, \lambda) \Delta\lambda'$.

Rozważany element objętościowy wypromieniuje więc w kierunku szczeliny spektrografu w postaci światła fluorescencji o długości fali λ' ilość energii, daną przez wyrażenie

$$\mu \cdot I(\lambda) \Delta\lambda \cdot \xi(\lambda, \lambda') \Delta\lambda' \cdot \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \cdot e^{-\frac{\mu x}{\cos \beta}} \cdot \frac{\Delta \Omega}{4 \pi} \cdot \Delta x \Delta y \Delta z; \quad (12)$$

z tego, dzięki pochłanianiu w roztworze, do szczeliny spektrografu dojdzie

$$\mu \cdot I(\lambda) \cdot \Delta\lambda \cdot \xi(\lambda, \lambda') \Delta\lambda' \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \cdot e^{-\frac{\mu x}{\cos \beta}} \cdot e^{-\mu' z} \cdot \Delta x \Delta y \Delta z \cdot \frac{\Delta \Omega}{4 \pi}; \quad (13)$$

przyczem μ' oznacza współczynnik pochłaniania dla światła o długości fali λ' .

Całkowitą ilość energii fluorescencji o długości fali λ' , padającą na szczelinę spektrografu, da wobec tego wyrażenie

$$\begin{aligned} \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \cdot \Delta\lambda' \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mu \cdot I(\lambda) d\lambda \xi(\lambda, \lambda') \int_0^a e^{-\frac{\mu z}{\cos \beta}} \cdot e^{-\mu' z} \cdot dz \cdot \frac{\Delta \Omega}{4 \pi} \int \int_{(s)} dx dy \\ = A \Delta\lambda' \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mu \cdot I(\lambda) \cdot \xi(\lambda, \lambda') d\lambda \int_0^a e^{-\frac{\mu z}{\cos \beta}} \cdot e^{-\mu' z} \cdot dz. \end{aligned} \quad (14)$$

W wyrażeniu powyższem A oznacza pewną stałą, a — grubość warstwy roztworu.

Jak wykazują przybliżone pomiary Nicholisa i Merritta, oraz umyślnie badania p. A. J a b ł o Ń s k i e g o, wykonane w Zakładzie Fizycznym Uniwersytetu Warszawskiego, rozkład natężeń w widmie fluorescencji nie zależy od długości fali świetlnej, użytej do pobudzenia; to znaczy, że funkcję $\xi(\lambda, \lambda')$ można przedstawić w postaci iloczynu dwu funkcji: $\xi(\lambda, \lambda') = \varphi(\lambda) \psi(\lambda')$, gdzie funkcja $\psi(\lambda')$ wyraża rozkład natężeń w widmie fluorescencji, a funkcja $\varphi(\lambda)$ przedstawia wpływ światła pobudzającego. Wobec tego mamy

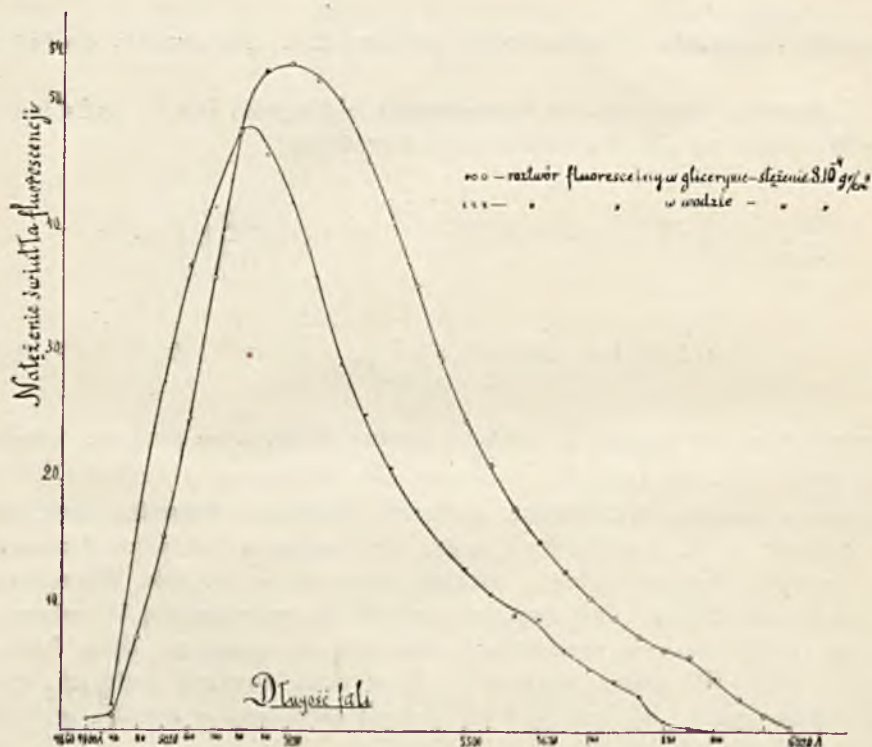
$$\begin{aligned} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mu \cdot I(\lambda) \xi(\lambda, \lambda') x(\lambda) d\lambda &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mu \cdot I(\lambda) \varphi(\lambda) \psi(\lambda') \cdot x(\lambda) d\lambda = \psi(\lambda') \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mu I(\lambda) \varphi(\lambda) x(\lambda) d\lambda \\ &= \psi(\lambda') \bar{\varphi} \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mu \cdot I(\lambda) x(\lambda) d\lambda, \end{aligned}$$

gdzie $\bar{\varphi}$ oznacza pewną wartość średnią funkcji $\varphi(\lambda)$, a

$$x(\lambda) = \int_0^{\lambda} e^{-\frac{\mu z}{\cos^2 \theta}} \cdot e^{-\mu' z} \cdot dz.$$

Ponieważ przebieg funkcji podcałkowej jest dla różnych wartości λ' podobny więc wartość $\bar{\varphi}$ można uważać za niezależną od λ' i włączyć ją do stałej.

Ostatecznie więc na szczelinę spektrografu w postaci światła fluo-



Rys. 6.

rescencji o długości fali, zawartej pomiędzy λ' i $\lambda' + \Delta\lambda'$, pada ilość energii, dana przez wzór

$$\Psi(\lambda') \Delta\lambda' = B\bar{\varphi}(\lambda') \Delta\lambda' \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mu I(\lambda) d\lambda \int_0^{\lambda} e^{-\frac{\mu z}{\cos^2 \theta}} e^{-\mu' z} dz$$

$$\begin{aligned}
 &= B\psi(\lambda')\Delta\lambda' \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mu I(\lambda) d\lambda \left[\frac{e^{-\frac{\mu z}{\cos\beta}} e^{\mu' z}}{\cos\beta - \mu'} \right]_0^a \\
 &= B\psi(\lambda')\Delta\lambda' \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\mu I(\lambda)}{\frac{\mu}{\cos\beta} - \mu'} \left[1 - e^{-a \left(\frac{\mu}{\cos\beta} + \mu' \right)} \right] d\lambda. \quad (15)
 \end{aligned}$$

Całkę można było wyznaczyć, znając zależność μ oraz $I(\lambda)$ od λ ; obliczenia prowadziłem, stosując wzór Simpsona.

Chcąc teraz przejść od zmierzonych wielkości $\Psi(\lambda')$ do szukanych $\psi(\lambda')$, musimy dzielić zmierzone natężenia przez wartości całki dla różnych λ' . W ten sposób znalazłem krzywe rozkładu dla roztworów wodnych i glicerynowego; dla wody brałem tylko jedno stężenie, ze względu na słabą zależność rozkładu natężeń od stężenia roztworu, stwierdzoną przez Nicholisa i Merritta.

Krzywe te przytoczone są na rys. 6; wykreślono je na podstawie liczb, zawartych w tabelce III.

IV

Pomiar zależności wydajności fluorescencji od stężenia roztworu i od długości fali światła pobudzającego

§ 10. Metoda pomiaru.

Trzecim etapem pracy było porównanie natężeń światła fluorescencji dla różnych roztworów i różnych długości fali światła pobudzającego. Do pomiarów używałem również komórki fotoelektrycznej; ustawienie przyrządów widać na rysunku.

Światło pobudzające, po przejściu przez monochromator, pada pod kątem około 15° na naczynie płaskorównoległe, zawierające badany roztwór; nierozłożone widmowo światło fluorescencji, wypromieniowane w kierunku prostopadłym do ścianek naczynia, jest rzucane za pomocą soczewki l_1 na komórkę fotoelektryczną.

Źródłem światła była sześciowoltowa żarówka o bardzo ściśniętej spirali wolframowej, tak że można ją było w przybliżeniu uważać za punkt świecący. Żarówkę zasilalem prądem zmiennym, transformowanym z miejskiego; do obwodu pierwotnego włączony był opór regulacyjny;

T A B L I C A III

Rozkład natężeń promieniowania w widmie fluorescencji.

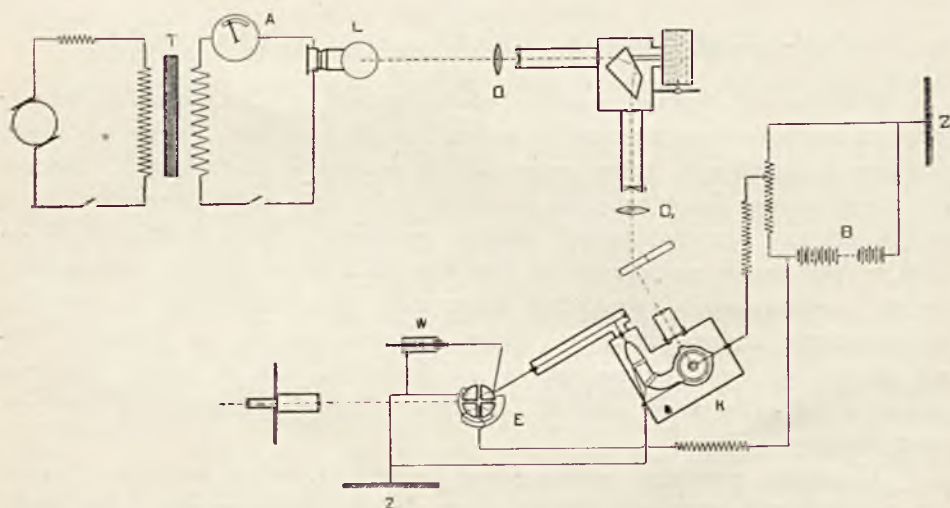
Długość fali światła	Natężenie promieniowania	
	Roztwór wodny; stężenie	Roztwór glicerynowy; stężenie
	$8 \cdot 10^{-4}$ gr/cm ³	$8 \cdot 10^{-4}$ gr/cm ³
4900 A		0.92
4940	1.97	1.21
4980	16.8	7.4
5020	27.9	15.5
5060	37.2	25.0
5100	41.8	36.2
5140	48.2	47.8
5180	46.0	52.6
5220	42.2	53.2
5260	36.1	51.8
5300	29.3	50.4
5340	25.2	45.3
5380	20.9	40.5
5420	17.5	35.4
5460	15.1	29.6
5500	13.0	24.5
5540	10.9	21.0
5580	9.2	17.6
5620	8.9	15.0
5660	6.4	12.7
5700	4.97	10.6
5740	3.93	9.0
5780	2.80	7.50
5820	0.77	6.32
5860	0.28	5.85
5900	0.03	4.12
5940	0.01	2.52
5980		1.32
6020		0.30

używałem prądu o natężeniu 9 A, przyczem stałość prądu utrzymywałem przy pomocy ampermetru.

Soczewka O_2 rzuciła obraz spiralki wolframowej na szczelinę opisanego poprzednio monochromatora; dla otrzymania dostatecznego natężenia światła pobudzającego musiałem wycinać z widma szerszy pasek, wynoszący od 36 do 18 Angströmów. W badaniach dotychczasowych używano jedynie filtrów świetlnych, jako metody otrzymywania światła

jednobarwnego, co daje właściwie jedno lub kilka rozlanych pasm, szerokości kilkuset Ångströmów.

Stężenia używanych roztworów były tego rzędu, że obserwacje emisji prostopadle do kierunku światła pobudzającego byłyby utrudnione wskutek bardzo szybkiego spadku natężenia światła pobudzającego w miarę jego posuwania się wgłąb roztworu. Zanik ten oraz konieczność otrzymania możliwie dużego natężenia światła zmuszałyby przy tej metodzie do obserwacji warstwy fluoryzującej bezpośrednio przylegającej do przedniej ścianki naczynia, co znów pociągnęłoby za sobą ogromne komplikacje rachunkowe w wyrażeniu na natężenie światła fluorescencji w zależności od natężenia światła pobudzającego i współczynnika wydaj-



Rys. 7.

ności. Dla innych kierunków obserwacji otrzymuje się wyrażenie znacznie prostsze.

Światła fluorescencji, wypromieniowanego w kierunku przeciwnym do promieni pobudzających, nie chciałem używać, aby uniknąć światła rozproszonego, którego rugowanie byłoby niepewne, ze względu na nierozkładanie widmowe światła fluorescencji. Najdogodniejsze byłoby badanie fluorescencji w kierunku przedłużenia promieni światła pobudzającego; przy użytych przezemnie stężeniach roztworów światło pobudzające było całkowicie pochłaniane przy przejściu przez naczynie (grubość warstwy 1 cm), co zresztą potwierdziły obserwacje kontrolujące; przechodziło jednak jeszcze przez naczynie światło pochodzące z odbić w monochromatorze, którego natężenie było rzędu natężenia światła fluo-

rescencji. Ze względu na to użyłem do pobudzania fluorescencji światła padającego ukośnie. Przy obserwacji, prowadzonej w ten sposób, do komórki, prócz światła fluorescencji, mogło dostać się jedynie światło rozproszone wtórnie przez ścianki naczyń i przez prześwietloną warstwę cieczy; natężenie tego światła, jak wykazały pomiary, o których mowa niżej, było bardzo słabe.

Szczelina wyjściowa monochromatora umieszczona była w ognisku obiektywu achromatycznego O_2 , tak że na naczynko padała wiązka równoległa światła (szczelina była oświetlona tylko na niewielkiej długości, ze względu na małe wymiary źródła światła).

§ 11. Rugowanie światła rozproszonego

Ewentualny wpływ światła, pochodzącego z odbić w monochromatorze, a następnie rozproszonego przez ścianki naczyń, usuwałem przez pomiary kontrolujące, które prowadziłem w sposób następujący. Naczynie z roztworem fluoryzującym składało się z dwu części, przedzielonych płytką szklaną i posiadających ścianki przednią i tylną wspólne. W jednej z tych części znajdował się roztwór badany, w drugiej odpowiedni czysty rozpuszczalnik (woda lub gliceryna). Naczynie było umocowane na podstawie, zaopatrzonej w śrubę mikrometryczną, za pomocą której można je było przesuwac przed komórką, tak że przed otworem puszkii z komórką mógł znaleźć się czysty rozpuszczalnik, lub też roztwór badany.

W czasie pomiaru pomocniczego przed szczeliną wejściową monochromatora umieszczałem drugie naczynie płaskorównoległe o tej samej grubości warstwy, napełnione roztworem badany; przed komórką ustawiałem wtedy czysty rozpuszczalnik. Po przejściu przez naczynie pomocnicze z roztworem do monochromatora przenikało światło, w którym zakresy widma, używane przezemnie do pobudzenia fluorescencji, były już zupełnie wygaszone, ze względu na grubość przebywanej warstwy, wynoszącą 1 cm. Światło fluorescencji, dochodzące do monochromatora, jest o tyle słabsze od światła pobudzającego, że można go nie brać pod uwagę.

Jeżeli przy pomocy monochromatora wycinałem pasek widma, położony w pasmie pochłaniania, to natężenie światła o odpowiedniej długości fali, wychodzącego z monochromatora, było praktycznie równe zeru. Z drugiej szczeliny monochromatora wychodziło jedynie światło, pochodzące z odbić wewnątrz monochromatora, o długościach fal leżących poza pasmem pochłaniania, i to światło było rozpraszane przez wodę.

Po ustawieniu przed komórką naczynia z roztworem, przyczem światło pobudzające padało bezpośrednio na szczelinę monochromatora, z drugiej jego szczeliny wychodził pasek pobudzający i światło pochodzące z odbić w monochromatorze. Po przejściu przez warstwę roztworu badanego, światło pobudzające, zarówno jak i światło z odbić, którego długości fali leżały w obrębie pasma pochłaniania, zostawało jednak całkowicie wygaszone. Do komórki prócz światła fluorescencji dochodziło teraz jedynie światło rozproszone w roztworze, pochodzące z tych dziedzin widma światła z odbić w monochromatorze, które nie zostały wygaszone przez rozłów.

Natężenie światła rozproszonego jest w pomiarze pomocniczym osłabione, dzięki przejściu światła przez naczynie dodatkowe. Stopień osłabienia wyznaczałem, robiąc specjalny pomiar.

Z rozważań tych widzimy, że przy pomocy pomiaru pomocniczego możemy znaleźć natężenie światła rozproszonego; wpływ tego światła okazał się rzędu błędów obserwacji.

Gdy przy pomiarach zmieniamy jedynie długość fali światła pobudzającego, wówczas, chociaż światło fluorescencji jest pochłaniane w roztworze, jednak warunki pomiarów są identyczne, gdyż mamy do czynienia z tym samym roztworem, a światło pobudzające zostaje prawie całkowicie pochłonięte w warstwie o bardzo małej grubości, tak, że światło fluorescencji ma do przebycia warstwę tej samej grubości, we wszystkich przypadkach (poprawki są rzędu kilku procent dla najslabiej pochłanianego światła). Pozostaje do uwzględnienia jedynie wpływ ilości światła padającego oraz zależności wydajności od długości fali światła pobudzającego; dla różnych roztworów należy jeszcze uwzględnić różne pochłanianie światła fluorescencji w roztworze, co można uczynić dopiero po zbadaniu rozkładu natężeń w widmie fluorescencji oraz krzywej czułości komórki.

Do pomiarów używałem tym razem komórki potasowej K r ü s s a, napełnionej argonem i całkowicie pokrytej wewnątrz warstwą światłoczułą; komórka poza niewielkim otworem dla światła badanego, była nadto całkowicie wysrebrzona nazewnątrz, (oczywiście, doprowadzenia prądu i napięcia były odpowiednio izolowane). Potencjał wyładowań wynosił około 200 V, ja zaś pracowałem przy napięciu 180 V na komórkę, ze względu na słabe natężenie światła fluorescencji. Napięcie brałem z baterji akumulatorów 240 V, której biegun dodatni był uziemiony; napięcie na komórce regulowałem przy pomocy potencjometru; prąd fotoelektryczny brałem, jak i poprzednio, z anody. Prądy powierzchniowe na komórce były tym razem o wiele silniejsze; dla ich zmniejszenia musiałem założyć dookoła anody trzy pierścienie ochronne z cynfolji, uzie-

mione. Prąd fotoelektryczny mierzyłem za pomocą elektrometru kwadrantowego, przyczem igłę ładowałem do $-240 V$.

W tych warunkach występowały już pewne straty ładunku w elektrometrze.

§ 12. Wpływ straty ładunku w elektrometrze

Aby wprowadzić odpowiednią poprawkę, zakładałem, że w każdej chwili odpływ elektryczności, wynikający z rozproszenia, jest proporcjonalny do potencjału kwadrantu. Wprowadźmy zamiast tego potencjału proporcjonalne do niego wychylenie, obserwowane na skali.

Niech c oznacza prędkość, oczywiście stałą, zmiany potencjału, wywołanej przez prąd fotoelektryczny; w takim razie możemy napisać

$$\frac{dV}{dt} = c - kV, \quad (16)$$

gdzie wielkość k będzie charakteryzowała wielkość strat, wywołanych przez rozproszenie. Po scałkowaniu znajdziemy

$$V = \frac{c}{k} \left(1 - e^{-kt} \right); \quad (17)$$

ponieważ k jest wielkością bardzo małą, możemy V rozwinąć na szereg i otrzymujemy

$$V = \frac{c}{k} \left(1 - 1 + kt - \frac{k^2 t^2}{2} \right) \quad ; \quad V = ct - \frac{ckt^2}{2}. \quad (18)$$

Zakładając $V = c_1 t$, gdzie c_1 jest prędkością istotnie obserwowowaną, znajdziemy

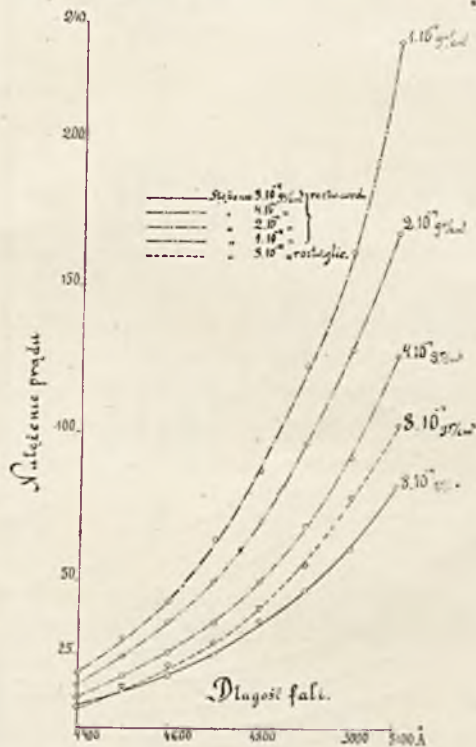
$$c_1 t = ct - \frac{ckt^2}{2} \quad ; \quad c_1 = c - \frac{ket}{2}; \quad (19)$$

ale z przybliżeniem dostatecznym $ct = V$, a więc ostatecznie

$$c = c_1 + \frac{kV}{2}. \quad (20)$$

Z wzoru tego widzimy, że można albo zmierzyć współczynnik k , albo też mierzyć prąd fotoelektryczny i prąd ciemny na tym samym obszarze skali, przyczem wpływ rozproszenia zostanie wyrugowany przez odejmowanie.

Przy pomiarach posługiwałem się z początku pierwszą metodą, przyczem k wyznaczyłem ze specjalnej serii pomiarów, powtórzonej następnie przy końcu całej grupy pomiarów. Mierzyłem mianowicie czasy, potrzebne na skręcenie igły elektrometru o kolejne równe kąty, przy bardzo słabym prądzie, ładującym kwadrant; w tych warunkach wpływ rozproszenia występuje już wyraźnie. Otrzymuje się w ten sposób szereg równań, z których można wyznaczyć k . Jak okazało się, k była stała przez cały czas pomiarów; pomiary pomocnicze, powtórzone przy końcu grupy



Rys. 8.

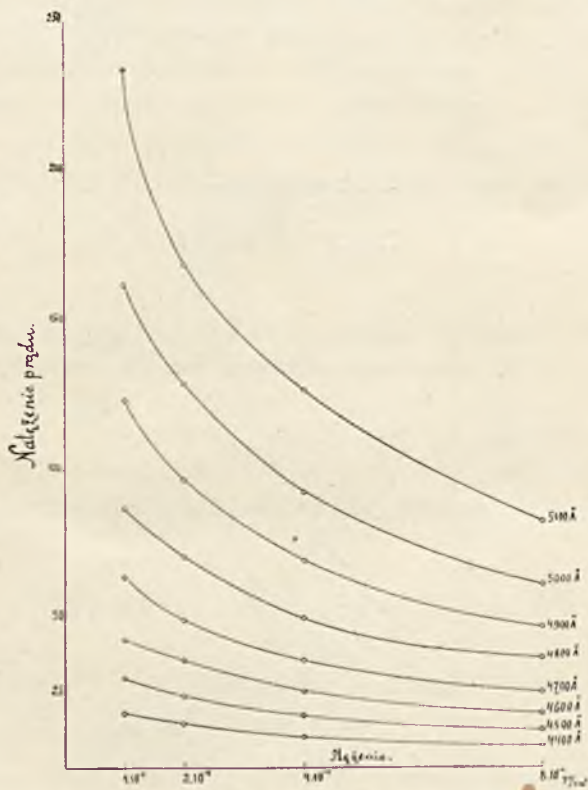
pomiarów, dały wynik ten sam jak i na początku grupy. Dla dwóch ostatnich roztworów przeszedłem do drugiej metody, która dawała naogół dokładniejsze rezultaty.

§ 13. Wyniki pomiarów

W pomiarach omawianych prąd ciemny był średnio tylko 5 razy słabszy od badanego, a dla światła pobudzającego o długości fali 4400 Å

nawet silniejszy od niego, co wpływało ujemnie na dokładność pomiaru; błąd wynosił tutaj około 1%, a dla krańców pasma pobudzającego dochodził do 5%.

Ze względu na niemożność wykonania całej serii pomiarów od razu, musiałem wyznaczać krzywe punkt po punkcie, powtarzając za każdym razem jeden z pomiarów, wykonanych poprzednio, aby uwzględnić wpływ ewentualnych zmian napięcia baterji, nieuniknionych przesunięć przyrządów i t. p. Dla różnych krzywych otrzymałem punkt wspólny,



Rys. 9.

mierząc światło rozproszone w tych samych warunkach w naczyniu ze słabym roztworem fluoresceiny — w ten sposób mogłem wszystkie mierzone natężenia sprowadzić do tych samych warunków pomiaru.

Jako wynik pomiarów otrzymałem liczby, przytoczone w tablicy IV. Na podstawie tych liczb zbudowano dwie grupy krzywych (rys. 8 i 9), wyrażające zależność mierzonego bezpośrednio natężenia światła fluores-

T A B L I C A IV

Zależność natężenia mierzonego prądu fotoelektrycznego od długości fali światła pobudzającego fluorescencję.

Długość fali światła pobudzającego	Natężenie prądu fotoelektrycznego (wartości względne)									
	Roztwór wodny; stężenie $1 \cdot 10^{-4}$ gr/cm ³	Błąd	Roztwór wodny; stężenie $2 \cdot 10^{-4}$ gr/cm ³	Błąd	Roztwór wodny; stężenie $4 \cdot 10^{-4}$ gr/cm ³	Błąd	Roztwór wodny; stężenie $8 \cdot 10^{-4}$ gr/cm ³	Błąd	Roztwór glicer.; stężenie $8 \cdot 10^{-4}$ gr/cm ³	Błąd
4400 Å	6,9	3,3%	10,1	1,5%	14,4	0,9%	18,4	0,8%	6,2	2,1%
4500	12,3	2,2	17,6	4,4	24,1	0,9	30,3	0,6	13,1	2,8
4600	17,6	4,7	25,8	3,3	36,1	1,9	42,9	0,5	20,1	2,0
4700	25,1	4,5	35,9	0,8	49,8	2,9	64,2	0,4	27,8	2,4
4800	36,6	0,6	49,9	0,6	70,5	2,2	86,9	1,0	39,8	1,4
4900	47,0	0,4	69,2	1,5	96,6	1,1	123	1,7	54,6	2,5
5000	61,2	0,4	91,7	2,6	128,7	1,4	162	1,9	77,3	2,3
5100	82,5	0,4	127,0	3,6	168,4	0,5	233	3,1	102	3,0

cencji od stężenia roztworu, oraz od długości fali światła pobudzającego.

§ 14. Pomiarы pomocnicze

Te bezpośrednie wyniki pomiarów nie przedstawiają jednak zależności wydajności od stężenia roztworu, względnie od długości fali światła pobudzającego, której zbadanie stanowi cel pracy. Światło fluorescencji, wypromieniowane w masie rozpuszczalnika, przechodzi przez warstwę cieczy która przecież różnie pochłania różne części widma; poza roztworem otrzymamy zatem zmieniony rozkład natężeń, zależny od stężenia roztworu i od długości fali światła pobudzającego. Jak wiadomo, komórka reaguje selektywnie na różne zakresy widma, prąd więc fotoelektryczny, płynący przez komórkę, będzie zależał od rozkładu czułości komórki i od rozkładu natężeń w widmie fluorescencji. Ponadto natężenie światła pobudzającego zależy jeszcze od rozkładu natężeń w widmie źródła tego światła oraz od dyspersji monochromatora. Aby zatem otrzymać poszukiwane zależności, należało wykonać pomiary, pozwalające znaleźć niezbędne poprawki.

Postarałem się przedewszystkiem poznać w następnym okresie pracy rozkład natężeń w widmie lampki wolframowej. Pomiar ten wykonałem również przy pomocy komórki, rzucając wąski pasek wycięty z widma (szczeliny monochromatora po $\frac{1}{16}$ mm) na otwór komórki; w drogę promienia wstawione było naczynie płaskorównoległe z wodą, aby uwzględnić wpływ odbić i rozpraszania w wodzie, występujący przy pobudzaniu fluorescencji. Ze względu na silniejsze natężenie światła, wystarczało tu zastosowanie 60 V na igłę elektrometru i 45 V na komórkę.

Aby od bezpośrednich wyników pomiaru przejść do rzeczywistego rozkładu natężeń w widmie, należy uwzględnić selektywność komórki oraz wpływ dyspersji monochromatora.

Niech rozkład natężeń w widmie będzie dany przez funkcję $E(\lambda)$, to znaczy, że energia, zawarta w pasku widma, określonym przez długości fali λ i $\lambda + \Delta\lambda$, jest $E(\lambda)\Delta\lambda$. Niech pozatem funkcja $f(\lambda)$, określona poprzednio (str. 75), charakteryzuje czułość komórki na fale świetlne o długości λ .

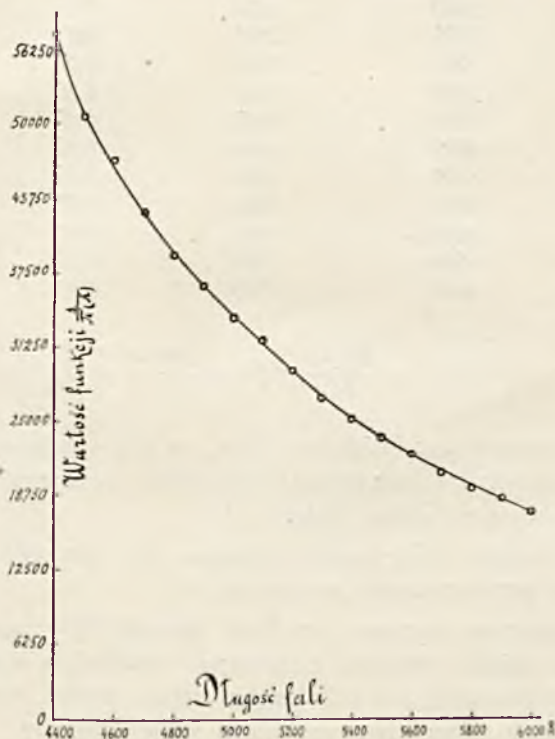
Szczelina monochromatora wycina z widma pasek o stałej szerokości Δs ; pasek ten odpowiada pewnemu stałemu kątowi $\Delta\theta$, o który musimy obrócić pryzmat, aby widma przesunęło się o szerokość szczeliny. Dla małych różnic $\delta\lambda$ długości fali światła kąt obrotu pryzmatu będzie proporcjonalny do $\delta\lambda$. Zamiast obrotów pryzmatu możemy wpro-

wadzić kąt obrotu śruby mikrometrycznej, służącej do obracania pryzmatów monochromatora, gdyż kąt ten jest proporcjonalny do kąta obrotu pryzmatu.

Wycinek $\delta\lambda$ będzie różny dla różnych długości fali, tak, że energia, wychodząca ze szczeliny monochromatora, będzie

$$E(\lambda) \delta\lambda = E(\lambda) \frac{\delta\lambda}{\Delta\lambda} \Delta\lambda, \quad (21)$$

gdzie $\Delta\lambda$ jest wielkością stałą, a $\frac{\delta\lambda}{\Delta\lambda} = \pi(\lambda)$ pewną funkcją λ , którą musimy wyznaczyć. W tym celu mierzymy kąty obrotu śruby, odpowiadające



Rys. 10.

przesunięciom po 20 \AA w widmie; oznaczamy te kąty przez $\delta\vartheta$; $\delta\vartheta$ jest oczywiście pewną funkcją zmiennej λ .

Możemy teraz napisać (ze względu na niewielkie przesunięcia, wchodzące tu w rachubę) $\frac{20}{\delta\lambda} = \frac{\delta\vartheta}{\Delta\vartheta}$; stąd

T A B L I C A V

Zależność funkcji $\frac{1}{\pi(\lambda)}$ od długości fali światła λ .

λ	$\frac{1}{\pi(\lambda)}$	Błąd
6000 Å	1725	0.18%
5900	1838	0.12
5800	1920	0.05
5700	2060	0.28
5600	2214	0.19
5500	2350	0.29
5400	2507	0.17
5300	2693	0.21
5200	2913	0.07
5100	3167	0.16
5000	3357	0.07
4900	3630	0.16
4800	3895	0.16
4700	4261	0.07
4600	4683	0.04
4500	5058	0.11
4400	5760	0.15

$$\pi(\lambda) \Delta \lambda = \frac{20 \Delta \lambda}{\delta \vartheta}; \quad \pi(\lambda) = \frac{20 d \vartheta}{\Delta \lambda \delta \vartheta} = \frac{B}{\delta \vartheta}, \quad (22)$$

gdzie B jest pewną stałą. Widzimy więc, że dla zbadania przebiegu $\pi(\lambda)$ wystarczy zmierzyć $\delta \vartheta$; oczywiście przedtem sprawdziłem dokładność podziałki przy pomocy widma helu.

Przebieg funkcji $\pi(\lambda)$ podaje krzywa na rys. 10, wykreślona na podstawie cyfr, przytoczonych w tabelce V.

Aby wyznaczyć jeszcze przebieg funkcji $f(\lambda)$, musiałem mieć do rozporządzenia źródło światła o znanym rozkładzie energii w widmie. Za takie źródło obrałem, jak już wspomniałem wyżej, żarówkę węglową, której temperaturę zmierzyłem w sposób wyżej opisany.

Znając T , mogłem zbudować funkcję

$$E_T(\lambda) = C \lambda^{-5} e^{-\frac{C_2}{\lambda T}},$$

dającą rozkład energii w widmie żarówki. Pasek widma żarówki szerokości $\delta \lambda$, wycięty przez monochromator, rzucałem na komórkę; prąd mierzony w tych warunkach dany jest przez wyrażenie

$$I_T(\lambda) = A \cdot E_T(\lambda) \cdot f(\lambda) \delta \lambda = A \cdot E_T(\lambda) f(\lambda) \pi(\lambda) \Delta \lambda. \quad (23)$$

W równaniu tem $I_T(\lambda)$ dane jest przez bezpośredni pomiar, gdyż jest to mierzony prąd fotoelektryczny; przebieg funkcji $\pi(\lambda)$, wyrażającej wpływ dyspersji monochromatora, jest również znany; znajdziemy więc

$$Df(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{E_T(\lambda) \cdot \pi(\lambda)}. \quad (24)$$

Wartości otrzymane przytaczam w tablicy VI; na ich zasadzie otrzymałem krzywą (rys. 11).



Rys. 11.

Jak widzimy, maximum czułości komórki wypada około 4500 Å. Jeżeli teraz rozkład natężeń w lampce o druciku wolframowym określimy przez funkcję $F(\lambda)$, w takim razie prądy mierzone elektrometrycznie dane są przez wzór

T A B L I C A VI

Zależność czułości komórki fotoelektrycznej $f(\lambda)$ od długości fali λ światła padającego.

λ	$f(\lambda)$	Błąd
6000 Å	360	4.5%
5900	421	4.3
5800	498	4.1
5700	637	4.8
5600	770	4.7
5500	875	4.5
5400	1026	4.5
5300	1215	4.7
5200	1421	4.4
5100	1710	4.7
5000	2006	4.1
4900	2384	4.3
4800	2706	3.9
4700	3194	4.0
4600	3568	3.8
4500	3581	3.4
4400	3073	3.2

T A B L I C A VII

Zależność natężenia światła pobudzającego fluorescencję od długości fali.

Długość fali światła	Natężenie światła pobudzającego fluorescencję	Błąd
4400 Å	21	5.2%
4500	28	5.5
4600	39	5.4
4700	53	5.5
4800	74	5.0
4900	95	4.5
5000	121	4.5
5100	153	5.0

$$I(\lambda) = G \cdot F(\lambda) \cdot f(\lambda) \pi(\lambda) \Delta\lambda, \quad (G \text{ — pewna stała}), \quad (25)$$

a stąd natężenia światła, pobudzającego fluorescencję, określimy jako

$$\frac{I(\lambda)}{f(\lambda)} = G \cdot F(\lambda) \pi(\lambda) \Delta\lambda; \quad (26)$$

są one dane również przez krzywą (rys. 12), wykreśloną na podstawie liczb, podanych w tabelicy VII.

§ 15. Wyrażenie na zmierzoną wartość prądu fotoelektrycznego w zależności od natężenia światła fluorescencji

Wyprowadzimy teraz wyrażenie, dające natężenie światła fluorescencji o długości fali, zawartej pomiędzy λ' a $\lambda' + \Delta\lambda'$, które pada na komórkę w czasie pomiarów (rys. 13).



Rys. 12.

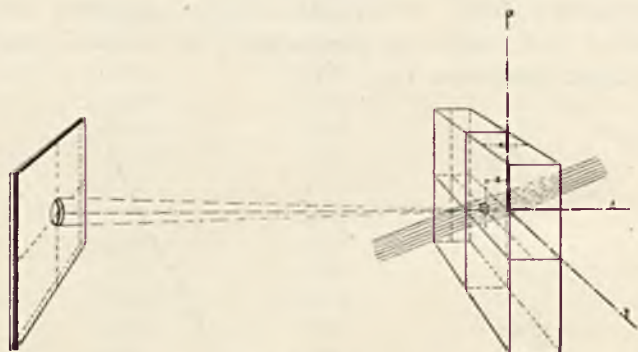
Znajdziemy tu mianowicie przy pomocy rozumowania, analogicznego do tego, którym posłużyliśmy się przy badaniu rozkładu natężeń w widmie fluorescencji,

$$\psi(\lambda') \Delta\lambda' = \Delta\lambda' \cdot \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \int \int dx dy \cdot \frac{\cos \alpha}{\cos^2 \beta} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \mu \xi(\lambda, \lambda') I(\lambda) d\lambda \int_0^a e^{-\frac{\mu z}{\cos \beta}} \cdot e^{-\mu'(a-z)} dz \quad (27)$$

gdzie $\Delta\Omega$ oznacza kąt bryłowy, pod którym widać z elementu fluoryzu-

jącego dżafragmę, przepuszczającą światło fluorescencji do wnętrza komórki. Zakładamy oczywiście, że kąty ϑ , pod którymi dochodzą do dżafragmy najbardziej pochylone promienie, są tak małe, że możemy dla nich położyć $\cos \vartheta = 1$. Największa wartość kąta ϑ wynosiła, jak to wynikało z rozmiarów dżafragmy i odległości naczynia z roztworem od komórki, około 5° ; $\cos 5^\circ = 0,9965$.

Dla badań brałem tak wąską szczelinę monochromatora, że wiązkę



Rys. 13.

wychodzącą, która obejmowała $30 - 40 \text{ \AA}$, można było uważać bez dużego błędu za monochromatyczną. Ze względu na to znajdziemy

$$\begin{aligned} \Psi(\lambda') \Delta\lambda &= \Delta\lambda' \Delta S \cdot \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \mu \cdot \xi(\lambda, \lambda') I(\lambda) \Delta\lambda \cdot \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \cdot e^{-a\mu'} \int_0^a e^{\mu'z - \frac{\mu z}{\cos \beta}} dz \\ &= \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \cdot \xi(\lambda, \lambda') \cdot \mu \cdot I(\lambda) \Delta\lambda \cdot \Delta\lambda' \cdot \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \cdot \Delta S \cdot e^{-a\mu'} \left| \frac{e^{\mu'z - \frac{\mu z}{\cos \beta}}}{\mu' - \frac{\mu}{\cos \beta}} \right| = \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \cdot \frac{\mu}{\mu' - \frac{\mu}{\cos \beta}} \\ &\quad \xi(\lambda, \lambda') \cdot I(\lambda) \cdot e^{-a\mu'} \left\{ 1 - e^{-a \left(\mu' - \frac{\mu}{\cos \beta} \right)} \right\} \Delta\lambda \Delta\lambda' \Delta S \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \quad (28) \end{aligned}$$

Jak już wspomniałem, $\xi(\lambda, \lambda')$ można przedstawić w postaci $\varphi(\lambda) \cdot \psi(\lambda')$, a z pomiarów rozkładu natężeń w widmie fluorescencji znamy funkcję $M(\lambda') = C\psi(\lambda')$, stąd

$$\xi(\lambda, \lambda') = \varphi(\lambda) \cdot \psi(\lambda') = \frac{\varphi(\lambda) \cdot M(\lambda')}{C} \quad (29)$$

Przy korzystaniu z komórki fotoelektrycznej i używaniu światła fluorescencji, nierozłożonego widmowo, mierzymy właściwie całkę $\int \Psi(\lambda') f(\lambda') d\lambda'$, rozciągniętą do całego widma fluorescencji; $f(\lambda')$ oznacza tu rozkład czułości komórki, określony już poprzednio. Podstawiając znaną wartość $\Psi(\lambda')$ mamy

$$\int \Psi(\lambda') f(\lambda') d\lambda' = \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \cdot \frac{\varphi(\lambda) \cdot I(\lambda) \Delta \lambda}{c} \int \frac{f(\lambda') M(\lambda') \cdot e^{-a\lambda'}}{\frac{1}{\cos \beta} - \frac{\mu'}{\mu}} \left\{ 1 - e^{a\left(\mu' - \frac{\mu}{\cos \beta}\right)} \right\} d\lambda'. \quad (30)$$

Wyrażenie podcałkowe możemy wyznaczyć graficznie; będzie to pewna funkcja λ ; ostatecznie znajdziemy więc

$$\int \Psi(\lambda') f(\lambda') d\lambda' = P \cdot \varphi(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot \chi(\lambda); \chi(\lambda) = \int \frac{f(\lambda') \cdot M(\lambda') \cdot e^{-a\lambda'}}{\frac{1}{\cos \beta} - \frac{\mu'}{\mu}} \left\{ 1 - e^{a\left(\mu' - \frac{\mu}{\cos \beta}\right)} \right\} d\lambda'. \quad (31)$$

$I(\lambda)$, $\chi(\lambda)$ i całka po lewej stronie są znanymi funkcjami λ ; możemy więc stąd znaleźć przebieg $\varphi(\lambda)$ — oczywiście w jednostkach względnych.

V

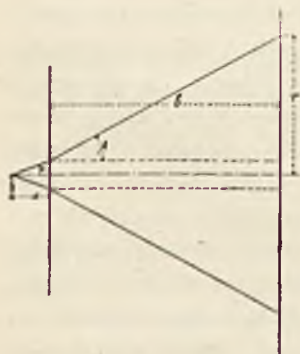
Wartość bezwzględna współczynnika wydajności fluorescencji

§ 16. Wyrażenie na prąd fotoelektryczny, wywołany przez światło fluorescencji w warunkach pomiaru

Jeżeli mamy na celu bezwzględny pomiar wydajności, musimy jeszcze wyznaczyć kąt bryłowy $\Delta \Omega$, występujący w podanych poprzednio wzorach. Przy pomiarach używałem djafragmy z otworem kolistym. Weźmy pod uwagę punkt świecący, położony na osi djafragmy; niech promień krańcowy tworzy z djafragmą kąt β . Ponieważ światło fluorescencji przechodzi z roztworu do powietrza, odpowiedni kąt w roztworze będzie zatem mniejszy; oznaczmy go przez α .

Z rysunku 14 mamy

$$r = a \operatorname{tg} \beta + b \operatorname{tg} \alpha; \quad (32)$$



Rys. 14.

odległość punktu fluoryzującego w cieczy od powierzchni roztworu możemy uważać za stałą, gdyż prawie całe światło fluorescencji pochodzi z cienkiej warstwy przy tylnej ścianie naczynia, ze względu na stosunkowo duże stężenie roztworu. Kąty α i β są niewielkie, możemy więc napisać

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \beta} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n; r = a \operatorname{tg} \beta + nb \operatorname{tg} \beta; \operatorname{tg} \beta = \frac{r}{a+nb}; \quad (33)$$

odpowiedni kąt bryłowy $\Delta\Omega = 2\pi(1 - \cos \beta)$; kąt ten można uważać za stały dla całej plamy fluoryzującej.

Jeżeli założymy, że światło pobudzające fluorescencję pada prostopadłe na naczynie z roztworem, na prąd fotoelektryczny otrzymamy wyrażenie

$$\int \Psi(\lambda') f(\lambda') d\lambda' = \frac{I(\lambda) \tau(\lambda) \Delta\lambda \Delta S \cdot (1 - \cos \beta)}{2C} \cdot \int \frac{f(\lambda') M(\lambda') \cdot e^{-\mu \lambda'}}{1 - \frac{\mu'}{\mu}} \left\{ 1 - e^{-\mu(\lambda' - \lambda)} \right\} d\lambda'. \quad (34)$$

Przy pomiarach wartości bezwzględnej wydajności używałem metody, opartej na wyżej wyprowadzonym wzorze. Światło pobudzające (wiązka promieni, wycięta z widma ciągłego przez szczelinę monochromatora o szerokości $\frac{3}{8}$ mm) po przejściu przez obiektyw achromatyczny pada, jako wiązka równoległa, na tylną ściankę naczynia zawierającego fluoresceinę. Ze względu na niewielką szerokość szczeliny, można uważać tę wiązkę za monochromatyczną.

Światło fluorescencji, po przejściu przez ciecz i djafragmę, wyznaczającą kąt bryłowy, pada na komórkę fotoelektryczną; jednakże, prócz niego, dostaje się do komórki i znaczna ilość światła, rozproszonego w monochromatorze; — światło pobudzające ulega całkowitemu pochłonięciu w roztworze.

Celem wyrugowania światła rozproszonego, wykonywałem za każdym razem dwa pomiary, używając naczyń pomocniczych o tej samej grubości warstwy pochłaniającej, jak naczynie pomiarowe główne. Za pierwszym razem naczynie pomocnicze z wodą stoi przed pierwszą szczeliną monochromatora, a po wyjściu z monochromatora światło pobudza fluorescencję i przechodzi przez warstwę roztworu. Za drugim razem naczynie z roztworem stoi przed monochromatorem, a naczynie z wodą za nim; teraz do komórki dochodzi jedynie światło rozproszone, w tej samej ilości, jak poprzednio, gdyż warunki rozproszenia i osłabienie światła rozproszonego przez pochłanianie są w obu wypadkach te same; światło rozproszone, pochodzące z fluorescencji, można pominąć, gdyż jego natężenie jest, jak to łatwo ocenić, kilka tysięcy razy słabsze, niż natężenie

światła pobudzającego. Odejmując dwa zmierzone prądy (prąd ciemny, pozostały po zgaszeniu światła, jest w obu razach ten sam), otrzymujemy prąd, odpowiadający jedynie światłu fluorescencji.

Prócz tego mogłem zmierzyć bezpośrednio natężenie światła pobudzającego, rzucając to światło na komórkę przy użyciu djafragmy, zmniejszonej w znanym stosunku.

Aby wyrugować wpływ odbić i rozprożeń zachodzących przy przenikaniu światła przez roztwory, ustawiałem i przy tym pomiarze przed i za monochromatorem naczynia płasko-równoległe z wodą o tej samej grubości, jak używane poprzednio. Przy tym pomiarze wpływ światła rozproszonego można pominąć, gdyż posiada ono natężenie tego rzędu, jak światło fluorescencji, jest więc przynajmniej tysiąc razy słabsze, niż światło pobudzające.

§ 17. Wydajność

W ten sposób mogłem zmierzyć stosunek

$$\frac{\int \Psi(\lambda') f(\lambda') d\lambda'}{\Delta\sigma_0 I(\lambda) f(\lambda) \Delta\lambda} = \frac{I(\lambda) \cdot \varphi(\lambda) \Delta\lambda \Delta S_0 (1 - \cos \beta)}{2C \cdot I(\lambda) f(\lambda) \Delta\lambda \cdot \Delta\sigma_0} \int \frac{f(\lambda') M(\lambda')}{1 - \frac{\mu'}{\mu}} e^{-a\mu'} \left\{ 1 - e^{-a(\mu' - \mu)} \right\} d\lambda' \quad (35)$$

gdzie $\Delta\sigma_0$ oznacza przekrój wiązki światła pobudzającego, dostającej się do komórki przy pomiarze natężenia tego światła; przekrój jest wzięty w płaszczyźnie plamy fluoryzującej; ΔS_0 oznacza wielkość plamy fluoryzującej.

Oznaczmy ten stosunek przez k — jest to wielkość dana przez doświadczenie

$$k = \frac{\varphi(\lambda) (1 - \cos \beta) \cdot \left(\frac{\Delta S}{\Delta\sigma_0} \right)}{2C \cdot f(\lambda)} \cdot P(\lambda), \quad (36)$$

przyczem $P(\lambda)$ oznacza całkę, występującą po prawej stronie wzoru, którą wyznaczamy przy pomocy wzoru Simpsona.

Poszukiwana wartość wydajności wynosi

$$W(\lambda) = \int \xi(\lambda, \lambda') d\lambda', \quad (37)$$

gdzie całkę rozciągamy do całej długości pasma fluorescencji. Ponieważ

$$\xi(\lambda, \lambda') = \varphi(\lambda) \cdot \frac{M(\lambda')}{C}$$

(p. wzór (29)), więc

$$W(\lambda) = \frac{\varphi(\lambda)}{C} \int M(\lambda') d\lambda' = \frac{\varphi(\lambda) \cdot Q}{C}; \quad (38)$$

Q wyliczamy, stosując wzór Simpsona. Z wzorów (36) i (38) znajdziemy rugując $\varphi(\lambda)$

$$W(\lambda) = \frac{2 \cdot Q \cdot k \cdot f(\lambda)}{P(\lambda) (1 - \cos \beta) \left(\frac{\Delta S}{\Delta \tau} \right)_0}. \quad (39)$$

Stosunek $\left(\frac{\Delta S}{\Delta \tau} \right)_0$ wzięty w płaszczyźnie plamy fluoryzującej, można zastąpić stosunkiem przekrojów $\left(\frac{\Delta S}{\Delta \tau} \right)$, wziętym w płaszczyźnie djafragmy; ΔS oznaczać będzie teraz wielkość przekroju całkowitej wiązki pobudzającej przez płaszczyznę djafragmy, a $\Delta \tau$ — wielkość djafragmy, użytej przy pomiarze natężenia światła pobudzającego.

Tę ostatnią wielkość znajdujemy, mierząc średnicę djafragmy; ΔS otrzyaliśmy, ustawiając w płaszczyźnie djafragmy papier światłoczuły i mierząc powierzchnię otrzymanego po naświetleniu przez wiązkę pobudzającą obrazu. Ze względu na użycie wiązek równoległych do pobudzania fluorescencji, będziemy mieli oczywiście

$$\left(\frac{\Delta S}{\Delta \tau} \right)_0 = \frac{\Delta S}{\Delta \tau}.$$

VI

W y n i k i

§ 18. Wpływ stężenia roztworu i długości fali światła pobudzającego na wartość wydajności

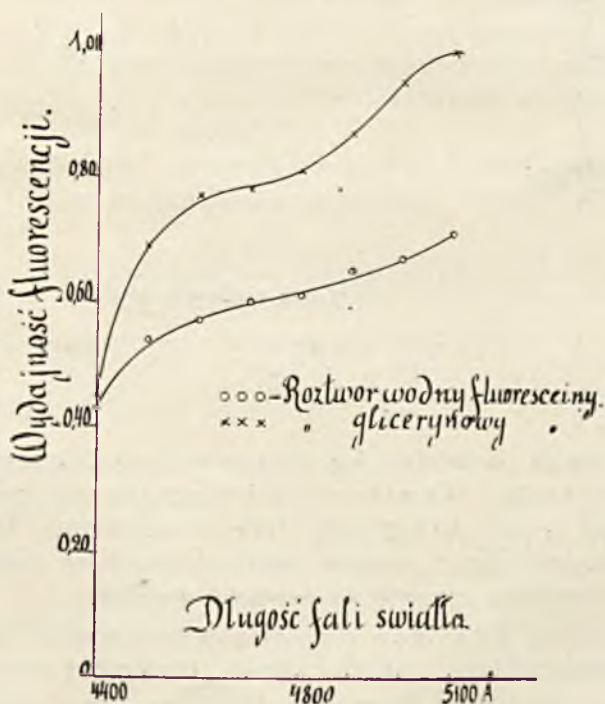
Jak widać z powyższych rozważań, dokonane pomiary pozwalają poznać przebieg charakteryzującej wydajność funkcji $\xi(\lambda, \lambda') = \varphi(\lambda) \psi(\lambda')$, gdyż możemy zbadać przebieg funkcji $\varphi(\lambda)$ i $\psi(\lambda')$ oraz wartość całki $\int \xi(\lambda, \lambda') d\lambda' = W(\lambda)$.

Wielkości te wyrażają bilans energetyczny fluorescencji. Funkcja $W(\lambda)$, określająca, jak wynika z poprzedniego, wpływ długości fali światła pobudzającego przy tej samej ilości pochłoniętej energii, ma przebieg

T A B L I C A VIII

Wydajność fluorescencji w zależności od długości fali światła pobudzającego i od stężenia roztworu.

Długość fali światła pobudzającego	Wydajność fluorescencji (wartości względne)				
	Roztwór wodny; stężenie 1.10^{-4} gr/cm ³	Roztwór wodny; stężenie 2.10^{-4} gr/cm ³	Roztwór wodny; stężenie 4.10^{-4} gr/cm ³	Roztwór wodny; stężenie 8.10^{-4} gr/cm ³	Roztwór gliceryny; stężenie 8.10^{-4} gr/cm ³
	4400 Å	75	78	74	76
4500	93	98	96	99	85
4600	96	106	101	102	94
4700	107	108	104	107	96
4800	105	111	105	113	99
4900	116	119	113	113	106
5000	119	123	118	115	118
5100	131	125	127	122	122



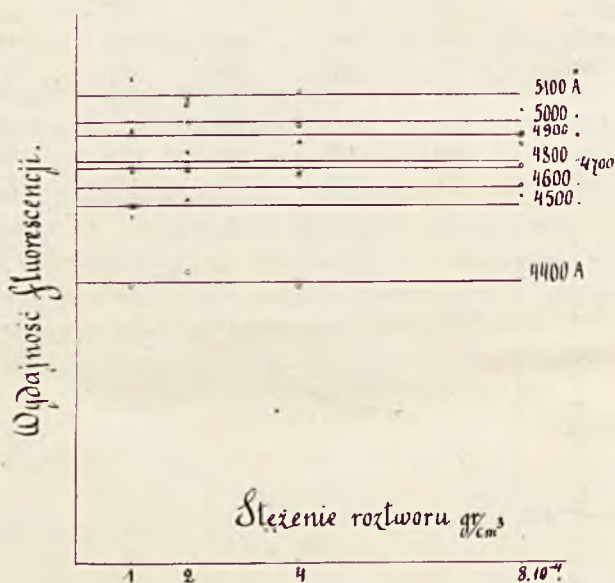
Rys. 15.

podany na załączonej krzywej (rys. 15). Krzywa jest wykreślona na podstawie liczb, przytoczonych w tabeli IX (str. 106). Podane tu są wyniki, dotyczące czterech roztworów wodnych i jednego glicerynowego.

Funkcja $\varphi(\lambda)$ pozostaje bez zmiany przy zmianie stężenia roztworu; punkty odpowiadające różnym roztworom wodnym, grupują się wzdłuż jednej krzywej. To znaczy, że w zbadanych przezemnie granicach stężeń, wydajność nie zależy od stężenia.

Na krzywych, (rys. 16) dających zależność $\varphi(\lambda)$ od stężenia przy stałym λ odbija się to w ten sposób, że otrzymujemy linie proste.

Wynik ten niezupełnie zgadza się z rezultatami Mecklemburga i Valentinera oraz Lépinea, według których, przy stężeniach rzędu



Rys. 16.

użytych przezemnie, powinien już występować spadek wydajności, lecz potwierdza on rezultat Wawilowa, który spadek ten znajduje dopiero przy stężeniach rzędu 10⁻³ gr/cm³. Należy zaznaczyć, że przytoczeni autorowie pracowali przy pomocy spektrofotometrów i używali filtrów świetlnych, co wpływa ujemnie na pewność wyników.

Valentiner i Rössiger przy swoich pomiarach z zastosowaniem komórki fotoelektrycznej znaleźli prawie trzykrotny wzrost $\varphi(\lambda)$ przy przejściu od stężenia 10⁻⁷ gr/cm³ do 10⁻⁵ gr/cm³ co przeczy wynikom wszystkich innych autorów; ostatnio (marzec 1925 r.) sami autorowie po

szeregu pomiarów dodatkowych uważają ten wynik za nieprawdopodobny.

Ze wzrostem długości fali światła pobudzającego funkcja $\varphi(\lambda)$ rośnie, przyczem wzrost jest szybki pomiędzy 4400 Å a 4500 Å, następnie poprzez odcinek widma aż do około 5000 Å $\varphi(\lambda)$ pozostaje prawie bez zmiany, ażeby wreszcie między 5000 Å a 5100 Å znów wzrosnąć. Ten przebieg funkcji tłumaczy sprzeczność pomiędzy rezultatami Nicholasa i Merritta oraz Wawiłowa. Nichols i Merritt pobudzali fluorescencję światłem prawie monochromatycznym i spostrzegali wzrost wydajności ze wzrostem długości fali, chociaż dokładniejszy przebieg tego wzrostu był zatarty przez duże błędy pomiarów. Wawiłow posługiwał się filtrami świetlnymi, co zacięrało zmiany na krańcach pasma absorbcyjnego. Valentiner i Rössiger znaleźli szybki spadek $\varphi(\lambda)$ przy $\lambda > 5200$ Å, lecz ich rezultaty są, jak już wspomniałem, niepewne, zresztą i oni używali filtrów świetlnych.

Przebieg $\varphi(\lambda)$ dla gliceryny okazał się podobny, jak i dla wody, jedynie wzrost $\varphi(\lambda)$ jest nieco słabszy.

Wartość bezwzględna wydajności, zmierzona dla roztworu wodnego fluoresceinatu sodu o stężeniu $4 \cdot 10^{-4}$ gr/cm³ przy pobudzaniu światłem o długości fali 5100 Å, wynosiła średnio 71%, co zgadza się z wartością, podaną przez Wawiłowa. Znając zależność $\varphi(\lambda)$ od λ , można łatwo obliczyć wartość wydajności przy pobudzaniu światłem o innej długości fali. przytaczam te wartości w tabelicy IX.

Jeżeli chcemy podać wartości wydajności dla roztworu glicerynowego, musimy uciec się do określenia wydajności;

$$W_1(\lambda) = \int \varphi_1(\lambda) \psi_1(\lambda') d\lambda' = \frac{\varphi_1(\lambda)}{C_1} \int M_1(\lambda') d\lambda' = \frac{\varphi_1(\lambda) \cdot Q_1}{C_1} \quad (40)$$

dla roztworu wodnego,

$$W_2(\lambda) = \int \varphi_2(\lambda) \psi_2(\lambda') d\lambda' = \frac{\varphi_2(\lambda)}{C_2} \int M_2(\lambda') d\lambda' = \frac{\varphi_2(\lambda)}{C_2} \cdot Q_2 \quad (41)$$

dla roztworu glicerynowego.

Pozatem znamy wielkości:

$$\rho_1(\lambda) = \int \Psi_1(\lambda') f(\lambda') d\lambda' = \frac{H \cdot \varphi_1(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot z_1(\lambda) \cdot \Delta\Omega_1}{C_1 \cos \beta_1} \quad (42)$$

dla roztworu wodnego,

$$\rho_2(\lambda) = \int \Psi_2(\lambda') f(\lambda') d\lambda' = \frac{H \cdot \varphi_2(\lambda) \cdot I(\lambda) \cdot z_2(\lambda) \cdot \Delta\Omega_2}{C_2 \cos \beta_2} \quad (43)$$

dla roztworu glicerynowego.

T A B L I C A IX

Wydajność fluorescencji w zależności od długości fali światła pobudzającego.

Długość fali światła pobudza- jącego	Wydajność fluorescencji	
	Roztwory wodne; stężenia 1, 2, 4, 8.10 ⁻⁴ gr/cm ³	Roztwór glicerynowy; stężenie 8.10 ⁻⁴ gr/cm ³
4400 A	0.43	0.49
4500	0.54	0.77
4600	0.57	0.85
4700	0.60	0.87
4800	0.61	0.90
4900	0.65	0.96
5000	0.67	1.06
5100	0.71	1.11

We wzorach powyższych H oznacza pewną stałą.

Stąd

$$\frac{\rho_1(\lambda)}{\rho_2(\lambda)} = \frac{\varphi_1(\lambda) \cdot \kappa_1(\lambda) \cdot \Delta\Omega_1 \cdot C_2 \cos \beta_1}{\varphi_2(\lambda) \cdot \kappa_2(\lambda) \cdot \Delta\Omega_2 \cdot C_1 \cos \beta_2} \quad (44)$$

$$\frac{W_1(\lambda)}{W_2(\lambda)} = \frac{\varphi_1(\lambda) \cdot C_2 \cdot Q_1}{\varphi_2(\lambda) \cdot C_1 \cdot Q_2} \quad (45)$$

(wzór (38)), ale z (45)

$$\frac{\varphi_1(\lambda) \cdot C_2}{\varphi_2(\lambda) \cdot C_1} = \frac{\rho_1(\lambda) \cdot \kappa_2(\lambda) \cdot \Delta\Omega_2 \cos \beta_2}{\rho_2(\lambda) \cdot \kappa_1(\lambda) \cdot \Delta\Omega_1 \cos \beta_1} \quad (46)$$

czyli ostatecznie

$$\frac{W_1(\lambda)}{W_2(\lambda)} = \frac{\rho_1(\lambda) \cdot \kappa_2(\lambda) \cdot Q_1 \cdot \Delta\Omega_2 \cos \beta_1}{\rho_2(\lambda) \cdot \kappa_1(\lambda) \cdot Q_2 \cdot \Delta\Omega_1 \cos \beta_2} \quad (47)$$

Przy pomocy tego wzoru, w którym znane są wszystkie wielkości po prawej stronie, możemy określić wydajność fluorescencji roztworu glicerynowego dla pewnej długości fali światła pobudzającego. Znając z pomiarów względnych przebieg funkcji $\varphi(\lambda)$ dla tego rozwoju, znajdziemy teraz łatwo wartości wydajności przy pobudzeniu światłem o różnej długości fali, przytoczone w tabliczce IX.

§ 19. Dokładność wyników

Błąd pomiaru współczynnika pochłaniania wynosi, jak to już powiedzialem, 0,1—0,3% w środku pasma, rosnąc do 2—4% na krańcach pasma.

Błędy, popełnione przy pomiarze rozkładu natężeń w pasmie fluorescencji $\psi(\lambda')$ składają się z błędów pomiaru bezpośredniego rozkładu zaczernień na kliszy, oraz błędów pomiaru współczynników pochłaniania, występujących w wyrażeniu poprawkowym. Rozkład natężeń w widmie pobudzającym występuje jednakowo dla całego pasma fluorescencji i dlatego błędy jego nie grają roli, gdyż chodzi nam jedynie o wartości względne.

Błędy przy pomiarze zaczernień można ocenić na 1—3%, jak to wynika z dokładności, z którą mierzono krzywą rozkładu zaczernień na

kliszy. Współczynniki pochłaniania występują w połączeniu $\frac{1}{\cos \beta + \frac{\mu'}{\mu}}$;

błąd tego wyrażenia wynosi

$$\frac{\frac{d\mu'}{\mu'} + \frac{d\mu}{\mu} \cdot \frac{\mu'}{\mu}}{\frac{1}{\cos \beta} + \frac{\mu'}{\mu}} ;$$

wyrażenie to można przedstawić w postaci

$$\left(\frac{d\mu'}{\mu'} + \frac{d\mu}{\mu} \right) \cdot \frac{\mu'}{\mu} ;$$

$$\frac{1}{\cos \beta} + \frac{\mu'}{\mu}$$

w najgorszym razie, gdy μ' jest bliska μ , błąd ten będzie tego rzędu, jak błąd μ , a więc około 0,5% (ze względu na bliskość krańca pasma). Dodać tu należy jeszcze błąd wartości natężenia światła porównawczego, spowodowany przez użycie nikoli, a mogący wynieść od 0 do 3%, oraz błąd, powstający dzięki niepewności co do temperatury nitki żarówki, wahający się około 1%. Tak więc błąd wypadkowy przy ocenie rozkładu natężeń można oszacować na około 4%, gdyż ze wzrostem błędu pomiaru zaczernienia maleje błąd ustawienia nikoli.

Rozkład natężeń w lampce węglowej znałem z błędem do 3% wywołanym przez 1% niepewności co do temperatury; przy przejściu do rozkładu natężeń w wolframówce dodają się jeszcze błędy pomiarów natężeń węglówki i wolframówki przy pomocy komórki fotoelektrycznej oraz błędy pomiaru krzywej dyspersyjnej monochromatora; w rezultacie otrzymujemy błąd 5%.

Gdy pragniemy poznać zależność wydajności od długości fali światła użytego, można pominąć błędy funkcji pomocniczej $\chi(\lambda)$, która bardzo słabo zależy od długości fali. Do błędów rozkładu natężeń w wolframówce dodają się zatem jedynie błędy pomiarów fotoelektrycznych, wynoszące do 3%; ostatecznie błędy $\varphi(\lambda)$ wynoszą od 6% do 8%.

Przy uwzględnianiu zmian stężenia należy uwzględnić błąd $\chi(\lambda)$, wynoszący do 0,5%, gdyż występuje tu wyrażenie $e^{-\alpha\mu'}$, którego błąd wynosi $\alpha d\mu'$, a ta wartość gra główną rolę w błędzie $\chi(\lambda)$, przy braniu pod uwagę zależności od stężenia. Większe wartości błędu $e^{-\alpha\mu'}$ przy silniejszych pochłanianiach kompensują się przez odpowiednio mniejsze wartości funkcji $M(\lambda')$ dla tych długości fal. Błędy pomiaru rozkładu natężeń wolframówki nie wchodzi w tym przypadku w rachubę, gdyż $I(\lambda)$ jest stała dla danej długości fali, nam zaś chodzi o wartości względne; wobec tego w tym przypadku błędy $\varphi(\lambda)$ wynoszą 3% — 4%.

W wyrażeniu (39) na wartość bezwzględną wydajności

$$W(\lambda) = \frac{2Qkf(\lambda)}{P(\lambda)(1 - \cos \beta)} \frac{\Delta S}{\Delta \sigma}$$

znamy k z pomiarów komórką z błędem około 1%, Q , związane bezpośrednio z rozkładem natężeń w widmie fluorescencji, z błędem 1% — 2%, $f(\lambda)$, dającą rozkład czułości komórki, z błędem 3% — 4%, $P(\lambda)$ z błędem mogącym sięgać do 8%, ze względu jednak na występowanie w wyrażeniu na $P(\lambda)$ rozkładu natężeń w widmie fluorescencji oraz rozkładu czułości komórki, błędy, odpowiadające tym wielkościom, zniósą się częściowo z błędami $f(\lambda)$ i Q . Błąd ΔS wynosi około 2%, jak to wynika z dokładności pomiaru plamy fluoryzującej przy pomocy siatki milimetrowej i zastosowaniu wzoru Simpsona; błąd zaś

$$1 - \cos \beta = 2 \sin^2 \frac{\beta}{2}$$

wynosi, jak to łatwo znaleźć,

$$\cotg \frac{\beta}{2} d\beta,$$

co można ocenić na 3%.

W rezultacie trzeba błąd wydajności ocenić na około 6% do 7%.

20. Wyniki pracy

1) Wypracowałem metodę dokładnego pomiaru współczynnika pochłaniania, która może być ścisła do 0,1%.

2) Wymierzyłem w obszarze od 6000 Å do 4000 Å współczynniki pochłaniania fluoresceiny w roztworach wodnych i glicerynowym.

3) Stwierdziłem, że współczynnik pochłaniania, odniesiony do jednej cząsteczki pochłaniającej, zwiększa się ze zmniejszeniem stężenia roztworu.

4) Zauważyłem, że maximum pochłaniania przesuwa się nieco w stronę fal krótszych ze wzrostem stężenia roztworu.

5) Stwierdziłem złożoną budowę pasma absorbcyjnego oraz jego silniejsze zróżniczkowanie w roztworze glicerynowym, niż w wodnym.

6) Stwierdziłem, że maximum pochłaniania w roztworze glicerynowym jest przesunięte w stronę fal dłuższych w stosunku do roztworu wodnego.

7) Sprawdziłem, że wzór Wiena stosuje się do rozkładu natężeń w widmie żarówki węglowej w części widzialnej.

8) Wyznażyłem krzywą czułości komórki fotoelektrycznej potasowej w zależności od długości światła padającego.

9) Zbadałem, przy pobudzaniu monochromatycznym, zależność wydajności fluorescencji od długości fali światła pobudzającego, dla obszaru długości fali od 4400 Å do 5100 Å.

10) Zbadałem zależność wydajności roztworów wodnych fluoresceinatu sodu od stężenia roztworu dla stężeń od 1.10^{-4} gr/cm³ do 8.10^{-4} gr/cm³.

11) Stwierdziłem, że wydajność fluorescencji fluoresceiny rośnie ze wzrostem długości fali światła pobudzającego, co można stwierdzić zwłaszcza dla długości fal od 4400 Å do 4500 Å, oraz od 5000 Å do 5100 Å.

12) Stwierdziłem, że wydajność fluorescencji nie zależy od stężenia roztworu w zbadanym zakresie stężeń.

13) Zmierzyłem obiektywną metodą fotograficzną, przy pobudzaniu monochromatycznym i przy użyciu widma żarówki węglowej, jako widma porównawczego, rozkład natężeń w widmie fluorescencji fluoresceinatu sodu dla roztworów wodnego i glicerynowego.

14) Stwierdziłem przesunięcie maximum emisji dla roztworu glicerynowego w stronę fal dłuższych w stosunku do roztworu wodnego.

15) Zmierzyłem bezwzględną wartość współczynnika wydajności fluorescencji dla roztworu wodnego fluoresceinatu sodu o stężeniu

19) *Vavilov*. The dependence of the intensity of the fluorescence of dyes upon the wavelength of the exciting light. *Phil. Mag.* 43, 1922.

20) *Valentiner und Rössiger*. Über Ökonomie der Fluoreszenzstrahlung. *Sitzber. d. Preuss. Akad. Phys. Math. Klasse.* 16, 1924.

21) *Wawilow*. Bemerkungen zur Arbeit von *S. Valentiner* und *M. Rössiger*: Über Ökonomie der Fluoreszenzstrahlung. *ZS. für Phys. T.* 32, 1925.

22) *Valentiner und Rössiger*. Zu den Bemerkungen von *S. Wawilow*. *Zs. für Phys. T.* 32, 1925.

23) *Mecklenburg und Valentiner*. Über die Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Konzentration. *Phys. Zs. T.* 15, 1914.

24) *Lépine*. Etude expérimentale sur la fluorescence des solutions. *Ann. de Phys.* 4, 1915.

25) *Wawilow*. Die Auslöschung der Fluoreszenz von Farbstofflösungen bei grossen Konzentrationen. *Zs. für Phys.* 31, 1925.

26) *Nichols and Merritt*. Studies in luminescence. *Phys. Rev. T.* 18, 1904.

27) *Nichols and Merritt*. Studies in luminescence. *Phys. Rev. T.* 19, 1904.

28) *Nichols and Merritt*. The distribution of energy in fluorescence spectra. *Phys. Rev. T.* 31, 1910.

29) *A. Jabłoński*. Niezależność rozkładu natężeń w widmie fluorescencji od długości fali światła pobudzającego. *C. R. des Séances de la Soc. Pol. de Phys. Fasc. VII*, 1926.

30) *Wawilow*. Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen. *Zs. für Phys. T.* 22, 1924.

31) *Nichols and Merritt*. The absorption of alcoholic solution of eosin and resorufin. *Phys. Rev. T.* 31, 1910.

32) *Söderborg*. Eine Untersuchung bezüglich des Zusammenhanges zwischen Absorption, Dispersion und Fluoreszenz des Lichtes. *Ann. der Phys. T.* 41, 1913.

33) *Duseberg*. Über die Absorption von Fluoreszenzlicht in der emittierenden Substanz. *Phys. Zs.* 26, 1925.

34) *Elster und Geitel*. Die Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom in Alkalimetallzellen. *Phys. Zs.* 14, 1913.

35) *Rosenberg*. Ermüdungserscheinungen an Alkalimetallzellen in der Nähe des Entladungspotentials und ihr Einfluss auf die Ergebnisse photometrischer Messungen. *Zs. für Phys. T.* 7, 1921.

36) *Steinke*. Über eine lichtelektrische Methode zur Prüfung des *Wien-Planckschen* Strahlungsgesetzes im Bereich ultravioletter Strahlung. *Zs. für Phys. T.* 11, 1922.

37) *Ångström*. Über absolute Bestimmungen der Wärmestrahlung mit dem elektrischen Compensationspyrheliometer, nebst einigen Beispielen der Anwendung dieses Instrumentes. *Wied. Ann. T.* 67, 1899.

38) *Ångström*. Die Strahlung der Hefnerlampe. *Phys. Zs. T.* 5, 1904.

39) *Becker*. Über Strahlung und Temperatur der Hefnerlampe. *Ann. der Phys. T.* 28, 1909.

40) *Valentiner und Rössiger*. Die Energieverteilung der Hefnerlampenstrahlung im sichtbaren Teile des Spektrums. *Ann. der Phys. T.* 76, 1925.

41) *Lummer*. Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik. 1918.

42) *Conrad*. Untersuchungen von Strahlungseigenschaften einzelner Lichtquellen mit Hilfe objektiver Photometrie. *Ann. der Phys.* 1918. T. 54.

43) *Kohn*. Die Lichtstärke des schwarzen Körpers in Hefnerkerzen und die Strahlungskonstanten der Glühlampenkohle. *Ann. der Phys. T.* 53, 1917.

44) *Benedict*. Bestimmung der wahren Temperatur fester Körper aus dem Schnittpunkt der logarithmischen Isochromaten im sichtbaren Spektrum. Ann. der Phys. T. 47, 1915.

45) *Senftleben* und *Benedict*. Über die optischen Konstanten und Strahlungsgesetze der Kohle. Ann. der Phys. T. 54, 1918.

46) *Coblentz*. Present status of the constants and verification of the laws of thermal radiation of a uniformly heated inclosure. Scient. Pap. of the Bur. of Standards No. 406, 1920.

SPIS RZECZY

TOMU I — II

TABLE DES MATIÈRES

DU VOLUME I — II

TOM I — TOME I

4

Str.—Page

Tadeusz Godlewski (wspomnienie pośmiertne)	1
Założenie Polskiego Towarzystwa Fizycznego i działalność jego oddziałów w okresie 1920—21.	5
<i>Cz. Białobrzęski</i> . Rozpraszanie światła i błękitny kolor wody	19
<i>J. Wierusz-Kowalski</i> . O wyładowaniach bezelektrodowych	39
<i>St. Kalinowski</i> . O anomalnym przebiegu linii izomagnetycznych na ziemiach polskich	40
<i>S. Landau-Ziemecki</i> . O wpływie dysocjacji na własności optyczne pary jodu	41
<i>L. Wertenstein i A. Muszkatówna</i> . O stosowaniu elektrometru do badań fluktuacyj promieniotwórczych	56
Thadée Godlewski (notice nécrologique)	59
Fondation de la Société Polonaise de Physique et son activité dans la période 1920—21	61
<i>Cz. Białobrzęski</i> . Sur la diffusion de la lumière et le bleu de l'eau	67
<i>J. Wierusz-Kowalski</i> . Sur la décharge dans les tubes sans électrodes	69
<i>St. Landau-Ziemecki</i> . La dissociation de la vapeur d'iode et les spectres de cet élément	70
<i>St. Kalinowski</i> . Sur l'anomalie magnétique en Pologne	72
<i>L. Wertenstein et A. Muszkat</i> . Sur l'application de l'électromètre à l'étude de fluctuations radioactives	72
<i>Witold Pogorzelski</i> . Equilibre d'une masse gazeuse rayonnante	78

TOM II — TOME II

ZESZYT 1 — FASCICULE 1

<i>S. Pieńkowski.</i> Potencjał przy wyładowaniu przez krótkie iskry.—Différence des potentiels dans les décharges par les étincelles courtes	1
<i>K. Zakrzewski.</i> Uwagi dotyczące helu i jego zastosowań.—Remarques sur l'hélium et ses applications	8
<i>Marja Asterblum.</i> Zmiany trwałe przy fluorescencji cieczy. — Les modifications permanentes dans les liquides fluorescents	12
<i>W. Świętosławski.</i> O prawie A. Doroszewskiego.—Sur la loi de A. Doroszewski.	19
<i>C. Pawłowski.</i> Stosowalność prawa Beera do ośrodków mętnych.—Sur l'application de la loi de Beer aux milieux troubles	21
<i>J. Falkowska.</i> O przepływie cieczy lepkiej przez otwór w ścianie płaskiej. — Sur l'écoulement d'un liquide visqueux par une ouverture dans une plaque	27
<i>Cz. Białobrzewski.</i> Uzupełnienie do artykułu „Rozpraszanie światła i błękitny kolor wody“. — Supplément à l'article „Sur la diffusion de la lumière et le bleu de l'eau“.	29
<i>T. Wertenstein i H. Dobrowolska.</i> O dyfuzji pierwiastków promieniotwórczych w metalach. — Sur la diffusion de corps radioactifs dans les métaux	31

ZESZYT III — FASCICULE III

Przemówienie, wygłoszone w dniu 27-ym września 1926 roku, ku powitaniu Zjazdu fizyków polskich przez Prof. D-ra <i>Władysława Natanson</i> a	5
<i>S. Pieńkowski i A. Jabłoński.</i> Nowa metoda oznaczania współczynnika pochłaniania światła w ciałach fluoryzujących. — Nouvelle méthode de mesure du coefficient d'absorption de la lumière dans les corps fluorescents	9
<i>Cz. Reczyński.</i> O reakcji chemicznej w łuku elektrycznym. — Sur la réaction chimique dans un arc électrique	18
<i>W. Świętosławski i W. Daniwski.</i> Badania tonometryczne zapomocą nowego ebuljoskopu. — Recherches tonométriques effectuées à l'aide d'un nouvel ébullioscope.	31
<i>Jan Stock.</i> Analizator zmiennych prądów elektrycznych. — Nouvel analyseur de vibrations électriques	32
<i>S. Kalandyk.</i> Przewodnictwo par soli w płomieniu chlorowodorowym.—Conductibilité des vapeurs de sel dans une flamme chlorhydrique	38
Pierwszy Zjazd fizyków polskich.—Premier Congrès des physiciens polonais	42
Drugi Zjazd fizyków polskich.—Deuxième Congrès des physiciens polonais	45

ZESZYT IV — FASCICULE IV

Ś. p. Hipolit Piwnikiewicz (wspomnienie pośmiertne — notice necrologique).	5
<i>S. Pieńkowski.</i> Zanikanie świecenia zapóźnionego w parach rtęci. — Extinction de la luminescence retardée dans la vapeur du mercure	7

<i>T. Makarski.</i> Ze studjów nad filtrowaniem hydrosoli. — Recherches sur la filtration des hydrosolés	16
<i>A. Soltan.</i> Widmo pasmowe rtęci. — Spectre de bandes du mercure	44
Sprawozdanie z działalności P. T. F. w okresie 1922—24	52
Activité de la Société Polonaise de Physique dans la période 1922—24.	59

ZESZYT V — FASCICULE V

<i>Józef Mazur.</i> Rozpylenie katodowe stopów.—Pulvérisation cathodique des alliages	1
<i>W. Bernhardt.</i> Zanik świecenia zapóźnionego w powietrzu. — L'extinction de la luminescence dans l'air.	25
<i>J. Ehrenfeucht.</i> Światło Drummonda jako źródło nadfioletu ciągłego. — La lumière de Drummond comme source de lumière ultraviolette à spectre continu.	37
<i>H. Mierzejewski i S. Cegliński.</i> Opór elektryczny słupka złożonego z płytek mikrofonowych. — La résistance électrique d'une colonne des plaques de microphone.	45
<i>Edward Stenz.</i> Przyczynek do teorii aktynometru. — Contribution à la théorie de l'actinomètre.	51
<i>W. Kapuściński.</i> O fluorescencji par kadmu (komunikat wstępny). — Sur la fluorescence de la vapeur du cadmium	57
<i>F. E. Volochine.</i> O budowie jąder atomowych. — La structure des noyaux atomiques.	61
Tablice. — Planches.	

ZESZYT VI — FASCICULE VI

<i>Wacław Werner i H. W. Keesom.</i> Zależność stałej dielektrycznej ciekłego i stałego wodoru od temperatury. — Sur la variabilité de la constante diélectrique de l'hydrogène liquide et solide en fonction de la température.	1
<i>Witold Majewski.</i> Świecenie par rtęci w wyładowaniu bezelektrodowym. — Sur la luminescence des vapeurs de mercure dans les décharges sans électrodes .	15
<i>Cezary Pawłowski</i> Badania nad własnościami dielektrycznymi emulsyj gazowych.— Sur les propriétés diélectriques des émulsions gazeuses.	45

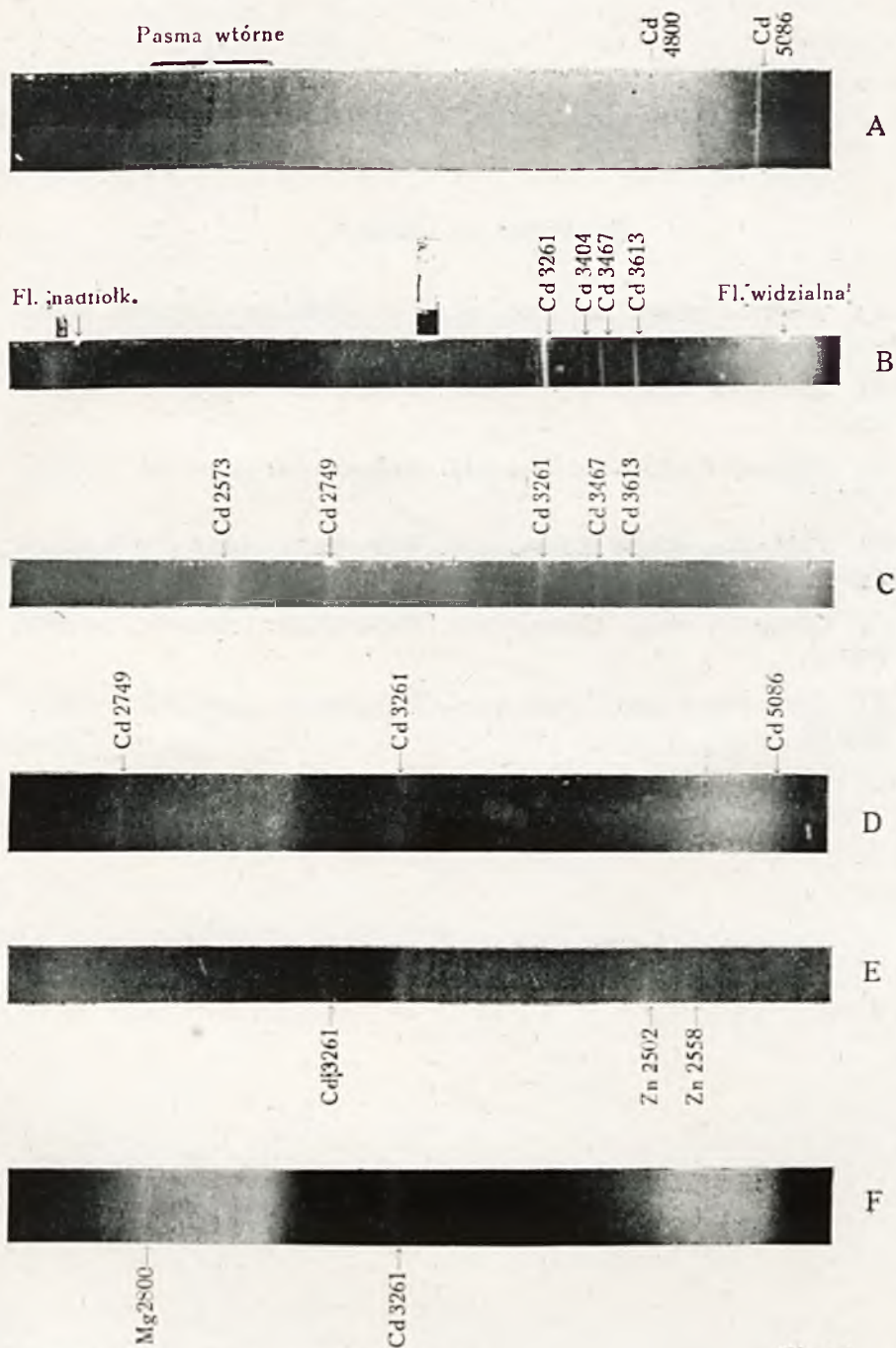
ZESZYT VII — FASCICULE VII

<i>Aleksander Jabłoński.</i> Niezależność rozkładu natężeń w widmie fluorescencji od długości fali światła pobudzającego. — Sur la répartition de l'intensité dans le spectre de fluorescence excité par la lumière de différentes longueurs d'onde	1
<i>Piotr Jeż.</i> Emisja elektryczności z rozżarzonej platyny w atmosferze jodu. — Emission thermionique du platine incandescent dans les vapeurs d'iode. . .	21
<i>Wacław Werner i H. W. Keesom.</i> Zależność stałej dielektrycznej ciekłego tlenu	

od temperatury. — Sur la variabilité de la constante diélectrique de l'oxygène liquide en fonction de la température.	31
<i>Edward Stenz.</i> O zależności od szerokości geograficznej rozkładu widmowego promieniowania słonecznego. — Sur la dépendance, en fonction de la latitude géographique, de la distribution spectrale du rayonnement solaire	41
<i>Jadwiga Rakowicz-Pogorzelska.</i> Promieniowanie rezonansowe par telluru. Rayonnement de résonance des vapeurs du tellure	51
<i>Aleksander Weryha.</i> O amalgamatach srebra, złota i miedzi. — Über Gold-, Silber und Kupferamalgame	57
<i>Wiktor Ehrenfeucht.</i> Świecenie rezonansowe par selenu. — Rayonnement de résonance des vapeurs du sélénium.	65
<i>Andrzej Sottan.</i> Warunki powstawania nośników pasm wodorowo-rtęciowych. — Conditions de formation des porteurs de bandes dans un mélange d'hydrogène et de vapeurs du mercure.	69

ZESZYT VIII — FASCICULE VIII

<i>Tadeusz Jerzy Woyno.</i> Badania krystalograficzne amalgamatu sztucznego Ag_3Hg_1 . — Etude cristallographique de l'amalgame artificiel Ag^3Hg^1	1
<i>W. Kapuściński.</i> O fluorescencji pary kadmu. — Sur la fluorescence de la vapeur de cadmium	5
<i>Szczepan Szczeniowski.</i> O wydajności fluorescencji roztworów. — Sur le rendement de la fluorescence des solutions	53
Tablica — Planche.	



Objaśnienia do tablicy I

A) Widmo fluorescencji pary kadmu w dziedzinie widzialnej. Wzbudzenie: iskra *Fe*; temperatura 870° C.

B) Całkowite widmo fluorescencji. Wzbudzenie: iskra *Cd*; temperatura 530° C.

C) Całkowite widmo fluorescencji. Wzbudzenie: iskra *Cd*; temperatura 700° C.

D) Całkowite widmo fluorescencji. Wzbudzenie: iskra *Cd*; temperatura 830° C.

E) Całkowite widmo fluorescencji. Wzbudzenie: iskra *Zn*; temperatura 700° C.

F) Całkowite widmo fluorescencji. Wzbudzenie: iskra *Mg*; temperatura 830° C.